

Heinz Schaefer. F!

Quantitative
chemische Analyse.

Gewichtsanalyse,
Maassanalyse und physiologisch-chemische Bestimmungen.

Zum Gebrauche in chemischen Laboratorien.

Von

Dr. Wilhelm Autenrieth,
Privatdozent an der Universität Freiburg i. B.

Mit 15 Abbildungen im Text.



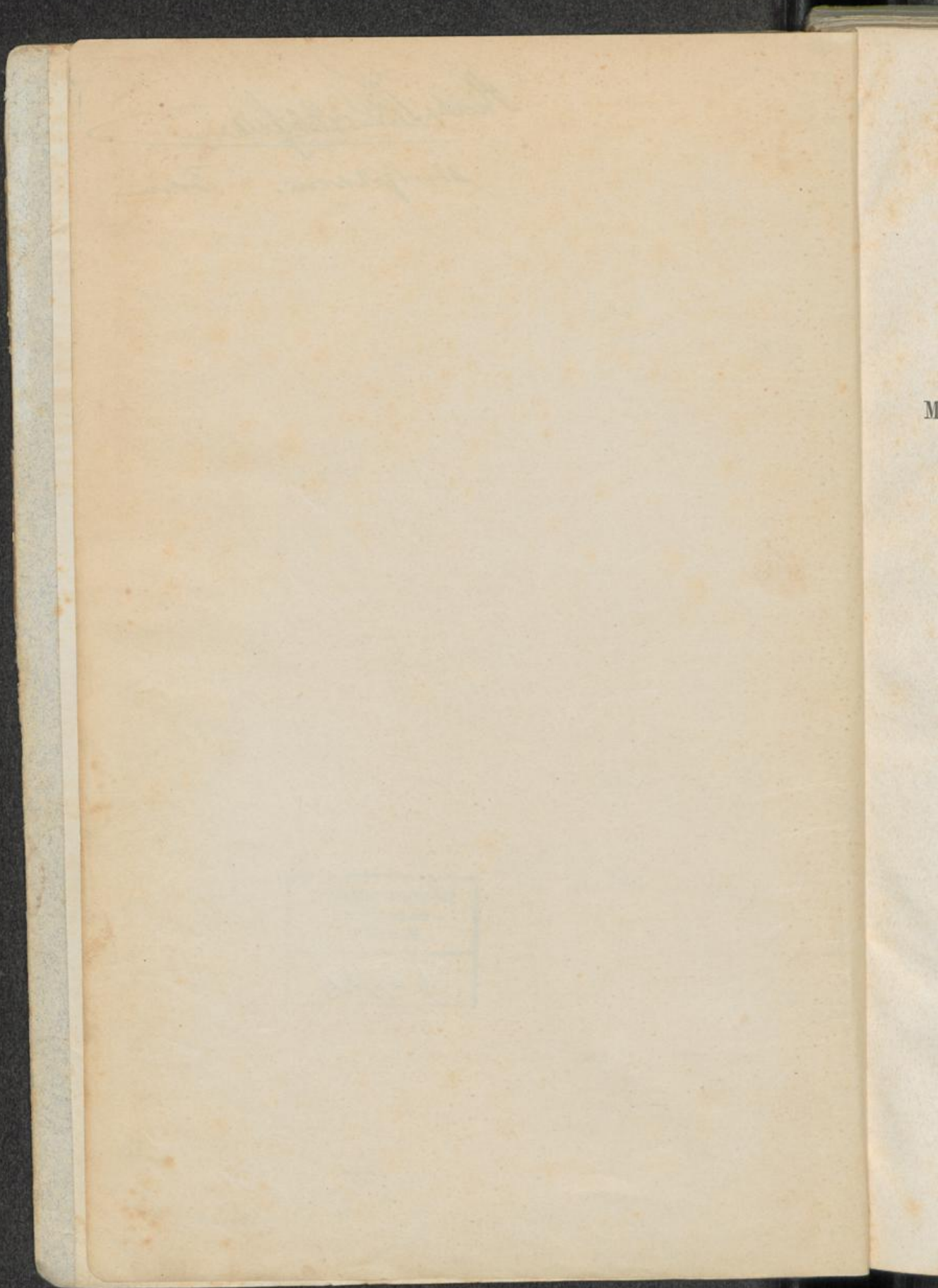
Freiburg i. B.
Leipzig und Tübingen
Verlag von J. C. B. Mohr (Paul Siebeck)
1899.

DV 4512a

Heinrich Heine

Stuttgarter. Bonn





M

H. Pelaez. stud. pharm.

Quantitative chemische Analyse.

Gewichtsanalyse,
Maassanalyse und physiologisch-chemische Bestimmungen.

Zum Gebrauche in chemischen Laboratorien.

Von

Dr. Wilhelm Autenrieth,
Privatdocent an der Universität Freiburg i. B.

Mit 15 Abbildungen im Text.



Freiburg i. B.
Leipzig und Tübingen
Verlag von J. C. B. Mohr (Paul Siebeck)
1899.

*Das Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen behält sich
die Verlagshandlung vor.*

C. A. Wagner's Universitätsbuchdruckerei in Freiburg i. B.

Vorwort.

Das vorliegende Werkchen ist in ähnlicher Weise entstanden und angelegt wie meine „Auffindung der Gifte“ und die „Qualitative chemische Analyse“; es soll besonders dem Anfänger bei seinen quantitativ-analytischen Uebungen im chemischen Laboratorium als Leitfaden dienen. Abweichend von der Anlage der meisten kleineren Anleitungen, welche denselben Gegenstand behandeln und in welchen nur eine verhältnissmässig kleine Anzahl von Uebungsbeispielen aufgenommen ist, bin ich bestrebt gewesen, bei grosser Kürze und präciser Fassung des gegebenen Stoffes doch möglichst vollständig zu sein, so dass dem Lernenden eine grössere Auswahl von Uebungsbeispielen gegeben ist und derselbe dadurch einen besseren Ueberblick über die gesammte quantitative Analyse bekommt. Ferner habe ich versucht, in dem Werkchen den gegebenen Stoff in einen systematischen Unterrichtsgang, nach welchem der Anfänger zu arbeiten hat, einzureihen.

Das Buch zerfällt in die drei Haupttheile: Gewichtsanalyse, Maassanalyse und die physiologisch-chemischen Bestimmungen. In dem ersten Hauptabschnitt sind nach einem kurzen, allgemein gehaltenen Theile, welcher über die Waage, das Wägen, die Herstellung, das Behandeln der Niederschläge und die Berechnung der analytischen Resultate handelt, die hauptsächlichsten Bestimmungsformen der Metalle und wichtigeren Säuren aufgenommen; als Uebungsbeispiele sollen meist chemischreine Salze dienen. Gerade derartige Uebungen sind aber für den Anfänger von grösstem Nutzen, indem er durch dieselben die Genauigkeit der einzelnen Bestimmungsmethoden kennen lernt, eine gewisse Sicherheit im Analysiren und ein Vertrauen auf seine eigene Arbeit bekommt. Es soll damit keineswegs gesagt sein, dass jeder Praktikant die sämmtlichen in dem Buche aufgenommenen einfachen Bestimmungen ausführe. — An den besprochenen

Abschnitt reihen sich die wichtigeren Trennungen der Metalle, sowie der Säuren von einander an, und zwar ist nur dann ein Trennungsverfahren angegeben, wenn ein solches unbedingt ausgeführt werden muss und getrennte Bestimmungen der betreffenden Stoffe in zwei oder mehreren gesonderten Portionen ausgeschlossen sind. Es scheint mir durchaus unzweckmässig zu sein, gerade den Anfänger bei Stoffen, wie Magnesium-, Kupfer- oder Zinksulfat eine Trennung von Metall und Schwefelsäure ausführen zu lassen, während doch getrennte Bestimmungen von Metall und Säure in zwei Portionen rascher zum Ziele führen. Als Uebungsbeispiele für die Trennungen verschiedener Metalle von einander haben sich neben einigen Legirungen besonders die gut krystallisirenden Doppelsalze von der allgemeinen Zusammensetzung $[(SO_4)_2 Me^{II} Me^I_2 + 6 aq.]$, sowie die Alaune $[(SO_4)_2 Me^{III} Me^I + 12 aq.]$ als geeignete Stoffe stets bewährt. Diese Doppelsalze zeichnen sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus, können daher durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten werden und sind zudem vollkommen luftbeständig. Fein zerriebene Mischungen von solchen Doppelsalzen kann man selbst monatelang unverändert aufbewahren. Me^{II} kann hierbei aus Eisen, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Nickel, Quecksilber oder Zink, Me^I besonders aus Kalium oder Ammonium bestehen. Man kann mit Hülfe dieser Salze Uebungsbeispiele für verschiedene der wichtigeren Trennungen von Metallen zusammenstellen, wie für die von Eisen und Mangan oder Zink, Kupfer und Zink, Kupfer und Eisen, Kobalt und Nickel, Magnesium und Zink etc. Derartige Mischungen haben vor den Naturproducten den grossen Vortheil, dass das Ergebniss der Analyse von dem Betreffenden, welcher die Aufgabe gestellt hat, leicht controlirt werden kann. Erst wenn der angehende Analytiker mit einer gewissen Sicherheit die wichtigeren Trennungen ausführen kann, geht er zur Analyse von Mineralien und technischen Beispielen über, von welchen einige der wichtigeren im letzten Abschnitt der Gewichtsanalyse aufgenommen sind.

In ähnlicher Weise ist der Stoff der Titrimethoden in einzelnen zusammengehörenden Abschnitten behandelt worden. Als Anhang zur Maassanalyse ist in kurzer Zusammenfassung die chemische Untersuchung des Trinkwassers eingereiht worden.

Da das Werkchen besonders ein kurzes „Arbeitsbuch“ für das Laboratorium“ sein soll, so sind im Text nicht immer ausführliche

Erklärungen für die betreffenden chemischen Vorgänge angegeben; in dieser Hinsicht hat die Vorlesung über analytische Chemie oder das Studium ausführlicher Werke, wie R. FRESENIUS, „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse“ oder v. MILLER und KILIANI, „Lehrbuch der analytischen Chemie“, ergänzend einzugreifen.

In dem dritten Haupttheil des Buches sind einige leicht auszuführende physiologisch-chemische Bestimmungen aufgenommen; ursprünglich ist es meine Absicht gewesen, diesen Theil des Buches als besonderes Heftchen im Druck erscheinen zu lassen; von diesem Plane bin ich besonders desshalb abgekommen, weil sonst so viele Dinge, welche bereits im I. oder II. Theil des Buches behandelt sind, hätten wiederholt werden müssen. Für den zukünftigen Apotheker ist die Kenntniss der wichtigsten Bestimmungen aus dem Gebiete der physiologischen Chemie, besonders dem der Harnchemie, unbedingt nöthig und auch manchem Chemiker wird dieselbe gewiss recht nützlich sein.

Wenn auch derartige Untersuchungen bis jetzt nicht Gegenstand der pharmaceutischen Staatsprüfung bilden können, so werden dieselben von den strebsameren Pharmaceuten, dem Bedürfnisse ihrer späteren praktischen Thätigkeit in der Apotheke hierbei Rechnung tragend, meist gern und mit einem gewissen Interesse ausgeführt. Kommt es doch gegenwärtig häufig vor, dass bereits geprüfte Apotheker noch ein weiteres Halbjahr studiren, um sich in der physiologischen Chemie und anderen naturwissenschaftlichen Disciplinen, deren Kenntniss dem Apotheker der Jetztzeit von Nutzen sein dürfte, besser auszubilden. Zum Nachlesen und für eingehendere derartige Untersuchungen empfehle ich die folgenden ausführlichen Werke: NEUBAUER-VOGEL, neubearbeitet von HUPPERT-THOMAS, „Die Analyse des Harns“, HOPPE-SEYLER und THIERFELDER, „Handbuch der physiologisch- und pathologisch-chemischen Analyse“, sowie O. HAMMARSTEN, „Lehrbuch der physiologischen Chemie“.

Am Schlusse des Buches sind noch einige Tabellen aufgenommen sowie eine Sammlung von 60 Uebungsbeispielen, welche auch als Aufgaben für die pharmaceutische Staatsprüfung und das Verbandsexamen der Chemiker dienen können.

Freiburg i. B., Juli 1899.

Wilhelm Autenrieth.

Inhaltsverzeichnis.

<i>Tabelle der Atomgewichte</i>	Seite XVI
---	--------------

Gewichtsanalyse.

Verzeichniss der Gegenstände, welche für die Gewichts-
Analyse nöthig sind.

I.

Allgemeiner Theil.

Die Waage	3
Das Wägen	6
Die Herstellung der Niederschläge	9
Das Filtriren und Auswaschen der Niederschläge	10
Das Trocknen und Glühen der Niederschläge	11
Das Trocknen der Niederschläge auf gewogenem Filter	13
Die Berechnung	14

II.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungen der Metalle.

Zwei einfache Uebungsbeispiele	17
Baryumchlorid	17
Magnesiumsulfat	20

Erste Gruppe.

Metalle, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff
gefällt werden und deren Sulfide in den Schwefelalkalien
unlöslich sind.

<i>Kupfer</i>	23
1. Die Bestimmung als Kupferoxyd	23
2. Die Bestimmung als Kupferrhodanür	24
3. Die Bestimmung als Kupfersulfür	25
4. Die Bestimmung als metallisches Kupfer	27
<i>Quecksilber</i>	28
1. Die Bestimmung als Quecksilbersulfid	28

	Seite
2. Die Bestimmung als Quecksilberchlorür	29
3. Die Bestimmung als metallisches Quecksilber	30
<i>Blei</i>	30
1. Die Bestimmung als Bleioxyd	31
2. Die Bestimmung als Bleisulfat	31
3. Die Bestimmung als Bleisulfid	32
4. Die Bestimmung als Bleichromat	33
<i>Silber</i>	33
Die Bestimmung als Silberchlorid	33
<i>Wismuth</i>	34
1. Die Bestimmung als Wismuthoxyd	34
2. Die Bestimmung als Wismuthtrisulfid	34
<i>Cadmium</i>	35
1. Die Bestimmung als Cadmiumoxyd	35
2. Die Bestimmung als Cadmiumsulfid	36

Zweite Gruppe.

Metalle, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff
gefällt werden und deren Sulfide in den Schwefelalkalien zu
Sulfosalzen löslich sind.

<i>Arsen</i>	36
1. Die Bestimmung als Arsentrifid	36
2. Die Bestimmung als Magnesiumpyroarseniat	37
3. Die Bestimmung als Uranylpyroarseniat	39
<i>Antimon</i>	40
1. Die Bestimmung als Antimontrisulfid	40
2. Die Bestimmung als Antimontetroxyd	41
<i>Zinn</i>	41
Die Bestimmung als Zindioxyd	41
<i>Gold</i>	42
<i>Platin</i>	42

Dritte Gruppe.

Metalle, welche durch Ammoniak als Hydroxyde vollständig
ausgefällt werden.

<i>Aluminium</i>	43
Die Bestimmung als Aluminiumoxyd	43
<i>Chrom</i>	44
1. Die Bestimmung als Chromoxyd	44
2. Die Bestimmung als Bleichromat	45
<i>Eisen</i>	45
Die Bestimmung als Eisenoxyd	45

Vierte Gruppe.

Metalle, welche durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle
gefällt werden.

<i>Zink</i>	46
1. Die Bestimmung als Zinkoxyd	46
2. Die Bestimmung als Zinksulfid	47

VIII

	Seite
<i>Mangan</i>	48
1. Die Bestimmung als Manganoxyduloxyd	49
2. Die Bestimmung als Mangansulfür	50
3. Die Bestimmung als Manganpyrophosphat	50
<i>Nickel</i>	51
Die Bestimmung als Nickeloxydul	51
<i>Kobalt</i>	52
Die Bestimmung als metallisches Kobalt	52

Fünfte Gruppe.

Metalle, welche durch Ammoniumcarbonat als Carbonate gefällt werden.

<i>Baryum</i>	53
1. Die Bestimmung als Baryumsulfat	53
2. Die Bestimmung als Kieselfluorbaryum	53
3. Die Bestimmung als Baryumchromat	54
<i>Strontium</i>	54
1. Die Bestimmung als Strontiumsulfat	54
2. Die Bestimmung als Strontiumcarbonat	55
<i>Calcium</i>	55
1. Die Bestimmung als Calciumcarbonat	55
2. Die Bestimmung als Calciumoxyd	56

Sechste Gruppe.

<i>Magnesium</i>	57
<i>Kalium</i>	57
1. Die Bestimmung als Kaliumsulfat	57
2. Die Bestimmung als Kaliumchlorid	58
3. Die Bestimmung als Kaliumplatinchlorid	58
<i>Natrium</i>	59
1. Die Bestimmung als Natriumsulfat	59
2. Die Bestimmung als Natriumchlorid	59

III.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungen der wichtigeren Säuren.

Erste Gruppe.

Die Halogenwasserstoffsäuren.

<i>Chlorwasserstoff</i>	60
Die Bestimmung als Silberchlorid	60
<i>Bromwasserstoff</i>	61
Die Bestimmung als Silberbromid	61
<i>Jodwasserstoff</i>	61
1. Die Bestimmung als Silberjodid	61
2. Die Bestimmung als Palladiumjodür	62

*Zweite Gruppe.*Schwefelsäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff,
Chromsäure.

	Seite
<i>Schwefelsäure</i>	62
Die Bestimmung als Baryumsulfat	62
<i>Schweflige Säure</i>	63
Die Bestimmung als Baryumsulfat	63
<i>Schwefelwasserstoff</i>	64
a) Freier Schwefelwasserstoff	64
b) In Wasser lösliche Schwefelmetalle	64
c) In Wasser unlösliche Schwefelmetalle	64
<i>Chromsäure</i>	65

Dritte Gruppe.

Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure.

<i>Salpetersäure</i>	66
1. Gewichtsanalytische Methode	66
2. Die gasometrische Methode von SCHULZE-TIEMANN	66
3. Das Messen der Gase	69
<i>Phosphorsäure</i>	70
1. Directe Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat	70
2. Indirecte Bestimmungen	71
3. Die Bestimmung der Alkalimetalle neben Phosphorsäure	73
<i>Arsensäure und Arsenige Säure</i>	74

Vierte Gruppe.

Kohlensäure, Kieselsäure.

<i>Kohlensäure</i>	74
1. Die Bestimmung der Kohlensäure durch Glühen der Carbonate für sich	74
2. Die Bestimmung der Kohlensäure durch Glühen mit Boraxglas	75
3. Die Bestimmung der Kohlensäure im Apparat von WILL-FRESENIUS	75
4. Die Bestimmung der Kohlensäure nach der Absorptionsmethode	76
5. Die Bestimmung von Kohlensäure und Wasser in basischen Carbonaten	79
<i>Kieselsäure</i>	80
1. Die Bestimmung der Kieselsäure in durch Salzsäure zersetzbaren Silikaten	80
2. Die Bestimmung der Kieselsäure in durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silikaten	80
a) Aufschliessung durch Kaliumnatriumcarbonat	80
b) Aufschliessung mit conc. Schwefelsäure	81

IV.

Die wichtigeren Trennungen.

A. Metalle.

Erste und zweite Gruppe.

	Seite
<i>Kupfer und Silber</i> (Silbermünze)	82
<i>Kupfer und Nickel</i> (Nickelmünze)	82
<i>Zinn und Blei</i> (Schnellloth)	83
<i>Zinn und Kupfer</i> (Bronze)	83
<i>Quecksilber und Kupfer</i>	84
<i>Quecksilber und Blei</i>	84
<i>Quecksilber und Wismuth</i>	85
<i>Zinn, Blei, Wismuth</i> (Rose's Metall)	85
<i>Zinn, Blei, Wismuth, Cadmium</i> (Wood'sche Legirung)	85
<i>Antimon und Blei</i> (Letternmetall)	86
<i>Arsen und Antimon</i> , sowie	86
<i>Arsen und Zinn</i>	88
<i>Antimon und Zinn</i> (Britanniametall)	88
Allgemeine Methoden, um die Metalle der ersten Gruppe von denen der zweiten Gruppe zu trennen	90
1. Fällung aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff und Behandeln des Niederschlags mit gelbem Schwefelammonium	90
2. Directe Behandlung der Substanz mit Ammoniak und gelbem Schwefelammonium	90
3. Die Schmelzmethode mit Schwefel und Soda	91

Dritte Gruppe.

Allgemeine Methode, um die Metalle der dritten Gruppe von denen der ersten und zweiten Gruppe zu trennen	91
Allgemeine Methode, um die Metalle der dritten Gruppe von denen der fünften und sechsten Gruppe zu trennen	92
<i>Aluminium und Eisen</i>	92
<i>Chrom und Eisen</i>	93
<i>Aluminium und Chrom</i>	94
<i>Eisen und Kupfer</i>	94

Vierte Gruppe.

Allgemeine Methode, um die Metalle der vierten Gruppe von den Metallen der fünften und sechsten Gruppe zu trennen	95
<i>Zink und Kupfer</i> (Messing)	95
<i>Zink und Blei</i>	96
<i>Eisen und Mangan</i> , sowie <i>Eisen und Zink</i>	96
<i>Aluminium und Zink</i> , sowie <i>Aluminium und Mangan</i>	97
<i>Chrom und Zink</i> , sowie <i>Chrom und Mangan</i>	97
<i>Zink und Mangan</i>	98
<i>Zink und Nickel</i> (+ Cu Neusilber)	98

	Seite
<i>Kobalt und Nickel, sowie Kobalt und Mangan</i>	99
<i>Kobalt und Zink</i>	99
<i>Kobalt und Nickel (nach LIEBIG)</i>	100

Fünfte Gruppe.

<i>Baryum und Strontium</i>	101
<i>Baryum und Calcium</i>	101
<i>Strontium und Calcium</i>	101

Sechste Gruppe.

Die Trennung der Metalle der sechsten Gruppe von den Metallen der fünf ersten Gruppen	102
<i>Magnesium und Calcium</i>	103
<i>Magnesium und Kalium oder Natrium</i>	103
<i>Kalium und Natrium</i>	104
1. Directe Bestimmung	104
2. Indirecte Bestimmungen	105

B. Säuren.

<i>Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff</i>	107
<i>Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff</i>	108
<i>Bromwasserstoff und Jodwasserstoff</i>	109
<i>Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff (neben einander)</i>	110

V.

Die Analyse einiger Mineralien.

Analyse von natürlich vorkommendem <i>Sulfat</i>	110
<i>Schwerspath</i>	110
Analyse natürlich vorkommender <i>Carbonate</i>	111
<i>Dolomit</i>	111
<i>Spatheisenstein</i>	112
Analyse natürlich vorkommender <i>Schwefelmetalle</i>	113
<i>Schwefelkies</i>	113
<i>Arsenikkies</i>	114
<i>Zinkblende</i>	115
Analyse natürlich vorkommender <i>Silikate</i>	116
<i>Orthoklas</i>	116
<i>Granat</i>	117
<i>Augit (Hornblende)</i>	117
<i>Olivin</i>	118
Analyse eines natürlich vorkommenden <i>Oxydes</i>	118
<i>Zinnstein</i>	118
Analyse natürlich vorkommender <i>Sulfosalze</i>	119
<i>Fahlerz</i>	119
<i>Rothgültigerz</i>	119

	Seite
Analyse natürlich vorkommender <i>Phosphate</i>	121
<i>Phosphorit</i>	121
<i>Apatit</i>	121
Anhang. Die Analyse des Schiesspulvers	122

Maass- oder Titriranalyse.

Allgemeiner Theil.

I.

Die Bestimmung von Basen, Säuren, sauren Salzen und Carbonaten.

Alkali- und Acidimetrie.

Indicatoren	126
Herstellung von Normalalkalilaugen und Normalensäuren	128
Die Bestimmung von <i>Säuren</i> und <i>Basen</i>	131
Die Bestimmung der <i>Alkalicarbonate</i>	133
Die Bestimmung von <i>Carbonaten</i> der <i>Erdalkalimetalle</i>	134
Die Bestimmung <i>fixer</i> und <i>kohlensaurer Alkalien</i> (neben einander)	134
Die Bestimmung der <i>Erdalkalimetalle</i> in <i>löslichen Salzen</i>	135
Die Bestimmung des <i>Ammoniaks</i> in <i>Salzen</i>	135
Die Bestimmung der <i>Salpetersäure</i> in <i>Salzen</i> nach ULSCH	138
Die Bestimmung des <i>Aluminiums</i> in <i>Salzen</i>	139
Die Bestimmung des <i>Weinsteins</i>	139
Die Bestimmung des <i>Chloralhydrates</i>	140
Die Bestimmung der <i>Acidität des Weins</i>	140

II.

Die maassanalytischen Bestimmungen mit Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Oxydimetrie.

Die Bereitung und Titerstellung der <i>Kaliumpermanganatlösung</i>	142
a) Die Einstellung mit MOHR'schem Salz	142
b) Die Einstellung mit Oxalsäure	143
c) Die Einstellung mit metallischem Eisen	145
Die Bestimmung des <i>Eisens</i> in <i>Eisenoxydsalzen</i>	145
Die Bestimmung des <i>Eisens</i> in <i>Eisenoxydsalzen</i>	145
Die Bestimmung von <i>Eisenoxydul</i> und <i>Eisenoxyd</i> in <i>Salzen</i> (neben einander)	146
Die Bestimmung von <i>Ferrocyanwasserstoff</i> in <i>Salzen</i>	147
Die oxydimetrische Bestimmung des <i>Calciums</i>	147
Die Bestimmung der <i>salpetrigen Säure</i> in <i>Salzen</i>	148
Die Bestimmung des <i>Wasserstoffsperoxydes</i>	149
Die oxydimetrische Bestimmung des <i>Braunsteins</i>	150
Die Bestimmung der <i>Salpetersäure</i> in <i>Salzen</i> nach PELOUZE	151

III.

Die maassanalytischen Bestimmungen mit $\frac{1}{10}$ -Jod-, $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat- und $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung.

Jodometrie.

	Seite
Herstellung der $\frac{1}{10}$ -Normallösungen	153
Die Bestimmung der <i>schwefligen Säure</i> und ihrer <i>Salze</i>	155
Die Bestimmung der <i>Thioschwefelsäure</i> in <i>Salzen</i>	156
Die Bestimmung von <i>Schwefelwasserstoff</i>	156
Die Bestimmung von <i>arseniger Säure</i>	156
Die Bestimmung des <i>Antimons</i> im <i>Brechweinstein</i>	157
Die Bestimmung von <i>Chlor</i> und <i>Brom</i>	157
Die Bestimmung des <i>Chroms</i> in der <i>Chromsäure</i> und ihren <i>Salzen</i>	158
Die Bestimmung des „ <i>wirksamen Chlors</i> “ in <i>unterchlorigsauren Salzen</i>	159
Die jodometrische Bestimmung des <i>Mangansuperoxydes</i> im <i>Braunstein</i>	160
Die Bestimmung der <i>Chlorsäure</i> in den <i>chlorsauren Salzen</i>	161
Die jodometrische Bestimmung des <i>Eisens</i> in <i>Eisenoxydsalzen</i>	162
Die Bestimmung des <i>Eisens</i> der <i>officinellen Präparate</i> des „ <i>Arzneibuches</i> “	163
1. <i>Ferrum carbonicum saccharatum</i>	163
2. <i>Ferrum citricum oxydatum</i>	163
3. <i>Ferrum pulveratum</i>	163
4. <i>Ferrum oxydatum saccharatum</i>	163
5. <i>Ferrum reductum</i>	164
Die jodometrische Bestimmung des <i>Zinns</i> in <i>alkalischer Lösung</i>	164
Die Bestimmung der <i>schwefligen</i> und <i>unterschwefligen Säure</i> in <i>Salzen</i> nach W. AUTENRIETH und A. WINDAUS	165

IV.

Fällungsanalysen.

Die Bestimmung von <i>Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff</i> in <i>Salzen</i>	166
1. Die <i>directe</i> Bestimmung nach MOHR	166
Bestimmung des <i>Chlorids</i> in den <i>Bromiden</i> des „ <i>Arzneibuches</i> “	167
<i>Ammonium bromatum</i>	167
<i>Kalium bromatum</i>	168
<i>Natrium bromatum</i>	168
2. Die <i>Restmethode</i> nach VOLHARD	169
Die Bestimmung der <i>Bromide</i> nach VOLHARD	170
Die Bestimmung der <i>Jodide</i> nach VOLHARD	170
Die Bestimmung des <i>Silbers</i> in <i>löslichen Salzen</i>	171
1. Nach MOHR	171
2. Nach VOLHARD	171
Die Bestimmungen der <i>Blausäure</i>	172
1. Die Methode mit <i>Chlornatrium</i> als <i>Indicator</i>	172
2. Die Methode mit <i>Kaliumchromat</i> als <i>Indicator</i>	173
3. Die <i>Restmethode</i> nach VOLHARD	173

	Seite
Die Bestimmung der <i>Phosphorsäure</i> mit <i>Uranylacetat</i>	174
Die Bestimmung des <i>Traubenzuckers</i> mit FEHLING'scher Lösung	175
Die Bestimmung des <i>Milchzuckers</i> mit FEHLING'scher Lösung	177
Die Bestimmung von <i>Stärke</i> und <i>Dextrin</i> mit FEHLING'scher Lösung	178

V.

Die chemische Untersuchung des Trinkwassers.

Allgemeine Eigenschaften der natürlichen Wässer	179
1. Die Bestimmung des <i>Abdampfrückstandes</i>	180
2. Die Bestimmung der <i>Härte</i>	181
3. Die Bestimmung des <i>Chlorgehaltes</i>	183
4. Die Bestimmung der <i>Schwefelsäure</i>	183
5. Nachweis und Bestimmung der <i>Salpetersäure</i>	184
6. Nachweis und Bestimmung der <i>salpetrigen Säure</i>	186
7. Nachweis und Bestimmung des <i>Ammoniaks</i>	188
8. Die Bestimmung der <i>organischen Substanz</i>	189
<i>Beurtheilung</i>	190

Physiologisch-chemische Bestimmungen.

Die Untersuchung des Harns.

Allgemeine Eigenschaften des Harns vom Menschen	192
Die Bestimmung des <i>Chlors</i> im Harn	193
Die Bestimmung der <i>Phosphorsäure</i> im Harn	195
Die Bestimmung der <i>Schwefelsäure</i> im Harn	196
1. Die Bestimmung der <i>Gesamtschwefelsäure</i>	197
2. Die Bestimmung der <i>Sulfatschwefelsäure</i>	198
3. Die Bestimmung der „gepaarten Schwefelsäure“	198
a) nach BAUMANN	198
b) nach SALKOWSKY	198
Die Bestimmung des <i>Ammoniaks</i> im Harn nach SCHLÖSING	199
Die Bestimmung des <i>Gesamtnickstoffs</i> im Harn nach KJELDAHL	200
Die Bestimmung des <i>Harnstoffs</i> im Harn	202
1. Die <i>Titrimethode</i> nach LIEBIG	202
2. Die <i>gasometrische</i> Bestimmung nach HÜFNER	205
Die Bestimmung der <i>Harnsäure</i> im Harn nach LUDWIG	207
Nachweis und Bestimmung des <i>Acetons</i> im Harn	209
1. Nachweis	209
2. Bestimmung durch <i>Titriren</i> nach MESSINGER	209
Die Bestimmung des <i>Traubenzuckers</i> im Harn	210
1. <i>Titration</i> mit FEHLING'scher Lösung	211
2. <i>Polarimetrische</i> Bestimmung	212
Nachweis und Bestimmung von <i>Eiweiss</i> im Harn	213
Nachweis	213

Gewichtsanalyse.

Verzeichniss der Gegenstände, welche für die
Gewichtsanalyse nöthig sind.

Ein analytischer Gewichtssatz mit vergoldeten oder platinirten grösseren Gewichten.

Ein Platintiegel. Zur Reinigung schmilzt man wenig Kaliumbisulfat in demselben oder man scheuert den Tiegel mit feuchtem, feinem Seesand ab.

Ein Exsiccator. Der untere Theil des Exsiccators wird etwa zur Hälfte mit geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt; als Einsatz dient am besten eine mit 3 bis 4 Löchern versehene dicke Porcellanplatte, auf welche man die anzutrocknenden Gegenstände, wie Tiegel, Uhrschaalen, Wäggläschen bringt. Die im Exsiccator aufzubewahrenden Gegenstände dürfen natürlich mit dem Trockenmittel, also dem Chlorcalcium, nicht in Berührung kommen.

Einige Porcellantiegel.

Ein Rose'scher Tiegel mit durchlöcherter Deckel und einer Gaszuleitungsröhre.

Zwei gut aufeinander passende eingeschliffene Uhrgläser mit Halter aus Messing oder Nickel bezw. Neusilber.

Ein sog. Wäggläschen mit gut eingeschliffenem Glasstopfen.

Zwei oder drei abgepasste Trichter, die eben im Glas sein sollen.

Ein starker, in einen Glasstab eingeschmolzener Platindraht, der zum Verbrennen der Filter dient; er soll 20 bis 30 cm lang sein.

Mehrere Bechergläser verschiedener Grösse; 200 bis 400 bis 500 ccm fassend.

Eine Saugröhre oder eine Wasserluftpumpe.

Eine Messingpincette.

Eine Tiegelzange aus Nickel, Messing oder Aluminium.

Ein Porcellanschiffchen.

Zwei Thondreiecke oder Eisendrahtdreiecke, die mit Platinblech versehen sind; zwei verschiedene Grössen.

Ein nicht zu grosser Pinsel oder gute Gänsefedern zur Herstellung der sog. Federfahnen.

An den Enden rundgeschmolzene Glasstäbe; etwa zwei, welche mit Gummikappen versehen sind, um an den Gefässwandungen haftende Theilchen von Niederschlägen besser auf das Filter bringen zu können. — Zu diesem Zweck kann man auch Federfahnen nehmen. — In alkalisch reagirende Flüssigkeiten darf man keine mit Gummikappen versehene Glasstäbe bringen.

Zwei durchbohrte Glasplatten, durch deren Oeffnung eine Glasröhre geführt werden kann.

Gelbes und schwarzes Glanzpapier, je einen Bogen. Es dient häufig als Unterlage, z. B. wenn man einen Niederschlag vom Filter auf ein Uhrglas oder in einen Tiegel bringen will, oder wenn man ein Filter am Platindraht verascht.

Ein sog. Verbrennungsteller (Porcellanplatte); (ist nicht unbedingt nöthig).

Filter von bekanntem Aschengehalt, zwei Grössen; empfehlenswert sind die Filter von 7 und 10 cm Durchmesser.

Die Bestimmung des Gewichts der Filterasche. Kennt man das Gewicht der Filterasche nicht, so hat man dasselbe ein für alle Male zu bestimmen. Man umwickelt ein Filter mit einem Platindraht und verbrennt es über einem ausgeglühten und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogenen Platintiegel, welcher auf einem Verbrennungsteller oder einem Bogen Glanzpapier steht, lässt die Asche in den Tiegel fallen und verbrennt in dieser Weise 5 bis 6 Filter. Die gesammelte Filterasche wird dann noch einige Minuten im Platintiegel geglüht, bis sie rein weiss geworden ist und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Der erhaltene Werth wird dann auf die Asche von einem Filter umgerechnet.

Notiz über den Gebrauch von Platingefässen. Plattingefässe dürfen nicht in der russenden Flamme erhitzt werden. Silber-, Blei-, Wismuth-, Zinn-, Arsen-, Antimonverbindungen, Aetzalkalien, Schwefelalkalien, Magnesium-

ammoniumphosphat dürfen nicht in Platingefässen geglüht oder geschmolzen werden, weil diese Stoffe das Platin mehr oder weniger zerstören. Diese Substanzen glüht man in Porcellantiegeln, Aetzalkalien aber in Silbertiegeln. — Platingefässe werden durch Abreiben mit feinstem Seesand oder in der Weise gereinigt, dass man wenig Kaliumbisulfat $SO_4 KH$ in denselben schmilzt.

I.

Allgemeiner Theil.

Die quantitative Analyse hat zur Aufgabe, die Menge der ihrer Art nach bekannten einzelnen Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers zu ermitteln. — Sie zerfällt in die Gewichtsanalyse und Maassanalyse, welche letztere auch Titriranalyse genannt wird. Bei den gewichtsanalytischen Bestimmungen führt man fast immer die ihrer Art nach bekannten Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers in solche Verbindungsformen über, welche in einem bestimmten Lösungsmittel unlöslich sind und demnach in Form von Niederschlägen erhalten werden. Salzsäure wird z. B. immer als Silberchlorid, Schwefelsäure als Baryumsulfat ausgefällt und gewogen, weil diese Verbindungsformen der beiden Säuren in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind und daher genaue Wägungen zulassen.

Die Maassanalyse beruht auf einem ganz anderen Princip als die Gewichtsanalyse. Hierbei findet man die Menge eines Körpers mit Hilfe einer Lösung von bestimmtem Gehalt, deren Wirkungswerth man somit genau kennt. Die betreffenden „Normallösungen“ oder „titrirten Lösungen“ lässt man aus einem Maassgefäss, einer sog. Bürette, zu der Lösung der Substanz, welche man bestimmen will, so lange zufließen, bis eine bestimmte Endreaction eintritt. Häufig muss noch ein Indicator, d. h. eine Substanz zugesetzt werden, welche die Endreaction anzeigt.

Die Waage.

Das Ergebniss einer quantitativen Bestimmung ist nicht nur von der genauen Ausführung der chemischen Operationen abhängig, sondern auch von der Richtigkeit und Empfindlichkeit der analy-

tischen Waage und der Gewichte, welche man benützt. — Hinsichtlich der Construction und Theorie der Waage verweise ich auf die ausführlichen Lehr- und Handbücher der Physik und analytischen Chemie. — Hier mögen nur die folgenden kurzen Angaben Platz finden. Der wesentlichste Theil der Waage ist der Waagebalken: ein zweiarmiger und zwar gleicharmiger Hebel, welcher mit einer Schneide aus Stahl auf einer horizontalen Unterlage ruht. Die Waagschalen sind an zwei Endschnitten des Waagebalkens aufgehängt. Die Richtigkeit einer Waage hängt besonders von den folgenden Umständen ab:

1. Die Aufhängepunkte der Waagschalen müssen mit der mittleren Drehungsaxe in einer Ebene liegen.
2. Die Arme der Waage müssen gleich lang, d. h. die Aufhängepunkte der Schalen müssen von der mittleren Drehungsaxe gleich weit entfernt sein. Ist diese Entfernung nicht gleich, so wirkt ja, wenn man beide Schalen mit zwei gleichen Gewichten belastet, das eine Gewicht an einem längeren Hebelarm; es wird folglich die Waage nicht einstehen, sondern nach der Seite des längeren Hebelarms einen Ausschlag geben.

Die Empfindlichkeit der Waage ist durch folgende Umstände bedingt:

1. Die Länge des Waagebalkens muss möglichst gross sein; je länger der Waagebalken, desto empfindlicher ist die Waage.
2. Der Schwerpunkt der Waage muss dem Unterstützungspunkte möglichst nahe liegen.
3. Das Gewicht des Waagebalkens muss bei genügender Festigkeit möglichst klein sein; bei gleicher bewegender Kraft wird eine geringere Masse leichter bewegt, als eine grössere.
4. Die Reibung der Schnitten des Waagebalkens auf ihrer Unterlage (Pfannen) muss möglichst gering sein; die Reibung ist durch das Material, aus dem dieselben hergestellt sind, bedingt. Die Schnitten müssen aus gutem Stahl bestehen und als Pfannen dienen am besten Achatunterlagen.

Befindet sich die Waage bei gleicher Belastung der beiden Schalen im Gleichgewicht, und bringt man auf die eine Schale ein Uebergewicht, so dreht sich der Waagebalken nach der Seite des Uebergewichtes. Der Winkel, um welchen sich der Waagebalken

hierbei gedreht hat, heisst der Ausschlagswinkel. Die Grösse des Ausschlagswinkels ist ein Maass für die Empfindlichkeit der Waage; je grösser der Ausschlagswinkel für ein gleiches Uebergewicht ist, desto empfindlicher ist die Waage.

Ableitung der Formel $\operatorname{tg} a = \frac{p \cdot l}{q \cdot d}$ nach E. JOCHMANN¹.

Es soll bezeichnen: l die halbe Länge des Waagebalkens, d die Entfernung des Schwerpunktes S vom Umdrehungspunkt C , P die auf beiden Seiten der Waage gleiche Belastung, einschliesslich des Gewichts der Waagschalen, p das auf die eine Seite hinzugefügte Uebergewicht und q das Gewicht des Waagebalkens; ferner sind $A'D$, $B'E$, $S'F$ die betreffenden Lote von A' , B' und S' auf AB .

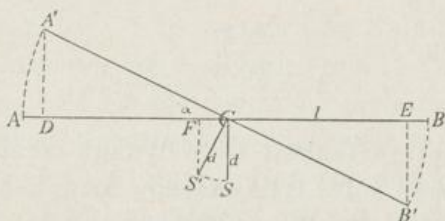


Fig. I.

Auf den um C drehbaren Waagebalken (Fig. 1) wirken verschiedene Kräfte, deren Angriffspunkte und Richtungen mit C in einer Ebene liegen. Zum Gleichgewicht ist dann erforderlich, dass die Summe der statischen Momente der Kräfte, welche den Körper (Waagebalken) in dem einen Sinne zu drehen streben, gleich sei der Summe der statischen Momente der im entgegengesetzten Sinne wirkenden Kräfte. Auf der einen Seite wirken aber die statischen Momente $P \cdot CE + p \cdot CE$, auf der anderen Seite im entgegengesetzten Sinne $P \cdot CD + q \cdot CF$. Das Gleichgewicht des Waagebalkens ist erreicht, wenn somit die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\text{I. } (P + p) CE = P \cdot CD + q CF;$$

da $CD = CE$, so vereinfacht sich diese Gleichung zu

$$\text{II. } p \cdot CE = q \cdot CF.$$

Es ist ferner: $CE = l \cdot \cos a$ und $CF = d \cdot \sin a$; führt man diese Werthe in II ein, so folgt

$$\text{III. } p \cdot l \cos a = q \cdot d \cdot \sin a. \quad \frac{\sin a}{\cos a} = \operatorname{tg} a = \frac{p \cdot l}{q \cdot d}.$$

¹ Grundriss der Experimentalphysik.

Ist $\sphericalangle a$ klein, so kann für $\text{tg } a = a$ d. h. der Winkel selbst gesetzt werden, wenn dieser in Bogenmaass ausgedrückt ist; dann ist auch der Ausdruck $a = \frac{p \cdot l}{q \cdot d}$ gültig, der in Worten lautet: Bei gleichem Uebergewicht p ist der Ausschlagswinkel a umso grösser, je grösser die Länge des Waagebalkens l , je kleiner sein Gewicht q und je kleiner die Entfernung d des Schwerpunktes S vom Unterstützungspunkt C ist.

Die Empfindlichkeit a' der Waage, d. h. der Ausschlag für das Uebergewicht 1) ist: $a' = \frac{a}{p}$; führt man in dieser Gleichung für a den Werth $\frac{l \cdot p}{q \cdot d}$ ein, so folgt

$$a' = \frac{\frac{l \cdot p}{q \cdot d}}{p} = \frac{l}{q \cdot d},$$

d. h.: Die Empfindlichkeit einer Waage ist direct proportional der Länge l der Balkenarme, umgekehrt proportional dem Gewicht q des Waagebalkens und der Entfernung d des Schwerpunktes des Waagebalkens vom Unterstützungspunkte C . Die Empfindlichkeit ist somit unabhängig von der Belastung und dem Uebergewicht.

Das Wägen.

Beim Wägen einer Substanz auf der analytischen Waage müssen besonders folgende Regeln befolgt werden:

1. Eine Substanz, deren Gewicht man bestimmen will, darf nie unmittelbar auf die Waage gelegt werden; man tarirt zunächst ein kleines Becherglas¹, eine Uhrschaale, ein Wägegöläschen u. dgl., bringt dann die Substanz in das betreffende gewogene Gefäss und wägt wiederum; durch Subtractionsrechnung erfährt man alsdann das Gewicht der Substanz. Um Verwechslungen und Rechnungsfehler hierbei möglichst auszuschliessen, empfiehlt es sich das folgende Schema anzuschreiben:

¹ Ist das Becherglas, in dem man die betreffende Fällung ausführen will, nicht zu gross oder zu schwer, so kann die Substanz direct in demselben abgewogen werden.

$$\begin{array}{r}
 \text{Gewicht von Uhrschaale} + \text{Substanz} = \\
 - \text{Gewicht der Uhrschaale} \quad \quad \quad = \\
 \hline
 \text{Gewicht der Substanz} =
 \end{array}$$

2. Substanzen, welche luftbeständig sind, können auf offener Uhrschaale gewogen werden. Stoffe aber, welche Feuchtigkeit aus der Luft anziehen oder durch die Kohlensäure, bezw. den Sauerstoff der Luft zersetzt werden, müssen in einem verschlossenen Gefässe abgewogen werden, entweder zwischen zwei Uhrgläser, um welche der Halter gelegt wird, oder in einem verschliessbaren Wägegläschen. Ebenso wägt man Flüssigkeiten stets in Fläschchen ab, welche man mit einem Glasstopfen verschliessen kann.
3. Will man beim Wägen rasch zum Ziele kommen, so darf man nicht etwa mit den Gewichten auf's Geradewohl herumprobiren, bald ein grosses, bald ein kleines Gewicht auf die Waagschale legen, sondern man muss in streng systematischer Reihenfolge die Gewichte dem Gewichtssatze entnehmen. Man legt zunächst ein dem Gewicht des zu wägenden Körpers etwa entsprechendes Gewicht auf die Waagschale; ist dieses zu schwer, so nimmt man es weg, legt das nächst kleinere Gewicht vom Gewichtssatze darauf und fährt in dieser Weise fort, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Ein Uhrglas möge 7,355 g wiegen; 10 g auf die Waagschale gelegt, sind zu viel, das folgende Gewicht im Satze, nämlich 5 g ist zu wenig; man legt die folgende Grösse 2 g dazu; ist noch zu wenig; fügt jetzt das folgende 1 g Gewicht dazu; zu viel. Man nimmt dieses weg und beginnt mit den Decigrammgewichten. 0,5 g zu viel, 0,2 g zu wenig, 0,3 g zu wenig, 0,4 g zu viel; man beginnt mit den Centigrammgewichten; 0,05 g zu wenig, 0,07 g zu viel, 0,006 g zu viel; statt jetzt die Milligrammgewichte aufzulegen, bedient man sich zweckmässig des „Centigrammhäckchens“, welches man auf dem Waagebalken, der eine Scala trägt, verschiebt und findet dann, dass es auf dem Theilstriche 5, entsprechend 0,005 g, Gleichgewicht hervorbringt.
4. Die Waage muss stets vollständig arretirt sein, ehe man ein Gewicht auf die Waagschale legt oder davon wegnimmt;

auch beim Verschieben des Centigrammhäckchens, des sog. „Reiters“ der Waage, muss eine Arretirung der Waage vorangehen. Befolgt man diese Regeln nicht, so wird die Waage in kurzer Zeit verdorben sein und besonders die Empfindlichkeit derselben wird abnehmen.

5. Dem Ablesen und Anschreiben der Gewichte muss die grösste Aufmerksamkeit geschenkt werden. Um jeden Wägungsfehler zu vermeiden, legt man die gleichartigen kleinen Gewichte, also die Decigramm- und die Centigrammgewichte für sich auf der Waagschale zusammen und macht eine doppelte Ablesung. Zunächst notirt man das Gewicht nach den leeren Plätzen (den Lücken) im Gewichtssatze, nimmt dann die Gewichte von der Waage weg und vergleicht dieselben mit den angeschriebenen Ziffern. Auf diese Weise controlirt man sich selbst, so dass ein Wägungsfehler fast ausgeschlossen ist.
6. Ein noch warmes Gefäss darf niemals auf die Waage gebracht werden, weil es sonst zu leicht wiegt. Heisse Tiegel, Wägegläschen, sowie Uhrgläser mit Niederschlägen, die bei 100° getrocknet wurden, lässt man im Exsiccator vorher vollständig erkalten, ehe man dieselben auf die Waage bringt. Jeder Körper verdichtet nämlich auf seiner Oberfläche Luft und Feuchtigkeit, deren Menge besonders von der Temperatur des Körpers abhängig ist; ein kalter Körper verdichtet auf sich mehr Luft und Feuchtigkeit, als ein warmer. Hat man daher ein Gefäss, z. B. einen Tiegel anfangs für sich kalt, dann aber mit Substanz warm gewogen und bringt man die Differenz zwischen den beiden Wägungen als Gewicht der Substanz in Rechnung, so bekommt man dasselbe zu klein, weil man für den Tiegel zu viel abgezogen hat. — Die zweite Ursache ist die, dass an einem warmen Körper die umgebende Luft erwärmt, dadurch aber leichter wird und somit aufsteigt. Indem nun die kalte Luft nachdringt, entsteht ein Luftstrom, welcher die Waagschale hebt und demnach leichter erscheinen lässt, als sie in Wirklichkeit ist.
7. Ehe man einen zu wägenden Körper auf die Waage bringt, hat man sich davon zu überzeugen, dass dieselbe noch richtig schwingt. Zeigt die Waage hierbei einen kleinen „Ausschlag“

- nach links oder rechts, so stört dies die Wägung nicht, nur darf dieser Ausschlag nicht zu gross sein und muss auch gleich gross bleiben bei allen Wägungen, die sich auf ein und dieselbe Bestimmung beziehen.
8. Den zu wägenden Körper legt man auf die linke, die Gewichte auf die rechte Waagschale, vom Sitzenden aus betrachtet, und zwar bringt man die Gewichte mit der rechten Hand durch die seitlich angebrachte kleinere Thüre auf die Waagschale, während die linke Hand die Arretirung der Waage besorgt. Bringt man, wie dies häufig zu geschehen pflegt, die Gewichte durch die vordere Thüre auf die Waagschale, so dringt schon durch das Athmen der betreffenden Person, welche wägt, leicht zuviel Feuchtigkeit in das Innere der Waage, was aber zu vermeiden ist.
 9. Anzuwendende Substanzmenge. Bei den einfachen Bestimmungen wägt man 0,3 bis 0,6 g Substanz ab, vorausgesetzt dass der zu bestimmende Körper in nicht zu geringer Menge in der Substanz enthalten ist. Hat man zwei, drei oder noch mehr Bestandtheile in einer Portion Substanz zu bestimmen, so nimmt man 1 bis 1,5 g Substanz in Arbeit. Dies ist meist der Fall bei der Analyse von Legirungen und Mineralien.

Die Herstellung der Niederschläge.

Die meisten Fällungen führt man in geräumigen Bechergläsern aus, welche höchstens bis zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt sein sollen; man nimmt desshalb Bechergläser, weil sich aus denselben die Niederschläge am besten vollständig herauspülen lassen. — Bei allen Bestimmungen muss darauf geachtet werden, dass die betreffende Fällung eine vollständige ist! Man muss sich durch einen Controlversuch mit einer Probe des Filtrates vom Niederschlag davon überzeugen, dass eine genügende Menge vom Fällungsmittel zugesetzt worden ist. Einen Ueberschuss vom Fällungsmittel hat man demnach stets anzuwenden, doch darf derselbe nicht zu gross sein, besonders nicht bei den Fällungen mit Kali-, Natronlauge und Alkalicarbonat; denn gerade diese Stoffe, wie überhaupt Alkalisalze, werden von vielen Niederschlägen, wie von CuO , $Ni(OH)_2$, $Cr_2(OH)_6$, $[CO_3Zn, Zn(OH)_2]$,

CO_2Cd , CO_2Mn etc. hartnäckig zurückgehalten, so dass sich dieselben auch durch Auskochen mit viel Wasser nur schwer vollständig entfernen lassen. — Viele Niederschläge können nicht sofort, sondern erst nach mehrstündigem Stehen abfiltrirt werden; dies ist besonders bei krystallinischen, pulverigen oder gallertigen Niederschlägen der Fall, während flockige Niederschläge, zumal wenn sie aus kochend heisser Lösung gefällt wurden, meist sofort abfiltrirt werden können. Es gelte im Allgemeinen als Regel: die Niederschläge erst dann abzufiltriren, wenn sie sich in der Flüssigkeit fast völlig abgesetzt haben.

Das Filtriren und Auswaschen der Niederschläge.

Bei quantitativen Bestimmungen müssen stets Filter von bekanntem Aschengehalt angewendet werden, bezw. ist dieser erst zu bestimmen, indem man 6 bis 10 Filter an einem Platindraht nach einander verbrennt, die Asche in einem gewogenen Platintiegel glüht und wägt. Beträgt das Gewicht von einem Filter weniger als 1 Milligramm (0,001 g), so kann es bei der Berechnung der Niederschläge meist vernachlässigt werden.

Um jeden Verlust an Niederschlag zu vermeiden, giesst man die abzufiltrirende Flüssigkeit an einem Glasstabe herunter und bestreicht den unteren Rand des Becherglases an der Stelle, an welcher man die Flüssigkeit ausgiessen will, mit einer dünnen Schicht Fett (Talg).

Viele Niederschläge, besonders solche, welche leicht trübe durch's Filter gehen, werden nicht auf dem Filter, sondern besser im Becherglas durch „Decantiren“ ausgewaschen; man lässt dann den Niederschlag absitzen, giesst die fast klare, über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch ein Filter, rührt diesen mit Wasser an, lässt wiederum absitzen, giesst abermals durch's Filter klar ab und wiederholt diese Operation so oft, bis der Niederschlag ausgewaschen ist; erst dann spült man ihn ohne Verlust auf das Filter. — Wenn es zulässig ist, filtrirt man Niederschläge, welche in der Siedehitze hergestellt wurden, vor dem Erkalten ab; denn heisse Flüssigkeiten filtriren in der Regel rascher, als kalte. — Von vielen, besonders krystallinischen Niederschlägen, bleiben häufig geringe Mengen an der Wandung des Becherglases fest haften; dieselben können mit Hülfe eines Glasstabes, der eine Gummikappe

trägt, oder besser mit einer sogenannten Federfahne meist leicht und vollständig losgelöst werden.

Um die, manchmal sehr zeitraubende Operation des Filtrirens zu beschleunigen, empfiehlt es sich in vielen Fällen, den Niederschlag abzusaugen. Von den vielen Saugvorrichtungen, welche construirt worden sind, kann ich besonders die Wasserstrahl-luftpumpe bestens empfehlen. Wem eine derartige Saugpumpe nicht zur Verfügung steht, der kann sich einer geeigneten Saugröhre (Fig. 2) bedienen; auch in diesem Fall muss das Filter dem Trichter glatt anliegen, so dass sich zwischen Trichter und Filter keine Luftblasen zeigen. Die Filtration erfolgt meist wesentlich rascher, als ohne Anwendung einer solchen Saugröhre. Baryumsulfat, Calciumoxalat, Zinksulfid, Mangansulfür und andere Niederschläge, welche leicht durch's Filter gehen, können nicht abgesaugt werden.

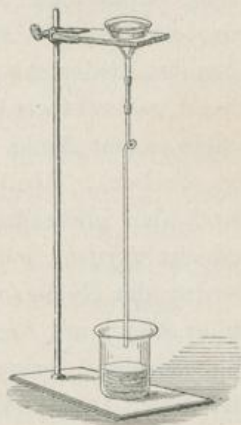


Fig. 2.

Bevor man einen Niederschlag zum Austrocknen in das Luftbad (Trockenschrank) bringt, hat man sich davon zu überzeugen, dass derselbe auch vollständig ausgewaschen ist! Im Allgemeinen gilt als Regel, dass ein Niederschlag so lange ausgewaschen werden muss, bis man im Waschwasser das verwendete Fällungsmittel nicht mehr nachweisen kann; z. B. bei der Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat darf das abtropfende Waschwasser keine Baryumreaction mehr geben.

Das Trocknen und Glühen der Niederschläge.

Die meisten der hergestellten und ausgewaschenen Niederschläge müssen zuerst getrocknet und hierauf bis zum constanten Gewicht geglüht werden. Um den Niederschlag auszutrocknen, legt man ein gefaltetes Papier um den Trichter, auf dem sich der Niederschlag befindet, und stellt ihn 1—2 Stunden lang in den Trockenschrank, d. h. so lange bis Filter und Niederschlag vollkommen trocken sind. Das Filter ist alsdann zu veraschen, was auf zweierlei Art geschehen kann: Liegt eine Substanz vor, welche durch den glühenden Kohlenstoff des verbrennenden Filters nicht zu Metall reducirt wird,

so löst man den Niederschlag möglichst vollständig vom Filter los, bringt denselben ohne Verlust in einen gewogenen Tiegel, legt um das zusammengefaltete Filter eine Platinspirale, entzündet das Filter und hält es während des Verbrennens über den Tiegel, der den Niederschlag enthält; den Tiegel selbst stellt man auf eine Porcellanplatte oder einen Bogen Glanzpapier, so dass etwa herabfallende Theilchen des Niederschlags oder der Asche mit Hülfe eines Pinsels in den Tiegel gebracht werden können. Schliesslich glüht man den Niederschlag sammt Asche bis zum constanten Gewicht. — Niederschläge aus Silber-, Blei-, Zinn-, Zinkverbindungen etc., welche durch den glühenden Kohlenstoff des verbrennenden Filters leicht reducirt werden, müssen möglichst vollständig vom Filter losgelöst werden; den Niederschlag bringt man auf eine Uhrschale, verascht das Filter, häufig mit Ammoniumnitrat getränkt, für sich im gewogenen Porcellantiegel, bringt erst dann den Niederschlag dazu und glüht. Bei dieser Art des Veraschens der Filter beschlägt sich der kältere Theil des Tiegels häufig mit einem schwarzen Theer, der sich aber durch Glühen der betreffenden Stelle unter Luftzutritt meist leicht beseitigen lässt. — Ein Glühen über dem Gebläse ist nur bei einigen Substanzen unbedingt nothwendig, z. B. beim Aufschliessen vieler Silikate durch Schmelzen mit Kaliumnatriumcarbonat, beim Glühen des Calciumoxalates zur Ueberführung in Oxyd, beim Glühen der Kieselsäure etc. Es ist bei den einzelnen Substanzen stets angegeben, wenn sie über dem Gebläse geglüht werden müssen. Findet sich keine besondere Angabe darüber vor, so erhitzt man stets über der einfachen Bunsenflamme. — Um Verwechslungen zu vermeiden, empfiehlt es sich, besonders wenn man gleichzeitig mehrere Bestimmungen auszuführen hat, die Werthe nach dem folgenden Schema anzuschreiben. Hat man z. B. die Schwefelsäure als Baryumsulfat gewogen, so ist für diese Bestimmung zu notiren:

$$\begin{array}{r}
 \text{Gewicht des Platintiegels} + SO_4 Ba = \\
 - \text{Gewicht des Platintiegels} \quad \quad \quad = \\
 \hline
 \text{Gewicht von } SO_4 Ba \quad \quad \quad =
 \end{array}$$

Wiegt die Asche von einem Filter mehr als 1 Milligramm, so ist das Gewicht derselben von dem Gewicht des Baryumsulfates abzuziehen; sonst kann die Filterasche bei der Berechnung unberücksichtigt bleiben.

Das Trocknen der Niederschläge auf gewogenem Filter.

Verschiedene Niederschläge dürfen nicht geglüht werden, sei es dass sie sich hierbei verflüchtigen oder zersetzen würden; zu dieser Art von Niederschlägen gehören z. B. Arsentrisulfid As_2S_3 , Quecksilbersulfid HgS , Quecksilberchlorür $HgCl$, Kupferrhodanür $CNSCu$, Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 .

Derartige Niederschläge werden auf einem bei 100° vollständig ausgetrockneten und gewogenen Filter gesammelt und in einem Trockenschrank, bezw. sog. Luftbad bei derselben Temperatur bis zum constanten Gewicht getrocknet. Man hat zu diesen Bestimmungen ein Paar gut auf einander passende, eingeschliffene Uhrgläser nöthig, welche durch einen elastischen Messing- oder Nickelhalter auf einander gepresst werden. Statt der Uhrgläser kann man auch ein entsprechend grosses Wägegläschen benützen. Man legt ein Filter auf die eine Uhrschaale, oder in das offen zu haltende Wägegläschen, in den Trockenschrank, lässt 1—2 Stunden darin austrocknen, legt dann das zweite Uhrglas darauf, schliesst mit dem Halter, bezw. verschliesst man das Wägegläschen und wägt nach dem Erkalten im Exsiccator. Hierauf lässt man das Filter nochmals etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang im Trockenschrank auf offener Schale austrocknen und wägt es wiederum nach dem Erkalten. Hat das Filter hierbei noch an Gewicht verloren, so ist es noch ein drittes Mal auszutrocknen, d. h. so lange bis zwischen zwei Wägungen nach jedesmaligem vorausgehendem Trocknen keine erhebliche Differenz¹ mehr stattfindet.

Bemerkenswerth ist, dass die letzten Spuren von Feuchtigkeit nur sehr langsam aus dem Filter entweichen und dass ein ausgetrocknetes Filter äusserst hygroskopisch ist; das Filter muss daher stets im wohlverschlossenen Gefäss, sei es zwischen den zwei eingeschliffenen Uhrgläsern mit einem darum gelegten Halter oder im verschlossenen Wägegläschen gewogen werden.

Hat man das Filter vollständig ausgetrocknet, so bringt man den betreffenden Niederschlag darauf, wäscht ihn gut aus und trocknet wieder bis zur Gewichtsconstanz. Zieht man das erst erhaltene

¹ Dieselbe soll nicht mehr betragen als etwa 1 Milligramm.

$$\text{II. } S : x \text{ (von I)} = 100 : P.$$

$$P = \frac{100 \cdot x}{S}.$$

Diese beiden Proportionen lassen sich zu einer einzigen Gleichung zusammenziehen; führt man nämlich in die Gleichung II für x den Werth $\frac{Ba}{SO_4 Ba} \times N$ von I ein, so erhält man den vereinfachten Ausdruck

$$P = 100 \cdot \frac{\frac{Ba}{SO_4 Ba} \cdot N}{S},$$

nach welchem direct gerechnet werden kann.

Bei allen Baryumbestimmungen als Sulfat kommt der Ausdruck $\frac{Ba}{SO_4 Ba}$ zur Ausrechnung; derselbe dient in der obigen Gleichung als Factor; bezeichnet man diesen allgemein mit F , so vereinfacht sich die Rechnung zu folgender Gleichung

$$P = 100 \cdot \frac{F \cdot N}{S}$$

Nach dieser zusammengezogenen Formel findet man direct den Procentgehalt einer zu bestimmenden Substanz und lassen sich nach derselben fast alle quantitativen Bestimmungen ausrechnen.

Man hat bei derartigen Berechnungen fast immer mit solch constanten Factoren zu rechnen; z. B. bei der Bestimmung des Chlors als Chlorsilber mit dem Ausdruck

$$\frac{Cl}{Ag Cl} = \frac{35,45}{143,38} = 0,24725,$$

bei der Bestimmung des Magnesiums als Magnesiumpyrophosphat mit

$$\frac{2 Mg}{P_2 O_7 Mg_2} = \frac{48,76}{222,72} = 0,2186,$$

bei der des Eisens als Oxyd mit

$$\frac{2 Fe}{Fe_2 O_3} = \frac{112}{160} = 0,75 \text{ etc.}$$

Der Factor F ist somit diejenige Zahl, mit welcher man das Gewicht eines erhaltenen Niederschlags N multipliciren muss, um aus ihm das Gewicht eines seiner Bestandteile zu erfahren.

2. Die Berechnung mit Logarithmen.

Der Ausdruck

$$P = 100 \cdot \frac{F \cdot N}{S}$$

gibt für die logarithmische Berechnung die Formel

$$\log P = \log N + \log F - \log S.$$

Die 2, welche als Logarithmus 100 eigentlich noch hinzukommen müsste, kann man der Einfachheit halber fortlassen; es dürfte ja niemals Zweifel darüber sein, an welche Stelle im Numerus das Komma zu setzen ist. Anstatt den $\log S$ von der erst gebildeten Summe ($\log N + \log F$) zu subtrahiren, kann man auch die decadische Ergänzung ($1 - \log S$) addiren; dann reducirt sich die ganze Procentberechnung auf das Anschreiben von drei Logarithmen, Bilden der Summe und Aufschlagen des zugehörigen Numerus:

$$\log P = \log N + \log F + (1 - \log S).$$

Beispiel. 0,525 g krystallisirtes Baryumchlorid gaben 0,498 g Baryumsulfat; es soll daraus der Baryumgehalt des Baryumchlorids, in Procen te ausgedrückt, berechnet werden.

Ohne Logarithmen.

I. $Ba : SO_4 Ba = x : 0,498$

137 : 233 = $x : 0,498$

$x = 0,2928$

$137 \cdot 0,498 = 233x$

$x = \frac{137 \cdot 0,498}{233}$

II. $0,525 : 0,2928 = 100 : P$

$P = 55,77.$

Da der constante Factor

$$F = \frac{Ba}{SO_4 Ba} = 0,5879$$

ist, so ergibt sich nach der zusammengezogenen Formel die Rechnung:

$$P = 100 \cdot \frac{0,498 \cdot 0,5879}{0,525} = 55,76 \text{ Proc. Baryum.}$$

Mit Logarithmen.

$$\begin{aligned} \log 498 &= 69723 \\ \log 5879 &= 76930 \\ (1 - \log 5.25) &= \underline{27984} \\ \log P &= 74637 \\ P &= 55,77 \text{ Proc. Baryum.} \end{aligned}$$

Der Anfänger im Logarithmiren wird zweckmässig die Kennziffern notiren; dann ist für das angeführte Beispiel zu schreiben:

$$\begin{aligned} \log 100 &= 2 \\ \log 0,498 &= 0,69723 - 1 \\ \log 0,5879 &= 0,76930 - 1 \\ (1 - \log 0,525) &= \underline{0,27984} \\ \log P &= 1,74637. \\ P &= 55,77. \end{aligned}$$

II.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungen der Metalle.

Zwei einfache Uebungsbeispiele.

Baryumchlorid, $BaCl_2 + 2H_2O$. — 136,9

1. Baryumbestimmung. $BaSO_4$

Man löst in einem geräumigen Becherglas 0,3 bis 0,6 g Substanz in etwa 60 ccm Wasser auf, fügt 20 bis 30 Tropfen verdünnte Salzsäure (10% HCl) hinzu und erhitzt zum Sieden; dann versetzt man so lange mit heisser verdünnter Schwefelsäure, als noch ein Niederschlag entsteht, rührt gut durch, kocht nochmals auf und lässt in der Wärme auf einer Asbestplatte oder dem Wasserbade bis zur Klärung absitzen. Die über dem Niederschlag stehende klare Flüssigkeit giesst man durch ein Filter von bekanntem Aschengehalt, rührt den Niederschlag mit kochend heissem Wasser an, lässt absitzen und giesst wiederum durch's Filter klar ab. Diese Operation wiederholt man noch 1 bis 2 Mal, bringt schliesslich den Niederschlag ohne Verlust auf's Filter und wäscht, falls es nöthig

ist, noch solange mit heissem Wasser aus, bis eine Probe des Waschwassers mit Baryumchlorid keine Trübung mehr giebt. Der getrocknete Niederschlag wird möglichst vollständig vom Filter genommen, dieses am Platindraht verbrannt, dann die Asche sammt Niederschlag in einem gewogenen Platin- oder Porzellantiegel etwa 10 Minuten lang über der einfachen Bunsenflamme geglüht. Nach dem völligen Erkalten in einem Exsiccator wird der Tiegel zurückgewogen.

Berechnung.

$$\text{Ba} : \text{SO}_4\text{Ba} = x : N.$$

$$x = \frac{\text{Ba}}{\text{SO}_4\text{Ba}} \times N = \frac{137,4}{233,46} = 0,5885 \times N.$$

$$\log \frac{\text{Ba}}{\text{SO}_4\text{Ba}} = 76975.$$

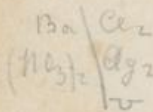
Der gefundene Werth für $x = \text{Baryum}$ wird schliesslich wie bei allen quantitativen Bestimmungen auf Procente umgerechnet.

Bemerkungen. Frisch gefälltes Baryumsulfat lässt sich meist nicht klar abfiltriren, zumal wenn man die Fällung in der Kälte ausgeführt hat und die Lösung weder freie Salzsäure noch Salmiak enthält. — Der Niederschlag von Baryumsulfat reisst verschiedene Stoffe beim Ausfällen mit nieder, besonders Baryumnitrat, salpetersaure Alkalien und Eisenoxyd. Vorhandene Salpetersäure ist vor dem Ausfällen des Baryums vollständig zu verdampfen; Nitrate müssen mit starker Salzsäure ein bis zwei Mal abgeraucht werden, um alle Salpetersäure auszutreiben; ebenso muss vorhandenes Eisen erst mit Ammoniak ausgefällt werden.

Vgl. die näheren Angaben auf S. 22.

2. Chlorbestimmung.

Man löst etwa 0,5 g Substanz in ungefähr 100 ccm Wasser auf, erhitzt die Lösung zum Sieden und fällt unter Umrühren mit einer Silberrnitratlösung, die mit 20 bis 30 Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt ist, vollständig aus. Das Umrühren unter Erwärmen ist so lange fortzusetzen, bis die Flüssigkeit klar und durchscheinend geworden ist, so dass der Glasstab durch die Flüssigkeit hindurch zu sehen ist. Hierauf bedeckt man das Becherglas mit einer Glasplatte und stellt es an einem dunklen Orte 2 bis 3 Stunden lang bei Seite. Dann giesst man die über dem Niederschlag



Bei der Befundung
Na OH nicht
verwendbar
da fällt auf
man if.

stehende Flüssigkeit durch ein Filter, rührt den Niederschlag mit heissem Wasser an, lässt absitzen und giesst wiederum klar ab. Den Niederschlag bringt man schliesslich mit heissem Wasser auf das Filter und wäscht noch solange damit aus, bis eine Probe des Filtrats mit Salzsäure keine Trübung mehr giebt. Das getrocknete Chlorsilber nimmt man möglichst vollständig vom Filter und bringt es in ein Uhrsälchen; das Filter verbrennt man für sich in einem gewogenen Porcellantiegel, erhitzt die Asche, welche stets Spuren von reducirtem Silber enthält, mit zwei Tröpfchen conc. Salpetersäure, fügt dann einige Tropfen Salzsäure hinzu und dampft vorsichtig zur Trockne ein. Erst jetzt bringt man den Niederschlag mit Hülfe eines Pinsels oder einer Federfahne in den Porcellantiegel, den man bis zum beginnenden Schmelzen des Chlorsilbers über der einfachen Bunsenflamme nur gelinde glüht. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird der Tiegel zurückgewogen.

Berechnung.

$$Cl : Ag Cl = x : N.$$

$$x = \frac{Cl}{Ag Cl} \cdot N = \frac{35,45}{143,38} \times N = 0,24725 \times N.$$

$$\log \frac{Cl}{Ag Cl} = 39314.$$

Bemerkungen. Chlorsilber wird durch die Einwirkung des Lichtes unter Dunkelfärbung theilweise reducirt; um eine derartige Reduction möglichst zu verhindern, führt man die Fällung des Chlorsilbers zweckmässig in einem dunkeln Becherglase aus. In Wasser und verdünnter Salpetersäure ganz unlöslich, wird Chlorsilber von heisser, starker Salzsäure in merklicher Menge gelöst. Beim Erhitzen auf etwa 260° schmilzt Chlorsilber und bei starker Glühhitze verflüchtigt es sich unzersetzt. Ein zu starkes Glühen des Chlorsilberniederschlags muss daher vermieden werden.

Um das angeschmolzene Chlorsilber aus dem Porcellantiegel zu entfernen, fügt man ein Stückchen Zink und wenig verdünnte Salz- oder Schwefelsäure hinzu, erwärmt und lässt einige Zeit stehen. Nach beendigter Reduction lässt sich der Tiegel meist leicht reinigen. Oder man kocht den Tiegel mit einer Lösung von Natriumthiosulfat aus, wobei das angeschmolzene Chlorsilber losgelöst wird.

3. Wasserbestimmung.

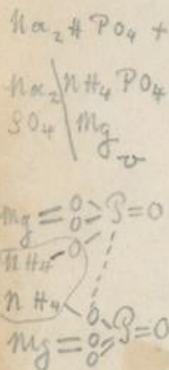
Eine abgewogene Menge Substanz (etwa 1 g) wird in einem Platin- oder Porcellantiegel über der einfachen Flamme bis zum constanten Gewicht gelinde geglüht und der Glühverlust in Procente umgerechnet.

Magnesiumsulfat, $SO_4 Mg + 7 H_2 O$.

1. Magnesiumbestimmung.

Das Magnesium wird fast immer als Magnesiumammoniumphosphat $PO_4 Mg(NH_4) + 6 H_2 O$ ausgefällt und als Magnesiumpyrophosphat $P_2 O_7 Mg_2$ gewogen.

$NH_4 \# PO_4 + NH_3$ - Man löst 0,6 bis 1 g Substanz in etwa 30 ccm Wasser auf, fügt einige Cubikcentimeter Salmiaklösung und Ammoniak hinzu, so dass eine vollkommen klare Lösung entsteht; ist dies nicht der Fall, so ist noch Salmiaklösung bis zum Klarwerden der Flüssigkeit zuzusetzen. Dann versetzt man mit Natriumphosphatlösung in geringem Ueberschuss, rührt einmal mit einem Glasstabe um, ohne die Wände des Gefäßes zu berühren und lässt wohl bedeckt, mindestens 24 Stunden lang, kalt stehen. Hat sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit geklärt, so lässt man vom Rande her noch einige Tropfen Natriumphosphatlösung zufließen, um zu sehen, ob auch alles Magnesium ausgefällt ist. Derartige Controlproben dürfen bei allen quantitativen Bestimmungen niemals unterlassen werden. Ist alles Magnesium ausgefällt, so wird der erhaltene Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat auf einem Filter gesammelt und mit einer Mischung aus gleichen Theilen Ammoniak und Wasser solange ausgewaschen, bis eine Probe vom Waschwasser, welches mit verdünnter Salpetersäure angesäuert wird, durch Silbernitrat nur noch schwach opalisirend getrübt wird. Der getrocknete Niederschlag wird möglichst vollständig vom Filter genommen, dieses am Platindraht verbrannt und die Asche sammt Niederschlag in einem bedeckt zu haltenden Porcellantiegel zuerst gelinde, dann stark zur Rothgluth erhitzt. Der hierbei erhaltene Rückstand ist meist grau gefärbt; durch vorsichtiges Abrauchen mit einigen Tropfen starker Salpetersäure und nochmaliges Glühen erhält man das Magnesiumpyrophosphat fast immer weiss.



0=9

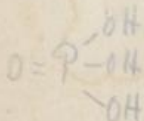
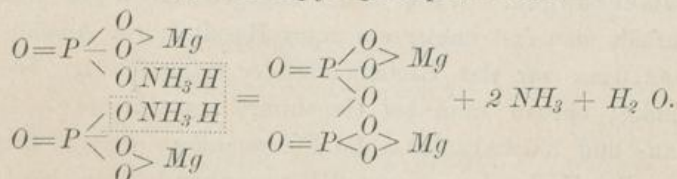
Berechnung.

$$2 \text{ Mg} : \text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2 = x : \text{N}.$$

$$x = \frac{2 \text{ Mg}}{\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2} \times \text{N} = \frac{48,72}{222,72} \times \text{N} = 0,2186 \times \text{N}.$$

$$\log \frac{2 \text{ Mg}}{\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2} = 33965.$$

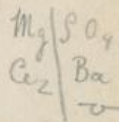
Bemerkungen. Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ist in kaltem Wasser etwas löslich (1 : 15 300), in ammoniakhaltigem Wasser viel weniger löslich; aus diesem Grunde wird der Niederschlag mit verdünntem Ammoniak und nicht mit reinem Wasser ausgewaschen; auch Salmiak und Natriumphosphat vermindern die Löslichkeit der Substanz in Wasser. Wegen des angegebenen Verhaltens gegen Lösungsmittel darf man die Fällung des Magnesiums in nicht zu stark verdünnten Lösungen ausführen. — Beim Glühen geht das Magnesiumammoniumphosphat unter Verlust von Ammoniak und Wasser in Magnesiumpyrophosphat über:



Das Magnesiumammoniumphosphat ist in allen Mineralsäuren und auch in Essigsäure leicht löslich.

2. Bestimmung der Schwefelsäure.

Man versetzt die Lösung von 0,5 bis 1 g Substanz in etwa 40 ccm Wasser mit ungefähr 5 ccm verdünnter Salzsäure (10 %), erhitzt zum Sieden und fügt unter Umrühren eine heisse Chlorbaryumlösung in geringem Ueberschusse hinzu. Dann kocht man nochmals auf und lässt den Niederschlag in der Wärme einige Zeit absitzen. Die über dem Baryumsulfat stehende klare Flüssigkeit giesst man durch ein Filter, rührt den Niederschlag mit heissem Wasser, dem man etwas Salzsäure zugesetzt hat, gut durch, lässt absitzen und decantirt wiederum nach dem Klarwerden. Diese Operation wiederholt man mit reinem Wasser noch 2 bis 3 Mal; schliesslich spült man den Niederschlag auf das Filter und wäscht, falls es nöthig ist, noch so lange mit heissem Wasser aus, bis das abtropfende Wasser durch



verdünnte Schwefelsäure nicht mehr getrübt wird. Da Baryumsulfat leicht durch's Filter geht, so muss man das erste Filtrat meist zurückgiessen, um eine vollkommen klar filtrirende Flüssigkeit zu erhalten. Es empfiehlt sich aber auch dann das gesammelte Filtrat sammt Waschwasser einige Stunden stehen zu lassen, um zu sehen, ob sich in demselben noch ein Niederschlag bildet; ist dies der Fall, so sammelt man denselben auf einem besonderen Filterchen. Das erhaltene Baryumsulfat ist nach den bei der Baryumbestimmung gemachten Angaben weiter zu behandeln.

Berechnung.

$$SO_4 : SO_4 Ba = x : N.$$

$$\frac{SO_4}{SO_4 Ba} = \frac{96,06}{233,46} = 0,41147.$$

$$\log \frac{SO_4}{SO_4 Ba} = 61433.$$

Bemerkungen. Wenn in der angegebenen Weise gearbeitet wird, erhält man fast immer ein gutes Resultat; ein Ausfällen des Magnesiums vor der Bestimmung der Schwefelsäure ist nicht nothwendig; ebenso kann bei Gegenwart von Kupfer-, Zink-, Mangan- und Nickelsalzen die Schwefelsäure direct bestimmt werden. Bei Vorhandensein von Eisenverbindungen wird meist ein eisenhaltiges Baryumsulfat erhalten; Eisen muss daher vor der Bestimmung der Schwefelsäure, event. nach vorausgegangener Oxydation mit rauchender Salpetersäure oder Bromwasser, durch Ammoniak ausgefällt werden; im Filtrat vom Ferrihydroxyd wird dann die Schwefelsäure bestimmt.

Auch freie Salpetersäure und salpetersaure Salze beeinträchtigen die Bestimmung der Schwefelsäure; freie Salpetersäure muss vor dem Ausfällen der Schwefelsäure auf dem Wasserbad durch Eindampfen vollständig verjagt werden, ebenso die gebundene Säure in den salpetersauren Salzen, was durch wiederholtes Abrauchen der betreffenden Substanz mit starker Salzsäure erreicht wird. Bei Gegenwart von Salpetersäure erhält man nämlich mit Baryumchlorid Doppelsalze zwischen Baryumsulfat und Baryumnitrat, wie $SO_2 \left\langle \begin{array}{l} O Ba O \cdot NO_2 \\ O Ba O \cdot NO_2 \end{array} \right.$, welche durch Salzsäure nicht zersetzt werden. Andererseits löst freie Salpetersäure etwas Baryumsulfat auf. Ist Salpetersäure zugegen, so kann also das Resultat

der Schwefelsäurebestimmung sowohl zu hoch, als auch zu niedrig ausfallen.

3. Wasserbestimmung.

Man trocknet etwa 1 g Substanz auf einer gewogenen Uhrschale oder in einem Wäggläschen zuerst einige Zeit bei 100° aus, dann im Luftbad bei 210° bis 220° so lange, bis ein constantes Gewicht erreicht ist. Das 7. Molekül Krystallwasser des Magnesiumsulfats, das sog. Constitutionswasser, geht erst über 200° weg.

Erste Gruppe der Metalle.

Metalle, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden und deren Sulfide in den Schwefelalkalien unlöslich sind.

Blei, Kupfer, Kadmium, Quecksilber, Silber, Wismuth.

Kupfer, Cu, 63,6.

Das Kupfer kann bestimmt werden:

1. als Kupferoxyd CuO ,
2. „ Kupferrhodanür $CNSCu [(CNS)_2 Cu_2]$,
3. „ Kupfersulfür $Cu_2 S$,
4. „ metallisches Kupfer.

1. Die Bestimmung als Kupferoxyd, CuO .

Uebungsbeispiele: $SO_4 Cu + 5 H_2O$,

$[(SO_4)_2 Cu K_2 + 6aq]$,

$[(SO_4)_2 Cu (NH_4)_2 + 6aq]$.

Man erhitzt die Lösung von 0,5 bis 1 g Substanz in etwa 50 ccm Wasser in einem Becherglas oder besser einer Porcellanschale zum Sieden, fügt kochend heisse Kalilauge im geringen Ueberschuss hinzu, so dass Lackmuspapier deutlich gebläut wird, kocht nochmals auf und lässt in der Wärme kurze Zeit absitzen. Dann giesst man die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch ein Filter, rührt diesen mit kochend heissem Wasser durch, lässt wiederum in der Wärme absitzen und giesst klar ab. Diese Operation wiederholt man noch 1 bis 2 Mal. Schliesslich spült man den Niederschlag auf's Filter und wäscht event. noch so lange mit

Cu	504
OH	K
OH	K

heissem Wasser nach, bis die abtropfende Flüssigkeit Lackmuspapier nicht mehr bläut und beim Eindampfen auf dem Platindeckel keinen Rückstand mehr hinterlässt. Der getrocknete Niederschlag wird möglichst vollständig vom Filter genommen, dieses im Platin- oder Porcellantiegel verascht, dann der Niederschlag zugefügt und das Ganze über der Bunsenflamme einige Minuten geglüht; nach dem Erkalten im Exsiccator wird der Tiegel gewogen.

Berechnung. $Cu : CuO = x : N$.

Bemerkungen. Enthält eine Lösung organische Substanzen, so kann die Fällung des Kupfers durch Kalilauge eine unvollständige werden, bezw. alles Kupfer in Lösung bleiben (z. B. FEHLINGSCHE Lösung). In einem solchen Falle fällt man das Kupfer zweckmässig mit Schwefelwasserstoff aus und bestimmt es als Sulfür oder zerstört die organische Substanz durch Glühen. — Glasstäbe, welche mit Gummikappen überzogen sind, darf man deshalb nicht in die alkalische Flüssigkeit bringen, weil sonst organische Substanz in Lösung gehen könnte. — Bei Gegenwart von viel freiem Ammoniak oder Ammoniaksalz kann das Kupfer nicht gut als Oxyd gefällt werden, weil ein Theil desselben als Kupferoxyd-Ammoniak in Lösung bleiben würde. Kleinere Mengen von Ammoniak stören nicht; dieselben können zudem durch Aufkochen der mit Kalilauge versetzten Flüssigkeit vollständig entfernt werden. — Auch bei sorgfältigem Auswaschen des Kupferoxyds mit heissem Wasser kommt es vor, dass dasselbe hartnäckig Alkalisalz zurückhält und deshalb das Resultat zu hoch ausfällt. Man versäume daher nie, das geglühte und gewogene Kupferoxyd mit Wasser auszukochen und einen Theil des hierbei erhaltenen Filtrates auf dem Platindeckel zu verdampfen. Bleibt hierbei ein Rückstand, so ist dem Kupferoxyd noch Alkalisalz beigemischt; es ist dann der ganze Glührückstand mit Wasser gut auszukochen, wiederum auf einem Filterchen zu sammeln und nach den gemachten Angaben weiter zu behandeln.

2. Die Bestimmung als Kupferrhodanür, $CN \cdot SCu$.

Man versetzt die Lösung von 0,4 bis 0,6 g Substanz mit einigen Cubikcentimetern schwefliger Säure, dann mit Rhodankaliumlösung in geringem Ueberschuss; bildet sich hierbei ein dunkel gefärbter Niederschlag, so fehlt es an schwefliger Säure, von welcher so viel zugesetzt werden muss, dass eine rein weisse Fällung entsteht.

Reduktion

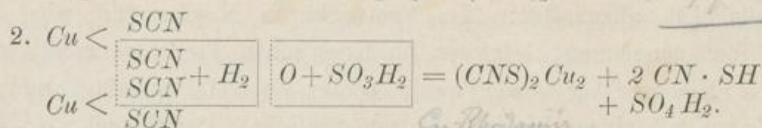
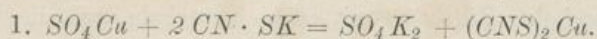
As!

Dann digerirt man einige Zeit bei gelinder Wärme, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat, lässt erkalten und filtrirt durch ein bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknetes Filter ab; der Niederschlag wird mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Silbernitrat keinen Niederschlag mehr giebt und bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Mindestens 2 Mal je 1 Stunde trocknen und nach dem Erkalten im Exsiccator wägen. Die Differenz zwischen 2 Wägungen darf höchstens 1 bis 1¹/₂ mg betragen.

Berechnung. $Cu : CNSCu = x : N$.

Man kann das Kupferrhodanür auch in Kupfersulfür Cu_2S überführen und dieses wägen. Zu dem Zweck nimmt man den getrockneten Niederschlag von $CNSCu$ möglichst vollständig vom Filter, verascht dieses in einem Rose'schen Tiegel, erhitzt dann die Asche sammt Niederschlag, bis die Rhodanverbindung vollständig zersetzt ist, fügt nach dem Erkalten Schwefel hinzu und glüht mässig im Wasserstoffstrom. Der Rückstand besteht aus Cu_2S . Vgl. die folgende Bestimmung des Kupfers als Sulfür.

Bemerkungen. Die Lösung, in der man das Kupfer als Rhodanür bestimmen will, muss frei von Chlor, Salpetersäure und Königswasser sein; auch freie Salzsäure darf nicht in zu grosser Menge vorhanden sein. — Die schweflige Säure reducirt bei dieser Reaction das Kupferoxyd- zu Kupferoxydulsalz:



Die Bestimmung des Kupfers als Rhodanür giebt meist gute Resultate. — Der Niederschlag ($CNSCu$) lässt sich Anfangs meist nicht klar abfiltriren; ein wiederholtes Zurückgiessen des Filtrates auf das Filter ist fast immer nothwendig.

3. Die Bestimmung als Kupfersulfür, Cu_2S .

Man versetzt die Lösung von etwa $\frac{1}{2}$ g Substanz mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Salzsäure, erhitzt zum Kochen und sättigt die heisse Lösung mit Schwefelwasserstoff; von Zeit zu Zeit rührt oder schüttelt man die Flüssigkeit gut durch, damit sich der

Niederschlag besser zusammenballt. Erscheint die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar und riecht sie stark nach Schwefelwasserstoff, so filtrirt man rasch ab, wäscht sofort mit Schwefelwasserstoffwasser nach und trocknet den Niederschlag möglichst schnell. Da das feuchte Kupfersulfid durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydirt wird und dann als schwefelsaures Salz wieder in Lösung geht, so bedeckt man den Trichter, auf dem sich der Niederschlag

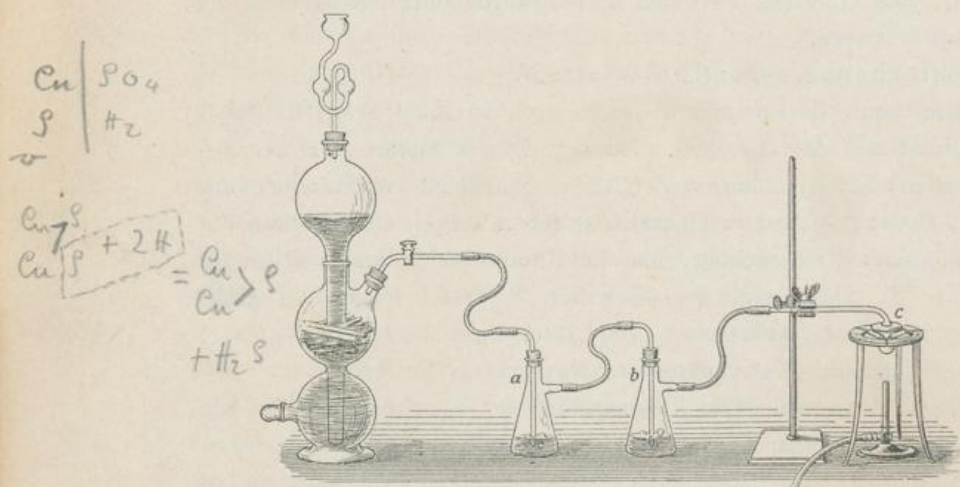


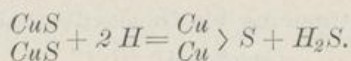
Fig. 3.

befindet, während des Filtrirens mit einer Uhrschale, um die Luft möglichst abzuhalten. Das getrocknete Kupfersulfid wird vom Filter genommen, letzteres im Rose'schen Tiegel verascht, dann der Niederschlag sowie wenig reiner Schwefel zugefügt und das Ganze mit einem Platindraht gut gemischt. Der Tiegel wird dann unter beständigem Durchleiten von Wasserstoff etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang geglüht und nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom zurückgewogen; der Glührückstand besteht aus Kupfersulfür Cu_2S . — Durch einen Vorversuch hat man zuerst festzustellen, dass der Schwefel, welchen man verwenden will, auch ohne Rückstand verbrennt. — Das Glühen des Kupfersulfidniederschlags im Wasserstoffstrom wird in der Weise ausgeführt, wie aus Fig. 3 zu ersehen ist; der Wasserstoff wird in der mit wenig Wasser beschickten Flasche *a* zuerst gewaschen, dann in der Flasche *b*, welche wenig reine conc. Schwefelsäure enthält, getrocknet.

Ist getrocknete Cu_2S kann auf einem zinnernen Porzellantiegel
 bei Luftzutritt bis zum konstanten Gewicht geglüht
 werden: Rückstand besteht aus $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S}$
 $2\text{Cu}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S}$ molekulargew.

Berechnung. $2 \text{ Cu} : \text{Cu}_2\text{S} = x : N.$

Bemerkungen. Die Lösung, in der man das Kupfer als Sulfid ausfällen will, darf weder Salpetersäure, noch Königswasser enthalten. Falls dieselben zugegen sind, müssen sie durch Abdampfen vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt werden. — Durch Glühen im Wasserstoff wird das Kupfersulfid zu Kupfersulfür reducirt:



Bevor man den Wasserstoff entzündet, hat man sich durch einen Versuch davon zu überzeugen, dass er frei von Luft ist! Man sammelt in einem umgestülpten trocknen Reagensglase von dem Wasserstoff auf und entzündet denselben; tritt hierbei keine Detonation auf, so ist der Wasserstoff für den Versuch geeignet und kann ohne jede Gefahr einer Explosion entzündet werden.

4. Die Bestimmung als metallisches Kupfer.

Will man Kupfer als Metall abscheiden, so wird es am besten auf elektrolytischem Wege bestimmt. Vgl. hierüber v. MILLER und KILLANI (l. c.) S. 208.

Kupfer kann auch mit Zink oder besser Cadmium — weil dieses leichter rein zu erhalten ist als Zink — abgeschieden werden. Man bringt die Kupfersalzlösung in eine gewogene Platinschale und fügt ein Stückchen Zink oder Cadmium sowie einige Tropfen Salzsäure hinzu, so dass eine mässige Wasserstoffentwicklung eintritt. Ein Theil des Kupfers scheidet sich am Platin aus, der andere in Form einer rothen schwammigen Masse. Nach etwa 2 Stunden ist fast immer alles Kupfer ausgefällt; ist noch Zink bezw. Cadmium ungelöst geblieben, so fügt man wenig Salzsäure dazu und lässt bis zur Beendigung der Gasentwicklung stehen; dann drückt man das Kupfer mit einem Glasstäbchen zusammen, giesst die klare Flüssigkeit ab, fügt heisses Wasser zum Rückstand, giesst wieder ab und wiederholt diese Operation so oft, bis im Waschwasser keine Salzsäure mehr nachweisbar ist. Dann spült man das Kupfer noch mit absolutem Alkohol ab und trocknet es in der Platinschale bei 100° bis zum constanten Gewicht. — Vor dem Versuche hat man sich davon zu überzeugen, dass das Zink bezw. Cadmium, welches man verwenden will, in Salzsäure klar und auch vollkommen löslich ist.

Quecksilber, *Hg*, 200,3.

Quecksilber wird gewogen

1. als Quecksilbersulfid *Hg S*,
2. „ Quecksilberchlorür *Hg Cl*,
3. „ metallisches Quecksilber.

1. Die Bestimmung als Quecksilbersulfid, *Hg S*.

Uebungsbeispiel: *Hg Cl₂*.

Soll im Quecksilberchlorid neben dem Quecksilber auch das Chlor bestimmt werden, so hat man nach dem folgenden Verfahren zu arbeiten.

Man löst ungefähr 1 g Substanz in 50 ccm heissem Wasser auf, lässt die Lösung erkalten und sättigt gut mit Schwefelwasserstoff; ein öfteres Umrühren der Flüssigkeit begünstigt hierbei die Abscheidung des Quecksilbersulfids. Die stark nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit wird sofort durch ein bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknetes Filter gegossen, der Niederschlag mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, dann bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Wenn man rasch arbeitet, ist dem Quecksilbersulfid kein Schwefel beigemischt und ein Behandeln desselben mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff ist überflüssig.

Berechnung. $Hg : HgS = x : N$.

Für die Bestimmung des Chlors dient das Filtrat vom Quecksilbersulfid, aus welchem der gelöste Schwefelwasserstoff entfernt werden muss. Man versetzt dasselbe mit einigen Cubikcentimetern einer gesättigten Eisenalaunlösung, rührt gut durch, lässt den sich abscheidenden Schwefel absetzen und filtrirt ihn nach einigen Stunden ab. — Oder man leitet in das erhaltene Filtrat vom *HgS* so lange mit Wasser gewaschene Kohlensäure ein, bis der Schwefelwasserstoff verjagt ist, d. h. bis Silbernitrat in einer Probe einen rein weissen Niederschlag hervorruft, was meist bei einstündigem Einleiten von Kohlensäure erreicht wird. — Die nach dem einen oder anderen Verfahren vom Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit wird mit Silbernitrat im Ueberschuss und wenig Salpetersäure versetzt, dann unter Umrühren zum Sieden erhitzt. Der erhaltene Niederschlag von Chlorsilber wird nach den früheren Angaben weiter behandelt.

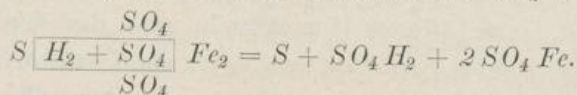
Bemerkungen. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Quecksilberchloridlösung entstehen zunächst gelb- bis braunroth

HgCl₂
S/H₂
 v

*

gefärbte Niederschläge von Sulfochloriden wie $S \left\langle \begin{array}{l} HgCl \\ HgCl \end{array} \right\rangle$, die eine wechselnde Zusammensetzung haben und erst durch überschüssigen Schwefelwasserstoff in schwarzes Sulfid HgS übergeführt werden. — Das Chlor kann im Quecksilberchlorid nicht direct ausgefällt werden, weil man ein quecksilberhaltiges Silberchlorid erhalten würde, das erst bei der Zersetzungstemperatur des Silberchlorids sein Quecksilber vollständig abgibt.

Ferrisulfat (bezw. Eisenalaun) reagirt mit SH_2 wie folgt:



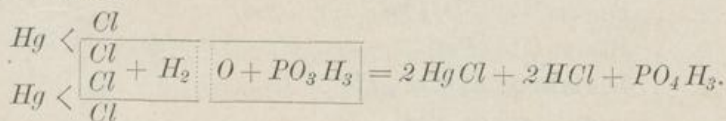
Will man in einer Quecksilberoxydulverbindung das Quecksilber als HgS bestimmen, so hat man diese durch Erwärmen mit Salzsäure und etwas chloresurem Kalium in Quecksilberchlorid zu verwandeln; etwa noch in Lösung befindliches freies Chlor muss vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff verjagt werden.

2. Die Bestimmung als Quecksilberchlorür, $HgCl$.

Man löst 0,3 bis 0,5 g Substanz ($HgCl_2$) in heissem Wasser unter Zusatz von verdünnter Salzsäure auf, fügt nach dem Erkalten einige Cubikcentimeter einer nicht zu verdünnten Lösung von phosphoriger Säure hinzu, rührt durch und lässt über Nacht stehen. Von der klaren über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit erwärmt man eine Probe gelinde mit einigen Tropfen phosphoriger Säure; entsteht hierbei kein Niederschlag mehr, so ist alles Quecksilber gefällt und es wird der erhaltene Niederschlag von Quecksilberchlorür auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis Silbernitrat im Waschwasser keinen Niederschlag mehr hervorruft, dann bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Berechnung. $Hg : HgCl = x : N$.

Bemerkungen. In der Kälte reducirt phosphorige Säure Quecksilberchlorid nur zu Chlorür, ohne dass metallisches Quecksilber entsteht:



Hg₂Cl₂

Eine Lösung, in der man Quecksilber als Chlorür bestimmen will, muss frei von Salpetersäure und Königswasser sein, da diese Stoffe Quecksilberchlorür zu Chlorid lösen und zudem die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydiren würden.

3. Die Bestimmung als metallisches Quecksilber.

Man löst 1 bis 2 g Quecksilberchlorid in einer geräumigen Kochflasche in verdünnter Salzsäure auf, fügt eine klare, frisch bereitete Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure in starkem Ueberschuss hinzu und erhitzt unter öfterem Umschütteln, um das fein vertheilte Quecksilber zu einer Kugel zu vereinigen; dann stellt man bei Seite. Haben sich auch bei längerem Stehen die Quecksilberkugeln nicht vereinigt, so giesst man die klare über dem Quecksilber stehende Flüssigkeit ab, giebt mässig verdünnte Salzsäure und etwas Zinnchlorürlösung dazu und digerirt unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad oder der Asbestplatte so lange, bis man eine glänzende Metallkugel erhalten hat. Dieselbe bringt man in einen gewogenen Porcellantiegel, spült sie zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann nach einander mit reinem Wasser, Alkohol und Aether ab, lässt einige Zeit im Exsiccator stehen und wägt. — Diese Methode der Quecksilberbestimmung giebt selbst bei sorgfältiger Ausführung nur dann gute Resultate, wenn man nicht zu lange erhitzen muss, bis eine Quecksilberkugel erhalten wird. Leicht findet man bis zu 1 % Quecksilber zu wenig. — Höchst beachtenswerth ist, dass sich fein vertheiltes Quecksilber nur dann zu einer Kugel vereinigen lässt, wenn es vollkommen rein ist; hängen demselben aber fremde Stoffe, selbst in geringster Menge an, z. B. Spuren von Fettsubstanz, so wird das Zusammenfliessen der Kügelchen verhindert; es empfiehlt sich daher, die Kochflasche, in der man die Fällung ausführt, vorher mit Kalilauge auszuspülen.

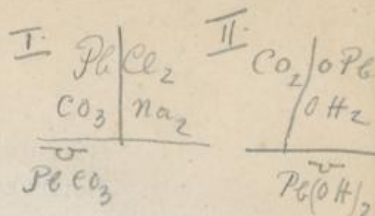
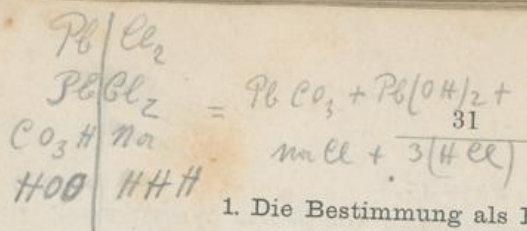
Blei, *Pb*, 206,9.

Blei wird gewogen

1. als Bleioxyd PbO ,
2. „ Bleisulfat SO_4Pb ,
3. „ Bleisulfid PbS ,
4. „ Bleichromat CrO_4Pb ,
5. „ metallisches Blei.

Das Filtrat vom bleicarbonat muss natürlich
mit verd. NO_3H angesäuert und erst dann mit
 NO_3H ausgefällt werden.

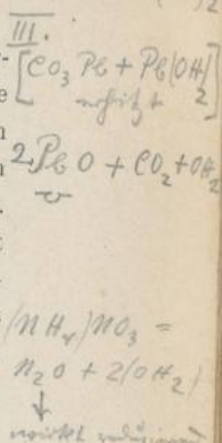
1)
das
muss
sonst



1. Die Bestimmung als Bleioxyd, PbO .

Uebungsbeispiel: PbCl_2 .

Man löst 0,3 bis 0,5 g Substanz in heissem Wasser auf, verdünnt die Lösung mit so viel Wasser, dass sich beim Erkalten keine Krystalle ausscheiden und versetzt dann mit einer kalt bereiteten Lösung von Natriumbicarbonat oder Ammoniumcarbonat in geringem Ueberschuss, rührt um und lässt einige Stunden stehen. Der Niederschlag von basischem Bleicarbonat wird abfiltrirt,* mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und nach dem Trocknen möglichst vollständig vom Filter genommen; dieses befeuchtet man mit einer Ammoniumnitratlösung und verascht es vorsichtig im gewogenen Porcellantiegel, oder man verbrennt es für sich, befeuchtet die Asche mit einigen Tröpfchen starker Salpetersäure und dampft vorsichtig zur Trockne ein; erst jetzt giebt man den Niederschlag in den Tiegel und glüht über der einfachen Flamme bis zum constanten Gewicht; der Rückstand besteht aus Bleioxyd PbO . — Die Resultate fallen meist befriedigend, in der Regel um ein Geringes zu niedrig aus, da das basisch kohlen-saure Bleioxyd in Wasser nicht absolut unlöslich ist.

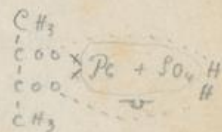


Berechnung. $\text{Pb} : \text{PbO} = x : N$.

Bemerkungen. Natriumcarbonat kann als Fällungsmittel des Bleis nicht verwendet werden, weil es basisches Bleicarbonat in erheblicher Menge auflöst.

2. Die Bestimmung als Bleisulfat, $\text{SO}_4 \text{Pb}$.

Uebungsbeispiel: $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2)_2 \text{Pb} + 3 \text{H}_2\text{O}$.



Man löst 0,5 bis 1 g Substanz in Wasser unter Zusatz von wenig Essigsäure auf, fügt verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss hinzu, dann das doppelte bis dreifache Volumen Weingeist und lässt einige Stunden stehen. Der Niederschlag wird dann abfiltrirt, mit einer Mischung aus gleichen Theilen Weingeist und Wasser ausgewaschen, getrocknet und möglichst vollständig vom Filter genommen; dieses wird für sich in einem gewogenen Porcellantiegel eingeäschert, die Asche zuerst mit einigen Tröpfchen Salpetersäure, dann mit 1 Tröpfchen Schwefelsäure abgeraucht, hierauf der Niederschlag zugefügt, nur gelinde geglüht und nach dem Erkalten gewogen.

1) Für die Bestimmung des Chlors im PbCl_2 muss das Filtrat vom bas. Bleicarbonat in Arbeit genommen werden. direkte Fällung ist nicht zulässig, weil sonst ein Pb-haltiges AgCl erhalten wird

Berechnung. $Pb : SO_4 Pb = x : N$.

Bemerkungen. Bleisulfat wird von kaltem Wasser wenig (1:22000), von schwefelsäurehaltigem Wasser noch weniger und von Weingeist so gut wie nicht gelöst. Von Ammoniumsalzen wird es verhältnissmässig reichlich aufgenommen, besonders das salpetersaure, essigsäure und weinsaure Ammonium, letzteres bei Gegenwart von freiem Ammoniak, können als Lösungsmittel für Bleisulfat dienen. Conc. Salz- und Salpetersäure lösen beim Erwärmen ziemlich viel Bleisulfat auf. Ist eine dieser Säuren zugegen, so hat man die betreffende Lösung, in der man das Blei bestimmen will, mit verdünnter Schwefelsäure einzudampfen und den Rückstand auf einer Asbestplatte so lange zu erhitzen, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen.

3. Die Bestimmung als Bleisulfid, Pb S.

Uebungsbeispiel: Bleiacetat.

Man löst etwa 0,5 g Substanz unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure in Wasser auf, sättigt kalt mit Schwefelwasserstoff, sammelt das Bleisulfid auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter sofort, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dann noch einmal mit reinem Wasser aus, trocknet möglichst rasch bei 100° und wägt.

Berechnung. $Pb : Pb S = x : N$.

Bemerkungen. Wenn man in der angegebenen Weise rasch arbeitet, so fallen die Resultate nach meinen Erfahrungen recht gut aus; ein Glühen des Bleisulfids im ROSE'schen Tiegel mit Schwefel im Wasserstoffstrom ist dann nicht nothwendig; zudem wird nach der ROSE'schen Methode bei zu schwachem Glühen zu viel, bei zu starkem Glühen aber leicht erheblich zu wenig gefunden, indem sich in diesem Fall sowohl Schwefelblei verflüchtigen als auch ein Bleisulfür (sog. Halbschwefelblei) und sogar metallisches Blei entstehen kann. — Bei Vorhandensein von Salzsäure oder Chlormetallen kann das Blei nicht als Sulfid bestimmt werden, weil immer ein chlorbleihaltiges Bleisulfid erhalten wird. — Auch zuviel Salpetersäure darf nicht zugegen sein.

4. Die Bestimmung als Bleichromat, CrO_4Pb .

Uebungsbeispiel: Bleiacetat.

Man versetzt die Lösung von etwa 0,5 g Substanz in Wasser, unter Zusatz von verdünnter Essigsäure bereitet, mit Kaliumchromat in geringem Ueberschuss, lässt auf dem warmen Wasserbad so lange stehen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat und giesst dann die klare Flüssigkeit durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Doppelfilter. Der Niederschlag wird durch Decantiren ausgewaschen, zuletzt auf's Filter gebracht und auf demselben bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Berechnung. $Pb : Cr O_4 Pb = x : N$.

Bemerkungen. Die Bestimmung des Bleis als Chromat giebt genaue Resultate, wenn keine freie Salpetersäure zugegen ist; diese kann aber durch Zusatz von überschüssigem Natriumacetat gebunden und so unschädlich gemacht werden. — Bleichromat lässt sich meist nicht klar durch ein einfaches Filter abfiltriren; man muss daher ein Doppelfilter anwenden und den Niederschlag im Becherglas durch vorsichtiges Decantiren vollständig auswaschen, bevor er auf's Filter gespült wird; ein Auswaschen des Niederschlags auf dem Filter ist fast unmöglich.

Ueber die Bestimmung des Bleis als Bleisuperoxyd vgl. „V. MILLER und KILIANI“ S. 182.

Silber, Ag , 107,93.

Silber wird fast ausschliesslich als Chlorsilber $Ag Cl$ gewogen.

Die Bestimmung als Silberchlorid.

Uebungsbeispiel: Silbernitrat.

Die mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Lösung der Substanz wird zum Sieden erhitzt und unter Umrühren mit verdünnter Salzsäure im geringen Ueberschuss versetzt; man rührt unter Erwärmen so lange um, bis sich das Chlorsilber gut abgeschieden hat und die über demselben stehende Flüssigkeit fast klar und durchscheinend geworden ist. Das Chlorsilber wird nach den früheren Angaben weiter behandelt. Vgl. die Analyse des Baryumchlorids.

Berechnung. $Ag : Ag Cl = x : N$.

Autenrieth, Quant. Analyse.

Bemerkungen. Ein zu grosser Ueberschuss von Salzsäure muss beim Ausfällen des Silbers vermieden werden, da Silberchlorid in Salzsäure etwas löslich ist; ebenso löst Königswasser erhebliche Mengen von Silberchlorid auf.

Wismuth, Bi, 208,5.

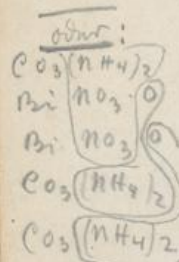
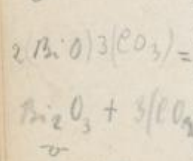
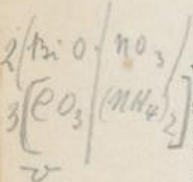
Wismuth wird gewogen

1. als Wismuthoxyd Bi_2O_3 ,
2. „ Wismuthtrisulfid Bi_2S_3 .

1. Die Bestimmung als Wismuthoxyd, Bi_2O_3 .

Uebungsbeispiel: $BiO \cdot NO_3$.

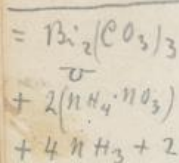
Die mit Hilfe von verdünnter Salpetersäure hergestellte Lösung wird zum Sieden erhitzt, mit Ammoniumcarbonat im geringen Ueberschuss ausgefällt und noch kurze Zeit gekocht. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und möglichst vollständig vom Filter genommen; dieses wird in einem gewogenen Porcellantiegel verbrannt, die Asche mit einigen Tropfen Salpetersäure abgeraucht, um gebildetes metallisches Wismuth in Lösung zu bringen, bezw. in Oxyd überzuführen; dann erst wird der Niederschlag zugefügt und das Ganze bis zum constanten Gewicht gelinde geglüht. Der citronengelbe Glührückstand besteht aus Wismuthoxyd Bi_2O_3 .



Berechnung. $2 Bi : Bi_2O_3 = x : N$.

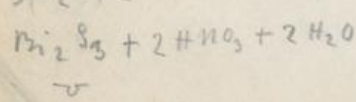
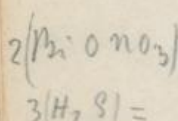
Bemerkungen. Bei Uebungsbeispielen glüht man eine zweite Portion basisches Wismuthnitrat im Porcellantiegel direct bis zur Gewichtskonstanz, um die Richtigkeit des erst erhaltenen Resultates zu prüfen; der Glührückstand besteht dann ebenfalls aus Wismuthoxyd.

Man muss das Wismuth in der Siedehitze mit Ammoniumcarbonat ausfällen, weil die Fällung in der Kälte keine vollständige ist.



2. Die Bestimmung als Wismuthtrisulfid, Bi_2S_3 .

Man sättigt die mit Hülfe von verdünnter Salzsäure hergestellte Lösung der Substanz gut mit Schwefelwasserstoff, sammelt den Niederschlag von Wismuthtrisulfid sofort auf einem gewogenen Filter, wäscht zuerst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dann zur Entfernung von beigemengtem Schwefel nach einander mit



Alkohol, Schwefelkohlenstoff und wieder mit Alkohol aus und trocknet möglichst rasch und nicht zu lang bei 100° bis zum constanten Gewicht.

Berechnung. $2 Bi : Bi_2S_3 = x : N$.

Bemerkung. Bei zu langem Erhitzen auf 100° wird das Schwefelwismuth unter Aufnahme von Sauerstoff oxydirt.

Cadmium, *Cd*, 112.

Cadmium wird fast immer gewogen

1. als Cadmiumoxyd CdO ,
2. „ Cadmiumsulfid CdS .

1. Die Bestimmung als Cadmiumoxyd, CdO .

Uebungsbeispiel: Cadmiumjodid CdJ_2^1 .

Cadmium wird aus kochend heisser Lösung durch Natriumcarbonat im geringen Ueberschuss als Carbonat $CO_3 Cd$ (gemengt mit etwas basischem Carbonat) ausgefällt. Der mit kochendem Wasser gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird vom Filter genommen, dieses mit Ammoniumnitratlösung durchfeuchtet und im gewogenen Porcellantiegel vorsichtig verbrannt; der Niederschlag wird dann zur Filterasche gegeben und über der einfachen Flamme so lange geglüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Da das Cadmiumcarbonat die letzte Spur Kohlensäure nur schwer abgiebt, so muss der Tiegel längere Zeit geglüht und wiederholt gewogen werden, bis ein constantes Gewicht erreicht ist. Der bräunlich gefärbte Glührückstand besteht aus Cadmiumoxyd CdO .

Berechnung. $Cd : CdO = x : N$.

Bemerkungen. Cadmiumcarbonat ist in Wasser, kohlensauren fixen Alkalien und in kohlensaurem Ammonium nur sehr wenig löslich; beim Glühen geht es allmählich in Oxyd über. Cadmiumoxyd schmilzt und verdampft in der Weissglühhitze; es darf somit nicht über dem Gebläse geglüht werden. Beim Glühen mit Kohle

¹ Von den Cadmiumverbindungen eignet sich besonders das Jodid zu Uebungsbeispielen, da es durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht im reinen Zustande und zwar in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten werden kann. Das Sulfat krystallisirt meist mit einer wechselnden Menge Krystallwasser und ist daher als Analysenbeispiel weniger geeignet.

oder in Gasen, wie H , CO oder Kohlenwasserstoffen wird es ziemlich leicht reducirt, wobei metallisches Cadmium dampfförmig entweicht; beim Glühen des Cadmiumoxyds muss man daher solch' reducirend wirkende Gase fernhalten.

2. Die Bestimmung als Cadmiumsulfid, CdS .

Man sättigt die mit nur wenig verdünnter Salzsäure angesäuerte Lösung der Substanz (etwa 0,5 g) kalt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt den Niederschlag auf gewogenem Filter alsbald ab, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus und trocknet möglichst rasch bei 100° bis zum constanten Gewicht. Bei raschem Arbeiten ist dem Schwefelcadmium kein Schwefel beigemischt und ein Ausziehen des Niederschlags mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff nicht nöthig. Die Resultate fallen meist gut aus.

Berechnung. $Cd : CdS = x : N$.

Bemerkungen. Ist viel freie Salz- oder Salpetersäure zugegen, so ist die Fällung des Cadmiums durch Schwefelwasserstoff unvollständig; falls diese Säuren in erheblicherer Menge zugegen sind, müssen sie durch Abdampfen oder Neutralisation unschädlich gemacht werden.

Zweite Gruppe.

Metalle, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden und deren Sulfide in den Schwefelalkalien zu Sulfosalzen löslich sind.

Arsen, Antimon, Gold, Platin, Zinn.

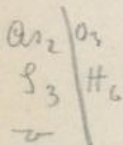
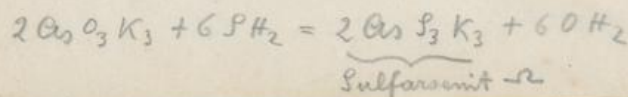
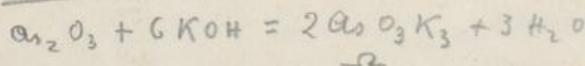
Arsen, As , 75.

a) Arsenige Säure. Liegt weisser Arsenik oder ein arsenigsaures Salz (Arsenit) zur Untersuchung vor, so bestimmt man das Arsen fast immer als Arsentrisulfid As_2S_3 .

1. Die Bestimmung als Arsentrisulfid.

Uebungsbeispiel: As_2O_3 .

Man löst 0,2 bis 0,4 g Substanz (nicht mehr) in wenig heisser Natronlauge auf, säuert die erkaltete Lösung mit verdünnter Salz-



verdünnt noch 37 mit H_2O

säure an und leitet kalt bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff ein, was meist nur 5 bis höchstens 10 Minuten beansprucht. Der Niederschlag wird sofort auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, dann zur Entfernung von beigemengtem Schwefel zuerst mit Weingeist, hierauf mit Schwefelkohlenstoff und schliesslich wieder mit Weingeist ausgezogen und bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. — Das Resultat ist meistens ein gutes.

Berechnung. $2 As : As_2 S_3 = x : N$.

Bemerkungen. Es empfiehlt sich nicht, den Arsenik direct in Salzsäure unter Erwärmen zu lösen, weil sich sonst Spuren von Arsenrichlorid $As Cl_3$ verflüchtigen würden. — Damit der dem Arsentrisulfid stets mechanisch beigemengte Schwefel vollständig entfernt wird, digerirt man den Niederschlag zweckmässig längere Zeit mit Schwefelkohlenstoff; dies geschieht am einfachsten in der Weise, dass man den Trichter, auf dem sich der Niederschlag befindet, mit einem Papierpfropfen verstopft, dann den Trichter mit Schwefelkohlenstoff voll giesst und, mit einer Uhrschale bedeckt, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen lässt; dann lässt man den Schwefelkohlenstoff abfliessen und wiederholt diese Operation noch 1- oder 2mal.

b) Arsensäure. Liegt Arsensäure oder ein Arseniat zur Untersuchung vor, so wird das Arsen am besten als Magnesiumpyroarseniat $As_2 O_7 Mg_2$ bestimmt; auch als Uranylpyroarseniat $As_2 O_7 (UO_2)_2$ kann Arsensäure gewogen werden.

2. Die Bestimmung als Magnesiumpyroarseniat.

Uebungsbeispiel: Primäres Kaliumarseniat $As O_4 KH_2$.

Man versetzt die Lösung von $\frac{1}{2}$ bis 1 g Substanz in etwa 20 ccm Wasser mit Ammoniak und frisch bereiteter, vollkommen klarer Magnesiummischung im Ueberschuss und lässt bedeckt kalt stehen. Wenn sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit geklärt hat, prüft man, ob auf weiteren Zusatz von Magnesiummischung kein Niederschlag mehr entsteht. Ist dies der Fall, so filtrirt man nach 12-, besser 24stündigem Stehen ab, bringt den Niederschlag, um möglichst wenig Waschwasser zu bekommen, mit Theilen des Filtrates vollständig auf das Filter und wäscht denselben mit einer Mischung aus zwei Theilen Wasser und einem Theil Ammoniak

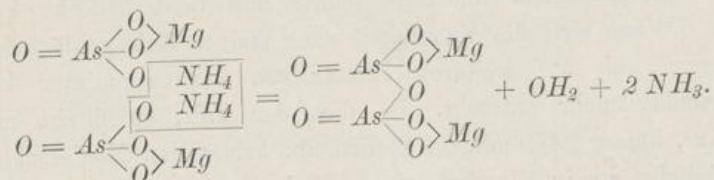
so lange aus, bis das mit verdünnter Salpetersäure angesäuerte Filtrat durch Silbernitrat nur noch schwach opalisirend getrübt wird. Der erhaltene krystallinische Niederschlag von Magnesiumammoniumarseniat $[As O_4 Mg (NH_4) + 6 H_2 O]$ wird getrocknet, möglichst vollständig vom Filter genommen und dieses mit einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Ammonium durchfeuchtet und für sich im gewogenen Porcellantiegel verbrannt. Jetzt erst bringt man den Niederschlag dazu, versetzt mit einigen Tropfen Salpetersäure, dampft vorsichtig zur Trockne ein, glüht zuerst etwa 10 bis 15 Minuten lang ganz gelinde, dann stark und zwar am besten im trocknen Sauerstoffstrom und wägt nach dem Erkalten. Man führt den Versuch in einem Rose'schen Tiegel aus. Der Glührückstand besteht aus Magnesiumpyroarseniat $As_2 O_7 Mg_2$. Da Magnesiumammoniumarseniat in Wasser, auch ammoniakhaltigem, etwas löslich ist, so fällt das Resultat nur dann befriedigend aus, wenn man nach FRESSENIUS folgende Correctur anbringt.

Filtrat und Waschwasser vom Magnesiumammoniumarseniat werden gemessen und für je 30 ccm Flüssigkeit wird dann 0,001 g zum Gewicht des erhaltenen Magnesiumpyroarseniates addirt.

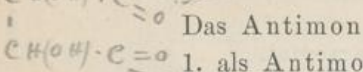
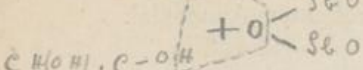
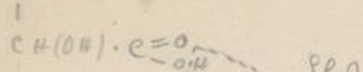
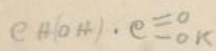
Berechnung. $2 As : As_2 O_7 Mg_2 = x : N$.

Will man nach dieser Methode wissen Arsenik oder ein arsenigsaures Salz bestimmen, so dampft man die abgewogene Substanz 2—3 mal mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade ein, um Arsensäure zu erhalten, nimmt den Rückstand in wenig ammoniakhaltigem Wasser auf und fällt die Lösung mit Magnesiummischung aus.

Bemerkungen. Die arsensaure Ammoniak-Magnesia geht beim Glühen unter Verlust von Wasser und Ammoniak in pyroarsensaures Magnesium über:

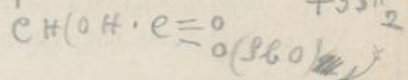
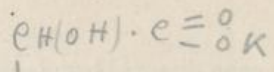


Von kaltem Wasser wird Magnesiumammoniumarseniat wenig (1 : 2800), von ammoniakhaltigem Wasser nur sehr wenig gelöst;



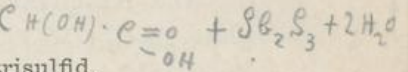
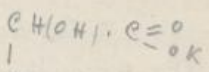
40

Antimon, Sb, 120.

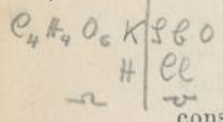


Das Antimon wird gewogen

1. als Antimontrisulfid Sb_2S_3 ,
2. " Antimontetroxyd Sb_2O_4 .

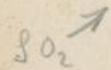
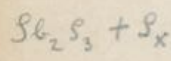
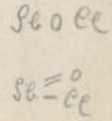


1. Die Bestimmung als Antimontrisulfid.



Uebungsbeispiel: Brechweinstein [$C_4H_4O_6K(SbO) + \frac{1}{2}H_2O$]

Etwa $\frac{1}{2}$ g Brechweinstein* wird bei 100° bis zur Gewichtskonstanz ausgetrocknet, um das Krystallwasser, das zum Theil schon beim Liegen an der Luft entweicht, zu bestimmen; dann wird der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit 3—5 ccm verdünnter Salzsäure stark angesäuert und, falls es nöthig ist, mit soviel Weinsäurelösung versetzt, dass das zuerst gefällte Antimonoxychlorid wieder vollständig in Lösung geht, dann auf etwa 60° erhitzt und mit Schwefelwasserstoff gut gesättigt; zeitweiliges Umrühren begünstigt die Abscheidung des Schwefelantimons. Hat sich der Niederschlag flockig ausgeschieden und die Flüssigkeit geklärt, so filtrirt man den Niederschlag sofort auf einem gewogenen Filter ab, wäscht so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt und trocknet bis zum constanten Gewicht bei 100° . Der so gewogene Niederschlag enthält noch Feuchtigkeit und mechanisch beigemengten freien Schwefel. Um diese zu entfernen, wird eine aliquote und zwar die grösste Menge des Niederschlags in ein gewogenes Porcellanschiffchen gebracht, dieses in eine weitere Kaliglasröhre geschoben und einige Zeit Kohlensäure durchgeleitet, sodass die Luft verdrängt wird; dann wird so lange geglüht, bis das Antimontrisulfid in die grauschwarze, metallisch glänzende Modification umgewandelt ist und sich am oberen Theil der Röhre ein gerade sichtbarer bräunlicher Anflug gebildet hat; man lässt nun das Schiffchen im Kohlensäurestrom vollständig erkalten und wägt es zurück. Dieser Glührückstand ist reines Sb_2S_3 . Der erhaltene Verlust zwischen den beiden Wägungen vor und nach dem Glühen im Kohlensäurestrom ist natürlich auf den Gesamtniederschlag umzurechnen. Resultat meist recht befriedigend.



Berechnung. $2Sb : Sb_2S_3 = x : N$.

Aus den Lösungen der Antimonsäure fällt Schwefelwasserstoff Antimonpentasulfid Sb_2S_5 aus, welches auf gewogenem Filter gesammelt, mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und

wieder mit Alkohol ausgezogen, bei 100° getrocknet und gewogen werden kann. Besser aber verwandelt man das Antimonpentasulfid durch Glühen im Kohlensäurestrom in reines Antimontrisulfid, das dann gewogen wird: $Sb_2S_5 = Sb_2S_3 + 2S$.

2. Die Bestimmung als Antimontetroxyd

wird besonders dann ausgeführt, wenn man metallisches Antimon, z. B. in einer Legirung mit Salpetersäure zu Antimonsäure oxydirt hat. Die völlig ausgewaschene und getrocknete Antimonsäure wird dann im unbedeckten Porcellantiegel über der einfachen Flamme bis zum constanten Gewicht geglüht. Der Rückstand besteht aus Sb_2O_4 . Vgl. die Analyse des Lettermetalls S. 86.

Berechnung. $2Sb : Sb_2O_4 = x : N$.

Bemerkungen. Die trockne Antimonsäure ist mit Hilfe einer Federfahne möglichst vollständig vom Filter loszulösen und dieses mit Ammoniumnitratlösung durchfeuchtet für sich zu veraschen. Beim Glühen des Niederschlags ist darauf zu achten, dass die Flammengase mit dem Tiegelinhalt nicht in Berührung kommen, weil sonst Reduction zu metallischem Antimon eintreten und dadurch, dass sich dieses verflüchtigen würde, ein Verlust an Substanz entstehen könnte.

Zinn, Sn, 118,5.

Zinn wird fast ausschliesslich als Zinndioxyd SnO_2 gewogen. Metallisches Zinn und zinnhaltige Legirungen werden mit Salpetersäure behandelt, wodurch unlösliche Metazinnsäure entsteht, welche durch Glühen in Zinndioxyd übergeführt wird. Vgl. die Analyse des Schnellloths und der Wood'schen Legirung. — Alle Zinnverbindungen, ohne Ausnahme lassen sich als Schwefelzinn, Zinnsulfür SnS oder Zinnsulfid SnS_2 ausfällen, die dann beim Glühen Zinndioxyd liefern.

Die Bestimmung als Zinndioxyd.

Uebungsbeispiel: $SnCl_2$.

Die Lösung der Substanz, etwa 0,5 g in verdünnter Salzsäure, wird mit Schwefelwasserstoff gut gesättigt, dann im bedeckten Bechergläse auf dem warmen Wasserbade einige Stunden stehen gelassen; hierauf wird der Niederschlag abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Den trocknen

+38H₂+2H₂O

0 ee

=0
-ee
$$Sn + \frac{11000H}{11000H} = H_2SnO_3$$

$$2. \frac{11000H}{11000H} = H_2SnO_3$$

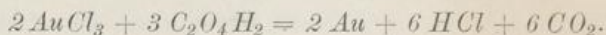
Niederschlag bringt man möglichst vollständig vom Filter auf eine Uhrschaale, verbrennt das Filter für sich im gewogenen Porcellantiegel, befeuchtet die Asche mit Salpetersäure, dampft ein, bringt dann in den fast erkalteten Tiegel den Niederschlag, erhitzt Anfangs gelinde, zuerst im bedeckten, dann im offenen Tiegel, später aber stark bis zum constanten Gewicht. Der Glührückstand besteht aus SnO_2 .

Berechnung. $Sn : SnO_2 = x : N$.

Bemerkungen. Zinn wird durch Schwefelwasserstoff nur dann vollständig ausgefällt, wenn die betreffende Lösung nicht zuviel freie Salzsäure enthält und entsprechend verdünnt ist.

Gold, *Au*, 197,2.

Gold wird fast immer als solches gewogen; aus vielen seiner Verbindungen wird es durch Glühen direct als Metall erhalten. In anderen Fällen scheidet man es zunächst als Gold oder Schwefelgold Au_2S_3 ab und glüht dieses. — Als Fällungsmittel für Gold verwendet man vorzugsweise Ferrosulfat- oder Oxalsäurelösung, die man mehrere Stunden lang bei gelinder Wärme auf die betreffende Goldsalzlösung einwirken lässt.

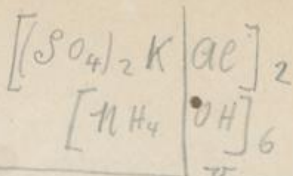


Platin, *Pt*, 194,8.

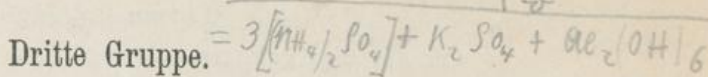
Platin wird als Metall gewogen; es wird erhalten durch Glühen von Platinsalmiak $(NH_4)_2 Pt Cl_6$ und Schwefelplatin $Pt S_2$, sowie durch Reduction der Platinsalze mit Zink oder Eisenvitriol.

Die Fällung als Platinsalmiak.

Man versetzt die möglichst conc. Lösung, die nicht zu viel freie Säure enthalten darf, mit einer heiss gesättigten Lösung von Salmiak im geringen Ueberschuss und mit ziemlich viel absolutem Alkohol. Nach 24stündigem Stehen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit Weingeist ausgewaschen, getrocknet und bis zum constanten Gewicht geglüht. Der Glührückstand besteht aus Platin.



Dritte Gruppe.



Metalle, welche durch Ammoniak als Hydroxyde vollständig ausgefällt werden.

Aluminium, Chrom, Eisen.

Aluminium, Al, 27,1.

Aluminium wird als Aluminiumhydroxyd $Al_2(OH)_6$ gefällt und als Aluminiumoxyd Al_2O_3 gewogen.

Die Bestimmung als Aluminiumoxyd.

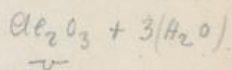
Uebungsbeispiel: Alaun, $(SO_4)_2 KAl + 12 H_2O$.

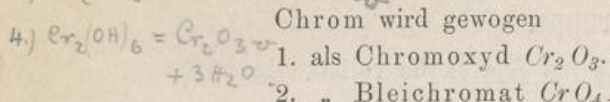
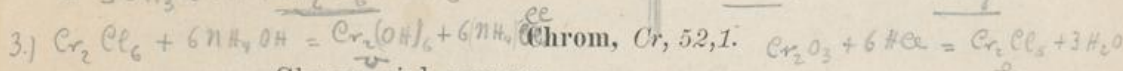
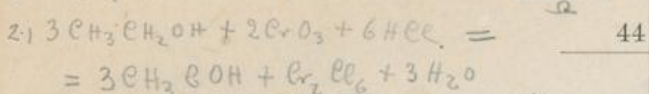
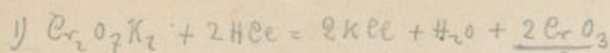
Man löst nicht zu wenig Substanz (etwa 1 g) in 50 bis 60 ccm Wasser auf, erhitzt die Lösung zum Sieden und fügt wenig Salmiaklösung sowie Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu, so dass Lackmuspapier deutlich gebläut wird; dann kocht man noch einige Minuten, um das überschüssige Ammoniak möglichst vollständig zu entfernen, lässt absitzen und giesst die klare über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch ein Filter. Der Niederschlag wird durch Decantiren mit heissem Wasser im Becherglas ausgewaschen und zwar so lange, bis das abfließende Waschwasser durch Chlorbaryum nicht mehr getrübt wird. Schliesslich bringt man den Niederschlag auf's Filter, lässt abtropfen und glüht den noch feuchten Niederschlag sammt Filter im gewogenen Platintiegel zuerst gelinde, dann stark über dem Gebläse. Der Glührückstand besteht aus Al_2O_3 .

Berechnung. $2Al : Al_2O_3 = x : N$.

Bemerkungen. Die Fällung des Aluminiums wird in einer Platinschale, oder in Ermangelung einer solchen in einer Porcellanschale ausgeführt; Glas wird durch eine ammoniakhaltige zumal heisse Flüssigkeit merklich angegriffen. Zur Fällung des Aluminiums kann auch Ammoniumcarbonat oder Schwefelammonium verwendet werden. — Organische Säuren, wie Wein-, Oxal- und Citronensäure verhindern oder beeinträchtigen die Fällung des Aluminiums durch Ammoniak; in einem solchen Falle schmilzt man erst die ursprüngliche Substanz in einer Platinschale mit Soda und Salpeter zusammen, löst die Schmelze in salzsäurehaltigem Wasser und fällt dann das Aluminium aus.

↓
Zug ← gelöst!





Chrom wird gewogen

1. als Chromoxyd Cr_2O_3 .
2. " Bleichromat CrO_4Pb .

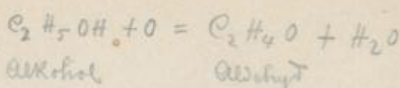
1. Die Bestimmung als Chromoxyd.

Uebungsbeispiel: $Cr_2O_7K_2$.

Man löst 0,2 bis 0,3 g Substanz (nicht mehr) in wenig Wasser (20 ccm) auf, fügt etwa 5 ccm Weingeist und 3 ccm verdünnte Salzsäure hinzu und erhitzt so lange auf dem Wasserbad, bis die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe angenommen hat; die Reduktion ist meist in 5 Minuten beendigt. Man verdünnt dann mit Wasser, erhitzt zum Sieden und fällt das Chrom mit Ammoniak im geringen Ueberschuss aus; die Flüssigkeit hält man einige Zeit bei einer der Siedehitze nahen Temperatur, bis man ein farbloses, nicht mehr röthlich gefärbtes Filtrat erhält. Man lässt den Niederschlag in der Wärme absitzen, giesst die klare Flüssigkeit durch ein Filter, rührt den Niederschlag im Becherglas mit kochend heissem Wasser an, lässt wiederum absitzen etc. und wiederholt diese Operation noch einige Mal. Der getrocknete Niederschlag wird mit dem Filter im Platintiegel zuerst gelinde, dann stark über dem Gebläse geglüht. Auch der noch feuchte Niederschlag kann direct geglüht werden. Rückstand Cr_2O_3 . — Die Reduktion der Chromsäure kann auch durch schweflige Säure bewirkt werden.

Berechnung. $2Cr : Cr_2O_3 = x : N$.

Bemerkungen. Statt Ammoniak kann auch Schwefelammonium zum Ausfällen des Chroms benützt werden. — Bei Gegenwart von Alkalisalzen erhält man meist ein alkalihaltiges Chromhydroxyd, das auch beim Auswaschen mit viel Wasser Alkali hartnäckig zurückhält; man findet dann leicht bis zu 1% zu viel Chrom; bei ganz genauen Bestimmungen muss daher das Chrom zweimal gefällt werden; man löst das noch feuchte Chromhydroxyd in mässig verdünnter heisser Salzsäure auf und wiederholt die Fällung mit Ammoniak. — Auch Aluminium ist bei Gegenwart von viel Alkalisalz zweimal zu fällen. — Da das Chromhydroxyd sehr voluminös ist, so empfiehlt es sich nicht, mehr als 0,3 g Kaliumbichromat in Arbeit zu nehmen. Aus Chromoxydsalzen wird das Chrom direct mit Ammoniak gefällt.



2. Die Bestimmung als Bleichromat.

Liegt ein Chromat oder Bichromat zur Untersuchung vor, so kann die Chromsäure als Bleichromat gefällt und gewogen werden. — Man versetzt die Lösung von etwa 0,5 g Substanz ($Cr_2O_7K_2$) mit Natriumacetatlösung und wenig Essigsäure, dann mit Bleiacetat in geringem Ueberschuss und lässt auf dem Wasserbade einige Stunden absitzen. Der Niederschlag wird nach den früheren Angaben — Bestimmung des Bleis als Beichromat S. 33 — weiter verarbeitet. Die Resultate fallen meist gut aus. Bei Gegenwart von Salz- oder Schwefelsäure kann diese Methode der Bestimmung der Chromsäure nicht angewendet werden, weil man sonst ein Bleichromat erhält, das mit Bleichlorid, bezw. Bleisulfat verunreinigt ist.

Berechnung. $Cr : CrO_4Pb = x : N$.

Eisen, Fe , 56,0.

Eisen wird als Eisenoxydhydrat $Fe_2(OH)_6$ gefällt und als Eisenoxyd Fe_2O_3 gewogen.

Eisenoxydsalze können direct, Eisenoxydulsalze erst nach vorausgegangener Oxydation mit rauchender Salpetersäure oder Bromwasser durch Ammoniak ausgefällt werden.

Die Bestimmung als Eisenoxyd.

Uebungsbeispiel: Ferroammoniumsulfat, $[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6H_2O]$.

Man erhitzt die Lösung von 0,5 bis 1 g Substanz in wenig Wasser (etwa 20 ccm) mit 2 ccm rauchender Salpetersäure einige Minuten, d. h. so lange bis die Flüssigkeit die rein gelbe Farbe der Eisenoxydsalzlösung angenommen hat, verdünnt dann mit viel Wasser, fällt in der Siedehitze mit Ammoniak aus, wäscht den braunrothen Niederschlag von Ferrihydroxyd mit heissem Wasser gut aus, trocknet und nimmt den Niederschlag vom Filter; dieses verbrennt man am Platindraht und glüht dann den Niederschlag mit der Asche im Platintiegel etwa 10 Minuten lang über der einfachen Flamme. Der Glührückstand besteht aus Eisenoxyd Fe_2O_3 .

Berechnung. $2Fe : Fe_2O_3 = x : N$.

Bemerkungen. Ist die Oxydation des Ferrosalzes nicht beendigt, so entsteht mit Ammoniak kein rostfarbener, sondern ein

schwarzbrauner Niederschlag, der aus Eisenoxyduloxydhydrat besteht; dieses würde beim Glühen feuerbeständiges Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 liefern; man muss in einem solchen Falle den Niederschlag nochmals in heisser verdünnter Salpetersäure lösen und die Fällung mit Ammoniak wiederholen.

Die Schwefelsäure vom Ferroammoniumsulfat wird stets in der vom Ferrihydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt, indem man dieselbe sammt Waschwasser auf ein kleineres Volum eindampft, dann mit Salzsäure ansäuert und mit Baryumchlorid in der Siedehitze ausfällt. Die directe Fällung der Schwefelsäure in dem Eisensalz ist nicht zulässig, weil man sonst ein eisenhaltiges Baryumsulfat erhält. Vgl. die Angaben auf S. 22.

Vierte Gruppe.

Metalle, welche durch Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt werden.

Zink, Mangan, Nickel, Kobalt.

Zink, Zn , 65,4.

Zink wird gewogen

1. als Zinkoxyd ZnO .
2. „ Zinksulfid ZnS .

1. Die Bestimmung als Zinkoxyd.

Uebungsbeispiele: Zinksulfat $SO_4Zn + 7H_2O$.

Zinkkaliumsulfat $(SO_4)_2ZnK_2 + 6H_2O$.

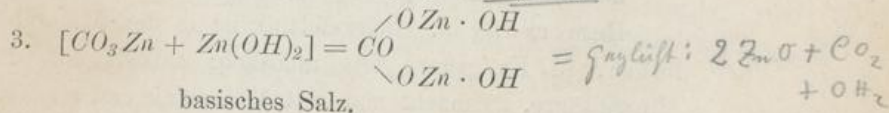
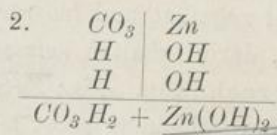
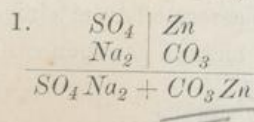
Diese Zinkbestimmung als die einfachere wird immer dann ausgeführt, wenn ausser Zink keine anderen Metalle, die durch Natriumcarbonat ausgefällt werden, und keine Ammoniaksalze in grösserer Menge vorhanden sind.

Man erhitzt die mässig verdünnte Lösung — 0,5 bis 1 g Substanz in etwa 100 ccm Wasser — zum Sieden, fügt tropfenweise Natriumcarbonatlösung im geringen Ueberschuss hinzu, so dass Lackmuspapier deutlich blau gefärbt wird, kocht noch einige Minuten und lässt in der Wärme absitzen. Die über dem Niederschlag stehende klare Flüssigkeit wird durch ein Filter gegossen, der

zurückbleibende Niederschlag im Becherglas durch wiederholte Decantation mit heissem Wasser gut ausgewaschen, so dass Lackmuspapier durch das Waschwasser nicht mehr gebläut wird, dann auf das Filter gespült. Der getrocknete Niederschlag wird vom Filter genommen, dieses mit Ammoniumnitratlösung für sich im Porcellantiegel verbrannt, dann wird der Niederschlag zugefügt und über der einfachen Flamme etwa 15 Minuten lang geglüht. Der Glührückstand besteht aus Zinkoxyd.

Berechnung. $Zn : ZnO = x : N$.

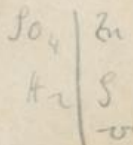
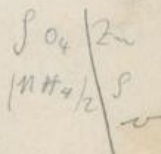
Bemerkungen. Fällt man Zink in der Kälte mit Natriumcarbonat aus, so bleibt etwas Zink als Bicarbonat in Lösung und man erhält ein Filtrat, das mit Schwefelammonium eine weisse Fällung giebt. Bei der Reaction mit Natriumcarbonat wird nämlich basisches Zinkcarbonat gebildet, also wird Kohlensäure frei, welche etwas Zink in Lösung hält:



Man muss daher die Flüssigkeit, in der man das Zink gefällt hat, einige Minuten kochen, um alle Kohlensäure auszutreiben. — Trotz wiederholten Decantirens mit kochend heissem Wasser hält das basische Zinkcarbonat häufig noch Alkali zurück; man versäume daher nicht, das geglühte Zinkoxyd mit wenig heissem Wasser zu übergiessen und die Reaction zu prüfen; ist diese eine alkalische, so kocht man das ganze Zinkoxyd mit Wasser tüchtig aus, sammelt es auf einem Filterchen, trocknet und glüht es, wie angegeben ist.

2. Die Bestimmung als Zinksulfid.

Das Zink kann als Sulfid sowohl aus ammoniakalischer Lösung durch Schwefelammonium, als aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Bei der letzteren Art des Fällens wird das Zinksulfid in grossen Flocken erhalten, die sich leichter abfiltriren und auswaschen lassen, als das mit Schwefelammonium erhaltene mehr schleimige Schwefelzink.



Man versetzt die Lösung von 0,5 bis 1 g Substanz in etwa 50 cem Wasser mit überschüssigem Ammoniak, so dass das zuerst gefällte Zinkhydroxyd wieder in Lösung geht, säuert hierauf mit Essigsäure an, erhitzt fast zum Sieden und sättigt gut mit Schwefelwasserstoff. Nachdem sich der Niederschlag abgeschieden hat, was meist schon nach wenigen Minuten der Fall ist, filtrirt man die darüber stehende Flüssigkeit ab, rührt das zurückbleibende Zinksulfid mit einer Ammoniumacetatlösung, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, an, lässt kurze Zeit im bedeckten Becherglas absitzen, decantirt durch's Filter und wiederholt dies noch 2 bis 3 Mal. Schliesslich spült man den Niederschlag auf's Filter und trocknet rasch. Die Ammoniumacetatlösung erhält man durch Neutralisation von verdünntem Ammoniak mit Essigsäure. Der trockne Niederschlag wird vom Filter genommen, das Filter für sich im Rose'schen Tiegel verbrannt, dann der Niederschlag sowie wenig Schwefel zugefügt und im trocknen Wasserstoffstrom einige Minuten geglüht, darin erkalten gelassen und hierauf gewogen.

Berechnung. $Zn : ZnS = x : N$.

Die Bestimmung giebt meist genaue Resultate.

Bemerkungen. Schwefelzink ist in den Mineralsäuren leicht löslich, in Essigsäure fast unlöslich; enthält eine Lösung freie Mineralsäure, so macht man mit Ammoniak erst alkalisch und übersättigt dann mit Essigsäure. Zinksulfid wird im feuchten Zustand durch den Luftsauerstoff ziemlich leicht oxydirt und als Sulfat in Lösung übergeführt. Man muss es daher mit schwefelwasserstoffhaltiger Ammoniumacetatlösung auswaschen und den Trichter, auf dem sich der Zinksulfidniederschlag befindet, während des Filtrirens mit einer Urchale bedecken. Bei Gegenwart von Ammoniumsalzen scheidet sich das Zinksulfid gut aus und lässt sich auch klar abfiltriren; aus diesem Grunde versetzt man die betreffende Lösung mit Ammoniumacetat oder Ammoniumchlorid.

Mangan, *Mn*, 55.

Mangan wird gewogen

1. als Manganoxyduloxyd $Mn_3 O_4$,
2. „ Mangansulfür MnS ,
3. „ Manganpyrophosphat $P_2 O_7 Mn_2$.

1. Die Bestimmung als Manganoxyduloxyd.

Manganoxyduloxyd entsteht beim Glühen von Manganocarbonat $CO_3 Mn$, Manganoxydulhydrat $Mn(OH)_2$ und Manganhyperoxyd MnO_2 .

a) Die Fällung als Carbonat. $= MnSO_4 + 2H_2O$

Uebungsbeispiel: Manganammoniumsulfat $(SO_4)_2 Mn(NH_4)_2 + 6H_2O$.

Man fällt die kochend heisse Lösung von 0,5 bis 1 g Substanz mit Natriumcarbonat im geringen Ueberschuss aus und behandelt den Niederschlag von Manganocarbonat wie das basische Zinkcarbonat. Da das erhaltene Filtrat immer Spuren von Mangan gelöst enthält, so wird es in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand mit wenig heissem Wasser durchrührt; hierbei scheiden sich in der Regel einige bräunlich gefärbte Flocken von Manganoxyduloxydhydrat aus, die auf einem besonderen Filterchen gesammelt, ausgewaschen und getrocknet werden. Die erhaltenen Niederschläge werden vom Filter genommen, die Filter an der Platinspirale verbrannt, dann die Asche mit den Niederschlägen in einem Platintiegel zuerst gelinde, dann stark unter Luftzutritt geglüht; die Ueberführung des Carbonats in Oxyduloxyd erfordert einige Zeit und darf erst dann als beendet angesehen werden, wenn 2 Wägungen, zwischen denen der Niederschlag auf's Neue geglüht worden ist, gut unter einander übereinstimmen.

b) Die Fällung als Oxydulhydrat.

Man fällt die Mangansalzlösung in der Siedehitze mit Kalilauge im geringen Ueberschuss aus, wäscht den Niederschlag durch Decantiren mit siedendem Wasser aus, trocknet und glüht bis zur Gewichtskonstanz.

Berechnung. $3 Mn : Mn_3 O_4 = x : N$.

Bemerkungen. Manganocarbonat zerfällt beim Glühen in Kohlensäure und Manganoxydul: $CO_3 Mn = CO_2 + MnO$, welches beim Glühen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in Manganoxyduloxyd übergeht: $3 MnO + O = Mn_3 O_4$.

Wie fast alle Niederschläge, die durch Fällen mit Aetzkali, Aetzatron oder Natriumcarbonat hergestellt sind, halten auch $CO_3 Mn$,

¹ Mangansulfat krystallisirt mit 4, 5 und 7 Molekülen Wasser, ist nur schwer von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten und eignet sich daher nicht zu Uebungsbeispielen.

$MnSO_4 + Na_2CO_3 = MnCO_3 + Na_2SO_4$
 $MnCO_3 = MnO + CO_2$
 $3MnO + O \xrightarrow{\text{Luft}}$
 $= Mn_3O_4$
 für Luftführung

$MnSO_4 + 2KOH = MnO + K_2SO_4 + H_2O$
 $MnO + O = Mn_3O_4$
 $3MnO + O = Mn_3O_4$

$Mn(OH)_2$ selbst bei wiederholtem Decantiren mit heissem Wasser etwas Alkalisalz zurück. Man versäume daher nicht, den Glührückstand mit wenig heissem Wasser zu übergiessen, die Reaction zu prüfen und einige Tropfen des Filtrats auf dem Platindeckel einzudampfen, um zu sehen, ob ein fixer Rückstand bleibt. Ist dies der Fall, so koche man das Oxyduloxyd mit Wasser gut aus, sammle es auf einem Filterchen und verfare weiter nach den gemachten Angaben.

2. Die Bestimmung als Mangansulfür.

Man versetzt die Lösung von 0,5 bis 1 g Substanz mit Schwefelammonium im Ueberschuss, kocht einige Minuten, lässt in der Wärme absitzen und filtrirt durch ein Doppelfilter ab. Geht die Flüssigkeit Anfangs trübe durch's Filter, wie dies meist der Fall ist, so giesse man dieselbe so oft zurück, bis ein klares Filtrat erhalten wird. Der Niederschlag wird mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und wie Zinksulfid im Rose'schen Tiegel, mit Schwefel gemengt, im Wasserstoffstrom geglüht.

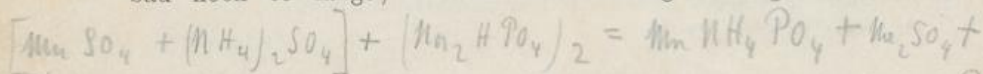
Berechnung. $Mn : MnS = x : N$.

Bemerkungen. Das wasserhaltige fleischfarbene Mangansulfür, welches bei der Fällung in der Kälte entsteht, verstopft leicht die Poren des Filters und läuft beim Auswaschen trübe durch; kocht man die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, einige Zeit, so entsteht grösstentheils das wasserfreie grünliche Sulfür, welches dichter ist und sich gut auswaschen lässt. — Das geglühte Schwefelmangan muss man im Wasserstrom erkalten lassen, da es, noch heiss, an der Luft leicht oxydirt wird.

3. Die Bestimmung als Manganpyrophosphat.

Das Mangan wird als Manganammoniumphosphat $(NH_4)_2MnPO_4$ vollständig ausgefällt und dieses durch Glühen in Manganpyrophosphat $P_2O_7Mn_2$ übergeführt.

Man versetzt die salzsaure mässig verdünnte Lösung von 0,5 bis 1 g Substanz mit ziemlich viel Natriumphosphatlösung und einigen Cubikcentimetern Salmiaklösung; dann fügt man Ammoniak im geringen Ueberschuss hinzu, wobei ein weisser gelatinöser Niederschlag von Manganammoniumphosphat entsteht. Hierauf kocht man etwa 10 Minuten lang und erhitzt auf der Asbestplatte oder dem Wasserbad noch so lange, bis der Niederschlag seidenglänzend und



Handwritten notes and chemical structures:

Handwritten: P_2O_7 Mn NH_3 H

Handwritten: P_2O_5 Mn NH_3 H

Handwritten: $NH_4H_2PO_4$

krystallinisch geworden ist. Man stellt dann zum vollständigen Abkühlen eine halbe Stunde bei Seite, filtrirt ab, wäscht mit schwach ammoniakalischem Wasser aus, trocknet und glüht. Der weisse Rückstand besteht aus $P_2 O_7 Mn_2$.

Berechnung. $2 Mn : P_2 O_7 Mn_2 = x : N$.

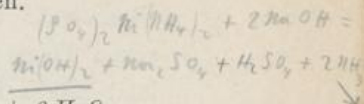
gef: 13,94%
Theor: 14,06

Nickel, Ni, 58,7.

Nickel wird fast ausschliesslich als Nickeloxydulhydrat $Ni(OH)_2$ gefällt und als Nickeloxydul NiO gewogen.

Die Bestimmung als Nickeloxydul.

Uebungsbeispiel: Nickelammoniumsulfat $(SO_4)_2 Ni(NH_4)_2 + 6 H_2 O$.



Man fällt die heisse Lösung von etwa 0,5 g Substanz mit Natronlauge im geringen Ueberschuss aus, kocht einige Minuten, um das Ammoniak auszutreiben, wäscht den Niederschlag durch Decantiren mit heissem Wasser aus, trocknet, verascht das Filter für sich am Platindraht und glüht den Niederschlag mit der Filterasche im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz. Rückstand: NiO .

Berechnung. $Ni : NiO = x : N$.

Bemerkung. Man prüfe das geglühte Nickeloxydul auf Alkali in der bei Manganoxyduloxyd angegebenen Weise. — Das Nickeloxydulhydrat stellt einen apfelgrünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar.

Das Nickeloxydul wird beim Glühen des Hydrates als ein schmutzig graugrünes bis grünes Pulver erhalten.

In manchen Fällen empfiehlt es sich, das Nickeloxydul durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Nickel überzuführen und dieses zu wägen. Den Versuch führt man in einem Rose'schen Tiegel aus, glüht Anfangs gelinde, später stark bis zum constanten Gewicht und lässt im Wasserstoff erkalten.

Kobalt, Co, 59.

Kobalt wird meist als metallisches Kobalt gewogen und zwar erhält man es durch Glühen von Kobaltchlorür, Kobalthydroxydul sowie von Kobaltcarbonat im Wasserstoffstrom.

Die Bestimmung als metallisches Kobalt.

Uebungsbeispiel: Kobaltammoniumsulfat $(SO_4)_2 Co (NH_4)_2 + 6 H_2O$.

a) Abscheidung als Kobalhydroxydul $Co(OH)_2$.

Die Lösung von 0,5 bis 1 g Substanz fällt man in der Siedehitze mit Kalilauge vollständig aus und erhitzt so lange, bis der Niederschlag sich braunschwarz gefärbt hat. Der erhaltene Niederschlag von Kobalhydroxydul wird dann in der gleichen Weise behandelt, wie das Nickeloxydulhydrat, nämlich das Filter für sich am Platindraht verbrannt, der Niederschlag mit der Asche im Rose'schen Tiegel im Wasserstoff zuerst ganz gelinde, dann stärker, zuletzt zum heftigen Glühen erhitzt; man lässt im Wasserstoff erkalten, wägt und wiederholt diese Operation, bis Gewichtsconstanz erreicht ist. Die Resultate fallen meist befriedigend aus.

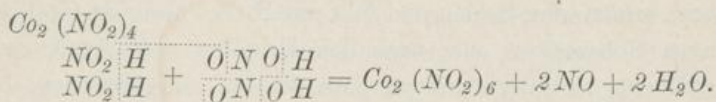
Bemerkungen. Die Alkalien geben mit Kobaltsalz in der Kälte blaue Niederschläge von basischem Salz, das erst beim Kochen mit überschüssiger Lauge in Oxydulhydrat $Co(OH)_2$ übergeführt und schliesslich bei Luftzutritt missfarben und schwarz wird, indem ein Theil des Oxydulhydrats durch Oxydation in Oxydhydrat übergeht. — Das durch Glühen des Hydroxydes im Wasserstoff gewonnene metallische Kobalt stellt ein grauschwarzes Metallpulver dar. Hat man bei nicht zu hoher Temperatur reducirt, so verglimmt das Kobalt an der Luft zu Oxyduloxyd Co_3O_4 . Man muss daher die Reduction zuletzt bei starker Rothgluth ausführen.

b) Die Abscheidung als salpetrigsaures Kobaltoxydkali
 $(NO_2)_{12} K_6 Co_2 + x H_2O$.

Man versetzt die Lösung von etwa $\frac{1}{2}$ g Substanz in 20 bis 30 ccm Wasser mit Kalilauge im Ueberschuss, säuert dann mit Essigsäure stark an, fügt ziemlich viel einer concentrirten und frisch bereiteten Lösung von Kaliumnitrit hinzu und lässt mindestens 24 Stunden kalt stehen. Der erhaltene gelbe Niederschlag wird abfiltrirt, mit einer 10%igen Kaliumacetatlösung, welche wenig Kaliumnitrit enthält, ausgewaschen und nach dem Trocknen möglichst vollständig vom Filter genommen; das Filter wird für sich verbrannt, die Asche zum Niederschlag gebracht und das Ganze in heisser Salzsäure gelöst. Aus der erhaltenen Kobaltchlorürlösung wird das Kobalt nach den obigen Angaben mit Kalilauge ausgefällt.

Dieses Verfahren zur Abscheidung des Kobalts wird besonders dann angewandt, wenn man dieses Metall neben Nickel oder andern ebenfalls durch Kalilauge fällbaren Metallen zu bestimmen hat.

Bemerkung. Die Bildung des gelben Niederschlags dürfte in der Weise zu Stande kommen, dass aus dem Kobaltsalz mit Kaliumnitrit durch einfache Umsetzung zunächst Kobaltonitrit $(NO_2)_4 Co_2$ entsteht, welches durch die überschüssige salpetrige Säure, frei gemacht aus dem salpetrigsauren Kalium durch die Essigsäure, zu Kobaltnitrit oxydirt wird:



Das Kobaltnitrit bildet dann mit dem überschüssigen Kaliumnitrit (6 Mol.) das Doppelsalz $(NO_2)_{12} Co_2 K_6$.

Fünfte Gruppe.

Metalle, welche durch Ammoniumcarbonat als Carbonate gefällt werden.

Baryum, Strontium, Calcium.

Baryum, *Ba*, 1,37,4.

Baryum wird gewogen:

1. als Baryumsulfat $SO_4 Ba$,
2. „ Baryumsilicofluorid $Ba Si F_6$,
3. „ Baryumchromat $CrO_4 Ba$.

1. Die Bestimmung als Baryumsulfat

ist bereits auf S. 17 behandelt worden. Diese Bestimmung wird immer dann ausgeführt, wenn ausser Baryum keine anderen Metalle zugegen sind, welche durch Schwefelsäure gefällt werden.

2. Die Bestimmung als Kieselfluorbaryum.

Uebungsbeispiel: $Ba Cl_2 + 2H_2O$.

Man versetzt die Lösung der Substanz mit wenig verd. Salzsäure und einer frischen, auf jeden Fall nicht zu alten Kieselfluss-säure im Ueberschuss, dann mit dem gleichen Volumen Weingeist, lässt

~~H_2SiF_6~~
 ~~$Ba Cl_2$~~

Ba Si F₆

12 Stunden kalt stehen, sammelt das ausgeschiedene Kieselfluorbaryum auf einem gewogenen Filter und wäscht mit verd. Weingeist (1 + 1) so lange aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert. Der Niederschlag wird bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Berechnung. $Ba : Ba Si F_6 = x : N.$

3. Die Bestimmung als Baryumchromat.

Man versetzt die Lösung der Substanz mit einigen Tropfen Essigsäure, erhitzt zum Sieden und fällt mit Kaliumchromat $Cr O_4 K_2$ im geringen Ueberschuss aus; nach dem Erkalten wird der Niederschlag abfiltrirt, so lange mit warmem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Silbernitrat kaum noch eine rothbräunliche Färbung mehr giebt. Dann wird der Niederschlag getrocknet und im Platintiegel schwach geglüht. Diese Bestimmung führt man nur bei gewissen Trennungen aus.

Berechnung. $Ba : Cr O_4 Ba = x : N.$

Strontium, Sr, 87,60.

Strontium wird gewogen

1. als Strontiumsulfat $SO_4 Sr.$
2. „ Strontiumcarbonat $CO_3 Sr.$

1. Die Bestimmung als Strontiumsulfat.

Uebungsbeispiel: $CO_3 Sr.$

Man versetzt die Lösung von etwa 0,5 g Substanz in möglichst wenig verdünnter Salzsäure mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, dem doppelten Volum Weingeist und lässt kalt 24 Stunden stehen. Der Niederschlag von Strontiumsulfat wird abfiltrirt, mit verdünntem Weingeist ausgewaschen, getrocknet und mit der Asche im Platintiegel geglüht; das Filter wird für sich an der Platinspirale verbrannt. — Sind ausser Strontium noch andere Stoffe in Lösung, die ebenfalls durch Weingeist ausgefällt werden, so muss man das Strontiumsulfat in möglichst conc. wässriger Lösung mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure ausfällen und den Niederschlag zuerst mit Schwefelsäure (1 : 10) so lange auswaschen, bis die durch Weingeist fällbaren Stoffe entfernt sind, dann mit verdünntem Weingeist.

Berechnung: $Sr : SO_4 Sr = x : N$.

Bemerkungen. Strontiumsulfat wird von etwa 7000 Theilen kaltem und 9600 Theilen kochendem Wasser gelöst; in verdünnter Schwefelsäure ist es weniger löslich (1 : 11 000), von Salz- und Salpetersäure wird es reichlich aufgenommen. In Weingeist ist es fast unlöslich, auch von einer siedenden Auflösung von Ammoniumsulfat (1 : 4) wird Strontiumsulfat so gut wie nicht gelöst.

2. Bestimmung als Strontiumcarbonat.

Die Lösung der Substanz in verdünnter Salzsäure versetzt man mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat im Ueberschuss und lässt einige Stunden auf dem mässig erwärmten Wasserbade stehen. Der abfiltrirte Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und im Platintiegel nur gelinde geglüht; das Filter wird für sich am Platindraht verbrannt.

Berechnung. $Sr : CO_3 Sr = x : N$.

Bemerkungen. Strontiumcarbonat wird von etwa 18000 Theilen kaltem Wasser gelöst; vorhandenes Ammoniak vermindert seine Löslichkeit in Wasser; in den Lösungen von Salmiak und Ammoniumnitrat ist es ziemlich löslich, wird aber durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat aus diesen Lösungen fast vollständig gefällt. In Folge dessen fällt die Bestimmung des Strontiums als Carbonat, auch bei Vorhandensein von viel Salmiak, ziemlich genau aus.

Calcium, *Ca*, 40.

Calcium wird fast immer als Calciumoxalat C_2O_4Ca gefällt und als Calciumcarbonat CO_3Ca oder als Calciumoxyd CaO gewogen.

1. Die Bestimmung als Calciumcarbonat.

Uebungsbeispiel: CO_3Ca .

Man löst etwa 0,5 g Substanz in wenig Salzsäure auf, kocht zur Vertreibung der Kohlensäure auf, übersättigt mit Ammoniak und fällt mit Ammoniumoxalat im geringen Ueberschuss aus; dann stellt man das Becherglas, mit einer Uhrschale bedeckt, einige Stunden auf das warme Wasserbad, giesst die klare über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit durch's Filter, rührt diesen mit ammoniakhaltigem Wasser an, lässt in der Wärme absitzen und decantirt wiederum etc. Schliesslich spült man den Niederschlag auf's Filter, lässt gut ab-

tropfen und glüht den noch feuchten Niederschlag sammt Filter im Platintiegel Anfangs ganz gelinde, dann etwas stärker, bis der Boden des Tiegels schwach rothglühend ist; bei dieser schwachen Rothgluth hält man den Tiegel etwa 5 Minuten lang. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird der Tiegel gewogen; dann befeuchtet man den Inhalt mit wenig Wasser und prüft dieses mit einem Streifen Curcumapapier auf seine Reaction. Färbt sich das Papier braunroth, so ist etwas CaO entstanden und man hat zu stark erhitzt; man bringt dann ein Stückchen Ammoniumcarbonat in den Tiegel, verdampft zur Trockne, glüht wiederum gelinde und wägt; diese Operation ist so oft zu wiederholen, bis Gewichtsconstanz erreicht ist.

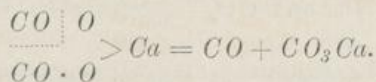
Berechnung. $Ca : CO_3Ca = x : N$.

2. Die Bestimmung als Calciumoxyd.

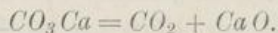
Weit einfacher ist die Bestimmung, wenn man das Calcium als Oxyd wägt; man glüht dann den bedeckten Platintiegel, welcher das Calciumcarbonat enthält, 15 bis 20 Minuten lang stark über dem Gebläse und wägt nach dem Erkalten sofort zurück. Da die letzten Spuren von Calciumcarbonat nur schwer zersetzt werden, so muss man mindestens zweimal glühen und nach jedesmaligem Glühen wägen; findet beim zweiten Glühen kein Verlust mehr statt, so ist der Versuch beendet; andernfalls ist ein nochmaliges starkes Glühen über dem Gebläse nothwendig.

Berechnung. $Ca : CaO = x : N$.

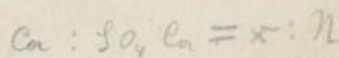
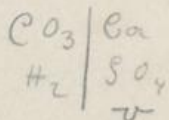
Bemerkungen. Das Calciumoxalat zerfällt schon bei gelindem Glühen in Kohlenoxyd und Calciumcarbonat:



Das vorher rein weisse Pulver nimmt hierbei vorübergehend eine graue Farbe an, die bei fortdauerndem Erhitzen wieder verschwindet; bei starkem Glühen entsteht Calciumoxyd:



3. Bestimmung als Calciumsulfat.



Sechste Gruppe.

Magnesium, Kalium, Natrium.

Magnesium, *Mg*, 24, 36.

Magnesium wird fast ausschliesslich als Magnesiumammoniumphosphat $[PO_4Mg(NH_4) + 6H_2O]$ gefällt und als Magnesiumpyrophosphat $P_2O_7Mg_2$ gewogen.

Diese Bestimmung ist bei der Analyse des Magnesiumsulfats S. 20 bereits behandelt worden.

Kalium, *K*, 39, 15.

Kalium wird gewogen

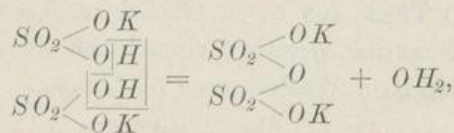
1. als Kaliumsulfat SO_4K_2 ,
2. „ Kaliumchlorid KCl ,
3. „ Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 .

1. Die Bestimmung als Kaliumsulfat.

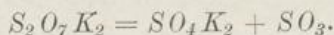
Man übergiesst die abgewogene Substanz (etwa 1 g) in einer gewogenen Platinschale mit 20 Tropfen reiner conc. Schwefelsäure, erhitzt Anfangs gelinde und vorsichtig auf der Asbestplatte, dann stärker, bis die Schwefelsäure abgeraucht ist, und zuletzt zur stärksten Rothgluth. Das hierbei erhaltene Kaliumsulfat enthält meist noch etwas Kaliumpyrosulfat $S_2O_7K_2$; um dieses in K_2SO_4 überzuführen, bringt man ein Stückchen Ammoniumcarbonat in die schwach glühende Schale und glüht bis zum constanten Gewicht. Ist das zuvor leicht schmelzbare Salz bei schwacher Rothgluth völlig fest geworden, so ist die Umwandlung beendet.

Berechnung. $2K : SO_4K_2 = x : N$.

Bemerkungen. Neutrales Kaliumsulfat giebt mit überschüssiger Schwefelsäure Kaliumbisulfat $SO_4K_2 + SO_4H_2 = 2SO_4KH$, welches bei gelindem Gähnen unter Verlust von Wasser in Kaliumpyrosulfat $S_2O_7K_2$ übergeht:



und dieses zerfällt bei stärkerem Glühen in Kaliumsulfat und Schwefelsäureanhydrid:



2. Die Bestimmung als Kaliumchlorid.

Uebungsbeispiel: ClO_3K .

Mit Ausnahme von Kaliumsulfat und Kaliumphosphat können Kaliumsalze durch Abrauchen mit starker Salzsäure in Kaliumchlorid übergeführt werden. — Chlorsaures Kalium erhitzt man zunächst mit überschüssiger Salzsäure so lange in der Porcellanschale, bis alles Chlor ausgetrieben ist, dampft die erhaltene Lösung in einer gewogenen Platinschale zur Trockne ein und glüht nur gelinde. Ueber dem Gebläsefeuer verdampft Kaliumchlorid in erheblicher Menge. — Diese Bestimmung des Kaliums liefert bei gehöriger Vorsicht ganz genaue Resultate.

Berechnung. $K : KCl = x : N$.

3. Die Bestimmung als Kaliumplatinchlorid.

Diese Bestimmung wird meist nur dann ausgeführt, wenn man Kalium neben Natrium zu bestimmen hat. Zur Uebung kann Kaliumchlorid genommen werden, das vor dem Abwägen auszuglühen ist. — Man löst 0,2 bis 0,3 g Substanz in wenig Wasser auf, fügt eine möglichst neutrale Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss, sowie eine grössere Menge Weingeist hinzu und lässt mehrere Stunden absitzen; der Niederschlag wird dann auf einem bei 130° getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, mit verdünntem Weingeist ausgewaschen und bei 130° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Berechnung. $2K : K_2PtCl_6 = x : N$.

Bemerkungen. Die Fällung des Kaliums als K_2PtCl_6 wird durch anwesende Chloride von Natrium, Calcium und Magnesium nicht beeinträchtigt. K_2PtCl_6 ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich; 1 Theil bedarf ferner 3775 Theile Spiritus von 75%, 1053 Theile von 50% Alkohol zur Lösung. Gegenwart von freier Salzsäure vermehrt beträchtlich die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Wasser sowie in Alkohol.

Natrium, *Na*, 23,05.

Natrium wird gewogen

1. als Natriumsulfat SO_4Na_2 ,
2. „ Natriumchlorid $NaCl$.

1. Die Bestimmung als Natriumsulfat.

Uebungsbeispiel: $NaCl$.

Diese Bestimmung wird in der gleichen Weise ausgeführt wie die Kaliumbestimmung als Sulfat. Das Natriumchlorid ist vor dem Abwägen auszuglühen, um das meist anhaftende Mutterlaugenwasser, sog. Decrepitationswasser zu entfernen, dann lässt man im Exsiccator erkalten und wägt ungefähr $\frac{1}{2}$ g für die Bestimmung ab.

Berechnung. $2 Na : SO_4Na_2 = x : N$.

2. Die Bestimmung als Natriumchlorid.

Für diese Bestimmung verwendet man als Uebungsaufgabe ebenfalls Chlornatrium, und bestimmt in dessen Lösung zunächst das Chlor durch Ausfällen mit Silbernitrat und Wägen des Silberchlorids; im Filtrat fällt man das überschüssige, in Lösung gegangene Silber mit Salzsäure aus und benutzt das Filtrat von dem hierbei erhaltenen Silberchloridniederschlag für die Bestimmung des Natriums. Man verdampft die Lösung zuerst in einer Porcellanschale auf ein kleines Volum, dann in einer tarirten Platinschale zur Trockne und glüht den Rückstand nur gelinde bis zum constanten Gewicht.

Berechnung. $Na : NaCl = x : N$.

Bemerkungen. Natriumchlorid ist weniger flüchtig als Kaliumchlorid; doch ist auch hierbei ein längeres Glühen über dem Gebläse zu vermeiden. — Die Bestimmung giebt bei einiger Vorsicht recht befriedigende Resultate.

III.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungen der
wichtigeren Säuren.

Erste Gruppe.

Die Halogenwasserstoffsäuren.

Chlorwasserstoff, *HCl*.

Die Bestimmung als Silberchlorid.

Chlorwasserstoff wird als Silberchlorid, *AgCl* gefällt und gewogen. Diese Bestimmung ist bei der Analyse des Baryumchlorids bereits behandelt worden. Vgl. S. 18. — In den meisten Chlormetallen kann das Chlor direct mit Silbernitrat bei Gegenwart von verdünnter Salpetersäure ausgefällt und bestimmt werden. Bei Vorhandensein von Blei- oder Quecksilberverbindungen erhält man bei directer Fällung ein blei- resp. quecksilberhaltiges Silberchlorid. Blei wird durch längeres Stehenlassen der gelösten Substanz mit Natriumbicarbonat in der Kälte ausgefällt, dann das Chlor im Filtrat vom basischen Bleicarbonat bestimmt. — Quecksilber fällt man in neutraler Lösung mit Schwefelwasserstoff aus, entfernt im Filtrat von *HgS* den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure und fällt dann die Salzsäure mit Silbernitrat aus. — Auch Chromsäure und ihre Salze beeinträchtigen die Bestimmung der Salzsäure mehr oder weniger, indem sich, auch in stark salpetersaurer Lösung dem Chlorsilber leicht Silberchromat beimengt; in einem solchen Fall reducirt man die Chromsäure am besten in der Kälte mit einigen Tropfen schwefliger Säure, entfernt das Chrom mit Ammoniak oder Natriumcarbonat in der Siedehitze und fällt im Filtrat vom Chromhydroxyd das Chlor in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat aus.

Berechnung. Vgl. S. 19.

Bemerkungen. Erhitzt man die Lösung eines Chlormetalls mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure, so kann Chlorwasserstoff entweichen und dadurch ein Verlust eintreten. Um dies zu vermeiden, fällt man die Chloridlösung zunächst mit Silbernitrat

vollständig aus, säuert mit verdünnter Salpetersäure an und kocht erst dann auf. Ueberschüssige verdünnte Salpetersäure beeinträchtigt die Bestimmung nicht, da sich Silberchlorid hierbei nicht löst.

Bromwasserstoff, HBr .

Die Bestimmung als Silberbromid.

Uebungsbeispiel: KBr .

Bromwasserstoff wird als Silberbromid, $AgBr$ gewogen. Man versetzt die Lösung von etwa 0,5 g Substanz, die vor dem Abwägen bei 100° gut ausgetrocknet werden muss, mit Silbernitrat im Ueberschuss, dann mit 20 bis 30 Tropfen verdünnter Salpetersäure und kocht unter fleissigem Umrühren auf. Der Niederschlag von Bromsilber wird durch öfteres Decantiren mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Salzsäure kaum eine Trübung mehr giebt, bei 100° getrocknet, dann möglichst vollständig vom Filter losgelöst und in eine Uhrschaale gebracht; das Filter wird für sich im Porcellantiegel verbrannt und die Asche, welche stets reducirtes Silber enthält, zuerst mit einigen Tröpfchen conc. Salpetersäure vorsichtig abgeraucht, dann mit 2 bis 3 Tropfen Bromwasserstoffsäure vollständig zur Trockne gebracht; erst jetzt bringt man den Niederschlag in den Tiegel und erhitzt bis zum Schmelzen des Bromsilbers.

Berechnung. $Br : AgBr = x : N$.

Jodwasserstoff, HJ .

Jodwasserstoff wird gewogen

1. als Silberjodid AgJ .
2. „ Palladiumjodür PdJ_2 .

1. Die Bestimmung als Silberjodid.

Uebungsbeispiel: CdJ_2 .

Diese Bestimmung wird in gleicher Weise ausgeführt wie die des Chlorwasserstoffs als Chlorsilber. Da Jodsilber durch glühende Kohle nicht reducirt wird, so ist ein Behandeln der Filterasche mit Salpetersäure und Jodwasserstoff nicht nöthig. Das getrocknete Jodsilber wird möglichst vollständig vom Filter genommen, das Filter für sich im gewogenen Porcellantiegel verbrannt, dann das

Jodsilber zugefügt und so lange über der einfachen Flamme erhitzt, bis es gerade geschmolzen ist.

Berechnung. $J : AgJ = x : N$.

2. Die Bestimmung als Palladiumjodür.

Man versetzt die Lösung der Substanz mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure und Palladiumchlorürlösung in geringem Ueberschusse und lässt 2 Tage an einem warmen Orte stehen; der braunschwarze Niederschlag von Palladiumjodür PdJ_2 wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit warmem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen.

Berechnung. $2J : PdJ_2 = x : N$.

Bemerkung. Palladiumjodür ist unlöslich in Wasser, verdünnter Salz- oder Salpetersäure, aber löslich in Ammoniak. Diese Bestimmung wird meist nur dann ausgeführt, wenn man Jodwasserstoff neben Brom- oder Brom- und Chlorwasserstoff zu bestimmen hat.

Zweite Gruppe.

Schwefelsäure, Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Chromsäure.

Schwefelsäure, SO_4H_2 .

Die Bestimmung als Baryumsulfat.

Schwefelsäure wird als Baryumsulfat gefällt und gewogen. Diese Bestimmung ist unter Magnesiumsulfat S. 21 bereits beschrieben.

Bemerkungen. Die Schwefelsäure kann in fast allen Sulfaten bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure mit Chlorbaryum direct gefällt werden; bei Vorhandensein von Eisen, Chrom oder Aluminium ist die directe Fällung nicht zulässig, da man sonst ein Baryumsulfat erhält, welches mit diesen Metallen mehr oder weniger verunreinigt ist; Eisen, eventuell nach vorausgegangener Oxydation mit rauchender Salpetersäure, sowie Chrom und Aluminium fällt man zuerst mit Ammoniak aus und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure, indem man auf ein kleines Volum eindampft, mit Salzsäure ansäuert und mit überschüssigem Baryumchlorid versetzt. Ist

Chromsäure vorhanden, so wird sie zunächst durch Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure reducirt, dann wird mit Ammoniak in der Siedehitze das Chrom entfernt und im Filtrat vom Chromhydroxyd die Schwefelsäure nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbaryum ausgefällt.

Bei Vorhandensein von freier Salpetersäure oder salpetersauren Salzen erhält man ein salpetersäurehaltiges Baryumsulfat, d. h. eine Doppelverbindung wie z. B. $SO_2 \begin{matrix} O Ba NO_3 \\ O Ba NO_3 \end{matrix}$, welche durch Salzsäure und heisses Wasser nicht zersetzt wird; man würde also in einem solchen Fall zu viel Schwefelsäure finden. Dies wird vermieden, wenn man die betreffende Substanz mit conc. Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei alle freie und gebundene Salpetersäure beseitigt wird, den bleibenden Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt und erst jetzt die Schwefelsäure mit Baryumchlorid ausfällt.

Die in Säuren unlöslichen, bezw. schwer löslichen Sulfate müssen für die Bestimmung der Schwefelsäure zuerst aufgeschlossen werden. Baryum-, Strontium-, Calciumsulfat werden in einem Platintiegel mit etwa der vierfachen Menge Kaliumnatriumcarbonat zusammengeschmolzen; hierdurch entstehen schwefelsaure Alkalien und kohlen saure Erden; die Schmelze wird mit Wasser gut ausgekocht, das ungelöst gebliebene Carbonat abfiltrirt und der Niederschlag so lange mit heissem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaction auf Schwefelsäure mehr giebt. Filtrat und Waschwasser, eventuell nach vorausgegangenem Eindampfen, werden mit Salzsäure angesäuert und mit Chlorbaryum ausgefällt.

Schweflige Säure, SO_2H_2 .

Die Bestimmung als Baryumsulfat.

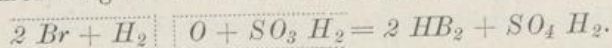
Schweflige Säure, freie wie gebundene, wird nach vorausgegangener Oxydation als Baryumsulfat gewogen. Die Oxydation wird entweder durch Bromwasser oder besser durch bromhaltende Salzsäure bewirkt; während gesättigtes Bromwasser nur 3% Brom enthält, nimmt conc. Salzsäure bis zu 13% Brom auf. — Man bringt zum Zweck der Oxydation die verdünnte Lösung der schwefligen Säure oder des schwefligsauren Salzes in kleinen Portionen in die Bromhaltende Flüssigkeit, die im Ueberschuss vorhanden sein muss, lässt

einige Stunden stehen, verdampft dann das überschüssige Brom und fällt die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum aus.

Berechnung. 1. SO_3 gesucht: $SO_3 : SO_4 Ba = x : N$.

2. SO_2 gesucht: $SO_2 : SO_4 Ba = x : N$.

Bemerkungen. Brom wirkt wie folgt auf schweflige Säure ein:



Schwefelwasserstoff, SH_2 .

a) Freier Schwefelwasserstoff im Schwefelwasserstoffwasser wird am besten durch Titration mit $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung bestimmt. Vgl. die näheren Angaben auf S. 156.

b) In Wasser lösliche Schwefelmetalle oxydirt man mit Brom und bestimmt die hierbei gebildete Schwefelsäure. — Man bringt in einen geräumigen Kolben bromhaltige Salzsäure oder starkes Bromwasser und lässt die Lösung des betreffenden Schwefelmetalls in kleinen Portionen zufließen, so dass der vorübergehend ausgeschiedene Schwefel wieder gelöst ist, ehe man eine neue Portion der Lösung zugiebt. Nach beendeter Oxydation wird der Inhalt des Kolbens etwas eingedampft und die gebildete Schwefelsäure mit Baryumchlorid in der Siedehitze ausgefällt.

c) In Wasser unlösliche Schwefelmetalle werden ebenfalls oxydirt, um dann die entstandene Schwefelsäure zu bestimmen. Die Oxydation kann sowohl auf trockenem Wege durch Zusammenschmelzen mit einem Oxydationsmittel, als auf nassem Wege bewerkstelligt werden. Es werden die folgenden Methoden empfohlen und angewandt.

1. Zusammenschmelzen mit Salpeter + Soda.
2. Schmelze mit chlorsaurem Kalium + Soda + Kochsalz.
3. Erhitzen im trocknen Chlorstrom.
4. Erhitzen mit Königswasser.
5. Oxydation durch rauchende Salpetersäure.
6. Oxydation durch bromhaltige Salzsäure.
7. Oxydation durch Salpetersäure (conc. oder rauchende) + chlorsaures Kalium.
8. Oxydation durch Chlorgas bei Gegenwart von Kalilauge in der Wärme.

Von diesen Methoden, welche in den schon früher erwähnten Handbüchern der analytischen Chemie ausführlich behandelt sind, kann ich nach meinen Erfahrungen besonders zwei empfehlen, nämlich Verfahren 7: Erhitzen mit Kaliumchlorat und conc. Salpetersäure und Schmelzmethode 2 mit Kaliumchlorat + Soda.

Uebungsbeispiel: *Hg S.*

1. Man bringt etwa 1 g Substanz in einen geräumigen Erlenmeyerkolben, fügt wenig chlorsaures Kalium und 10 bis 15 ccm starke Salpetersäure dazu, die man vorher mit wenig rauchender Salpetersäure versetzt hat; dann erhitzt man den Kolben auf dem Wasserbad oder der Asbestplatte und trägt portionsweise kleine Mengen (etwa je 1 g) Kaliumchlorat in die heisse Flüssigkeit ein; hierbei findet jedesmal eine ziemlich heftige Reaction statt, indem reichlich braunrothe Dämpfe entwickelt werden. Man fährt mit dem Erhitzen und Eintragen von chlorsaurem Kalium so lange fort, bis ev. nach dem Verdünnen mit Wasser eine klare Lösung entstanden ist. Wenn man richtig arbeitet, so scheidet sich hierbei keine Spur Schwefel aus. Den Inhalt des Kolbens verdampft man in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne, raucht zur vollständigen Verjagung der Salpetersäure nochmals mit conc. Salzsäure ab und fällt aus der Lösung des erhaltenen Verdampfungsrückstandes in salzsäurehaltigem Wasser die gebildete Schwefelsäure in der Siedehitze mit Baryumchlorid aus.

2. Die Schmelzmethode mit Kaliumchlorat und Soda leistet besonders bei der Bestimmung des Schwefels in den natürlich vorkommenden Schwefelmetallen gute Dienste. Vergl. die näheren Angaben hierüber unter Schwefelkies S. 113.

Chromsäure, CrO_4H_2 , bezw. CrO_3 .

Die Chromsäure wird gewogen

1. als Chromoxyd Cr_2O_3 ,
2. „ Bleichromat CrO_4Pb .

Beide Bestimmungsmethoden sind schon früher, S. 44, behandelt worden.

Berechnung. 1. $2 CrO_4 : Cr_2O_3 = x : N$.

2. $CrO_4 : CrO_4Pb = x : N$.

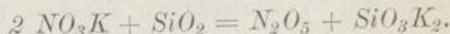
Dritte Gruppe.

Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure.

Salpetersäure, NO_3H .

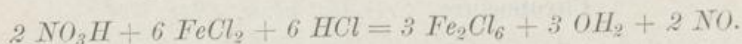
1. Gewichtsanalytisch kann die Salpetersäure nur ausnahmsweise bestimmt werden. Im Kali- und Natronsalpeter, sowie in den Nitraten der Erdalkalimetalle kann die Salpetersäure durch Glühen mit Kieselsäureanhydrid aus dem hierbei stattfindenden Gewichtsverlust, der durch das entweichende Salpetersäureanhydrid (bez. $2 NO_2 + O$) bedingt ist, ermittelt werden.

Etwa 2 g reines Kieselsäureanhydrid, erhalten durch Glühen von gefällter und gut ausgewaschener Kieselsäure, werden im Platintiegel ausgeglüht und nach dem Erkalten gewogen; dann bringt man die betreffende Substanz (0,5 g) in den Tiegel, wiegt, mischt möglichst gut und glüht etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang gelinde bis zum constanten Gewicht. Der Gewichtsverlust, der nach dem Glühen eintritt, ergiebt die Menge des Stickstoffpentoxyds N_2O_5 :



Sulfate und Chloride werden durch Kieselsäureanhydrid wenigstens bei gelindem Glühen nicht zersetzt; dieselben können somit bei der Bestimmung der Salpetersäure nach dieser Methode zugegen sein.

2. Die gasometrische Methode von SCHULZE-TIEMANN. Wird die Lösung eines salpetersauren Salzes mit überschüssiger Eisenchlorürlösung, die freie Salzsäure enthält, längere Zeit gekocht, so wird die Salpetersäure vollständig zu Stickoxyd NO reducirt:



Schliesst man bei diesem Versuche die Luft vollkommen aus, so entweicht die ganze Menge des gebildeten Stickoxyds und kann dann über ausgekochter Natronlauge aufgefangen und gemessen werden. Auf dieses Verhalten der salpetersauren Salze gegen Eisenchlorür haben SCHULZE-TIEMANN ihre Methode der Salpetersäurebestimmung gegründet. Dieselbe giebt bei einiger Uebung recht gute Resultate.

Apparat. *A* ist ein starkwandiges Rundkölbchen von 150 bis 200 ccm Inhalt, welches mit einem zwei Mal durchbohrten Gummistopfen verschlossen ist; durch die eine Oeffnung geht die gebogene Glasröhre *abc*, deren inneres Ende *a* zu einer feinen Spitze ausgezogen ist und etwa 2 cm unterhalb des Stopfens endigt. Die zweite Röhre *efg* schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab. Beide Glasröhren sind durch starke Gummischläuche, die mit Quetschhähnen oder besser Klemmschrauben verschliessbar

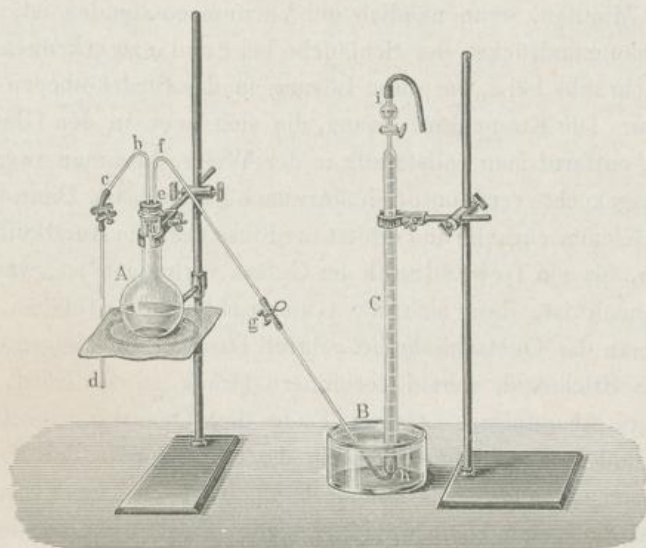


Fig. 4.

sind, mit den Röhren *cd* und *gh* verbunden; das gebogene Ende von *gh* ist mit einem Kautschukschlauch überzogen. *B* ist eine Glasschale, die zu etwa $\frac{2}{3}$ mit ausgekochter, 10%iger Natronlauge gefüllt ist und *C* eine in $\frac{1}{10}$ ccm getheilte, mit derselben Lauge gefüllte Messröhre.

Ausführung. Man bringt in die Glasschale und die Messröhre die ausgekochte Natronlauge, löst alsdann 0,1 bis 0,2 g der betreffenden Substanz in etwa 100 ccm destillirtem Wasser in dem Rundkölbchen *A* auf, kocht einige Minuten und presst dann den Gummischlauch bei *g* mit dem Finger zusammen; steigt hierbei die Natronlauge sofort in die Höhe und füllt die Glasröhre und den Schlauch bis zu der eingedrückten Stelle vollständig an, so ist die Luft ausgetrieben, und man schliesst alsdann den Quetschhahn

von *g*. Man kocht weiter, bis ungefähr noch 10 ccm Flüssigkeit im Rundkölbchen vorhanden sind; das Ende der Röhre *d* lässt man in ausgekochtes Wasser eintauchen, das sich in einem Bechergläschen befindet; hierauf nimmt man den Brenner vom Rundkölbchen weg, schliesst die Klemmschraube bei *c* sofort, indem man gleichzeitig in die Glasröhre *d* von dem ausgekochten Wasser aufsaugen lässt; alsdann taucht man diese Röhre in ein Bechergläschen, das ungefähr 15 ccm Eisenchlorürlösung enthält und öffnet nach 2 bis 3 Minuten, wenn nämlich ein Vacuum entstanden ist, was an dem Zusammendrücken der Schläuche bei *c* und *g* zu erkennen ist, die Klemmschraube bei *c*, um diese Lösung in das Siedekölbchen fließen zu lassen. Die Eisenchlorürlösung, die sich noch in den Glasröhren befindet, entfernt man vollständig in der Weise, dass man zwei Mal je 5 ccm ausgekochte verdünnte Salzsäure nachfließen lässt. Dann schliesst man die Klemmschraube und erhitzt die Flüssigkeit im Rundkölbchen *A* so lange, bis ein Ueberdruck im Gefäss vorhanden ist, was daran zu erkennen ist, dass sich die Gummischläuche aufblähen. Jetzt ersetzt man den Quetschhahn bei *g* durch Daumen und Zeigefinger und lässt das Stickoxyd, sobald der innere Druck stärker wird, in die Messröhre übersteigen. Gegen Ende der Operation erhitzt man stärker und zwar so lange, bis sich das Gasvolum in der Messröhre nicht mehr vermehrt. Es kommt häufig vor, dass im Verlaufe des Versuchs die Entwicklung von Stickoxyd aufhört, obschon die dunkle Farbe der Eisenchlorürchloridlösung auf das Vorhandensein von *NO* in der Lösung hindeutet. Durch einen kleinen Kunstgriff kann aus dieser Lösung das Stickoxyd ohne Schwierigkeit vollständig ausgetrieben werden; man unterbricht nämlich die Operation, wenn nur noch spärlich Gas entbunden wird, indem man den Quetschhahn aufsetzt, die Flamme entfernt und den Kolben etwas abkühlen lässt. Durch Verringerung des Druckes im Inneren des Kolbens wird jetzt das in der Flüssigkeit noch gelöste Stickoxyd frei, und durch erneutes Erhitzen kann das entbundene Gas in die Messröhre übergeführt werden. In manchen Fällen ist es nöthig, diesen Kunstgriff wiederholt anzuwenden, bis kein Stickoxyd mehr frei wird. Die Messröhre bringt man alsdann mit dem Gas in einen weiten Glascylinder, welcher mit Wasser von der Temperatur der umgebenden Luft gefüllt ist. Das Ueberführen geschieht mit Hülfe eines kleinen mit Natronlauge zum Theil gefüllten Porcellanschälchens. Nach etwa

20 Minuten bestimmt man die Temperatur des Wassers im Cylinder, notirt den Barometerstand und das Volum des Stickoxydgases, indem man die Röhre so einstellt, dass die Flüssigkeit innerhalb und ausserhalb derselben genau das gleiche Niveau hat. Das Volum des Stickoxyds ist nach der folgenden Formel auf Normal-Volum umzurechnen.

$$V_o = \frac{V_t (p-s)}{760 (1 + 0,003665 t)}$$

wobei V_t das abgelesene Volum Stickoxyd, p den Barometerstand in Millimetern, t die Temperatur des Wassers in Celsiusgraden und s die Tension des Wasserdampfes bei t° , ebenfalls in Millimetern ausgedrückt, bedeutet. Das nach der aufgestellten Formel erhaltene Normalvolum V_o muss mit 0,002414 multiplicirt werden, um das Gewicht an N_2O_5 , enthalten in der abgewogenen Substanzmenge, zu finden. Diese Zahl wird durch folgende Berechnung gefunden. Das Molekulargewicht von $NO(H=2)$ beträgt 30, das spezifische Gewicht ($H=1$) somit 15. — 1 ccm H wiegt bei 0° und 760 mm 0,00008958 g; 1 ccm NO unter denselben Bedingungen $15 \times 0,00008958 = 0,001344$ g.

Nach Proportion

$$\begin{aligned} 2 \text{ NO} : N_2 O_5 &= 0,001344 : x \\ 60 : 108 & \\ x &= 0,002414 \end{aligned}$$

wiegt die 1 ccm Stickoxydgas entsprechende Menge $N_2 O_5$ 0,002414 g.

Das Messen der Gase. An dieser Stelle mögen einige Angaben über das Messen der Gase Aufnahme finden. Das Volum der Gase ist abhängig von der Temperatur, dem Drucke und der in ihnen vorhandenen Feuchtigkeit. Das Volum der trockenen Gase, bei 760 mm Druck und 0° , wird als Normalvolum angenommen. Hat man ein Gas unter anderen Bedingungen gemessen, so muss es für die Berechnung auf das Normalvolum reducirt werden.

Nach dem Gesetz von BOYLE-MARIOTTE sind die Volumina der Gase dem Drucke umgekehrt proportional; bezeichnet V das Volum bei dem Druck p und abgelesener Temperatur t° (in „Quecksilbermillimetern“), so beträgt sein Volum V bei 760 mm Druck:

$$V : V = 760 : p; \text{ hieraus } V = \frac{V \cdot p}{760};$$

dieses ist also das Volum des Gases bei 760 mm Druck und der abgelesenen Temperatur t° .

Nach dem Gesetze von GAY-LUSSAC dehnen sich alle Gase proportional der Temperatur aus. Der Ausdehnungscoefficient der Gase beträgt 0,003665; wenn also ein Gas bei 0° das Volum 1 hat, so ist sein Volum bei 1° $1,003665$, bei 6° $1 + 6 \times 0,003665$ und bei t° $1 + 0,003665 t$. Bezeichnet V_0 das Volum bei 0° und 760 mm Barometerstand, V das Volum bei der abgelesenen Temperatur t° und demselben Barometerstand, so besteht die Relation

$$V = V_0 + V_0 \times 0,003665 t = V_0 (1 + 0,003665 t),$$

hieraus
$$V_0 = \frac{V}{1 + 0,003665 t};$$

setzt man in diese Gleichung den nach dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetze für V gefundenen Werth $\frac{V' \cdot p}{760}$ ein, so resultirt:

$$V_0 = \frac{V' \cdot p}{760 (1 + 0,003665 t)}$$

Ferner wird das Gasvolum durch die Feuchtigkeit vergrössert, da die Spannkraft der Wasserdämpfe dem Atmosphärendruck entgegenwirkt. Man hat also die Spannkraft des Wasserdampfes s von dem Druck p abzuziehen und kommt dadurch zu der obigen Gleichung, nach welcher gerechnet wird.

Die Tension des Wasserdampfes bei verschiedenen Temperaturen ist aus der Tabelle S. 226 zu finden.

Die Bestimmungsmethoden der Salpetersäure nach PELOUZE, ULSCH und TROMMSDORF sind maassanalytische und in dem betreffenden Theil des Buches behandelt.

Phosphorsäure, PO_4H_3 .

Phosphorsäure wird fast ausschliesslich als Magnesiumpyrophosphat $P_2O_7Mg_2$ gewogen. Liegt freie Phosphorsäure oder ein Alkalisalz derselben vor, so kann die directe Bestimmung mit Magnesiamischung ausgeführt werden.

1. Directe Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat.

Uebungsbeispiel: Dinatriumphosphat [$PO_4Na_2H + 12 H_2O$].

Man löst etwa 0,5 g Substanz in einigen ccm Wasser auf, fügt eine klare, frisch bereitete Magnesiamischung in geringem Ueber-

T₁ / 11

vide pag. 20/21

schusse hinzu, rührt mit dem Glasstab um, ohne die Glaswand zu berühren und lässt im bedeckten Becherglase 12 bis 24 Stunden lang kalt stehen. Den Niederschlag der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia bringt man auf ein Filter, wäscht mit verdünntem Ammoniak aus, trocknet und glüht, wie dies auf S. 20 bereits angegeben ist.

Berechnung. $2 PO_4 : P_2O_7Mg_2 = x : N$.

Häufig berechnet man die Phosphorsäure noch als P_2O_5 ; dann gilt die Proportion:

$$P_2O_5 : P_2O_7Mg_2 = x : N.$$

Bemerkungen. Da die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in Wasser, auch ammoniakhaltigem, nicht ganz unlöslich ist, so muss die Phosphorsäure aus nicht zu verdünnter Lösung gefällt werden; anderenfalls hat man eine solche Lösung vor der Fällung auf ein kleines Volum einzudampfen. Die phosphorsaure Ammoniak-Magnesia ist in den Mineralsäuren und auch in Essigsäure löslich. Etwa vorhandene freie Säure muss daher mit Ammoniak neutralisirt werden.

2. Indirecte Bestimmungen.

Bei Gegenwart von Schwermetallen, Erd- und Erdalkalimetallen kann die Phosphorsäure nicht direct bestimmt werden.

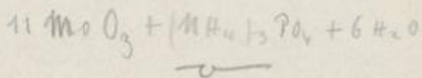
Die Metalle der I. und II. Gruppe werden aus salz- oder salpetersaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff vollständig beseitigt; in dem stark eingedampften Filtrat von den gefällten Schwefelmetallen wird dann die Phosphorsäure mit Magnesiamischung ausgefällt. — Silber wird zweckmässig mit Salzsäure und Blei mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt.

Bei der Bestimmung der Phosphorsäure neben Metallen von der III., IV. und V. Gruppe wird nach einer der drei folgenden Methoden gearbeitet.

1. Molybdatmethode.

Uebungsbeispiel: Tricalciumphosphat $(PO_4)_2Ca_3$.

Man löst 0,2 bis 0,3 g Substanz in verdünnter Salpetersäure auf, fügt 200 bis 300 ccm Ammoniummolybdatlösung hinzu und digerirt 4 bis 6 Stunden lang auf dem warmen Wasserbad bei etwa 40 bis 50°. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird eine Probe der klaren über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit mit einer neuen Menge Ammoniummolybdat erwärmt, um zu sehen,



ob auch alle Phosphorsäure ausgefällt ist. Dieser Controlversuch ist stets auszuführen! Entsteht bei der Controlprobe kein gelber Niederschlag mehr, so ist alle Phosphorsäure ausgefällt; dann filtrirt man den Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium ab, wäscht mit einer verdünnten Lösung von Ammonium-Nitrat (1:500) aus und löst denselben in möglichst wenig heisser Ammoniakflüssigkeit auf, indem man einige Cubikcentimeter erwärmtes Ammoniak wiederholt auf das Filter giesst, bis der gelbe Niederschlag vollständig gelöst ist; schliesslich wird das Filter mit wenig ammoniakhaltigem Wasser gut ausgespült und in dem erhaltenen nicht zu verdünnten Filtrat die Phosphorsäure mit Magnesia-mischung ausgefällt. = *Ammonium-magnesium-phosphat*.

$Mg(NH_4)PO_4$

Hat man Chrom, Eisen oder Aluminium neben der Phosphorsäure zu bestimmen, so befinden sich diese Metalle im Filtrat des phosphormolybdänsauren Ammoniums vor und werden durch Uebersättigen mit Ammoniak als Hydroxyde ausgefällt und nach den früheren Angaben bestimmt.

Hat man neben der Phosphorsäure Zink, Mangan, Nickel oder Kobalt zu bestimmen, so versetzt man das Filtrat vom phosphormolybdänsauren Ammonium mit überschüssigem Ammoniak und ziemlich viel frisch bereitetem Schwefelammonium und digerirt das Ganze in lose verschlossener Flasche längere Zeit auf dem warmen Wasserbade, bis die Flüssigkeit roth-gelb gefärbt ist. Hierbei wird die stets vorhandene überschüssige Molybdänsäure in lösliches sulfomolybdänsaures Ammonium, $MoS_4(NH_4)_2$, übergeführt, während die betreffenden Metalle in unlösliche Schwefelverbindungen übergehen; die letzteren werden abfiltrirt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, in heisser Salzsäure oder in Königswasser gelöst, und in den so erhaltenen Lösungen die betreffenden Metalle nach den früheren Angaben bestimmt.

2. Methode. Entfernung der Phosphorsäure als Stanniphosphat. In einer Portion der Substanz fällt man nach den obigen Angaben mit Ammoniummolybdat die Phosphorsäure aus und bestimmt sie als Magnesium-Pyrophosphat. In einer zweiten Portion der ursprünglichen Substanz entfernt man mit metallischem Zinn und starker Salpetersäure die Phosphorsäure als Stanniphosphat $(PO_4)_4Sn_3$ und bestimmt im Filtrat des hierbei erhaltenen Niederschlags die an Phosphorsäure gebunden gewesenen Metalle. Zu dem

Fe, Cr

Ta

Siehe
S. 70
FePO₄

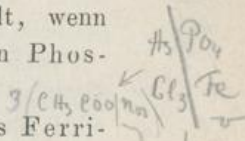
Zweck löst man das betreffende Phosphat in conc. Salpetersäure auf, fügt ziemlich viel, möglichst reines metallisches Zinn hinzu und digerirt unter öfterem Umschütteln 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbade, d. h. so lange, bis sich der Niederschlag völlig abgesetzt hat. Die klare Flüssigkeit giesst man durch ein Filter und wäscht den Niederschlag durch Decantiren mit heissem Wasser gut aus. In dem erhaltenen Filtrat bestimmt man das ursprünglich an Phosphorsäure gebunden gewesene Metall. — Diese und die folgende Methode werden besonders dann angewandt, wenn Calcium, Magnesium, Strontium oder Baryum neben Phosphorsäure zu bestimmen sind.

3. Methode. Entfernung der Phosphorsäure als Ferriphosphat. Man löst die Substanz in wenig kalter verdünnter Salpetersäure auf, fügt ziemlich viel Natriumacetatlösung hinzu, dann Eisenchlorid im Ueberschuss und kocht so lange, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit kochendem Wasser ausgewaschen und zur Bestimmung der Phosphorsäure in wenig heisser verdünnter Salpetersäure gelöst, was durch wiederholtes Aufgiessen der Säure auf das Filter geschehen kann, welches zuletzt mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen wird. In der erhaltenen salpetersauren Lösung bestimmt man die Phosphorsäure nach der Molybdätmethode.

In der vom basischen Ferriphosphat abfiltrirten Flüssigkeit wird das an Phosphorsäure gebunden gewesene Erdalkalimetall bestimmt. Baryum wird direct mit Schwefelsäure ausgefällt; Strontium und Calcium werden nach dem Eindampfen auf ein kleines Volumen mit Alkohol und Schwefelsäure als Sulfate niedergeschlagen. Zur Bestimmung des Magnesiums wird das erhaltene Filtrat auf etwa 30 ccm eingedampft, dann mit Salmiak, überschüssigem Ammoniak und Natriumphosphat versetzt. — Calcium kann auch als Oxalat gefällt werden.

3. Die Bestimmung der Alkalimetalle neben Phosphorsäure.

In einer Portion bestimmt man die Phosphorsäure durch directe Fällung mit Magnesiainischung. — In einer zweiten Portion entfernt man die Phosphorsäure mit Zinn und starker Salpetersäure und bestimmt im Filtrat des erhaltenen Niederschlags das Alkalimetall als Sulfat, indem man eindampft, den Rückstand mit einigen



bildet ff:
 bas. Ferriacetat
 + bas. Ferriphosphat
 Ding in Cl_3Fe
 mit HCl
 gebunden.
 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gelöst
 Fe fällt ab
 Niederschlag mit
 essigsaurem H_3PO_4
 in Lösung
 Salmiak auf ein
 kl. Volumen
 in Alkohol
 fällen
 Mg
 Ca CO_3
 SO_4 H_2
 v

Fe Cl_2

Ta

Siehe
 8.70

Fe PO_4

Tropfen Schwefelsäure in einer gewogenen Platinschale abraucht und bis zur Gewichtskonstanz glüht.

Die Phosphorsäure kann auch mit überschüssigem Bleiessig vollständig ausgefällt werden; im Filtrat vom Bleiphosphat entfernt man das in Lösung befindliche Blei mit Schwefelwasserstoff, filtrirt ab, dampft das Filtrat ein und bestimmt das Alkalimetall als Chlorid oder Sulfat.

Arsenige Säure und Arsensäure.

Arsenige Säure wird, falls die Bestimmung überhaupt zulässig ist, als Arsentrisulfid As_2S_3 gewogen. — Arsensäure wird als Magnesium-Ammoniumarseniat gefällt und als Magnesiumpyroarseniat $As_2O_7Mg_2$ gewogen. Vgl. S. 37.

Vierte Gruppe.

Kohlensäure, Kieselsäure.

Kohlensäure, CO_2 , 44.

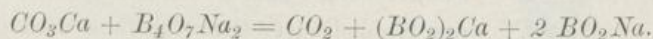
Die Kohlensäure in ihren Salzen kann durch den Gewichtsverlust, der beim Glühen für sich oder mit Boraxglas, sowie bei der Zersetzung mit Säuren entsteht, bestimmt werden. Man kann aber auch die Gewichtszunahme von Absorptionsapparaten, in welche man die bei der Zersetzung der Carbonate frei werdende Kohlensäure einleitet, bestimmen.

1. Die Bestimmung der Kohlensäure durch Glühen der Carbonate für sich.

Mit Ausnahme der Alkalicarbonate und des Baryumcarbonates werden die kohlen-sauren Salze beim Erhitzen mehr oder weniger leicht zersetzt und zwar die neutralen Salze in Kohlendioxyd und Metalloxyd, die basischen Salze in diese Stoffe und Wasser. Enthält das betreffende Carbonat ausser Kohlensäure keine anderen beim Glühen flüchtige Stoffe, so erhitzt man eine abgewogene Menge desselben im gewogenen Platintiegel, event. über dem Gebläse so lange, bis ein constantes Gewicht erreicht ist. Der Gewichtsverlust, der nach dem Glühen eingetreten ist, ergiebt direct die Menge der Kohlensäure CO_2 .

2. Die Bestimmung der Kohlensäure durch Glühen mit Boraxglas.

Geschmolzenes Boraxglas zersetzt alle kohlensauren Salze unter Freiwerden von Kohlensäure und Bildung von metaborsauren Salzen:



Diese Bestimmung kann nur dann ausgeführt werden, wenn ausser Carbonaten keine anderen Stoffe zugegen sind, welche durch Boraxglas in der Glühhitze verändert werden; also bei Abwesenheit von salpetersauren, schwefelsauren, schwefligsauren Salzen etc.

Man bringt in einen Platintiegel ziemlich viel Borax, erhitzt Anfangs gelinde, später stärker über der einfachen Bunsenflamme, bis keine Gasblasen mehr aufsteigen und der Borax zu einer klaren durchsichtigen Masse zusammengeschmolzen ist; nach dem Erkalten wägt man den Tiegel; hierauf erhitzt man wiederum etwa 10 Minuten lang und wägt wieder den erkalteten Tiegel. Falls die beiden Wägungen nicht übereinstimmen, ist noch ein drittes bzw. viertes Mal zu glühen, d. h. so lange bis Gewichtsconstanz erreicht ist. Ein Glühen über dem Gebläse ist nicht zulässig, weil sich sonst Bortrioxyd Bo_2O_3 verflüchtigen würde. Ist Gewichtsconstanz erreicht, so bringt man das Boraxglas nochmals zum Schmelzen, fügt 0,5 bis 1 g der Substanz dazu und erhitzt wiederum bis zum constanten Gewicht. Der erhaltene Gewichtsverlust ergibt auch hierbei die Menge der Kohlensäure CO_2 .

3. Die Bestimmung der Kohlensäure im Apparat von Will-Fresenius.

Das kohlensaure Salz wird in einem besonderen Apparat mit verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure zersetzt und zwar so, dass die hierbei frei werdende Kohlensäure vor dem Entweichen aus dem Apparat getrocknet wird. Der Gewichtsverlust des Apparates nach der Zersetzung des kohlensauren Salzes zeigt die Menge der frei gewordenen Kohlensäure an. Bei Carbonaten, welche lösliche Sulfate geben, verwendet man als Zersetzungssäure verdünnte, etwa 15procentige Schwefelsäure, bei Baryum, Calcium, Strontiumcarbonat aber verdünnte Salpetersäure von derselben Stärke. — Von den vielen zu diesem Zweck construirten Apparaten hat sich besonders der nebenan abgebildete als brauchbar erwiesen.

In das Gefäß *a* bringt man die betreffende Substanz (etwa 1 g), die mit wenig Wasser angeschüttelt wird; *b* enthält die Zersetzungssäure (verdünnte $SO_4 H_2$ oder $NO_3 H$) und *c*

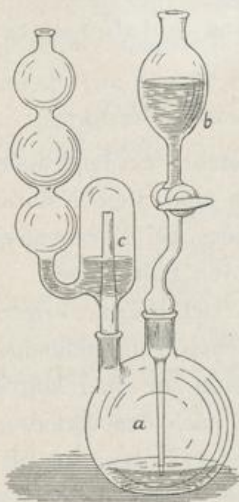


Fig. 5.

bis zu der angedeuteten Stelle reine conc. Schwefelsäure zum Trocknen der entweichenden Kohlensäure. Die Substanz wird für sich gewogen, ferner der ganze für den Versuch fertig gestellte Apparat, also Apparat + Substanz + Wasser + Zersetzung- + Trockensäure. Man lässt die Säure aus *b* tropfenweise in das Gefäß *a* einfließen, so dass eine nur langsame Gasentwicklung erfolgt; ist die Zersetzung beendet und alle Säure im Gefäß *a*, so schliesst man den Hahnen und erwärmt den Apparat auf einer Asbestplatte auf etwa 40 bis 60°; dann befestigt man am oberen Theil von *c* einen Gummischlauch, öffnet den Hahnen und saugt längere Zeit einen mässigen Luft-

strom durch den Apparat, um die Kohlensäure vollständig auszutreiben. Nach vollständigem Erkalten wird der Apparat zurückgewogen. Es empfiehlt sich, den Apparat ein zweites Mal zu erwärmen, nochmals Luft durchzusaugen und abermals zu wägen, d. h. bis zur Gewichtskonstanz. — Diese Methode giebt nur bei sorgfältigem Arbeiten ein befriedigendes Resultat.

4. Die Bestimmung der Kohlensäure nach der Absorptionsmethode.

Nach diesem Verfahren wird das kohlensaure Salz mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure zerlegt und die entweichende getrocknete Kohlensäure in einem gewogenen Kaliapparat aufgefangen und gewogen. Bei Carbonaten, deren entsprechende Sulfate in Wasser löslich sind, nimmt man zur Zerlegung verdünnte Schwefelsäure, so bei Magnesit, Zinkspath, Mangan-, Eisenspath; auch bei der Bestimmung der Kohlensäure vom Dolomit und Kalkspath kann man verdünnte Schwefelsäure anwenden. Witherit und Strontianit zerlegt man mit verdünnter Salzsäure. Man benützt für diesen Versuch den nebenan abgebildeten Apparat. *a* ist ein zur Zersetzung des Carbonates dienender Glaskolben von etwa 300 cem Inhalt; die Kugelhöhle *b*, welche zur Condensation von übergehendem Wasser-

dampf dient, ist an ihrem unteren Ende schräg abgeschnitten; die U-röhren *c*, *d* und *e* sind etwa 17 cm lang und dienen zur Befreiung der Kohlensäure von Wasserdampf und Salzsäure; *c* ist nur

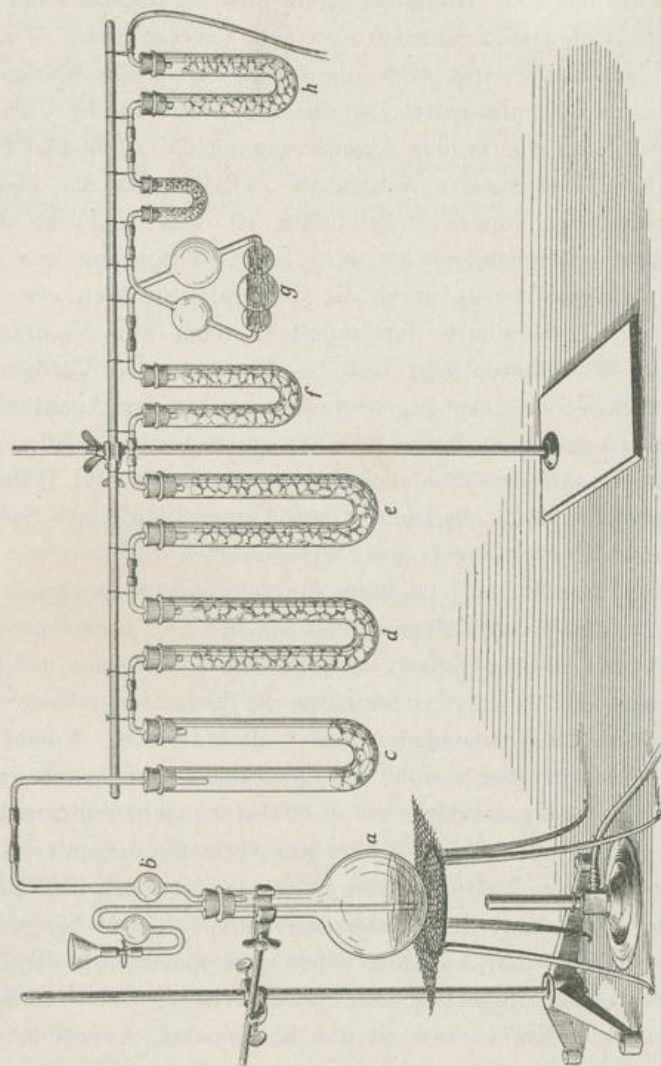


Fig. 6.

mit wenig, *d* aber vollständig mit Chlorcalciumstückchen angefüllt, *e* ist mit Bimsteinstückchen besetzt, welche man vorher mit einer gesättigten Kupfervitriollösung gekocht und hierauf im Luftbad bei 250 bis 300° getrocknet hat; dieselben dienen zur Absorption übergegangenener Salzsäure; diese Röhre fällt natürlich weg, wenn man

verdünnte Schwefelsäure zur Zersetzung verwendet. Die kleinere Röhre *f* enthält wieder Chlorcalcium. Zur Aufnahme der Kohlensäure dient der Kaliapparat *g* mit dem Kaliröhrchen; derselbe ist in seinem unteren Theil mit conc. Kalilauge gefüllt und das Röhrchen mit Kalistückchen. Beide sind zusammen vor dem Versuch genau zu wägen. Um von dem Kaliapparat etwa von aussen zutretende Kohlensäure und Wasserdämpfe abzuhalten, ist derselbe noch mit der U-röhre *h* verbunden, deren innerer dem Apparat zugewendeter Schenkel Chlorcalciumstücke, der äussere Natronkalk enthält. Da das käufliche Chlorcalcium fast immer ätzkalkhaltig ist und in Folge dessen Kohlensäure aufnimmt, so hat man zur Ueberführung des Aetzkalks in Calciumcarbonat durch die Chlorcalciumröhren etwa eine Stunde lang Kohlensäure durchzuleiten, dann zur Verdrängung dieser etwa 10 Minuten lang Luft. — Ehe man den Versuch ausführt, hat man sich davon zu überzeugen, dass der Apparat auch vollkommen dicht ist, indem man den Quetschhahn *i* schliesst und durch Saugen an dem Schlauchende *k*, am besten mit Hülfe der Wasserstrahlluftpumpe die Luft in dem Apparat verdünnt. Schliesst der Apparat dicht, so dauert das Durchstreichen von Luft nur ganz kurze Zeit. Der Apparat ist dann für den Versuch geeignet.

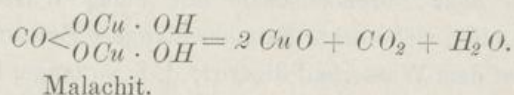
Man bringt in den Kolben *a* 1 bis 2 g der fein zerriebenen Substanz und etwa 50 ccm Wasser, schliesst den Quetschhahn und giesst in den oberen Theil der Trichterröhre die Zersetzungssäure. Man öffnet alsdann den Quetschhahn so weit, dass die Säure tropfenweise in den Kolben einfließt und die Gasentwicklung eine nur mässige ist. Ist keine Einwirkung der Säure auf die Substanz mehr wahrzunehmen, so nimmt man die obere Trichterröhre weg, verbindet den unteren Theil derselben mit einer Natronkalkröhre oder einem sog. „Kalithurm“¹ und saugt nun mit der Wasserstrahlpumpe einen langsamen Strom Luft durch den Apparat, indem man gleichzeitig den Inhalt vom Entwicklungskolben fast zum Sieden erhitzt. Nach 10 bis 15 Minuten ist alle Kohlensäure in den Kaliapparat übergeführt, der nach dem Erkalten zurückgewogen wird. Die Gewichtszunahme desselben drückt die Menge der absorbierten Kohlensäure aus. Diese Methode giebt bei exactem Arbeiten recht befriedigende Resultate.

¹ Ein cylinderförmiges Gefäss, das zur Absorption der Kohlensäure der Luft mit Aetzkalistückchen gefüllt ist.

5. Die Bestimmung von Kohlensäure und Wasser in basischen Carbonaten.

Beispiele: Malachit, Kupferlasur, Bleiweiss.

Hat man in basischen Carbonaten nur die Kohlensäure zu bestimmen, so kann dies mit Hilfe des Apparates von WILL-FRESENIUS oder durch die Absorptionsmethode geschehen. Interessant auch der Wassergehalt, so hat man zu glühen und das hierbei frei werdende Wasser in einer gewogenen Chlorcalciumröhre, die entstandene Kohlensäure im gewogenen Kaliapparat aufzufangen:



Eine etwa 0,5 m lange zur Bajonettspitze ausgezogene Kali-
glasröhre wird gut ausgetrocknet, indem man durch Schwefel-
säure und Chlorcalcium getrocknete Luft durchsaugt bzw. durch-
presst und gleichzeitig die Röhre im Verbrennungsofen erhitzt; dann
schmilzt man rasch die Spitze vom Bajonett zu, verschliesst die
Röhre mit einem Stopfen, der ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr
trägt und lässt vollständig erkalten. Man wägt unterdessen 1 bis 2 g
der fein zerriebenen Substanz in ein vorher ausgeglühtes und erkalt-
tetes Porcellanschiffchen ab und schiebt dieses in die ausgetrocknete
Kaliglasröhre. Die letztere verbindet man dicht mit einer Chlor-
calciumröhre und diese mit einem Kaliapparat. Beide Apparate sind
vor dem Versuch, natürlich jeder für sich, genau zu wägen. Hierauf
erhitzt man die Glasröhre sowohl vor als hinter dem Schiffchen und
schreitet mit dem Erhitzen langsam bis zu der Stelle vor, wo sich
die Substanz befindet. Hier hat man vorsichtig und nicht zu stark
zu glühen, damit nicht plötzlich eine zu stürmische Entwicklung von
Kohlensäure eintritt und diese nicht etwa unabsorbirt den Apparat
verlässt. Kommen keine Gasblasen mehr und beginnt die Lauge
im Kaliapparat zurückzusteigen, so ist das Carbonat vollständig zer-
setzt. Man hört jetzt mit dem Erhitzen auf, bricht die Spitze der
Bajonetttröhre mit Hilfe einer Zange ab und saugt einige Minuten
kohlenensäure- und wasserfreie Luft durch, indem man dieselbe vorher
durch einen „Kalithurm“ gehen lässt, der Kali- und Chlorcalcium-
stücke enthält. Nach dem Erkalten werden das Chlorcalciumrohr und
der Kaliapparat zurückgewogen. Die Gewichtszunahme des ersteren

drückt die Menge des Wassers, die des letzteren die Menge der absorbierten Kohlensäure aus.

Kieselsäure, $Si(OH)_4$, bezw. $SiO(OH)_2$.

Kieselsäure wird als Kieselsäureanhydrid SiO_2 gewogen.

1. Bestimmung der Kieselsäure in durch Salzsäure zersetzbaren Silikaten.

Uebungsbeispiele: Wasserglas, Nathrolit, Meerschaum.

Die sehr fein gepulverte, event. gebeutelte Substanz wird in einer Platin- oder Porcellanschale mit wenig Wasser angerührt, dann mit ziemlich viel starker Salzsäure längere Zeit unter fleissigem Umrühren auf dem Wasserbad digerirt, d. h. so lange, bis das Silikat vollständig zersetzt ist; hierbei scheidet sich die Kieselsäure gallertig aus; man kann sich dann durch Umrühren mit einem Glasstabe leicht davon überzeugen, ob noch unzersetztes hartes, sandiges Mineral vorhanden ist oder nicht. Ist die Zersetzung beendet, so dampft man zur Trockne ein, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen und erhitzt den Rückstand im Luftbad auf etwa 120° , bis er staubig trocken erscheint; dann durchfeuchtet man den Rückstand zur Lösung gebildeter basischer Salze gleichmässig mit conc. Salzsäure, erwärmt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in der bedeckten Schale auf dem Wasserbade, versetzt hierauf mit ziemlich viel kochend heissem Wasser, rührt gut durch, lässt absitzen und giesst die klare, über dem Kieselsäureniederschlag stehende Flüssigkeit durch ein Filter. Da die Kieselsäure leicht die Poren des Filters verstopft, so wird sie in der Schale durch Decantiren mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und erst dann auf's Filter gespült. Die getrocknete Kieselsäure wird im Platintiegel zuerst gelinde, dann stark über dem Gebläse geglüht. Rückstand: SiO_2 .

Berechnung. Gesucht SiO_3 . $SiO_3 : SiO_2 = x : N$.
Gesucht SiO_4 . $SiO_4 : SiO_2 = x : N$.

2. Die Bestimmung der Kieselsäure in durch Säuren nicht zersetzbaren Silikaten.

Uebungsbeispiele: Feldspath, Granat, Hornblende, Augit.

a) Die Aufschliessung durch Kaliumnatriumcarbonat.

Die höchst fein gepulverte Substanz wird in einem Platintiegel mit der 4—5fachen Menge Kaliumnatriumcarbonat mit Hilfe eines

dickeren Platindrahtes möglichst gut gemischt und diese Mischung zunächst über der Bunsenflamme schwach, später über dem Gebläse stark geglüht. Man hat so lange — häufig 15—20—30 Minuten lang — im bedeckten Tiegel zu glühen, bis die Masse zusammengeschmolzen ist, ruhig fließt und aus derselben keine Gasblasen mehr aufsteigen. Den erkalteten Tiegel kocht man in einer geräumigen Porcellanschale mit Wasser aus, so dass sich sein Inhalt vollständig löst, nimmt den Tiegel heraus, spült ihn gut ab und übersättigt die Flüssigkeit mit Salzsäure. Das Ganze wird zur staubigen Trockne eingedampft und die Kieselsäure nach den obigen Angaben ausgeschieden und bestimmt.

b) Die Aufschliessung mit Schwefelsäure.

Diese Methode wendet man besonders dann an, wenn neben der Kieselsäure Eisenoxydul zu bestimmen ist und zwar in einem Silikat, das durch verdünnte Salzsäure nicht zerlegt wird.

Die Substanz (1 bis 2 g) wird mit 4 bis 6 ccm einer Mischung aus 3 Theilen reiner conc. Schwefelsäure und 1 Theil Wasser in einer etwa 0,5 m langen Röhre aus Kaliglas 2 bis 3 Stunden lang auf 200 bis 250° erhitzt; die Röhre soll nicht mehr als zu $\frac{1}{3}$ mit Flüssigkeit gefüllt sein. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre vorsichtig über dem Gebläse, spült den Inhalt in eine Schale und verdampft die überschüssige Schwefelsäure auf der Asbestplatte. Den Rückstand versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure und filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab. — Zur Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes in einem Silikat verfährt man in der gleichen Weise, nur verdrängt man vor dem Zuschmelzen die Luft in der Kaliglasröhre durch Einleiten von Kohlensäure; nach dem Erhitzen verdünnt man den Röhreninhalt mit ausgekochtem und erkaltetem Wasser und titrirt das Eisenoxydulsalz mit einer eingestellten Kaliumpermanganatlösung. Vgl. die Angaben auf S. 141.

IV.

Die wichtigeren Trennungen.

A. Metalle.

Erste und zweite Gruppe.

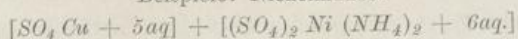
Kupfer und Silber.

Beispiel: Silbermünze.

Man löst $\frac{1}{2}$ silbernes Zwanzigpfennigstück, das sorgfältig gereinigt worden ist, in einem geräumigen Becherglas in einigen Cubikcentimetern einer Salpetersäure, die aus 2 Theilen conc. Säure und 1 Theil Wasser hergestellt ist, auf, dampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein und nimmt den Rückstand in salpetersäurehaltigem Wasser auf. Hierbei scheiden sich häufig einige schwarze Flöckchen aus, die aus Kohle bestehen und die man abfiltrirt. Aus der erhaltenen Lösung fällt man in der Siedehitze das Silber mit Salzsäure im geringen Ueberschuss aus und im Filtrat vom Silberchlorid das Kupfer mit Natronlauge. Es empfiehlt sich, die Flüssigkeit vor dem Ausfällen des Kupfers auf ein kleineres Volum einzuengen.

Kupfer und Nickel¹.

Beispiele: Nickelmünze.



Ein halbes gut gereinigtes Fünfpfennigstück wird im Becherglas in wenig Königswasser gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand nochmals mit wenig Salzsäure eingedampft, um die Salpetersäure vollständig zu verjagen, der hierbei bleibende Rückstand in heissem Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure gelöst und das Kupfer in dieser Lösung als Rhodanür $CNSCu$ oder als Sulfür Cu_2S bestimmt. Filtrat und Waschwasser vom kupferhaltigen Niederschlag werden auf ein kleineres Volum eingeengt; hieraus wird dann Nickel in der Siedehitze mit Natronlauge als Oxydulhydrat $Ni(OH)_2$ ausgefällt.

¹ Diese Trennung, welche erst unter der vierten Gruppe behandelt werden sollte, folgt aus Zweckmässigkeitsgründen schon an dieser Stelle.

Die Mischung vom Beispiel 2 wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, in dieser Lösung das Kupfer als Rhodanür oder Sulfid ausgefällt und im Filtrat vom kupferhaltigen Niederschlag das Nickel bestimmt.

Zinn und Blei.

Beispiel: Schnellloth.

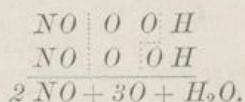
Zinn und Kupfer.

Beispiel: Bronze.

Man erhitzt etwa 1 g der betr. möglichst zerkleinerten Legirung in einem Erlenmeyerkolben mit einer Salpetersäure, die durch Mischen von 2 Theilen conc. Säure (etwa 60% NO_3H) und 1 Theil Wasser hergestellt ist, so lange, bis alle Metalltheilchen verschwunden sind; hierauf dampft man auf dem Wasserbad zur Trockne ein, erwärmt den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, lässt absetzen und filtrirt die ausgeschiedene Metazinnsäure SnO_3H_2 ab; diese wird mit heissem, salpetersäurehaltigem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat mit Schwefelwasserstoffwasser keinen gefärbten Niederschlag mehr giebt, dann getrocknet und nach den früheren Angaben durch Glühen in Zinnoxid übergeführt. — Zur Bestimmung des Bleis wird die von der Zinnsäure abfiltrirte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad eingedampft, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, dann wird der Rückstand mit Alkohol übergossen und das Bleisulfat nach einigem Stehen abfiltrirt.

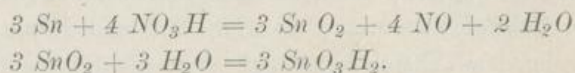
Kupfer wird im Filtrat von der Metazinnsäure, ev. nach vorausgegangener Concentration, mit Natronlauge in der Siedehitze ausgefällt, wenn Kupfer und Zinn zu trennen sind.

Bemerkungen. Wirkt Salpetersäure oxydirend, so werden aus 2 Molekülen stets 3 Atome Sauerstoff auf die oxydable Substanz übertragen:



Diese Gleichung drückt das constante Oxydationsverhalten der Salpetersäure aus.

3 Atome Zinn werden somit von $2 NO_3H$ zu SnO_2 oxydirt, welches mit vorhandenem Wasser die Metazinnsäure SnO_3H_2 giebt:



Das erhaltene Zinnoxid enthält fast immer Spuren von Blei- bzw. Kupfer beigemischt. Um diese zu bestimmen, wird das gewogene Zinnoxid in einem bedeckt zu haltenden Porcellantiegel mit etwa der 5fachen Menge einer Mischung aus gleichen Theilen Soda und Schwefel über der einfachen Bunsenflamme zusammenschmolzen, die Schmelze mit heissem Wasser ausgezogen und filtrirt. Zinn geht hierbei als sulfozinnsaures Natrium SnS_3Na_2 in Lösung, während Bleisulfid zurückbleibt, das für sich gewogen wird.

Quecksilber und Kupfer.

Beispiel: $HgO + CuO$.

1. Methode. Man versetzt die Lösung der Substanz in verdünnter Salzsäure mit reinem Cyankalium bis zur Wiederlösung des erst entstandenen Niederschlags, fügt noch etwas Cyankalium zu und fällt das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium aus; Kupfer bleibt hierbei als Kaliumcuprocyanid $K_2Cu_2(CN)_4$ in Lösung. Das Quecksilbersulfid wird nach den früheren Angaben auf gewogenem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen. — Zur Bestimmung des Kupfers dampft man das Filtrat vom HgS zur Zersetzung der Cyanverbindung mit wenig Salpetersäure + reiner Schwefelsäure ein und fällt dann das Kupfer in der Siedehitze mit Kalilauge aus.

2. Methode. Aus der Lösung der Substanz in verdünnter Salzsäure fällt man das Quecksilber in der Kälte mit phosphoriger Säure als Chlorür aus und bestimmt im Filtrat vom $HgCl$ das Kupfer als Oxyd.

Quecksilber und Blei.

Beispiel: $HgO + PbO$.

Man versetzt die verdünnte Lösung der Substanz in Salpetersäure mit Natriumcarbonat im ganz geringen Ueberschuss, fügt Cyankaliumlösung hinzu, digerirt einige Zeit auf dem Wasserbad, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser nach. Auf dem Filter findet sich basisches kohlen-saures Blei, im Filtrat Quecksilbercyanid vor. Aus dem letzteren fällt man das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als HgS aus und bringt dieses zur Wägung; da der „Bleiniederschlag“ stets alkalihaltig ist, so wird

er in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und aus der erhaltenen Lösung mit Alkohol + verdünnter Schwefelsäure das Blei ausgefällt.

Quecksilber und Wismuth.

Beispiel: $HgCl_2 + BiOCl$.

Die verdünnte Lösung der Substanz in Salzsäure sättigt man unter zeitweiligem Umschütteln gut mit Schwefelwasserstoff und wäscht den Niederschlag sorgfältig und vollständig mit SH_2 -haltigem Wasser aus; derselbe wird möglichst vollständig vom Filter genommen und mit einer mässig verdünnten Salpetersäure erwärmt. In dem erhaltenen Filtrat wird das Wismuth mit Ammoniumcarbonat gefällt und als Oxyd gewogen. — Der erhaltene schwarze Filterrückstand ($HgS + S$) wird in Königswasser gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, filtrirt und das Quecksilber mit phosphoriger Säure als Chlorür ausgefällt und gewogen.

Ueber die Trennung von Blei und Wismuth, sowie Blei und Cadmium vgl. die Analyse der Wood'schen Legirung.

Zinn, Blei und Wismuth (ROSE's Metall). — Zinn, Blei, Wismuth und Cadmium (WOOD'sche Legirung).

1,5 bis 2 g der zerkleinerten Legirung werden nach den obigen Angaben mit einer mässig verdünnten Salpetersäure erhitzt und die ausgeschiedene Metazinnsäure so lange mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat mit Schwefelwasserstoff keine Färbung mehr giebt. Filtrat und Waschwasser werden auf dem Wasserbad zum Syrup eingedampft, dann wird Wasser zugefügt und unter Umrühren wieder verdampft. Dies wird so oft wiederholt, bis der Rückstand nicht mehr nach Salpetersäure riecht, welcher alsdann mit einer Lösung von Ammoniumnitrat (1 : 500) angerührt wird. Der sich hierbei ausscheidende Niederschlag von basischem Wismuthnitrat wird abfiltrirt, mit einer Ammoniumnitratlösung von obiger Concentration gut ausgewaschen und nach dem Trocknen durch Glühen in Wismuthoxyd übergeführt. In der vom wismuthhaltigen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Blei, indem man dieselbe auf ein kleines Volum eindampft, verdünnte Schwefelsäure im Ueberschusse und eine der Flüssigkeit

gleiche Menge Alkohol zufügt. Nach einigem Stehen filtrirt man das Bleisulfat ab, welches mit einer Mischung aus 2 Theilen Wasser und 1 Theil Alkohol ausgewaschen wird. In dem hierbei erhaltenen Filtrat fällt man das Cadmium mit Kaliumcarbonat in der Siedehitze aus und wägt es als Oxyd, oder man neutralisirt das Filtrat bis zur schwachsauren Reaction, leitet Schwefelwasserstoff ein und bestimmt das Cadmium als Sulfid.

Antimon und Blei.

Beispiel: Letternmetall.

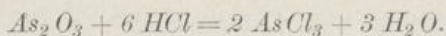
Man erhitzt die möglichst zerkleinerten Lettern — etwa 1 g — so lange mit einer Salpetersäure von oben angegebener Concentration, bis alle Metalltheilchen verschwunden sind und sich ein weisser pulveriger Niederschlag ausgeschieden hat. Hierauf verdampft man vollständig zur Trockne, zieht den Rückstand wiederholt mit heissem salpetersäurehaltigem Wasser aus und filtrirt die ausgeschiedene Antimonsäure ab; dieselbe wird nach dem Auswaschen und Trocknen durch Glühen in Antimontetroxyd Sb_2O_4 übergeführt, welches gewogen wird. — Das Filtrat von der Antimonsäure wird zur Trockne eingedampft, so dass alle Salpetersäure verdampft, dann mit Schwefelsäure und Alkohol das Blei als Sulfat ausgefällt und als solches gewogen.

Arsen und Antimon.

Trennung nach EMIL FISCHER.

Beispiele: As_2O_3 + Brechweinstein,
 As_2O_3 + Sb_2O_3 .

Diese Trennung beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Chloride von Arsen und Antimon bei der Destillation in einem trocknen Strom von Chlorwasserstoff. Arsenrichlorid $AsCl_3$ destillirt hierbei über, während Antimonrichlorid $SbCl_3$ zurückbleibt. Liegt Arsensäure oder ein Salz derselben vor, so muss man zur Lösung der ursprünglichen Substanz in starker Salzsäure 20 bis 30 g Eisenvitriol oder Ferroammoniumsulfat zufügen; hierdurch wird die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt; nur die letztere giebt nämlich mit Chlorwasserstoff Arsenrichlorid:



Weniger Säure

*CHOK
COOH
COOH
CHOSb=O*

(NH₄)₂Fe(SO₄)₂

Der Apparat für diese Destillation ist aus der nebenstehenden Zeichnung leicht zu verstehen. *A* ist ein etwa 3 Liter fassender Glaskolben, der mit $\frac{1}{2}$ kg Kochsalz beschickt wird und zu dem man bei Beginn des Versuchs 150 bis 200 ccm reine arsenfreie Schwefelsäure durch die Trichterröhre zufließen lässt. Es empfiehlt sich, die Schwefelsäure abzumessen und dieselbe vor dem Erhitzen

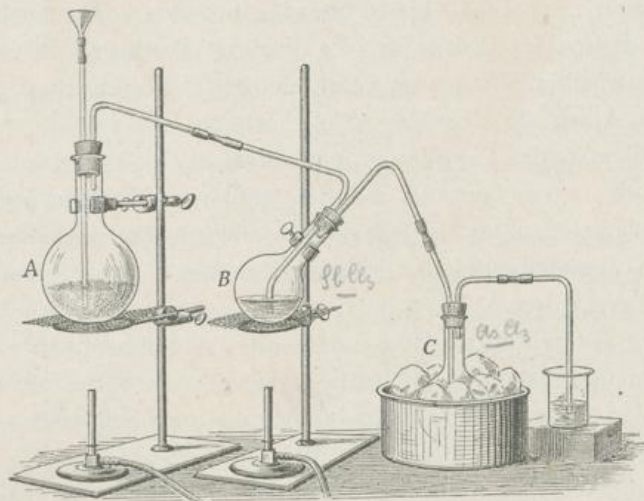


Fig. 7.

Apparat für die Trennung von Arsen und Antimon nach E. FISCHER.

allmählich zum Kochsalz zuzugießen. Ist nämlich die Destillation bereits im Gange und will man dann zu der heissen Flüssigkeit noch Schwefelsäure zusetzen, so kann es leicht vorkommen, dass der Glaskolben springt. Glaskolben *B*, von ungefähr 500 bis 600 ccm Inhalt, dient zur Aufnahme der Substanz, die in Salzsäure gelöst wird. Die Vorlage *C* von etwa $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt wird mit etwa 200 ccm Wasser beschickt und während der ganzen Destillation mit Eis gut gekühlt. Man stellt *C* in ein geräumiges Wasserbad und füllt dieses mit zerkleinertem Eis auf.

Ausführung. Man bringt 0,4 bis 0,6 g Substanz in den Kolben *B*, fügt 100 ccm conc. Salzsäure hinzu und leitet 15 bis 20 Minuten lang trocknen Chlorwasserstoff durch den Apparat, indem man Kolben *A*, welcher mit Kochsalz und arsenfreier Schwefelsäure beschickt ist, auf einer Asbestplatte mit kleiner Flamme erwärmt. Hierdurch wird die Salzsäure in *B* wie auch das Wasser

der Vorlage mit Chlorwasserstoff gesättigt. Hierauf erhitzt man auch den Kolben *B*, Anfangs gelinde, später stärker und destillirt mindestens die Hälfte seines Inhaltes im lebhaften Chlorwasserstoffstrom ab. Zweckmässig bringt man vor dem Versuch am Kolben *B* einen Papierstreifen als Marke an, bis zu welcher Stelle man abzudestilliren hat. Arbeitet man in dieser Weise, so ist die Destillation meist in 30 bis 40 Minuten beendet, und man ist dann sicher, dass alles Arsen in die Vorlage übergegangen ist. Das Destillat wird mit Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das Arsen als Trisulfid As_2S_3 bestimmt.

Will man die Destillation unterbrechen, so müssen zunächst die Stopfen von *C* und *B* gelüftet werden; erst dann kann man die Gasflammen unter den Glaskolben wegnehmen; auf diese Weise wird ein Zurückfliessen der Flüssigkeiten von *C* nach *B* und von *B* nach *A* verhindert.

Zur Bestimmung des Antimonos verdampft man von dem Destillationsrückstand (von *B*) die überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbad grösstentheils, fällt das Antimon mit Schwefelwasserstoff aus und bringt es als Sb_2S_3 zur Wägung.

Man kann das Arsen im Destillat auch durch Titration bestimmen; zu dem Zweck verdünnt man das Destillat auf ein bestimmtes Volum, schüttelt gut durch und misst eine aliquote Menge davon genau ab. Hierin titirt man das Arsen mit $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung bei Gegenwart von viel Natriumbicarbonat. Vgl. S. 156.

Diese Methode zur Trennung von Arsen und Antimon giebt recht befriedigende Resultate. Dieselbe kann auch angewandt werden, wenn man **Arsen** von **Zinn**, **Kupfer** oder den anderen Metallen der ersten Gruppe zu trennen hat.

Antimon und Zinn.

Beispiel: Britanniametall.

Man erhitzt etwa 1 g der zerkleinerten Legirung mit einigen Cubikcentimetern Salpetersäure von oben angegebener Concentration in einem Erlenmeyerkölbchen auf dem Wasserbad so lange, bis alle Metalltheilchen verschwunden sind, verjagt die Salpetersäure durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser vollständig und bringt den Rückstand, der aus Metazinnsäure und Metantimonsäure besteht, mit Hilfe von wenig Wasser vollständig in einen blanken Silber-

tiegel. Nachdem das Ganze, am besten auf dem Wasserbad, zur Trockne gebracht ist, schmilzt man den Rückstand mit der 4—5-fachen Menge reinem, aus Metall dargestelltem Aetznatron über der einfachen Bunsenflamme zusammen, spült nach dem Erkalten den Inhalt des Tiegels mit ziemlich viel heissem Wasser in ein Becherglas, setzt ein Drittel Volum Alkohol hinzu, rührt gut durch, lässt absitzen und filtrirt ab. Zinn findet sich als zinn-saures Natrium im Filtrat vor, Antimon als pyroantimonsaures Natrium auf dem Filter. Der Niederschlag wird mit einer Mischung aus gleichen Theilen Weingeist und Wasser so lange ausgewaschen, bis eine Probe des mit Salzsäure angesäuerten Waschwassers mit Schwefelwasserstoff keine Zinnreaction mehr giebt.

Zur Bestimmung des Antimons bringt man den Niederschlag durch wiederholtes Aufgiessen von heisser, weinsäurehaltiger Salzsäure auf das Filter in Lösung und fällt aus dem erhaltenen Filtrat mit Schwefelwasserstoff das Antimon als Pentasulfid Sb_2S_5 aus. Dieses wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Wasser, dann mit Alkohol, hierauf mit Schwefelkohlenstoff und zuletzt wieder mit Alkohol ausgewaschen, bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und als Sb_2S_5 berechnet. Zur Controlle wird eine aliquote Menge des Niederschlags in einem Porcellanschiffchen im Kohlensäurestrom geglüht, bis ein constantes Gewicht erreicht ist und als Sb_2S_3 berechnet.

Um das Zinn zu bestimmen, wird das erhaltene Filtrat, welches das zinn-saure Natrium enthält, zur Entfernung des Alkohols einige Zeit gekocht, dann mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach einigem Stehen wird abfiltrirt und der Niederschlag zuerst mit Kochsalzlösung, dann mit einer Lösung von Ammoniumacetat, am besten durch Decantation, so lange ausgewaschen, bis man im Filtrat mit Silbernitrat keine Fällung mehr bekommt. Zinnsulfid geht nämlich beim Auswaschen mit reinem Wasser sehr leicht durch's Filter; man muss daher die angegebenen Salzlösungen benützen. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird möglichst vollständig vom Filter genommen, dieses für sich im Porcellantiegel verbrannt, die Asche mit wenig Salpetersäure abgeraucht, dann der Niederschlag in den Tiegel gebracht und dieser Anfangs ganz schwach, später stark bis zum constanten Gewicht geglüht. Rückstand: SnO_2 .

Allgemeine Methoden, um die Metalle der ersten Gruppe von denen der zweiten Gruppe zu trennen.

1. Methode. Fällung aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff und Behandeln des Niederschlags mit gelbem Schwefelammonium.

Dieses Trennungsverfahren beruht auf dem verschiedenen Verhalten der Schwefelverbindungen der betreffenden Metalle gegen warmes, gelbes Schwefelammonium; Schwefelarsen, -antimon und -zinn werden hierbei zu Sulfosalzen gelöst, während die Sulfide der Metalle von der ersten Gruppe zurück bleiben.

Man sättigt die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der ursprünglichen Substanz mit Schwefelwasserstoff, filtrirt den erhaltenen Niederschlag ab und wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser gut aus. Den Niederschlag spritzt man möglichst vollständig mit nicht zu viel Wasser in ein Becherglas, fügt 5 bis 10 ccm gelbes Schwefelammonium hinzu und digerirt einige Minuten unter Umrühren auf dem Wasserbade; dann giesst man durch das Filter, auf dem sich noch geringe Mengen des erst erhaltenen Niederschlags befinden, erwärmt das Filtrat und giesst es nochmals auf; dies wiederholt man einige Male; schliesslich wird der Niederschlag mit schwefelammoniumhaltigem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Wasser beim Ansäuern mit Salzsäure nur noch eine weisse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel giebt. Aus dem erhaltenen Filtrat fällt man mit verdünnter Salzsäure das betreffende Schwefelmetall aus und behandelt es nach den früheren Angaben weiter. Ist Zinnsulfür zugegen, so muss dem Schwefelammonium etwas Schwefel zugemischt werden und der Schwefelwasserstoffniederschlag längere Zeit mit demselben digerirt werden. — Bei Vorhandensein von Kupfer kann man diese Methode nicht anwenden, weil dessen Sulfid CuS in gelbem Schwefelammonium in erheblicher Menge löslich ist. Man nimmt in diesem Fall Schwefelnatrium oder arbeitet nach der unter 3. angegebenen allgemeinen Methode.

2. Methode. Directe Behandlung der Substanz mit Ammoniak und gelbem Schwefelammonium.

Beispiel: $As_2O_3 + HgCl_2$

Man versetzt die fein gepulverte Substanz oder deren Lösung in einem Erlenmeyerkolben mit Ammoniak und ziemlich viel gelbem

Schwefelammonium (20 bis 30 ccm auf etwa 1 g Substanz) und lässt lose verschlossen unter häufigem Umschütteln 1 bis 2 Stunden auf dem warmen, nicht kochenden Wasserbade stehen. Dann lässt man absitzen, giesst die klare Flüssigkeit durch ein Filter, rührt den Niederschlag mit einer neuen Menge gelbem Schwefelammonium auf und digerirt wiederum kurze Zeit auf dem Wasserbade. Schliesslich bringt man den Niederschlag auf's Filter und arbeitet sonst nach den unter 1. gemachten Angaben. — Dem Arsenpentasulfid, welches aus der Schwefelammoniumlösung durch Säure gefällt wird, ist viel Schwefel beigemischt, der sich mit Alkohol-Schwefelkohlenstoff kaum vollständig entfernen lässt. Man oxydirt daher den Niederschlag mit conc. Salpetersäure, dampft zur Trockne ein und bestimmt die entstandene Arsensäure als Magnesiumpyroarseniat.

3. Methode. Die Schmelzmethode mit Soda und Schwefel. Liegt eine trockene Substanz zur Untersuchung vor, in welcher kein Quecksilber zu bestimmen ist, so schmilzt man etwa 1 g derselben mit 5 bis 6 g einer Mischung aus gleichen Theilen Soda und Schwefel in einem bedeckt zu haltenden Porcellantiegel zusammen. Man lässt die Masse einige Zeit im Schmelzfluss, lässt erkalten, kocht den Tiegel in einer geräumigen Porcellanschale wiederholt mit Wasser aus und filtrirt ab. Arsen, Antimon und Zinn finden sich dann als Sulfosalze im Filtrat vor, während die Sulfide der anderen Metalle ungelöst bleiben. — Nach dieser Methode kann man Arsen, Antimon oder Zinn auch von Eisen, Nickel, Mangan, Zink und Kobalt trennen.

Dritte Gruppe.

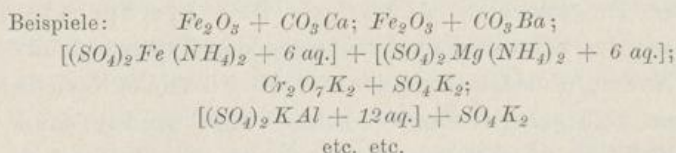
Allgemeine Methode, um die Metalle der dritten Gruppe von denen der ersten und zweiten Gruppe zu trennen.

Beispiele: $[SO_4 Cu + 5 aq.] + [(SO_4)_2 AlK + 12 aq.]$;
 $[SO_4 Cu + 5 aq.] + [(SO_4)_2 Fe (NH_4)_2 + 6 aq.]$.

Man säuert die Lösung der Substanz mit verdünnter Salzsäure an und sättigt gut mit Schwefelwasserstoff; das gefällte Schwefelmetall wird abfiltrirt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und nach den früheren Angaben weiter behandelt. Zur Bestimmung des Metalls der dritten Gruppe wird die vom Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit etwas eingengt, dann

Aluminium oder Chrom mit Ammoniak ausgefällt; ist Eisen zu bestimmen, so hat man zunächst das eingeengte Filtrat mit 2 bis 3 ccm rauchender Salpetersäure oder starkem Bromwasser zu erhitzen, um das Eisenoxydul- in Eisenoxydsalz überzuführen.

Allgemeine Methode, um die Metalle der dritten Gruppe von denen der fünften und sechsten Gruppe zu trennen.



Man versetzt die Lösung der Substanz mit ziemlich viel Salmiak¹, fügt möglichst kohlenstoffsaures Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu und erhitzt zum Sieden. Die Metalle der dritten Gruppe werden hierbei als Hydroxyde ausgefällt; der Niederschlag wird durch Decantiren mit kochend heissem Wasser ausgewaschen und nach den früheren Angaben weiter behandelt. In dem erhaltenen Filtrat wird, event. nach vorausgegangener Concentration, das Alkali bezw. Erdalkalimetall bestimmt. — Chromsäure, freie wie gebundene, muss zuerst mit Alkohol + Salzsäure reducirt werden; erst dann kann nach den obigen Angaben das Chrom ausgefällt werden.

Aluminium und Eisen.

Beispiel: Alaun + Eisenalaun.

1. Methode. Man giesst die Lösung von etwa 1 g Substanz allmählich und unter Umrühren in heisse Kalilauge ein, die sich in einer Porcellan-, besser Platinschale befindet und in ziemlich grossem Ueberschuss vorhanden sein muss (Lackmuspapier); Kaliumaluminat $Al(OK)_3$ geht hierbei in Lösung, während Ferrihydroxyd gefällt wird. Da der Eisenniederschlag auch bei sorgfältigem Auswaschen stets kalihaltig bleibt, so wird er nochmals in heisser verdünnter Salzsäure gelöst, was auf dem Filter geschehen kann und aus der erhaltenen Lösung das Eisen mit Ammoniak gefällt.

Zur Bestimmung des Aluminiums wird das erhaltene alkalische Filtrat mit Salzsäure angesäuert, auf ein kleineres Volum

¹ Ist neben Eisen, Chrom oder Aluminium, ein Alkali-, nicht aber ein Erdalkalimetall zu bestimmen, so kann der Zusatz des Salmiaks unterbleiben.

ingedampft, dann in der Siedehitze das Aluminium mit überschüssigem Ammoniak ausgefällt.

2. Methode, die auch zur Trennung von Chrom und Eisen verwendet werden kann.

Beide Metalle werden durch Ammoniak als Hydroxyde zusammen ausgefällt; der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Eine aliquote Menge des Glührückstandes wird im gewogenen Porcellanschiffchen im Wasserstoffstrom etwa 1 Stunde lang stark geglüht; hierbei wird Eisenoxyd zu metallischem Eisen reducirt, während Aluminiumoxyd unverändert bleibt. Aus dem Gewichtsverlust an Sauerstoff nach dem Glühen wird die Menge Eisenoxyd berechnet, die in dem Porcellanschiffchen vorhanden gewesen ist. Der so gefundene Werth muss natürlich auf den Gesamtglührückstand von $[Fe_2O_3 + Al_2O_3]$ umgerechnet werden. — Zur Reduction des Eisenoxydes bringt man das Porcellanschiffchen mit der abgewogenen Substanz in eine schwer schmelzbare Kaliglasröhre, die mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung steht; der Wasserstoff muss durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet werden. Das andere Ende der Röhre ist mit einem Stopfen verschlossen, in dessen Oeffnung eine gebogene Glasröhre einpasst. Ehe man erhitzt, muss der Wasserstoff untersucht werden, ob er fast frei von Luft ist; dies ist der Fall, wenn das in einem trocknen, senkrecht zu haltenden Reagenzglase aufgesammelte Gas beim Entzünden ohne merkliche Detonation verbrennt. Man erhitzt jetzt die Röhre allmählich zur Rothgluth und lässt sie auch im Wasserstoffstrom vollständig erkalten.

Berechnung. $(Fe_2O_3 - 2Fe) : Fe_2O_3 = d^1 : x.$

$$\frac{Fe_2O_3}{Fe_2O_3 - 2Fe} = 3,33 \dots$$

3. Methode. Man fällt die beiden Metalle mit Ammoniak als Hydroxyde aus, trocknet den gut ausgewaschenen Niederschlag, glüht im Platintiegel und wägt. Hierauf fügt man zum Glührückstand ziemlich viel saures schwefelsaures Kalium SO_4KH , erhitzt Anfangs gelinde, später stärker und so lange, bis das Ganze zu einer klaren Flüssigkeit zusammengeschmolzen ist; die Schmelze löst man in schwefelsäurehaltigem Wasser auf, reducirt in einem

¹ d = Gewichts-differenz nach dem Glühen der Oxyde im Wasserstoffstrom.

Ventilkölbchen mit einigen Stückchen Zink das Eisenoxyd- zu Eisenoxydulsalz und titrirt letzteres mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung. Vgl. S. 145.

Aluminium und Chrom.

Beispiel: Alaun + Chromalaun.

Man fällt beide Metalle mit Ammoniak als Hydroxyde aus und schmilzt diese nach dem Trocknen mit der 3 bis 4fachen Menge einer Mischung aus gleichen Theilen Soda + Salpeter in einem Platintiegel zusammen. Die Schmelze kocht man in einer Porcellanschale mit Wasser aus, dampft mit Salzsäure unter Zusatz von wenig chlorsaurem Kalium ein, um das beim Schmelzen entstandene Kaliumnitrit zu zersetzen, löst den Rückstand in Wasser und fällt das Aluminium mit Ammoniak aus. Im starkeingedampften Filtrat vom Aluminiumhydroxyd reducirt man die Chromsäure mit schwefliger Säure oder mit Alkohol + Salzsäure und scheidet das Chrom ebenfalls mit Ammoniak als Hydroxyd ab.

Bei Vorhandensein eines chromsauren Salzes fällt man das Aluminium direct mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat aus.

Eisen und Kupfer.

Beispiel: $[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6aq.] + [(SO_4)_2Cu(NH_4)_2 + 6aq.]$.

Die Lösung von etwa 1 g Substanz erhitzt man kurze Zeit mit wenig rauchender Salpetersäure, verdünnt mit Wasser, fällt das Eisen heiss mit überschüssigem Ammoniak aus und filtrirt ab; da der erhaltene Niederschlag von Ferrihydroxyd stets kupferhaltig ist, so wird er nochmals in wenig heisser verdünnter Salzsäure gelöst, was durch Aufgiessen der Säure auf's Filter geschehen kann, und in dieser Lösung das Eisen wiederum mit Ammoniak ausgefällt; die vereinigten Filtrate vom Ferrihydroxyd werden in einer Porcellanschale auf ein kleines Volum ingedampft, dann wird mit Salzsäure angesäuert und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt. — Man kann auch zuerst in der salzsauren Lösung das Kupfer mit SH_2 ausfällen und im Filtrat vom CuS das Eisen bestimmen; da aber fast immer ein eisenhaltiges CuS erhalten wird, so ist eine zweimalige Fällung des Kupfers mit SH_2 nötig, was sehr zeitraubend ist.

pag. 45

pag 24

Vierte Gruppe.

Allgemeine Methode, um die Metalle der vierten Gruppe von Baryum, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium zu trennen.

Beispiele: $ZnO + CO_2Ca$; $ZnO + MgO$;
 $(SO_4)_2 Zn K_2 + 6 aq.$; $[(SO_4)_2 Mn (NH_4)_2 + 6 aq.] + SO_4 K_2$.
 etc. etc.

Man versetzt die Lösung der Substanz mit ziemlich viel Salmiaklösung, möglichst kohlenstofffreiem Ammoniak im Ueberschuss und fällt mit Schwefelammonium in der Wärme vollständig aus. Zink, Mangan, Kobalt (Nickel) werden hierbei als Schwefelmetalle vollständig ausgefällt, während sich die Metalle der fünften und sechsten Gruppe im Filtrate vorfinden. Zink wird besser aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgeschieden. Hat man z. B. eine Mischung von Zinkoxyd + Calciumcarbonat oder Zinkoxyd + Magnesiumoxyd zu analysiren, so löst man etwa 1 g Substanz in verdünnter Salzsäure auf, kocht, um die Kohlensäure auszutreiben, übersättigt mit Ammoniak, säuert hierauf mit verdünnter Essigsäure an und sättigt die erwärmte Lösung mit Schwefelwasserstoff. Im Filtrat vom Schwefelzink wird das Calcium, bez. Magnesium bestimmt.

Zink und Kupfer.

1. Beispiel: $ZnO + CuO$ ¹; $[(SO_4)_2 Cu K_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2 Zn K_2 + 6 aq.]$.

Man löst etwa 0,5 g Substanz in verdünnter Salzsäure auf, fügt einige Cubikcentimeter schweflige Säure hinzu und fällt mit Rhodankalium das Kupfer vollständig als Rhodanür aus, das nach den früheren Angaben bestimmt wird. Das Filtrat vom CNSCu wird stark eingeengt, dann das Zink in der Siedehitze mit Natriumcarbonat ausgefällt.

2. Beispiel: Messing; $Cu + Zn + (Fe)$.

Man löst 0,3 bis 0,5 g Messing in einem bedeckt zu haltenden Becherglase in mässig verdünnter Salpetersäure auf, dampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so dass die Salpeter-

¹ Zinkoxyd zieht aus der Luft Kohlensäure an; man hat daher die Mischung vor dem Abwiegen so lange gelinde zu glühen, bis sich eine herausgenommene Probe in Säuren ohne Aufbrausen löst.

säure vollständig verjagt ist, nimmt den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf und leitet in die auf etwa 70° erwärmte Lösung bis zum Erkalten H_2S ein. Das erhaltene Kupfersulfid wird möglichst rasch abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoffwasser gut ausgewaschen und nach den früheren Angaben in Kupfersulfür übergeführt.

Enthält das Messing Eisen, was meist der Fall ist, so muss dieses vor der Fällung des Zinks entfernt werden; man dampft dann das Filtrat vom Schwefelkupfer zur Entfernung von Schwefelwasserstoff und Salzsäure theilweise ab, oxydirt mit rauchender Salpetersäure und scheidet das Eisen mit überschüssigem Ammoniak aus; da der abfiltrirte Niederschlag von Ferrihydroxyd fast immer zinkhaltig ist, so wird er nochmals in wenig heisser verdünnter Salzsäure gelöst, was auf dem Filter geschehen kann und die Fällung wiederholt. Im Filtrat vom Eisenoxydhydrat wird Zink als Schwefelzink bestimmt, indem dasselbe stark eingedampft, dann mit Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gesättigt wird.

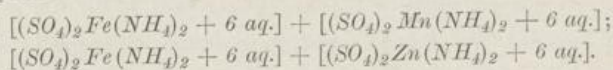
Zink und Blei.

Beispiele: Legirung; $ZnO + PbO$.

Die salpetersaure Lösung der Legirung oder Mischung wird mit verdünnter überschüssiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade abgedampft, so dass kein Geruch nach Salpetersäure mehr wahrzunehmen ist, dann wird der Rückstand mit Wasser übergossen, dem man $\frac{1}{3}$ Volum Weingeist zugefügt hat und das hierbei ausgefällte Bleisulfat mit einer Mischung aus 2 Theilen Wasser und 1 Theil Alkohol ausgewaschen. Im Filtrat vom SO_4Pb wird, nach Entfernung des Alkohols und entsprechender Concentration, das Zink mit Natriumcarbonat in der Siedehitze ausgefällt und als Oxyd gewogen.

Eisen und Zink. — Eisen und Mangan.

Beispiele:



Man löst etwa 1 g Substanz in wenig Wasser auf, kocht zur Oxydation des Eisenoxydulsalzes mit etwa 2 ccm rauchender Salpetersäure einige Minuten, lässt vollständig erkalten und fügt soviel Natriumacetatlösung hinzu, dass die Flüssigkeit tiefroth

gefärbt ist. Hierauf verdünnt man mit Wasser und erhitzt nur kurze Zeit¹ zum Sieden, wobei alles Eisen als basisches Ferriacetat gefällt wird; man lässt einige Minuten absitzen, giesst die klare und farblose Flüssigkeit durch ein Filter, wäscht den Niederschlag durch öfteres Decantiren mit heissem Wasser aus, trocknet, glüht und wägt das zurückbleibende Eisenoxyd Fe_2O_3 . Da das basische Ferriacetat leicht etwas Alkalisalz zurückhält, so findet man bei einmaliger Fällung meist zuviel Eisen. Bei genauen Untersuchungen muss daher der Niederschlag von basischem Ferriacetat nochmals auf dem Filter in wenig heisser verdünnter Salzsäure gelöst und das Eisen aus dieser Lösung mit Ammoniak ausgefällt werden.

Die vom basischen Ferriacetat abfiltrirte Flüssigkeit wird stark eingedampft, dann das Zink, bezw. Mangan mit Natriumcarbonat in der Siedehitze ausgefällt.

Nach dieser Methode können auch

Aluminium und Zink. — Aluminium und Mangan

von einander getrennt werden. — Der Niederschlag von basischem Aluminiumacetat lässt sich nicht immer klar abfiltriren; man verwendet zum Auswaschen am besten siedendes Wasser, dem Ammoniumacetatlösung² beigemischt ist.

Chrom und Zink. — Chrom und Mangan.

Beispiele: $[(SO_4)_2Cr(NH_4) + 12 aq.] + [(SO_4)_2Zn(NH_4)_2 + 6 aq.]$
 $[(SO_4)_2Cr(NH_4) + 12 aq.] + [(SO_4)_2Mn(NH_4)_2 + 6 aq.]$

Man schmilzt etwa 1 g Substanz mit der 6fachen Menge Soda-Salpetermischung (1 + 1) in einem Platintiegel zusammen, kocht die erkaltete Schmelze in einer geräumigen Porcellanschale mit Wasser aus und filtrirt ab; Chrom findet sich dann als chromsaures Alkali im Filtrat, während die Oxyde der Metalle von der vierten Gruppe abgeschieden werden; Mangan geht zum Theil als mangan- und übermangansaures Alkali in Lösung; beim Kochen mit wenig Alkohol werden diese unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat reducirt. Wird jetzt nochmals filtrirt, so findet sich alles Mangan im Niederschlag auf dem Filter vor.

¹ Durch andauerndes Kochen wird der Niederschlag schleimig.

² Wird durch Neutralisation von Ammoniak mit verdünnter Essigsäure erhalten.

Zink und Mangan.

Beispiel: $[(SO_4)_2ZnK_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Mn(NH_4)_2 + 6 aq.]$.

Man versetzt die heisse Lösung von etwa 1 g Substanz mit einigen Cubikcentimetern Natriumacetatlösung, mit wenig Essigsäure und fällt nach den früheren Angaben das Zink mit Schwefelwasserstoff aus. Im Filtrat vom Schwefelzink scheidet man das Mangan nach dem Eindampfen auf ein kleineres Volum mit Natriumcarbonat in der Siedehitze aus und wägt es als Manganoxyduloxyd oder mit Schwefelammonium, wenn es als Sulfür MnS bestimmt werden soll. Nach diesem Verfahren können auch **Zink** und **Eisen** getrennt werden.

Zink und Nickel (+ Kupfer).

Beispiele: Neusilber.

$[(SO_4)_2ZnK_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Ni(NH_4)_2 + 6 aq.]$

Man löst etwa 1 bis 1,5 g der zerkleinerten Legirung in Salpetersäure auf, dampft die Lösung auf dem Wasserbade unter Zusatz von conc. Salzsäure zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser auf und fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff aus (vgl. Trennung von $Cu + Ni$). Das Filtrat vom CuS wird stark eingedampft, dann mit Kalilauge im Ueberschuss und mit soviel einer frisch bereiteten Lösung von reinem Cyankalium¹ versetzt, dass der erst entstandene Niederschlag wieder in Lösung geht. Dann erhitzt man fast zum Sieden und fügt Schwefelkalium (nicht Schwefelammonium!) im Ueberschuss hinzu; Zink wird hierbei als Sulfid gefällt, während Nickel als Kaliumnickelcyanür $K_2Ni(CN)_4$ in Lösung bleibt. Das Schwefelzink wird mit einer verdünnten Schwefelkaliumlösung ausgewaschen, in verdünnter Salzsäure auf dem Filter gelöst² und aus dieser Lösung das Zink, nach Entfernung des SH_2 durch Erhitzen, mit Natriumcarbonat ausgefällt.

Zur Bestimmung des Nickels wird das Filtrat vom Schwefelzink fast zur Trockne verdampft, zur Zersetzung des Kaliumnickelcyanürs mit Königswasser oder Salzsäure unter Zusatz von Kalium-

¹ Das sog. LIEBIG'sche Cyankalium, das grössere Mengen von kohlen-saurem und cyansaurem Kalium enthält, kann für diesen Versuch nicht verwendet werden.

² Da das mit Schwefelkalium gefällte Schwefelzink leicht Schwefelkalium zurückhält, so kann es nicht direct gewogen werden.

chlorat auf dem Wasserbade längere Zeit digerirt, dann wird das Nickel in der Siedehitze mit Kalilauge ausgefällt.

Enthält das Neusilber, wie es häufig vorkommt, Eisen in wägbarer Menge, so wird das durch Aufkochen vom SH_2 befreite Filtrat vom Schwefelkupfer mit wenig rauchender Salpetersäure erhitzt, dann mit überschüssigem Ammoniak ausgefällt. Da das hierbei erhaltene Ferrihydroxyd meist zink- und nickelhaltig ist, muss es nochmals in wenig Salzsäure gelöst und wiederum mit Ammoniak ausgefällt werden. Zur Trennung des Zinks vom Nickel wird das erhaltene Filtrat durch Eindampfen möglichst vollständig vom Ammoniak befreit, dann mit Salzsäure angesäuert und nach den obigen Angaben weiter behandelt.

**Kobalt und Nickel. — Kobalt und Mangan. —
Kobalt und Zink.**

Beispiele: $[(SO_4)_2Co(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Ni(NH_4)_2 + 6 aq.]$
 " " $+ [(SO_4)_2Mn(NH_4)_2 + 6 aq.]$
 " " $+ [(SO_4)_2ZnK_2 + 6 aq.]$

Die Trennung des Kobalts von Nickel, Mangan, sowie Zink beruht auf der Fällbarkeit des ersteren als Kaliumcobaltinitrit $[(NO_2)_12K_6Co_2 + x H_2O]$ durch Kaliumnitrit bei Gegenwart von freier Essigsäure und Natriumacetat; die anderen Metalle bleiben hierbei in Lösung. — Man versetzt die nicht zu verdünnte Lösung der Substanz mit ziemlich viel einer gesättigten, frisch bereiteten Lösung von Kaliumnitrit, mit einigen Cubikcentimetern Natriumacetatlösung und soviel Essigsäure, dass die Flüssigkeit stark sauer reagirt, lässt mindestens 24 Stunden kalt stehen, giesst dann eine Probe der klaren über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit ab und untersucht, ob auf weiteren Zusatz von Kaliumnitrit keine gelbe Trübung mehr erfolgt; ist dies der Fall, so ist alles Kobalt ausgefällt; andernfalls muss diese Probe zur Hauptlösung zurückgegeben und diese mit einer weiteren Menge von Kaliumnitrit versetzt werden. Schliesslich bringt man den Niederschlag auf's Filter und verfährt nach den früheren Angaben auf S. 52.

Aus der vom Niederschlag abfiltrirten, durch Eindampfen conc. Lösung fällt man Nickel mit Kalilauge, vorhandenes Zink oder Mangan aber mit Natriumcarbonat in der Siedehitze aus.

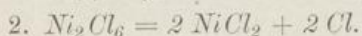
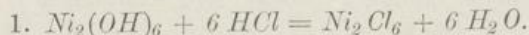
Kobalt und Nickel.

Beispiel: $[(SO_4)_2Co(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Ni(NH_4)_2 + 6 aq.]$.

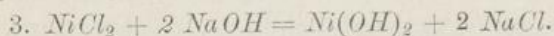
2. Methode (nach LIEBIG). Diese Trennung des Kobalts vom Nickel beruht auf dem verschiedenen Verhalten der mit Cyankalium dargestellten Doppelcyanüre $K_2Ni(CN)_4$ und $K_2Co(CN)_4$ gegen unterchlorig-, bezw. unterbromigsaures Alkali bei Gegenwart von Kalilauge; Nickel wird hierbei als schwarzes Oxydhydrat $Ni_2(OH)_6$ gefällt, während Kobalt als Kaliumcobaltcyanid $K_6Co_2(CN)_{12}$ in Lösung bleibt. Diese Methode ist besonders dann zu empfehlen, wenn kleine Nickelmengen von viel Kobalt zu scheiden sind. Man versetzt die Lösung der Substanz mit überschüssiger Kalilauge, fügt soviel reines Cyankalium hinzu, dass sich der erst entstandene Niederschlag wieder gelöst hat, dann ziemlich viel starkes Bromwasser und noch etwas Kalilauge, so dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Man lässt etwa 1 Stunde lang kalt stehen und untersucht dann eine Probe der über dem Nickeloxydhydrat stehenden Flüssigkeit mit einer neuen Menge Bromwasser, ob alles Nickel gefällt ist. Ist dies der Fall, so bringt man den Niederschlag auf's Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, löst ihn in Salzsäure nochmals auf, da er stets alkalihaltig ist und fällt aus der heissen Lösung mit Kalilauge das Nickel aus, das jetzt als apfelgrünes Nickeloxydulhydrat $Ni(OH)_2$ erhalten wird.

Zur Bestimmung des Kobalts wird das Filtrat vom Nickeloxydhydrat zur Trockne verdampft und zur Zersetzung der Cyanverbindung mit conc. Schwefelsäure so lange in einer Platinschale erhitzt, bis der grösste Theil der Schwefelsäure verjagt ist; der Rückstand wird in Wasser aufgenommen und aus dieser Lösung das Kobalt mit Kalilauge ausgefällt und als Metall gewogen.

Bemerkungen. Das schwarze $Ni_2(OH)_6$ wird von Salzsäure unter Freiwerden von Chlor zu Nickelchlorür $NiCl_2$ gelöst; in der Kälte entsteht zunächst Ni_2Cl_6 , welches alsbald zerfällt:



Aus dieser Lösung fällt dann Kalilauge apfelgrünes Nickeloxydulhydrat $Ni(OH)_2$:



Fünfte Gruppe.

Baryum und Strontium.

Beispiel: $CO_3Ba + CO_3Sr$.

Man löst die Substanz in möglichst wenig verdünnter Salzsäure auf, versetzt mit einer nicht zu alten Kieselflussssäure im Ueberschuss, dann mit ungefähr einem Drittel Volum von der Flüssigkeitsmenge Weingeist, lässt 12 Stunden kalt stehen und sammelt das ausgeschiedene Kieselfluorbaryum $BaSiF_6$ auf einem gewogenen Filter und wäscht es mit einer Mischung gleicher Theile Weingeist und Wasser so lange aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Der Niederschlag wird bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. — In der vom Kieselfluorbaryum abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Strontium als Sulfat.

Baryum und Calcium.

Beispiel: $CO_3Ba + CO_3Ca$.

1. Methode. Man fällt aus der stark verdünnten salzsauren Lösung der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure das Baryum aus und im Filtrat vom Baryumsulfat nach vorausgegangenem Eindampfen und Uebersättigen mit Ammoniak das Calcium mit oxalsaurem Ammonium.

2. Methode. Man verfährt wie bei der Trennung des Baryums vom Strontium.

3. Methode. Die Lösung der Substanz in verdünnter Essigsäure wird mit Kaliumchromat (CrO_4K_2) im Ueberschuss versetzt und 2 Stunden stehen gelassen. — Im Filtrat vom Baryumchromat wird das Calcium nach dem Eindampfen und Uebersättigen mit Ammoniak mit Ammoniumoxalat gefällt.

Strontium und Calcium.

Beispiel: $CO_3Sr + SO_3Ca$.

1. Methode. Die Trennung der Nitrats mit Alkohol-Aether. Man verdampft die salpetersaure Lösung der Substanz auf dem Wasserbad zur staubigen Trockne, übergiesst den Rückstand in einem trocknen Erlenmeyerkolben mit einer Mischung aus 2 Theilen

Alkohol und 1 Theil Aether und lässt unter häufigem Umschütteln einige Stunden verschlossen stehen. Das ungelöst bleibende Strontiumnitrat wird abfiltrirt, mit Aetheralkohol ausgewaschen und durch Abrauchen mit einigen Tropfen Schwefelsäure in Strontiumsulfat übergeführt, das man zur Wägung bringt. Das Calcium wird in dem erhaltenen Filtrat nach dem Verdampfen des Alkohols und Aethers als Calciumoxalat abgeschieden.

2. Methode. Die Trennung der Sulfate mit Ammoniumsulfat. Man verdampft die Lösung der Substanz in verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad zur Trockne, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf und digerirt in einem Erlmeyerkolben mit etwa 100 ccm einer 20 %igen Lösung von Ammoniumsulfat einige Stunden auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln oder man lässt kalt 12 Stunden lang stehen. Dann filtrirt man ab und wäscht den Niederschlag mit einer conc. Ammoniumsulfatlösung so lange aus, bis das Waschwasser mit oxalsaurem Ammonium keine Trübung mehr giebt. Der Filtrerrückstand, der aus Strontiumsulfat besteht, wird vorsichtig geglüht und gewogen. — Im erhaltenen Filtrat wird das Calcium als Oxalat gefällt.

Sechste Gruppe.

Die Trennung der Metalle der sechsten Gruppe von den Metallen der fünf ersten Gruppen.

Die Metalle der ersten und zweiten Gruppe werden in salzsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und im Filtrat vom erhaltenen Niederschlag Magnesium als Magnesiumpyrophosphat, Kalium und Natrium als Chloride oder Sulfate bestimmt. Silber wird stets mit Salzsäure ausgefällt und Blei zweckmässig mit verdünnter Schwefelsäure.

Die Metalle der dritten Gruppe werden mit Ammoniak bei Gegenwart von viel Salmiak und die der vierten Gruppe mit Schwefelammonium vorher abgeschieden. — Zink wird aus essigsaurer Lösung mit SH_2 ausgefällt.

Von den Metallen der fünften Gruppe werden Baryum und Strontium mit Schwefelsäure, Calcium aber mit oxalsaurem Ammonium entfernt.

Magnesium und Calcium.

Beispiel: $CO_3Ca + MgO$.

Man löst etwa 1 g Substanz in verdünnter Salzsäure auf, erhitzt einige Zeit, um die Kohlensäure auszutreiben, fügt Salmiaklösung hinzu und übersättigt stark mit Ammoniak. Hierbei muss eine klare Lösung entstehen; dieselbe versetzt man mit Ammoniumoxalatlösung so lange, als noch ein Niederschlag entsteht, dann mit einer weiteren Menge, welche genügend erscheint, das vorhandene Magnesium ebenfalls in oxalsaures Salz überzuführen. Man lässt 12 Stunden kalt stehen, giesst die klare Flüssigkeit durch's Filter, wäscht den Niederschlag durch Decantation 1 oder 2 Mal aus und löst ihn, da er immer magnesiumhaltig ist, auf dem Filter in verdünnter Salzsäure auf. Diese Lösung übersättigt man alsdann mit Ammoniak, fügt noch wenig oxalsaures Ammonium hinzu und lässt wiederum einige Stunden absitzen; die klare über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit giesst man durch das zuerst benützte Filter, wäscht den Niederschlag aus und spült ihn zuletzt mit ammoniakhaltigem Wasser darauf. Das oxalsaure Calcium wird entweder durch gelindes Glühen in Carbonat oder durch starkes Glühen über dem Gebläse in Oxyd übergeführt.

Die sämtlichen erhaltenen Filtrate dampft man in einer Porcellanschale auf ein kleineres Volum ein, übersättigt mit verdünnter Salzsäure, so bald sich ein Niederschlag auszuscheiden beginnt und concentrirt die Flüssigkeit weiter auf etwa 30 bis 40 ccm¹. Nach dem Uebersättigen mit Ammoniak wird das Magnesium mit Natriumphosphat als $PO_4Mg(NH_4)$ ausgefällt.

Magnesium und Kalium. — Magnesium und Natrium.

Beispiel: $(SO_4)_2MgK_2 + 6 aq$.

Die Lösung von etwa 1 bis 1,5 g Substanz in wenig Wasser erhitzt man zum Sieden, fügt Aetzbaryt in geringem Ueberschuss hinzu, kocht nochmals auf, filtrirt den Niederschlag, der aus Magnesiumhydroxyd und Baryumsulfat besteht, heiss ab und wäscht so

¹ Dampft man die ammoniakalische Lösung zu stark ein, so scheidet sich ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von Magnesiumoxalat resp. des Doppelsalzes aus, der sich nur schwer in Salzsäure wieder löst. Sobald sich daher beim Eindampfen ein derartiger Niederschlag bildet, muss man mit Salzsäure ansäuern.

lange mit Wasser aus, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt.

Zur Bestimmung des Magnesiums löst man das Hydroxyd in wenig verdünnter Schwefelsäure auf, was in der Weise geschehen kann, dass man die heisse Säure wiederholt auf's Filter giesst und dieses zuletzt mit wenig Wasser ausspült; das dem $Mg(OH)_2$ beigemischt gewesene Baryumsulfat bleibt hierbei zurück. Das klare Filtrat wird mit wenig Salmiaklösung versetzt, mit Ammoniak stark übersättigt und aus dieser klaren Lösung das Magnesium mit Natriumphosphat ausgefällt.

Aus dem Filtrat von dem mit Aetzbaryt erhaltenen Niederschlag wird für die Bestimmung des Kaliums das in Lösung gegangene Baryum in der Siedehitze mit verdünnter Schwefelsäure entfernt, das hierbei gewonnene Filtrat auf ein kleines Volum eingedampft, dann ohne Verlust in eine gewogene Platinschale gebracht, zur Trockne eingedampft, geglüht und das Alkalimetall als Sulfat gewogen.

In vielen Fällen ist es rätlich, Magnesium und das Alkalimetall in zwei gesonderten Portionen zu bestimmen. In der einen Portion bestimmt man das Magnesium direct und in der zweiten das Alkalimetall als Sulfat, nachdem man vorher in der angegebenen Weise das Magnesium ausgefällt hat.

Kalium und Natrium.

Beispiel: $KCl + NaCl$.

1. Methode. Directe Bestimmung. Man löst etwa $\frac{1}{2}$ g der vorher bei 100° getrockneten Substanz in wenig Wasser auf, fügt ziemlich viel Platinchlorid hinzu, so dass auch das vorhandene Chlornatrium in Platindoppelsalz übergeführt wird, versetzt hierauf mit Weingeist und lässt einige Stunden unter zeitweiligem Umrühren stehen; die über dem gelben Niederschlag von Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 stehende Flüssigkeit muss tief gelb gefärbt sein; ist dies nicht der Fall, so fehlt es an Platinchlorid. Der Niederschlag wird nach den früheren Angaben weiter behandelt.

Um die Menge an Chlornatrium zu erfahren, berechnet man das Kaliumchlorid, welches in dem gewogenen Kaliumplatinchlorid enthalten ist und zieht es von dem Gewichte der angewandten Substanz ab. Liegen die Alkalimetalle nicht in Form ihrer Chloride

vor, so müssen sie erst in diese übergeführt werden. In vielen Fällen genügt schon ein Abdampfen der Substanz mit conc. Salzsäure; bei den salpetersauren Salzen ist ein wiederholtes Abdampfen der Substanz mit Salzsäure nothwendig, bis das Gewicht der gelinde geglühten Masse nicht mehr abnimmt. Schwefelsaure Salze führt man durch wiederholtes vorsichtiges Glühen mit Salmiak in Chloride über.

2. Methode. Indirecte Bestimmungen. Eine indirecte Bestimmung kann ausgeführt werden, wenn beide Metalle als Chloride oder als Sulfate vorhanden sind, ist aber nur dann zu empfehlen, wenn solche Mischungen vorliegen, welche von beiden Metallen ziemliche Mengen enthalten.

a) Aus der Chloridbestimmung.

Falls nicht schon die trocknen Chloride vorliegen, versetzt man die betr. Substanz, die ausser Kalium- und Natriumsalzen nur noch Ammoniumverbindungen, aber keine Alkaliphosphate, -borate oder -sulfate enthalten darf, in einem Platintiegel mit wenig conc. Salzsäure, dampft vorsichtig ein und glüht gelinde bis zum constanten Gewicht. Dieser genau gewogene Glührückstand, der aus $xKCl$ und $yNaCl$ besteht, wird in Wasser gelöst und in dieser Lösung das Chlor in der üblichen Weise bestimmt. Aus den gefundenen Werthen läst sich dann der Gehalt der ursprünglichen Substanz an Kalium- und Natriumchlorid nach der unten aufgestellten Gleichung 1. Grades mit 2 Unbekannte x und y berechnen. Es soll bezeichnen:

S = abgewogene Substanzmenge von Chlorkalium + Chlor-
natrium.

x = die unbekannte Menge von KCl } in S .
 y = " " " " $NaCl$ }

C = gefundene Chlormenge.

74,6 Theile KCl (= 1 Mol.) enthalten 35,45 Theile Cl .

1 KCl enthält somit $\frac{35,45}{74,6} = 0,4753 Cl$ und

$x KCl$: $0,4753 x Cl$. Ferner

58,5 Theile $NaCl$ (= 1 Mol.) enthalten 35,45 Theile Cl ;

1 $NaCl$ enthält $\frac{35,45}{58,5} = 0,606 Cl$ und

$y NaCl$ enthalten $0,606 y Cl$.

Es gelten die Gleichungen:

$$\text{I. } S = x + y;$$

$$\text{II. } C = 0,4753 x + 0,606 y;$$

$$\text{aus Gleichung I folgt: } y = S - x;$$

führt man diesen Werth für y in Gleichung II ein, so folgt:

$$\text{II' } C = 0,4753 x + 0,606 S - 0,606 x \\ = 0,606 S - 0,1307 x \text{ oder:}$$

$$x = \frac{0,606 S - C}{0,1307}.$$

Nach $y = S - x$ berechnet man den Gehalt an NaCl .

b) Aus der Sulfatbestimmung.

Falls nicht schon Sulfate vorliegen, raucht man die abgewogene Substanz, welche neben Kalium- und Natriumsalzen nur Ammoniumverbindungen enthalten darf¹, in einem Platintiegel mit einigen Tropfen Schwefelsäure ab und glüht bis zur Gewichtskonstanz, event. unter Zusatz von wenig Ammoniumcarbonat. Der gewogene Glührückstand, der jetzt aus $x \text{ SO}_4\text{K}_2$ und $y \text{ SO}_4\text{Na}_2$ besteht, wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und in dieser Lösung die Schwefelsäure bestimmt. Nach der unten aufgestellten Gleichung findet man die Menge SO_4K_2 , bzw. SO_4Na_2 , die in der abgewogenen Sulfatmischung enthalten ist. Es soll bezeichnen:

S = gewogene Substanzmenge von Kaliumsulfat + Natriumsulfat,

x = unbekannte Menge von SO_4K_2 } enthalten in S .
 y = " " " " SO_4Na_2 }
 s = gefundene Schwefelsäure (SO_4).

174,36 (= 1 Mol.) SO_4K_2 enthalten 96,06 SO_4 ,

1 SO_4K_2 enthält $\frac{96,06}{174,36} = 0,551 \text{ SO}_4$ und

$x \text{ SO}_4\text{K}_2$ enthalten $0,551 x \text{ SO}_4$; ferner

142,16 (= 1 Mol.) SO_4Na_2 enthalten 96,06 SO_4 ,

1 SO_4Na_2 enthält $\frac{96,06}{142,16} = 0,676 \text{ SO}_4$ und

$x \text{ SO}_4\text{Na}_2$ enthalten $0,676 x \text{ SO}_4$.

¹ Auch borsäure, phosphorsäure und kieselsäure Salze der Alkalimetalle dürfen nicht vorhanden sein.

Es gelten die folgenden Gleichungen:

$$\text{I. } S = x + y;$$

$$\text{II. } s = 0,551 x + 0,676 y;$$

$$\text{aus I folgt } y = S - x;$$

führt man diesen Werth für y in Gleichung II ein, so folgt:

$$\begin{aligned} \text{II'} \quad s &= 0,551 x + 0,676 S - 0,676 x \\ &= 0,676 S - 0,125 x \text{ und hieraus} \end{aligned}$$

$$x = \frac{0,676 S - s}{0,125}.$$

Nach Gleichung $y = S - x$ berechnet man den Gehalt an Natriumsulfat.

B. Trennung von Säuren.

Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff.

Beispiel: $KCl + KJ$.

Man wägt 0,5 bis 0,8 g von der vorher gelinde geglühten Mischung ab, löst sie in Wasser auf und fällt in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat Chlor- und Jodwasserstoff vollständig aus. Der auf einem Filter gesammelte, gut ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet und möglichst vollständig vom Filter losgelöst; das Filter wird mit wenig warmem Ammoniak wiederholt übergossen, um die Spuren von Chlorsilber, die dem Filter anhaften, zu lösen und dieses ammoniakalische Filtrat zunächst bei Seite gestellt. Das Filter wird in gewogenem Porcellantiegel verbrannt; erhitzt man hierbei nicht zu stark, so wird das dem Filter noch anhaftende Jodsilber nicht reducirt; zu der Filterasche im Tiegel bringt man den ammoniakalischen Auszug des Filters und dunstet diesen auf dem Wasserbad zur Trockne ein; erst jetzt fügt man den Gesamtniederschlag hinzu, erhitzt bis zum beginnenden Schmelzen und wägt nach dem Erkalten. Auf diese Weise erhält man das Gewicht des Gesamtniederschlags von $[AgCl + AgJ]$. Man bringt nun eine aliquote und zwar die grösste Menge des Chlor-Jodsilbers in eine gewogene Kugelhöhre aus schwer schmelzbarem Glas, leitet einen langsamen Strom trocknes Chlorgas durch, erhitzt den Inhalt zum Schmelzen und schwenkt die geschmolzene Masse in der Kugel

herum, so dass sie mit dem Chlor gut in Berührung kommt. (Vgl. Fig. 8.) Nach Verlauf von etwa 10 Minuten nimmt man die Röhre

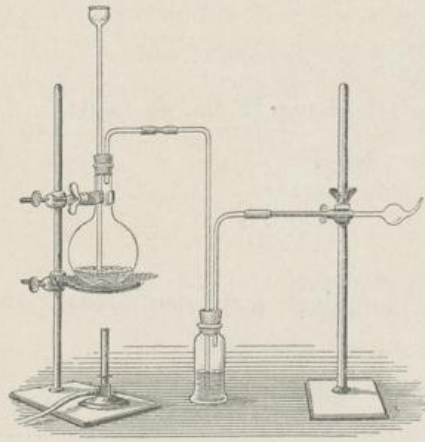


Fig. 8.

Apparat zum Erhitzen von Chlor-Jodsilber, bzw. Chlor-Bromsilber im Chlorstrom.

ab, lässt im Exsiccator erkalten und wägt sie. Dann erhitzt man nochmals den Kugelinhalt etwa 5 Minuten lang im Chlorstrom und wägt wiederum nach dem Erkalten. Ergeben die beiden Wägungen dasselbe Resultat, dann ist der Versuch beendet; andernfalls ist noch ein drittes Mal im Chlorstrom zu erhitzen, d. h. so lange, bis Gewichtskonstanz erreicht ist. Der erhaltene Gewichtsverlust, den die abgewogene Substanz in der Kugelröhre bei diesem Versuch erleidet, ist zunächst

auf den gesammten Chlor-Jodsilberniederschlag umzurechnen.

Berechnung. Da AgJ im Chlorstrom in $AgCl$ übergeführt wird, so tritt hierbei für 1 Molekül AgJ ein Gewichtsverlust von $(AgJ - AgCl) = 91,41$ ein; somit ist zu rechnen nach:

$$AgJ : (AgJ - AgCl) = x : d \text{ (gefundene Differenz)}$$

$$\frac{AgJ}{AgJ - AgCl} = \frac{234,8}{91,4} = 2,568.$$

Die Gewichts-differenz d , die der Gesamtniederschlag beim Schmelzen im Chlorstrom erleidet, multipliziert mit $2,568$, giebt somit die Menge des vorhandenen Jodsilbers an. — Zieht man dasselbe vom Gewicht des Gesamtchlorjodsilbers ab, so erfährt man das Chlorsilber, welches im Niederschlag enthalten ist: $(AgJ + AgCl) - AgJ = AgCl$.

Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff.

Beispiel: $KCl + KBr$.

Diese Bestimmung wird in der gleichen Weise wie die vorige ausgeführt. Das Filter ist nach der Extraktion mit Ammoniak für sich im gewogenen Porcellantiegel zu veraschen und die Asche mit

einigen Tropfen Salpetersäure, dann mit Bromwasserstoffsäure abzurauchen, um das reducirte Silber wieder in Bromsilber überzuführen.

$$\begin{aligned} \text{Berechnung: } AgBr : (AgBr - AgCl) &= x : d \text{ (gef. Differenz)} \\ 187,89 : 44,51 &= x : d \\ x &= \frac{187,89}{44,51} \times d = 4,221 d. \end{aligned}$$

Der Gewichtsverlust d , welchen der Gesamtniederschlag von $[AgBr + AgCl]$ beim Erhitzen im Chlorstrom erleidet, multipliziert mit $4,221$, ergiebt die Menge Bromsilber, welche im Niederschlag enthalten ist. Diese Methode liefert ganz genaue Resultate, sofern die Menge des Broms nicht zu gering ist. Wenn nur Spuren von Brom vorliegen, muss man bestrebt sein, einen Silberniederschlag herzustellen, der alles Brom, aber nur einen verhältnissmässig kleinen Theil des Chlors enthält. In einem solchen Falle fällt man kalt unter Umrühren nicht vollständig mit Silbernitrat aus, lässt den gelblichen Niederschlag absitzen und fügt noch etwas Silbernitrat hinzu; entsteht jetzt ein rein-weisser Niederschlag, so ist alles Brom gefällt und man kann denselben abfiltriren. Die Menge des Chlors findet man in der Weise, dass man eine neue Portion Substanz mit Silbernitrat ganz ausfällt und von dem gewogenen Niederschlag das gefundene und der angewandten Substanzmenge entsprechende Bromsilber abzieht.

Bromwasserstoff und Jodwasserstoff.

Beispiel: $KBr + KJ$.

Man bestimmt in einer Portion das Jod als Palladiumjodür PdJ_2 , indem man die Lösung von etwa 0,5 g ausgetrockneter Substanz mit wenig verdünnter Salzsäure und überschüssigem Palladiumchlorür 2 Tage lang an einem warmen Orte stehen lässt und den erhaltenen Niederschlag von Palladiumjodür auf einem gewogenen Filter sammelt und nach den früheren Angaben weiter behandelt.

In einer zweiten Portion Substanz fällt man die beiden Halogenwasserstoffsäuren zusammen mit Silbernitrat aus und bestimmt das Gewicht des Niederschlags von $[AgBr + AgJ]$. Durch Differenzrechnung findet man dann das Brom.

Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff [nebeneinander].

Beispiel: $KCl + KBr + KI$.

Man bestimmt in einer Portion der Substanz durch Ausfällen mit Silbernitrat und Wägen des Niederschlags alle drei Halogene zusammen. — In einer zweiten Portion fällt man das vorhandene Jod mit Palladiumnitrat als Jodür aus und wägt dieses; die davon abfiltrirte Flüssigkeit befreit man erst mit Schwefelwasserstoff von Palladium, dann durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Schwefelwasserstoff und bestimmt dann nach den obigen Angaben, Chlor und Brom zusammen.

V.

Die Analyse einiger Mineralien.

Der quantitativen Analyse von Mineralien muss stets eine genaue qualitative Untersuchung vorhergehen. Man stellt sich von dem betr. Mineral eine solche Menge höchst feines Pulver her [3 bis 6 g], dass es ausreichend erscheint für die vollständige qualitative und quantitative Untersuchung.

Analyse von natürlich vorkommendem Sulfat.

Schwerspath.

Der Schwerspath besteht aus Bariumsulfat, das häufig mit kleinen Mengen Strontiumsulfat gemengt ist.

Man mischt etwa 1 g höchst fein gepulvertes Mineral in einem Platintiegel möglichst gut mit der 4- bis 6fachen Menge trockner Soda und glüht das Gemisch über dem Gebläse so lange, bis die Masse ruhig fließt und aus derselben keine Gasblasen mehr aufsteigen. Den erkalteten Tiegel kocht man in einer geräumigen Porcellanschale mit ziemlich viel Wasser aus, so dass sich der Inhalt vom Tiegel vollständig löst, nimmt dann den Tiegel heraus, spült ihn gut ab und lässt den Niederschlag absitzen. Derselbe besteht aus Baryumcarbonat, event. gemengt mit Strontiumcarbonat

und ist mit heissem Wasser so lange auszuwaschen, bis eine Probe des mit Salzsäure angesäuerten Filtrates mit Chlorbaryum keine Trübung mehr giebt. Enthält der Schwerspath kein Strontium, so kann das auf dem Filter befindliche Baryumcarbonat getrocknet, gelinde geglüht und als solches gewogen werden.

Ist der Schwerspath strontiumhaltig, so löst man den erhaltenen Niederschlag aus den beiden Carbonaten in möglichst wenig Essigsäure auf, fällt das Baryum mit chromsaurem Kalium als Chromat CrO_4Ba und im Filtrat davon das Strontium als Carbonat aus.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure wird der erhaltene wässrige Auszug der Schmelze, welche die Gesamtschwefelsäure als Natriumsulfat enthält, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, aufgekocht und in der Siedehitze mit Chlorbaryum im Ueberschuss versetzt. — Enthält der Schwerspath Kieselsäure, so muss diese vor der Ausfällung der Schwefelsäure beseitigt werden, indem man den wässrigen filtrirten Auszug der Schmelze mit Salzsäure ansäuert, zur Trockne eindampft, den Rückstand im Luftbad auf etwa 120° erhitzt, dann mit verdünnter Salzsäure auszieht und im Filtrat von der ausgeschiedenen Kieselsäure die Schwefelsäure bestimmt.

Bei Vorhandensein von Calciumsulfat im Schwerspath ist eine Trennung von Baryum und Calcium, bezw. von Baryum, Strontium und Calcium nach den früheren Angaben auszuführen.

Analyse natürlich vorkommender Carbonate.

Dolomit.

Dolomit besteht im Wesentlichen aus Calcium- und Magnesiumcarbonat, häufig gemengt mit Spuren von Ferrocarbonat, Thonerde und Silikat.

Für die Bestimmung der Metalle erhitzt man 1 bis 1,5 g fein gepulverten und bei 100° getrockneten Dolomit in einer Porcellanschale mit überschüssiger verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade so lange, bis die Kohlensäureentwicklung beendigt ist, dampft dann zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand noch kurze Zeit im Luftbad auf 120° , wenn der Dolomit Kieselsäure, bezw. Silikat enthält. Den trocknen Rückstand durchfeuchtet man mit conc. Salzsäure, um die basischen Chloride in Lösung zu bringen, kocht

nach einiger Zeit mit Wasser aus und filtrirt vorhandene Kieselsäure ab; diese wird nach den früheren Angaben durch Glühen in SiO_2 übergeführt. Zu dem erhaltenen Filtrat fügt man Salmiaklösung und Ammoniak im Ueberschusse und kocht aus; Aluminium und Eisen werden hierbei als Hydroxyde ausgefällt, welche abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und, falls der Niederschlag gering ist, zusammen als Oxyde bestimmt werden. In der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man Calcium und Magnesium nach den auf S. 103 gemachten Angaben. Eine zweimalige Fällung des Calciums als Calciumoxalat ist unbedingt nothwendig, da der erst erhaltene Niederschlag stets magnesiumhaltig ist.

Die Kohlensäure bestimmt man am besten nach der Absorptionsmethode und verwendet hierzu 2 bis 3 g fein gepulverten Dolomit. Kommt es hierbei nicht auf eine absolute Genauigkeit an, so kann die Kohlensäure in dem Apparat von WILL-FRESENIUS oder auch durch Schmelzen mit Boraxglas bestimmt werden.

Spatheisenstein

besteht aus Ferro-, Mangan-, Calcium- und Magnesiumcarbonat.

1 bis 1,5 g sehr fein gepulvertes, bei 100° getrocknetes Mineral werden in Salzsäure durch Erhitzen gelöst; enthält der Spatheisenstein Kieselsäure (Gangart), so wird diese nach dem unter Dolomit angegebenen Verfahren entfernt. Die erhaltene salzsaure Lösung wird zur Oxydation des Eisenchlorürs mit 3 bis 5 ccm rauchender Salpetersäure erhitzt und, falls sehr viel Säure zum Lösen des Minerals verwendet worden ist, der Ueberschuss derselben durch Eindampfen grösstentheils beseitigt; hierauf verdünnt man mit Wasser und fügt soviel Natriumacetatlösung hinzu, dass die Flüssigkeit tief dunkelroth gefärbt ist. Durch Erhitzen bis zum Sieden fällt dann das Eisen als basisches Ferriacetat aus, und im Filtrat davon wird das Mangan nach dem Uebersättigen mit Ammoniak und Zusatz von viel Salmiak in der Siedehitze mit Schwefelammonium gefällt. In der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit werden, event. nach dem Eindampfen auf ein kleineres Volum, Calcium und Magnesium nach den früheren Angaben getrennt und bestimmt.

Die Bestimmung des Eisens geschieht am raschesten auf maassanalytischem Wege. Man löst 0,2 bis 0,4 g fein ge-

pulvertes Mineral in Salzsäure auf, verdampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne, erwärmt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, bis die Salzsäure vollständig verjagt ist und verdünnt mit Wasser. Zur Reduction des Eisenoxydsalzes bringt man ein Stückchen eisenfreies Zink in die Lösung und lässt am besten im Ventilkölbchen so lange stehen, bis ein herausgenommener Tropfen mit Rhodankaliumlösung eine kaum wahrnehmbare Rothfärbung giebt. Dann nimmt man noch etwa vorhandenes Zink heraus und titirt das Eisenoxydsalz mit einer eingestellten Kaliumpermanganatlösung. Vgl. die unter dem Kapitel „Oxydimetrie“ gemachten Angaben.

Die Kohlensäure kann nach der Absorptionsmethode, aber auch durch Zusammenschmelzen mit Boraxglas bestimmt werden. Man schmilzt das vorher bis zur Gewichtsconstanz erhitzte Boraxglas, von welchem ziemlich viel für den Versuch verwendet werden muss, lässt den fein gepulverten Spatheisenstein (etwa 1 g) hineinfallen, so dass das Pulver auf den Boden des Tiegels zu liegen kommt und so die Oxydation des Eisenoxydsalzes möglichst verhindert wird und erhitzt dann im bedeckten Tiegel über der einfachen Bunsenflamme bis zum constanten Gewicht.

Analyse natürlich vorkommender Schwefelmetalle.

Schwefelkies.

Hauptbestandtheile: Eisen und Schwefel; beigemengt sind gewöhnlich Kupfer, Arsen, Calcium, Magnesium und Quarz.

Für die Bestimmung des Schwefels im Schwefelkies führt die Schmelzmethode mit Kaliumchlorat und trockner Soda am raschesten zum Ziele und giebt bei einiger Uebung auch befriedigende Resultate. Das sehr fein gepulverte Mineral, in einer Menge von 0,2 g, wird mit 10 g einer Mischung aus 1 Theil Kaliumchlorat und 5 Theilen Soda in einem bedeckt zu haltenden Platintiegel über der gewöhnlichen Bunsenflamme 15 bis 20 Minuten lang geschmolzen. Der erkaltete Tiegel wird mit seinem Inhalte in einer geräumigen Porcellanschale mit Wasser wiederholt ausgekocht, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure in der Siedehitze mit Chlorbaryum ausgefällt.

Zur Bestimmung der Metalle wird der fein gepulverte Schwefelkies (1 bis 2 g) mit Salpetersäure unter Zusatz von chlorsaurem

Kalium oder mit Königswasser, das aus 1 Theil conc. Salzsäure und 6 Theilen conc. Salpetersäure besteht, in einem mit einem Trichter bedeckten Erlenmeyerkolben gelöst. In beiden Fällen dampft man das Ganze mit einem Ueberschuss von Salzsäure auf dem Wasserbade zur staubigen Trockne ein, um die Salpetersäure vollständig zu verjagen und etwa vorhandene Kieselsäure unlöslich abzuscheiden. Den Rückstand nimmt man in salzsäurehaltigem Wasser auf, filtrirt vorhandene Kieselsäure ab, fällt im Filtrat das Kupfer mit Schwefelwasserstoff aus und bestimmt es als Kupfersulfür Cu_2S ; im erhaltenen Filtrat wird, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Aufkochen und darauf folgender Oxydation mit rauchender Salpetersäure, das Eisen mit Ammoniak ausgefällt; und in der vom Ferrihydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit werden nach den früheren Angaben Calcium und Magnesium bestimmt.

Arsenikkies.

Bestandtheile: Arsen, Eisen, Schwefel.

Das fein gepulverte Mineral (1 bis 2 g) wird entweder mit Salpetersäure und Kaliumchlorat oder mit einem Königswasser aufgeschlossen, das durch Mischen von 1 Theil Salzsäure und 6 Theilen Salpetersäure hergestellt ist. Die Lösung wird zur vollständigen Verjagung der Salpetersäure mit Salzsäure zur Trockne verdampft, event. wiederholt eingedampft, dann der Rückstand in Salzsäure und Wasser aufgenommen, die Lösung, falls es nöthig ist, filtrirt und auf ein bestimmtes Volum verdünnt. In dem einen, genau abgemessenen Theil bestimmt man die Schwefelsäure, in dem anderen Theil Arsen und Eisen. Zur Trennung dieser beiden Metalle wird in die heisse Lösung längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet und zur vollständigen Fällung des Arsens die mit SH_2 gut gesättigte Flüssigkeit im lose verschlossenen Kolben einige Stunden stehen gelassen; wenn eine abfiltrirte Probe beim Erwärmen und Einleiten von H_2S keinen gelben Niederschlag mehr giebt, so ist alles Arsen gefällt; anderenfalls ist die erwärmte Flüssigkeit nochmals mit Schwefelwasserstoff gut zu sättigen; der Niederschlag stellt ein Gemenge von Arsenpentasulfid As_2S_5 , Arsentrisulfid As_2S_3 und mechanisch beigemengtem Schwefel dar und kann deshalb nicht als solcher gewogen werden; er wird mit rauchender Salpetersäure oder mit Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat gelöst, die Lösung eingedampft, der Rückstand in verdünntem Ammoniak

aufgenommen und die gebildete Arsensäure mit Magnesiainischung ausgefällt und als Magnesiumpyroarseniat $As_2O_7Mg_2$ gewogen.

Im Filtrat vom Schwefelarsen wird nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs und darauffolgender Oxydation mit rauchender Salpetersäure oder Bromwasser, das Eisen mit Ammoniak niedergeschlagen.

Nach dem angegebenen Verfahren erhält man leicht ein mit Eisen verunreinigtes Baryumsulfat; kommt es auf grosse Genauigkeit an, so fällt man das Eisen zuerst mit Ammoniak aus und bestimmt im Filtrat vom Ferrihydroxyd die Schwefelsäure, oder man bestimmt in einer neuen Portion Mineral nach der Schmelzmethode mit Kaliumchlorat und Soda den Schwefel.

Zinkblende.

Bestandtheile: Zink, Eisen und Schwefel.

1 bis 2 g fein gepulvertes Mineral werden mit Salpetersäure erwärmt und unter Zusatz von chlorsaurem Kalium in Lösung gebracht; die Lösung wird zur Verjagung der Salpetersäure mit Salzsäure eingedampft, der Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, diese Lösung auf ein bestimmtes Volum verdünnt und in zwei Theile getheilt; den einen Theil verwendet man zur Bestimmung der Schwefelsäure und den zweiten Theil zur gleichzeitigen Bestimmung von Eisen und Zink. Zur Trennung der beiden Metalle wird die salzsaure Lösung verdünnt und mit soviel Natriumacetatlösung versetzt, dass die Flüssigkeit dunkelroth gefärbt erscheint, dann wird durch Aufkochen das Eisen als basisches Ferriacetat gefällt und im Filtrat davon das Zink in der Siedehitze mit Natriumcarbonat niedergeschlagen.

Nach einem zweiten Verfahren wird die salzsaure Lösung zuerst mit Ammoniak alkalisch gemacht, dann mit Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff in der Wärme das Zink vollständig ausgefällt; im Filtrat vom Schwefelzink wird nach entsprechender Concentration der Flüssigkeit und Oxydation mit rauchender Salpetersäure das Eisen mit Ammoniak niedergeschlagen. Dieses Verfahren empfiehlt sich besonders dann, wenn die Zinkblende nur wenig Eisen enthält. In einem solchen Falle kann man auch das Eisen, das in der Oxydform vorliegen muss, zweimal mit viel überschüssigem Ammoniak ausfällen und in der vom Ferrihydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit in essigsaurer Lösung das Zink als Sulfid bestimmen.

Analyse natürlich vorkommender Silikate.

In den natürlich vorkommenden Silikaten finden sich besonders die Metalle Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium, an Kieselsäure gebunden vor, in selteneren Fällen auch Chrom, Mangan, Nickel und Lithium. Nur in wenigen Silikaten sind Metalle von der Schwefelwasserstoffgruppe vorhanden. — Eine verhältnissmässig kleine Anzahl von Silikaten wird durch conc. Salzsäure zerlegt; die meisten müssen für die Bestimmung der Metalle durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat oder mit Flusssäure-Schwefelsäure aufgeschlossen werden.

Orthoklas.

Kalium-Aluminiumsilikat; enthält häufig geringe Mengen von Eisenoxyd, Kalk und Magnesia.

Das fein gepulverte und gebeutelte Mineral, in einer Menge von 1 bis 1,5 g, wird in einem Platintiegel mit der 6- bis 8fachen Menge Kalium-Natriumcarbonat über dem Gebläse zusammengeschmolzen und die Kieselsäure nach den auf S. 80 gemachten Angaben ausgeschieden und als SiO_2 gewogen. — In der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit wird das Aluminium, event. gemengt mit Eisen, ausgefällt, und zwar ist wegen des Vorhandenseins von viel Alkalisalz eine doppelte Fällung zu empfehlen. Der Gehalt des Orthoklas an Eisen ist meist so gering, dass das Eisenoxyd zusammen mit der Thonerde gewogen werden kann; eine Trennung beider Metalle ist dann nicht nöthig.

Sind Calcium und Magnesium vorhanden, so werden sie im Filtrat vom $Al_2(OH)_6$ nach S. 103 abgeschieden und bestimmt.

Zur Bestimmung des Kaliums wird eine neue Portion (1 bis 2 g) fein gepulvertes Mineral in einer geräumigen Platinschale mit alkalifreier Flusssäure zu einem dünnen Brei angerührt und etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf der Asbestplatte gelinde erhitzt; dann fügt man 1 bis 2 ccm reine conc. Schwefelsäure hinzu und dampft vorsichtig zur Trockne ein; den Rückstand erhitzt man zunächst mit wenig conc. Salzsäure, um die basischen Salze in Lösung zu bringen, verdünnt mit Wasser, kocht auf und filtrirt, falls es nöthig ist. Bleibt ein in Salzsäure unlöslicher Rückstand, so ist derselbe nochmals mit

Flusssäure und Schwefelsäure abzurauchen und die Lösung dieses Rückstandes mit der erst erhaltenen zu vereinigen. — Aus dieser Lösung wird das Aluminium mit Ammoniak gefällt und im Filtrat vom $Al(OH)_3$ das Kalium als Sulfat SO_4K_2 bestimmt.

Granat.

Bestandtheile: Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kieselsäure.

Die Aufschliessung des Granats wird wie die des Feldspaths ausgeführt. Für die Bestimmung der Metalle wird das Mineral am besten mit Flusssäure-Schwefelsäure aufgeschlossen. Zur Trennung und Bestimmung des Eisens und Aluminiums wird nach einer der S. 92 angegebenen Methoden gearbeitet. Eine zweimalige Fällung des Eisen-Aluminiums ist angebracht, da die erste Fällung meist kalk- und magnesiahaltig ist.

Zur Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes wird eine neue Portion von dem feingepulverten Granat in einer Röhre mit 4 bis 5 ccm reiner conc. Schwefelsäure versetzt, zur Verdrängung der Luft einige Minuten Kohlensäure in die Röhre eingeleitet, dann wird dieselbe zugeschmolzen und etwa 3 Stunden auf 200 bis 220° erhitzt; nach dem Erkalten wird die Röhre mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser ausgespült und das Eisenoxydulsalz sofort mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung durch Titration bestimmt. Vgl. Oxydimetrie S. 141.

Augit. (Hornblende.)

Bestandtheile: Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium, Natrium und Kieselsäure.

Die Analyse des Augits wird in derselben Weise wie die des Feldspaths und Granats ausgeführt.

Für die Bestimmung der Alkalimetalle raucht man eine besondere Portion fein gepulverte Substanz, etwa 2 g, mit Flusssäure-Schwefelsäure ab, fällt aus der salzsauren Lösung des Verdampfungsrückstandes Eisen und Aluminium mit Ammoniak und aus der von dem erhaltenen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit mit oxalsaurem Ammonium das Calcium aus; das hierbei gewonnene Filtrat dampft man zur Trockne ein, glüht zur Entfernung der Ammoniaksalze und fällt im Glührückstand mit Aetzbaryt das Magnesium aus; in der vom Magnesiumhydroxyd abfiltrirten Flüssigkeit wird das Baryum mit

Schwefelsäure beseitigt, und schliesslich werden die Alkalimetalle zusammen als Sulfate gewogen und entweder auf indirectem Wege bestimmt, nämlich durch Bestimmung der Schwefelsäure im gewogenen Sulfatrückstand, oder dadurch, dass man das Kalium mit Platinchlorid als Kaliumplatinchlorid ausfällt und aus der Differenz das Natrium berechnet.

Olivin.

Bestandtheile: Magnesium, Eisen, Kieselsäure.

Olivin gehört zu denjenigen Silikaten, welche durch Erhitzen mit conc. Salzsäure zerlegt werden. — 1 bis 2 g fein gepulvertes Mineral werden mit conc. Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbad digerirt, dann wird eingedampft und die Kieselsäure in der auf S. 80 angegebenen Weise abgeschieden und bestimmt. Das erhaltene Filtrat wird, falls Eisenoxydulsalz zugegen ist, zur Oxydation mit rauchender Salpetersäure gekocht, dann mit Ammoniak das Eisen gefällt und im Filtrat vom Ferrihydroxyd, nach dem Eindampfen auf etwa 30 ccm das Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat abgeschieden. — Enthält der Olivin Thonerde, so stellt der gewogene „Eisenniederschlag“ das Gewicht von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd dar. Man bestimmt dann in einer neuen Portion das Eisen maassanalytisch.

Analyse eines natürlich vorkommenden Oxydes.

Zinnstein

besteht aus viel Zinnoxid und wenig Eisenoxyd.

Etwa 1 g des fein zerriebenen Minerals wird mit der 8- bis 10fachen Menge einer Mischung aus gleichen Theilen Soda und Schwefel mit einem Platindraht möglichst gut gemischt und diese Mischung in einem bedeckt zu haltenden Porcellantiegel zusammenschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird mit heissem Wasser wiederholt ausgezogen und filtrirt; das Filtrat, in welchem sich Zinn als sulfozinnsaures Natrium SnS_3Na_2 vorfindet, wird mit verdünnter Salzsäure übersättigt und das ausgeschiedene Zinnsulfid SnS_2 nach den früheren Angaben in Zinndioxyd übergeführt.

Der in Wasser unlösliche schwarze Rückstand von Eisensulfür wird mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, und in dieser Lösung das Eisen, nach vorausgegangener Oxydation, mit Ammoniak ausgefällt und als Fe_2O_3 gewogen.

Analyse natürlich vorkommender Sulfosalze.

Fahlerz und Rothgültigerz.

Fahlerz enthält Arsen, Antimon, Silber, Kupfer, Zink, Eisen, Schwefel und Gangart.

Rothgültigerz enthält Antimon (Arsen), Silber, Schwefel, und Gangart.

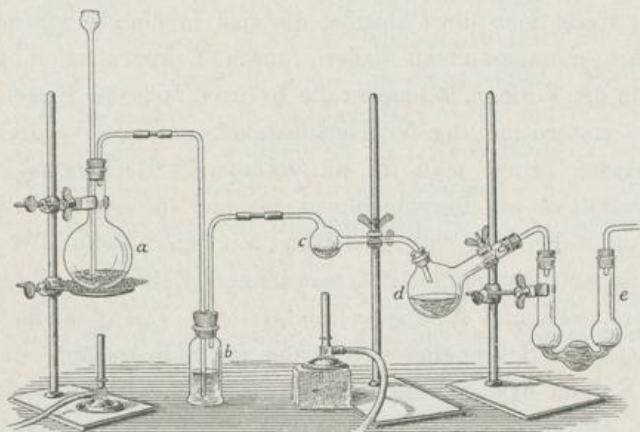


Fig. 9.

Apparat zur Zersetzung des Fahlerzes im Chlorstrom.

Diese schwefelhaltigen Mineralien werden am besten durch Erhitzen in einem Strom trocknen Chlors aufgeschlossen; Schwefel, Arsen, Antimon, Zink und ein Theil des Eisens destilliren hierbei über, während sich Kupfer, Silber, ein Theil des Eisens, sowie die Gangart im Rückstande vorfinden.

Die Destillation wird in dem folgenden Apparat ausgeführt: *a* ist ein Chlorentwickler, in dem man aus Braunstein und arsenfreier Salzsäure Chlor entwickelt; *b* ist eine Trockenflasche, die reine conc. Schwefelsäure enthält, *c* eine Kugelhöhle, die aus schwer schmelzbarem Glase hergestellt ist und zur Aufnahme der Substanz dient; *d* und *e* sind Vorlagen, die mit einem Gemisch aus Salzsäure und Weinsäurelösung theilweise gefüllt sind. Den Apparat stellt man unter dem Abzug auf; in die Kugelhöhle bringt man etwa 2 g höchst fein gepulvertes Mineral. Ist der Apparat zusammengestellt, so leitet man einen nur schwachen Chlorstrom durch

die Kugelhöhre und zwar so lange, etwa 20 Minuten lang, als noch eine Zersetzung der Substanz stattfindet, was man an der erheblichen Erwärmung der Kugelhöhre erkennt. Hierauf erhitzt man dieselbe im lebhafteren Chlorstrom zunächst ganz gelinde, dann allmählich stärker, so dass aber die Kugel nicht rothglühend wird. Hierbei sublimiren die Chloride von Arsen, Antimon, Schwefel vollständig, die von Eisen und Zink nur theilweise in die Vorlage über. Sublimirt bei weiterem Erhitzen der Kugel Nichts mehr über, so treibt man die Chloride, die sich in dem gebogenen Theil der Röhre *c* angesammelt haben, durch Erhitzen möglichst vollständig in die Vorlage, schneidet die Röhre hinter der Kugel ab und spült die erstere mit der Vorlageflüssigkeit gut aus. — Den Inhalt der Vorlagen bringt man in ein geräumiges Becherglas, füllt die Schwefelsäure mit Baryumchlorid aus und entfernt im Filtrat vom Baryumsulfat den überschüssigen Baryt mit Schwefelsäure. In die abfiltrirte heisse Flüssigkeit leitet man längere Zeit Schwefelwasserstoff ein, um Arsen und Antimon auszufällen. Die gesammelten und ausgewaschenen Schwefelmetalle werden mit Salpetersäure und chlorsaurem Kalium oxydirt, die Lösung wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der aus Arsen- und Antimonsäure bestehende Rückstand nach dem Verfahren von E. FISCHER im lebhaften Chlorwasserstoffstrom bei Gegenwart von Ferroammoniumsulfat (ca. 20 g) der Destillation unterworfen.

Die vom Schwefelantimon-Schwefelarsenniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält noch Eisen und Zink, welche man nach dem Uebersättigen mit Ammoniak durch Schwefelammonium in der Wärme vollständig als Schwefelmetalle ausfällt; dieselben werden abfiltrirt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen und auf dem Filter durch wiederholtes Aufgiessen in heisser verdünnter Salzsäure gelöst. Diese Lösung wird mit der filtrirten Lösung des Kugelinhaltes (siehe weiter unten) vereinigt. Der Inhalt der Kugel wird nämlich mit stark verdünnter Salzsäure gelinde erwärmt, wobei Silberchlorid und Gangart zurückbleiben, dann wird abfiltrirt und der Rückstand gut ausgewaschen. Diesem Rückstande entzieht man mit heissem Ammoniak vollständig das Silberchlorid und fällt es aus der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure wieder aus.

In den vereinigten salzsauren Lösungen des mit Schwefelammonium erhaltenen Niederschlags (s. o.) und des Kugelinhaltes bestimmt

man das Kupfer als Sulfür und im Filtrat vom *CuS* werden Zink und Eisen nach einer der früher angegebenen Methoden getrennt.

Analyse natürlich vorkommender Phosphate.

Phosphorit. Apatit.

Hauptbestandtheile: Calciumphosphat mit Chlorcalcium (und Fluorcalcium bei manchen Apatiten).

Zur Bestimmung der Phosphorsäure werden 0,2 bis 0,3 g fein gepulverte Substanz in conc. Salzsäure gelöst; ist die Zersetzung beendet, so dampft man die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne ein, befeuchtet den Verdampfungsrückstand mit Salpetersäure, dampft wieder ein und nimmt den Rückstand schliesslich in heissem Wasser unter Zusatz von Salpetersäure auf. In dieser nöthigenfalls vorher filtrirten Lösung wird die Phosphorsäure nach der Molybdatmethode bestimmt.

Für die Bestimmung des Calciums muss in einer neuen Portion Substanz die Phosphorsäure mit Zinn und Salpetersäure zunächst beseitigt werden. Man verdampft die salzsaure Lösung der Substanz (0,5 g) mit Salpetersäure und erwärmt den Rückstand mit Zinn und conc. Salpetersäure einige Zeit auf dem Wasserbade, bis alle Phosphorsäure als Stanniphosphat ausgefällt ist; im Uebrigen verfährt man nach den S. 72 gemachten Angaben. — Das erhaltene phosphorsäurefreie Filtrat verdampft man auf ein kleines Volum, übersättigt es mit Ammoniak und fällt das Calcium mit oxalsaurem Ammonium aus; im Filtrat vom Calciumoxalat wird vorhandenes Magnesium mit Natriumphosphat abgeschieden. — Man kann die Phosphorsäure auch als Ferriphosphat ausfällen und dann im hierbei erhaltenen Filtrat das Calcium bestimmen.

Für die Bestimmung des Chlors werden 2 bis 3 g Substanz mit der 3fachen Menge reiner Soda oder besser mit aus Metall dargestelltem Aetznatron in einem Nickeltiegel zusammengeschmolzen; die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, filtrirt und im Filtrat das Chlor nach dem Uebersättigen mit verdünnter Salpetersäure gewichtsanalytisch oder durch Titriren nach VOLHARD bestimmt. — Es ist nicht zulässig, das Mineral durch Erwärmen in conc. Salpetersäure zu lösen, weil sich sonst Chlorwasserstoff verflüchtigen würde.

A n h a n g.

Die Analyse des Schiesspulvers.

Schiesspulver besteht aus Kalisalpeter, Schwefel und Kohle.

Fein geriebenes Schiesspulver wird im Exsiccator über Schwefelsäure oder im Trockenschrank bei 70° gut ausgetrocknet. 1 bis 2 g desselben bringt man auf ein bei 100° bis zum constanten Gewicht ausgetrocknetes Filter und giesst wiederholt heisses Wasser darüber, bis aller Salpeter gelöst ist, d. h. bis 3 Tröpfchen des Filtrates die Salpetersäureprobe mit Brucin-Schwefelsäure nicht mehr geben; das erhaltene Filtrat wird in einer gewogenen Platinschale eingedampft und der aus Salpeter bestehende Trockenrückstand bei 120° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. — Der auf dem Filter befindliche Rückstand von Schwefel + Kohle wird getrocknet, möglichst vollständig vom Filter genommen und in einer trocknen Kochflasche unter häufigem Umschütteln mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen; dann wird durch das erste Filter gegossen und die rückständige Kohle so lange mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen, bis einige Tröpfchen des Filtrates beim Eindunsten im Uhrschälchen keinen Rückstand mehr hinterlassen. — Die Schwefelkohlenstofflösung wird in einer tarirten Platin- oder Porcellanschale eingedunstet, der Rückstand bei 70° getrocknet und gewogen. Man kann auch den Schwefel aus der Differenz berechnen, indem man nur das Gewicht der bei 100° getrockneten Kohle bestimmt und die Summe aus dieser und dem gefundenen Kalisalpeter von dem Gewicht der ursprünglich verwendeten Substanz abzieht.

Maass- oder Titriranalyse.

Allgemeiner Theil.

Bei den maassanalytischen Bestimmungen arbeitet man mit Lösungen, deren Gehalt oder Titer an wirksamer Substanz genau bekannt ist. Diese Lösungen lässt man aus calibrirten, genau graduirten Glasröhren, den Büretten, zu der Substanz, welche man bestimmen will und die sich fast immer in Lösung vorfinden muss, so lange zufließen, bis eine bestimmte Endreaction eintritt. In vielen Fällen muss man einen sog. Indicator zusetzen, d. h. eine Substanz, welche das Ende einer Reaction anzeigt. Dies ist z. B. immer der Fall, wenn man freie Säuren, die Alkalien oder ihre Carbonate maassanalytisch zu bestimmen hat. Bei den maassanalytischen Bestimmungen verwendet man verschieden hergestellte Lösungen.

1. Titrirte Lösungen. Auf den Titer gestellte Lösungen sind solche, die willkürlich hergestellt werden, indem man die betreffende Substanz löst und alsdann den „Wirkungswerth“ dieser Lösung bestimmt; solcher Lösungen bedient man sich immer dann, wenn sie nicht längere Zeit unverändert haltbar sind, wie dies bei der so häufig angewandten Kaliumpermanganatlösung der Fall ist; man bestimmt von den titrirten Lösungen meist nicht den Gehalt an gelöster Substanz, sondern nur den Titer, d. h. den Wirkungswerth, auf eine bestimmte Substanz bezogen, welcher wegen der Veränderlichkeit der Lösung von Zeit zu Zeit zu controliren ist. Von der Kaliumpermanganatlösung bestimmt man z. B. wieviel Eisen von 1 ccm der Lösung oxydirt wird.

2. Normallösungen sind Lösungen von bestimmtem, unänderlichem Gehalt. — Normallösungen enthalten von der betreffenden wirksamen Substanz im Liter ein Gramm-äquivalent, d. h. das Aequivalentgewicht in Grammen ausgedrückt.

Unter dem Aequivalentgewicht versteht man die Menge der betreffenden Substanz, welche einem Theil Wasserstoff oder einem Atom eines anderen einwerthigen Elementes, wie *Cl, Br, J* gleichwerthig ist. Das Aequivalentgewicht einer Substanz drückt also die Menge aus, welche sich mit 1 Atom Wasserstoff verbinden, bezw. welche 1 Atom Wasserstoff in einer Verbindung vertreten kann. Bei den einwerthigen Elementen sind somit Aequivalent- und Atomgewichte identisch.

In der Verbindung OH_2 ist ein Atom Sauerstoff 2 Atomen Wasserstoff aequivalent, oder 16 Theile *O* entsprechen 2 Theilen *H*. Da aber das Aequivalentgewicht einer Substanz die Menge bedeutet, welche einem Theil *H* entspricht, so ist demnach

$$\frac{O}{2} = 8$$

das Aequivalentgewicht des Sauerstoffs.

Aus der Verbindung NH_3 ist zu ersehen, dass

$$\frac{N}{3} = \frac{14}{3} = 4,66$$

das Aequivalentgewicht des Stickstoffs und aus CH_4 , dass

$$\frac{C}{4} = \frac{12}{4} = 3$$

das Aequivalentgewicht des Kohlenstoffs ist.

Man findet somit das Aequivalentgewicht eines Elementes, bezogen auf $H = 1$, indem man sein Atomgewicht durch die Werthigkeit des Elementes dividirt:

$$\text{Aequ.-Gew. eines Elementes} = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Valenz}}$$

In ähnlicher Weise findet man die Aequivalentgewichte der Säuren und Basen.

Die Basicität der Säuren wird gemessen durch einwerthige Metalle, bezw. einwerthige Basen; 1 Molekül einer einbasischen Säure hat ein, 1 Molekül einer zweibasischen Säure hat zwei Moleküle

einer einwerthigen Base, wie Aetznatron oder Aetzkali zur Neutralisation nöthig. — Das Aequivalentgewicht einer Säure ist diejenige Menge, welche von einem Molekül einer einwerthigen Base gesättigt wird. Man findet also das Aequivalentgewicht einer Säure, indem man ihr Molekulargewicht durch ihre Basicität dividirt:

$$\text{Aequ.-Gew. einer Säure} = \frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Basicität}}$$

Die Werthigkeit der Basen wird durch einbasische Säuren, wie *HCl*, *HBr*, *HJ* gemessen. Das Aequivalentgewicht einer Base ist die Menge, welche von einem Molekül einer einbasischen Säure neutralisirt wird. Bei den Basen *KOH*, *NaOH*, *NH₃* fallen somit Molekular- und Aequivalentgewichte zusammen. — Man findet das Aequivalentgewicht einer Base, wenn man ihr Molekulargewicht durch ihre Werthigkeit dividirt:

$$\text{Aequ.-Gew. einer Base} = \frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Werthigkeit}}$$

Wie die freien Basen können auch die Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle alkalimetrisch bestimmt werden; das Aequivalentgewicht dieser Carbonate, *CO₃K₂*, *CO₃Na₂*, *CO₃Ba*, *CO₃Ca* etc. wird ebenfalls durch die Menge ausgedrückt, die von 1 Molekül *HCl* (*HBr*, *HJ*) gesättigt wird.

Aequivalentgewichte von:

Chlorwasserstoff	= <i>HCl</i> = 36,45.
Schwefelsäure	= $\frac{SO_4H_2}{2}$ = 49.
Essigsäure	= <i>C₂H₄O₂</i> = 60.
Oxalsäure (kryst.)	= $\frac{C_2O_4H_2 + 2H_2O}{2}$ = 63.
Weinsäure	= $\frac{C_4H_6O_6}{2}$ = 75.
Citronensäure	= $\frac{C_6H_8O_7}{3}$ = 64.
Aetznatron	= <i>NaOH</i> = 40.
Aetzkali	= <i>KOH</i> = 56.
Aetzbaryt	= $\frac{Ba(OH)_2}{2}$ = 85,5.

Ammoniak	$= NH_3 = 17.$
Aluminiumhydroxyd	$= \frac{Al(OH)_3}{3} = 26,03.$
Natriumcarbonat	$= \frac{CO_3Na_2}{2} = 53.$
Calciumcarbonat	$= \frac{CO_3Ca}{2} = 50.$

I.

Die Bestimmung von Basen, Säuren, sauren Salzen und Carbonaten.

Alkali- und Acidimetrie.

Basen können mit Hilfe von Normalsäuren, freie Säuren und manche saure Salze mit Normallaugen maassanalytisch bestimmt werden. Bei diesen Titrationen muss man einen Indicator zusetzen.

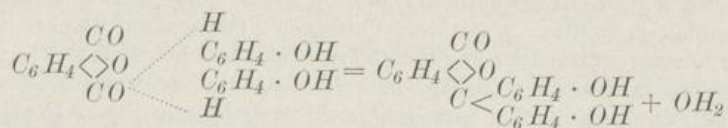
Indicatoren.

Die gebräuchlicheren Indicatoren sind Lackmustinctur, Phenolphtaleïn und Rosolsäure.

1. Lackmustinctur. Für die Darstellung einer empfindlichen und auch haltbaren Lackmustinctur giebt REINITZER in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 547 die folgende Vorschrift: „Man zieht käuflichen Lackmus wiederholt (2 bis 3mal) mit kaltem Wasser aus und beseitigt die ersten Auszüge, welche wegen ihres grossen Gehaltes an kohlensaurem Alkali und unempfindlichem Farbstoff nicht brauchbar sind. Die späteren filtrirten klaren Auszüge erhitzt man zum Sieden und setzt tropfenweise verdünnte Salzsäure zu, bis auch nach längerem, 7 bis 8 Minuten dauerndem Kochen die violette Farbe deutlich stehen bleibt. Nach dem Erkalten wird zur besseren Conservirung das gleiche Volum Alkohol zugesetzt und die Flüssigkeit in einem nur lose durch Baumwolle verschlossenen Gefäss aufbewahrt.“ Die Empfindlichkeit des Lackmusfarbstoffes gegen Säuren und Basen ist in der Kälte weit grösser, als in der Hitze.

2. Phenolphtaleïnlösung. 1 g Phenolphtaleïn wird in 100 g verdünntem Weingeist von etwa 20 Vol. proc. gelöst.

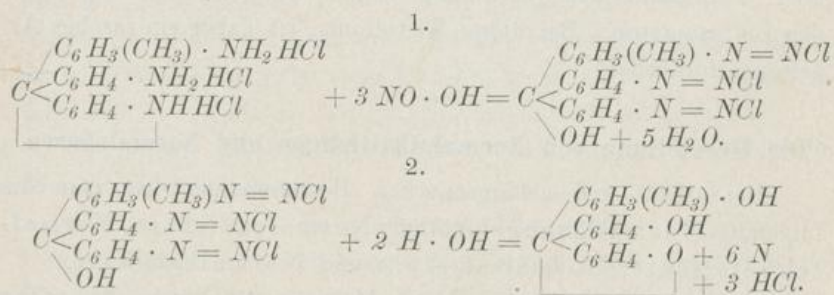
Phenolphthalein entsteht durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit conc. Schwefelsäure bei etwa 120°.



Es krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krusten vom Schmelzpunkt 250°, die in Wasser fast unlöslich sind; mit den Alkalien und Alkalicarbonaten giebt es fuchsinroth gefärbte Lösungen, welche durch überschüssige Säure entfärbt werden. Sehr empfindlicher Indicator. Bei der Titration von Ammoniak und der directen Bestimmung der Alkalicarbonate kann Phenolphthalein als Indicator nicht verwendet werden.

3. Rosolsäurelösung. 1 g reine Rosolsäure wird in 500 ccm verdünntem Alkohol gelöst. — Rosolsäure bildet rubinrothe Krystalle, gewöhnlich aber metallglänzende Blättchen, ist in Wasser wenig in Aether und heissem Alkohol aber ziemlich leicht löslich; beim Uebersättigen mit einer Säure verschwindet die rothe Farbe und geht in Hellgelb über. Rosolsäure ist ein sehr empfindlicher Indicator, der auch bei der Titration des Ammoniaks gebraucht werden kann.

Darstellung. Eine Auflösung von salzsaurem Rosanilin in überschüssiger Salzsäure wird mit Natriumnitrit in das „Diazochlorid“ übergeführt, welches beim Kochen mit Wasser in Salzsäure, Stickstoff und Rosolsäure zerfällt.



4. Luteollösung. Luteol¹ ist ein von dem Verfasser dargestellter empfindlicher Indicator. Dasselbe wird durch verschiedene

¹ Luteol wird in der chemischen Fabrik von E. Merck in Darmstadt hergestellt.

Reactionen hindurch aus Phenacetin erhalten und ist ein Oxychlor-diphenylchinoxalin $C_{20}H_{13}ON_2Cl$. 1 g Luteol wird in 300 bis 500 ccm reinem Alkohol in der Wärme gelöst und diese Lösung vor Ammoniak geschützt, in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt; von dieser Lösung verwendet man für eine Titration 4 bis höchstens 10 Tropfen. Luteol ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heissem Alkohol, sowie in Aether ziemlich leicht löslich; von den Alkalien, Alkalicarbonaten, sowie von Ammoniak wird es mit intensiv gelber Farbe leicht gelöst und aus diesen Lösungen durch überschüssige Säure unter vollständiger Entfärbung als weisslicher, flockiger Niederschlag wieder gefällt. Luteol hat vor den üblichen Indicatoren manche Vorzüge, zeichnet sich vor dem Phenolphaleïn dadurch aus, dass es bei den Titrationen des Ammoniaks, z. B. den wichtigen Kjeldahlbestimmungen verwendet werden kann, ebenso bei der directen Bestimmung der Alkalicarbonate in der Wärme; vor Lackmus hat es den Vorzug grösserer Empfindlichkeit; ferner tritt bei Luteol kein Farbenwechsel ein wie bei Lackmus oder Rosolsäure, wofür manche Augen nicht sehr empfindlich sind, zumal hiebei störende Uebergangsfarben auftreten können, wie dies besonders bei Lackmus der Fall ist. — Das Färbevermögen des Luteols für alkalische Flüssigkeiten ist sehr gross; es empfiehlt sich daher, stark zu verdünnen und das Gefäss, in dem sich die zu titirende Lösung befindet, auf ein weisses Papier zu stellen.

5. Cochenillelösung. 3 g gepulverte Cochenille, 50 ccm Weingeist, 200 ccm Wasser werden kalt stehen gelassen und filtrirt. Diese rothgelbe Lösung dient als Indicator bei der directen Bestimmung der Alkalicarbonate. Alkalien und Alkalicarbonate geben mit Cochenillelösung violettroth gefärbte Lösungen; beim Uebersättigen mit einer Säure geht diese Färbung in Gelb bis Gelbroth über. Die alkalischen Cochenillelösungen entfärben sich bald durch den Luftsauerstoff. Bei diesen Titrationen ist daher ein rasches Arbeiten erforderlich.

Die Herstellung von Normalalkalilaugen und Normalsäuren.

Bei alkali- und acidimetrischen Bestimmungen hat man die folgenden Normallösungen nöthig: Normaloxalsäure, Normal-schwefelsäure, Normalsalzsäure und Normalkalilauge.

Normal-Oxalsäure. Nach MOHR nimmt man die reine krystallisirte Oxalsäure [$C_2O_4H_2 + 2H_2O$] als Grundlage bei der Herstellung der genannten Normallösungen. Oxalsäure ist verhältnissmässig leicht im reinen Zustande zu erhalten und wird auch von verschiedenen Fabriken als solche geliefert. 1 Liter Normaloxal-

säure enthält 63 g reine krystallisirte Oxalsäure (vgl. den allgemeinen Theil der Maassanalyse). Man wägt diese Menge auf einer empfindlichen Hand- oder besser Apothekerwaage so genau wie möglich ab, bringt sie in eine Maassflasche, die mit der Marke für 1000 ccm versehen ist, löst in etwa $\frac{1}{2}$ Liter destillirtem Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade auf, verdünnt mit kaltem Wasser und lässt bis auf 17° bis $17,5^{\circ}$ C. abkühlen; hierauf füllt man bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Diese Lösung ist in einer mit Glasstopfen wohl verschlossenen Flasche aufzubewahren.

Normal-Kalilauge. 1 Liter Normalkalilauge enthält 56 g *KOH*. — Aus den chemischen Eigenschaften des Aetzkalis ergibt sich — es zieht Feuchtigkeit und Kohlensäure ungemein leicht aus der Luft an —, dass es sehr schwer fallen dürfte, eine solche Menge abzuwägen, die genau 56 g *KOH* entspricht; hierzu kommt noch, dass ein chemisch reines trockenes Aetzkali einen verhältnissmässig hohen Preis haben würde. Bei der Herstellung von Normalkalilauge kann man daher nicht in der gleichen Weise verfahren, wie bei der Herstellung von Normaloxalsäure.

Man geht hierbei von einer kohlenstofffreien, möglichst reinen Kalilauge aus und operirt folgendermaassen. Man misst eine bestimmte Menge, etwa 10 ccm von dieser Kalilauge, die stärker sein muss als eine Normallauge, mit einer Pipette ab, verdünnt mit Wasser, setzt einige Tropfen eines Indicators zu und lässt aus einer Bürette bis zur Endreaction Normaloxalsäure zufließen. Da beim ersten Mal leicht zuviel Normalsäure verbraucht wird, so wiederholt man den Versuch noch 1 bis 2 Mal, d. h. so oft, bis bei 2 Titrationen genau übereinstimmende Werthe gefunden werden. Durch einfache Rechnung findet man alsdann, in welchem Verhältnisse die Kalilauge zu verdünnen ist, um Normalkalilauge zu erhalten.

Beispiel. 10 ccm Kalilauge verbrauchen zur Neutralisation 28 ccm Normaloxalsäure.

Berechnung. I. 1000 ccm Normalsäure enthalten das Grammäquivalent der Säure in Lösung; dieses neutralisirt das Grammäquivalent der Base, von Aetzkali also 56 g *KOH*. 1 ccm Normalsäure neutralisirt das Milligrammäquivalent der Base, also 0,056 g *KOH*; die bei der Titration verbrauchten 28 ccm Normaloxalsäure zeigen somit $28 \times 0,056 \text{ g} = 1,568 \text{ g } KOH$ an. Diese Menge Aetzkali ist in den abgemessenen 10 ccm Kalilauge

enthalten. — Da 1 Liter Normalkalilauge 56 g Aetzkali enthält, so hat man nach der Proportion

$$\begin{aligned} 1,568 : 10 &= 56 : x \\ x &= 357 \end{aligned}$$

357 ccm der Kalilauge bei 17° auf 1000 ccm zu verdünnen, um 1 Liter Normalkalilauge zu erhalten.

II. Man kann auch auf Grund der folgenden Betrachtung zum Ziele kommen. Da in je 1 Liter der Normalsäuren und Normalalkalien die betreffenden Grammäquivalente gelöst sind, so müssen sich natürlich stets gleiche Volumina Normalsäure und Normalalkali entsprechen, d. h. gegenseitig sättigen. Nach der ausgeführten Titration enthalten 10 ccm der Kalilauge soviel Aetzkali gelöst, als 28 ccm Normalkalilauge, denn die 10 ccm Lauge sind ja im Stande 28 ccm Normalsäure zu neutralisiren. Um daher diese Kalilauge „normal“ zu machen, muss sie im Verhältniss 10 : 28 verdünnt werden; nach der Proportion

$$\begin{aligned} 10 : 28 &= x : 1000 \\ x &= 357 \end{aligned}$$

findet man die Menge der Kalilauge = 357 ccm, welche zur Herstellung von 1 Liter Normalkalilauge erforderlich ist. Da grössere Flüssigkeitsmengen wie 357 ccm mit den gebräuchlichen Maassgefässen¹ nicht auf den Cubikcentimeter genau abgemessen werden können und es ferner eine einfachere Operation ist, eine stärkere als eine schwächere Lauge einzustellen, so misst man zweckmässig eine grössere als die berechnete Menge Kalilauge ab, in diesem Falle etwa 360 bis 365 ccm und verdünnt diese auf 1 Liter. Die so hergestellte Lauge titirt man von Neuem; findet man dann, dass z. B. auf 10 ccm Kalilauge 10,2 ccm Normalsäure bis zur Endreaction verbraucht werden, so sind die noch vorhandenen 990 ccm Lauge nach der Proportion

$$\begin{aligned} 10 : 10,2 &= 990 : x \\ x &= 1009,8. \end{aligned}$$

auf 1009,8 ccm zu verdünnen; d. h. man hat noch 19,8 ccm Wasser aus einer Bürette zufließen zu lassen, um eine richtige Normalkalilauge

¹ Hinsichtlich der Prüfung der Messgeräte, Büretten, Pipetten, Maassflaschen, Maasscylinder etc. auf ihre Richtigkeit verweise ich auf die ausführlichen Werke über analytische Chemie. Vgl. auch J. WAGNER, Maassanalytische Studien. Habilitationsschrift. Leipzig 1898.

zu erhalten. — Aber auch jetzt hat man noch einmal die sog. Urprüfung mit der frisch hergestellten Normalkalilauge auszuführen. Die Normalkalilauge ist von Zeit zu Zeit auf ihre Richtigkeit zu prüfen, entweder mit Normaloxalsäure oder einer genau abgewogenen Menge reiner krystallisirter Oxalsäure (1 bis 2 g). Die letztere Einstellung, als die sicherste, ist vorzuziehen.

Normal-Schwefelsäure, die im Liter 49 g SO_4H_2 enthalten muss, wird mit einer vorher auf ihre Richtigkeit geprüften Normalkalilauge eingestellt; man verdünnt Schwefelsäure mit soviel Wasser, dass eine 8 bis 10%ige Säure resultirt und bestimmt den Gehalt derselben an SO_4H_2 mit der Normalkalilauge; man hat dann so zu verdünnen, dass sich genau gleiche Volumina der Schwefelsäure und Normalkalilauge absättigen.

Normal-Salzsäure, welche im Liter 36,5 g HCl enthalten muss, wird ebenfalls mit einer vorher auf ihre Richtigkeit geprüften Normalkalilauge eingestellt.

Die Einstellung der Normalsalzsäure nach FLEISCHER mit Calciumcarbonat und Halbnormalammoniak bietet keine Vortheile, ist zudem ziemlich umständlich und zeitraubend und giebt in der Hand des Ungeübten leicht ein unrichtiges Resultat.

Die Bestimmung von Säuren und Basen.

Mit Hülfe der Normalkalilauge kann man freie anorganische und organische Säuren¹ bestimmen, wie Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure; Ameisen-, Essig-, Milchsäure; Oxal-, Wein-, Citronensäure; Benzoë- und Salicylsäure. Verdünnte Lösungen dieser Säuren können direct titirt, concentrirtere müssen aber vorher entsprechend verdünnt werden. Concentrirtere Säurelösungen dürfen nicht gemessen werden, sondern müssen genau abgewogen werden, wenn man den Säuregehalt in Gewichtsprocenten erfahren will. Oder aber man misst die Säure ab und berücksichtigt bei der Berechnung das specifische Gewicht der Lösung.

Man misst mit einer genauen Pipette oder besser einer Bürette 5 ccm der verdünnten Säure ab, fügt einige Tröpfchen eines Indicators hinzu und titirt bis zur Endreaction. Die gefundenen Werthe giebt man, wie bei den gewichtsanalytischen Bestimmungen

¹ Freie Phosphorsäure lässt sich mit Normalkalilauge nicht bestimmen, weil das Salz PO_4K_2H amphotere Reaction zeigt.

stets in Procenten an. — Beispiel. 5 ccm verdünnte Schwefelsäure sollen zur Neutralisation 11,6 ccm Normal-Kalilauge verbraucht haben.

1000 ccm Normallauge sättigen das Grammäquivalent der Schwefelsäure, also 49 g SO_4H_2 .

1 ccm Normallauge sättigt somit 0,049 g SO_4H_2 und die verbrauchten 11,6 ccm Normallauge sättigen $11,6 \times 0,049 = 0,5684$ g SO_4H_2 ; diese Menge SO_4H_2 ist in 5 ccm Schwefelsäure enthalten, in 100 ccm sind also $20 \times 0,5684 = 11,37$ g SO_4H_2 .

Dieser Werth (abgerundet 11,4) stellt aber nicht die Gewichtsprocente dar; um diese zu erfahren, muss man das spezifische Gewicht der Säure mit 100 multipliciren und die so gefundene Grammmzahl, welche 11,4 g SO_4H_2 enthält, auf 100 g umrechnen. — Das spezifische Gewicht der untersuchten Schwefelsäure ist 1,1; 100 ccm derselben wiegen somit 110 g; diese enthalten nach dem Ergebniss der Titration 11,4 g SO_4H_2 ; nach

$$110 : 11,4 = 100 : x,$$

$$x = 10,37$$

enthält die Schwefelsäure 10,37 Gewichtsprocente SO_4H_2 . — Zur directen Bestimmung der Gewichtsprocente wägt man 5 oder 10 g der Schwefelsäure auf einer genauen Apothekerwaage ab und titirt die Säure mit Normal-Kalilauge.

Die Berechnung bei allen alkali- und acidimetrischen Bestimmungen ist eine ähnliche; man merke sich hierbei den folgenden Satz: Man berechne das Aequivalentgewicht der zu bestimmenden Substanz, drücke dasselbe in Milligrammen aus und multiplicire dieses Milligrammäquivalent mit der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der betreffenden Normallösung; hierdurch erfährt man den Gehalt an Säure, bezw. Base in der abgewogenen oder abgemessenen Menge der ursprünglichen Substanz, welchen Werth man in Procente umzurechnen hat.

Als Uebungsbeispiele dienen die oben angeführten Säuren, ferner Mischungen, wie Oxalsäure + $NaCl$ oder SO_4K_2 ;

Citronensäure + SO_4K_2 .

Weinsäure + $NaCl$.

In ähnlicher Weise wie die Säuren werden starke Basen maassanalytisch bestimmt; man misst 5 bis 10 ccm der Lösung der be-

treffenden Basis ab oder wägt auf einer empfindlichen Apothekerwaage 5 bis 10 g ab, verdünnt mit Wasser, fügt wenige Tropfen eines Indicators hinzu und titirt mit Normal-Schwefel- oder -Oxalsäure bis zum Eintritt der Endreaction. Als Uebungsbeispiele dienen Kali-, Natronlauge, Ammoniak, Kalkwasser, Aetzbaryt (Barytwasser). Conc. Alkalien und conc. Ammoniak verdünnt man vorher mit der 3- bis 5fachen Menge Wasser und verwendet die verdünnten Lösungen zur Titration. Vom Kalkwasser titirt man 100 bis 200 ccm mit Normal-, besser $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{4}$ Normal-Salzsäure.

Die Bestimmung der Alkalicarbonate.

Uebungsbeispiel: Soda, Potasche.

a) Die Restmethode, welche man in der Regel bei der Bestimmung der Alkalicarbonate anwendet, besteht darin, dass man zu dem kohlen sauren Salz überschüssige Normalsäure setzt und nach Entfernung der frei gewordenen Kohlensäure den Ueberschuss der Normalsäure mit Normal-Kalilauge zurücktitirt.

Man löst 2 bis 4 g Substanz in Wasser auf, verdünnt die Lösung auf ein bestimmtes Volum (etwa 50 ccm) und misst für jeden Versuch 10 oder 20 ccm von dieser Lösung ab; zu derselben bringt man eine genau abgemessene, aber überschüssige Menge Normal-Schwefelsäure oder -Oxalsäure, kocht einige Minuten, so dass die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird, und titirt nach dem Erkalten den Ueberschuss der Säure mit Normal-Kalilauge zurück. Den Versuch wiederholt man mindestens noch einmal.

Berechnung. Zieht man die beim Zurücktitiren verbrauchten Cubikcentimeter Normallauge von der Anzahl der abgemessenen Cubikcentimeter Normalsäure ab, so erfährt man die Säure in Cubikcentimetern, welche vom Alkalicarbonat verbraucht worden ist.

Das Aequivalentgewicht vom Kaliumcarbonat = $\frac{CO_3 K_2}{2} = 69.$

„ „ „ „ Natriumcarbonat = $\frac{CO_3 Na_2}{2} = 53.$

b) Die directe Bestimmung. Man verdünnt 10 oder 20 ccm der dargestellten Carbonatlösung mit ziemlich viel Wasser, erhitzt zum Sieden, fügt einige Tropfen Luteollösung hinzu, lässt in die kochend heisse Flüssigkeit bis zur Entfärbung möglichst rasch die Normalsäure zufließen und kocht nochmals auf; sollte sich

die Flüssigkeit hierbei wieder gelb färben, so genügen meist 1 bis 2 Tropfen Normalsäure bis zur bleibenden Entfärbung.

Oder man fügt zur warmen, nicht kochend heißen Lösung des Carbonates Cochenilletinctur bis zur violettrothen Färbung und lässt Normalsäure bis zum Farbumschlag zufließen.

Die Bestimmung von Carbonaten der Erdalkalimetalle.

Beispiele: $CO_3Ba + NaCl$

$CO_3Ca + NaCl$.

Man versetzt etwa 1 g Substanz mit einer überschüssigen, genau abgemessenen Menge Normal-Salzsäure, verdünnt mit etwa der doppelten Menge Wasser und erhitzt die erhaltene Lösung unter zeitweiligem Umrühren auf etwa 60—70° so lange, bis die Kohlensäure vollständig verjagt ist. Nach dem Erkalten bestimmt man die überschüssige Säure durch Titration mit Normal-Kalilauge.

Berechnung.

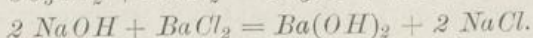
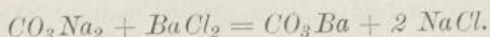
Das Aequivalentgewicht von Baryumcarbonat = $\frac{CO_3Ba}{2} = 95$.

„ „ „ „ Calciumcarbonat = $\frac{CO_3Ca}{2} = 50$.

Die Bestimmung fixer und kohlenaurer Alkalien neben einander.

Beispiele: Rohsoda. Gemisch von Sodalösung + Natronlauge.

Versetzt man eine Mischung von ätzenden und kohlenauren Alkalien mit Baryumchlorid, so wird eine dem vorhandenen Carbonat entsprechende Menge Baryumcarbonat gefällt und eine dem fixen Alkali äquivalente Menge Baryumhydroxyd geht in Lösung:



Ausführung. Man fällt die heisse Lösung von 1 bis 2 g Substanz mit heisser Baryumchloridlösung im Ueberschuss aus, filtrirt rasch durch ein Doppelfilter ab und wäscht den Niederschlag von Baryumcarbonat so lange aus, bis die abtropfende Flüssigkeit Lackmuspapier nicht mehr bläut. Dann bringt man den Niederschlag sammt Filter in das Becherglas, in welchem man die Fällung ausgeführt hat, zurück, fügt Normal-Salzsäure im Ueberschuss hinzu und verfährt wie bei der Bestimmung der Erdalkalicarbonate.

Die verbrauchte Normal-Salzsäure rechnet man natürlich direct auf Natriumcarbonat und nicht auf Baryumcarbonat aus.

Das erhaltene Filtrat, das Baryumhydroxyd enthält und sich durch die Kohlensäure der Luft alsbald trübt, wird mit einer gemessenen überschüssigen Menge Normal-Salzsäure versetzt, zur Verjagung der Kohlensäure erwärmt, dann der Säureüberschuss mit Normal-Kalilauge zurücktitrirt. Zieht man die verbrauchte Menge Normal-Kalilauge von der verwendeten Salzsäure ab, so erfährt man die durch den Aetzbaryt verbrauchte Menge Säure, welche man auf Aetznatron und nicht auf Baryt umrechnet.

Bei Uebungsbeispielen controlirt man sich am besten selbst, indem man in einer zweiten Portion ursprünglicher Substanz die Gesamttalkalinität nach der Restmethode bestimmt. Die für die Neutralisation von Aetznatron und Natriumcarbonat zusammen verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure müssen dann mit den zur Bestimmung des Gesamttalkalis erforderlichen gut übereinstimmen.

Die Bestimmung der Erdalkalimetalle in löslichen Salzen.

Beispiel: $[BaCl_2 + 2 H_2O] + NaCl$.

Man erhitzt die Lösung von 1 bis 2 g Substanz zum Sieden, fügt heisse Sodalösung im Ueberschuss hinzu, kocht nochmals auf, filtrirt ab und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser so lange aus, bis die abtropfende Flüssigkeit Lackmuspapier nicht mehr bläut. Den Niederschlag bringt man sammt Filter in das Becherglas, in dem man die Fällung ausgeführt hat, zurück, fügt eine überschüssige und abgemessene Menge Normal-Salzsäure hinzu und erwärmt unter Umrühren zur Verjagung der Kohlensäure; im Uebrigen verfährt man wie bei der Bestimmung der Carbonate der Erdalkalimetalle. Aequivalentgewicht von Baryum = $\frac{Ba}{2} = 68,7$, von Calcium = $\frac{Ca}{2} = 20$.

Die Bestimmung des Ammoniaks in Salzen.

Beispiele: $[(SO_4)_2 Fe(NH_4)_2 + 6 aq.] + SO_4(NH_4)_2$;
 $[(SO_4)_2 Mn(NH_4)_2 + 6 aq.] + SO_4(NH_4)_2$;

ebenso können Kupfer-, Zink-, Magnesium-, Kobalt-, Nickelammoniumsulfat zu derartigen Mischungen benützt werden.

Das Ammoniak bezw. Ammonium (NH_4) in Salzen wird fast ausschliesslich in der Weise bestimmt, dass man die betreffende Substanz mit überschüssiger Kalilauge destillirt, das übergehende Ammoniak in einer abgemessenen und überschüssigen Menge Normal-Schwefel- oder -Oxalsäure auffängt und den Ueberschuss der Säure zurücktitrirt. — Für die Destillation dient der folgende Apparat (Fig. 10).

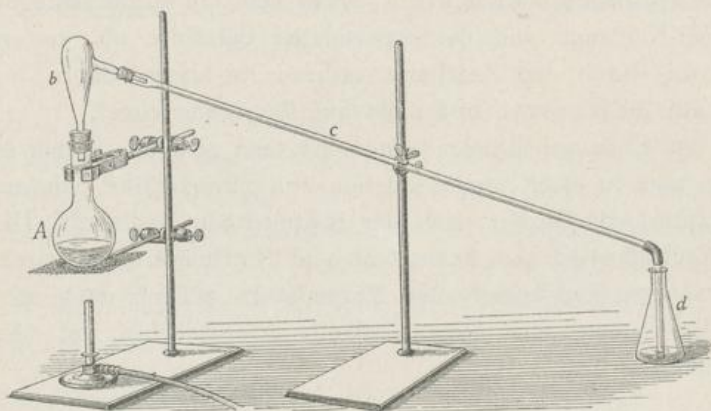


Fig. 10.

A ist ein Destillationskolben, am besten ein Rundkolben, von $\frac{3}{4}$ bis 1 Liter Inhalt; derselbe ist mit einem Gummistopfen gut verschlossen, in dessen Oeffnung sich der Aufsatz *b* befindet, der mit dem Luftkühlrohr *c* luftdicht verbunden ist; dieses Kühlrohr ist ungefähr 1 m lang und steht in Verbindung mit einer knieförmig gebogenen Glasröhre, welche in die Säure der Vorlage *d* etwa 1 cm tief eintaucht. Als Vorlage verwendet man zweckmässig einen Erlenmeyerkolben von 200 bis 300 ccm Inhalt. In die Vorlage *d* bringt man eine mit der Bürette (nicht Pipette) genau abgemessene Menge Normal-Oxalsäure oder Normal-Schwefelsäure; in den meisten Fällen werden 20 bis 30 ccm Normal-Säure zur Neutralisation des übergehenden Ammoniaks ausreichend sein, so dass noch Säure im Ueberschuss vorhanden ist. Von der betreffenden Substanz wägt man hierauf 1 bis 2 g ab, bringt sie in den Destillationskolben *a*, fügt zuerst 100 bis 120 ccm Wasser hinzu, dann etwa 40 ccm Kalilauge, schliesst den Kolben sofort, damit kein Ammoniak in die Luft entweichen kann und beginnt mit der Destillation. Man hält die Flüssigkeit 30 bis

40 Minuten lang im lebhaften Sieden; dann ist man sicher, dass alles Ammoniak in die Vorlage überdestillirt ist und hat man nicht nöthig, die Vorlage zu wechseln und eine weitere Menge Destillat aufzusammeln. — Will man die Destillation unterbrechen, so lüftet man zunächst den Stopfen von *a* und nimmt erst dann die Flamme unter dem Destillationsgefäß weg; andernfalls würde nämlich die Flüssigkeit der Vorlage in den Destillationskolben zurücksteigen. Das Kühlrohr *c*, nicht aber der Aufsatz *b* wird gut ausgespült und im erkalteten Destillate die überschüssige Säure mit Normal-Kalilauge bestimmt. Als Indicatoren kann man bei dieser Titration Lackmустinctur, Rosolsäure- oder Luteollösung verwenden, nicht aber Phenolphthaleïn. — Um sich davon zu überzeugen, dass alles Ammoniak überdestillirt ist, versetzt man einen Theil des filtrirten Destillationsrückstandes von *A* mit NESSLER's-Reagens; es darf sich hierbei kein gelbrother oder rother Niederschlag bilden, andernfalls ist nicht alles Ammoniak überdestillirt und somit eine neue Bestimmung nötig.

Berechnung. Man subtrahirt die beim Zurücktitriren verbrauchten Cubikcentimeter Normallauge von den angewandten Cubikcentimetern Normalsäure und multiplicirt den Rest mit dem Milligrammäquivalent des Ammoniak = [0,017] oder des Ammoniums = [0,018], um zu erfahren, wie viel Gramm NH_3 bzw. NH_4 in der abgewogenen Menge Substanz enthalten sind.

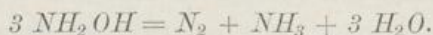
Diese Methode der Bestimmung des Ammoniaks in Salzen giebt recht befriedigende Resultate, wenn man in der angegebenen Weise arbeitet und die verwendeten Normallösungen mit der grössten Genauigkeit herstellt. Es empfiehlt sich die Normallösungen vor dem Versuch auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Man untersucht mit einer genau abgewogenen Menge reiner krystallisirter Oxalsäure [0,5 bis 1,5 g], ob die Kalilauge noch normal ist, resp. bestimmt man den Wirkungswerth derselben und mit dieser Kalilauge von genau bekanntem Gehalt vergleicht man alsdann die Normalsäure, welche man für den Versuch verwendet.

Es ist nicht nöthig, dass das Ammoniak im Kolben mit angesetzttem LIEBIG'schen Kühler abdestillirt wird, denn ein Verlust an Ammoniak tritt niemals ein, wenn die Vorlage eine genügende Menge Schwefel- oder Oxalsäure enthält und das Zuleitungsrohr stets in die Säure eintaucht; das Ammoniak wird sofort von der Säure gebunden.

Die Bestimmung der Salpetersäure in Salzen nach Ulsch.

Beispiel: $NO_3K + SO_4K_2$.

Salpetersäure wird durch nascirenden Wasserstoff sowohl in saurer als alkalischer Lösung zu Ammoniak reducirt; man kann dann aus der Menge des gebildeten Ammoniaks die Menge an vorhandener Salpetersäure berechnen. Bei der Reduction in alkalischer Lösung durch Eisenfeile und Zinkstaub entstehen immer geringe Mengen von Hydroxylamin (NH_2OH), welches bei längerer Destillation in Ammoniak, Stickstoff und Wasser zerfällt:



Aus diesem Grunde fällt das Resultat zu niedrig aus. Nach ULSCH wird die Salpetersäure ohne Bildung von Zwischenproducten quantitativ zu Ammoniak reducirt, wenn man die Reduction bei Siedetemperatur in schwefelsaurer Lösung mit reducirtem Eisen (Ferrum hydrogenio reductum) ausführt.

Ausführung. Man löst in einem Rundkolben von etwa 500 ccm Inhalt 0,1 bis 0,2 g Substanz in 10 bis 15 ccm Wasser auf, fügt 5 bis 8 g reducirtes Eisen und 10 ccm Schwefelsäure von specifischem Gewicht 1,35 (= Säure von 45 Proc. SO_4H_2) hinzu. In die Oeffnung des Kolbens hängt man ein unten zugeschmolzenes Glastrichterchen, welches zum Theil mit Wasser angefüllt wird; man erhitzt nun den Kolben zunächst mit kleiner Flamme, so dass die Flüssigkeit innerhalb 5 Minuten zum schwachen Sieden kommt und hält die mässig schäumende Flüssigkeit noch weitere 5 Minuten auf Siedetemperatur. Hierauf verdünnt man mit 100 ccm Wasser, macht die saure Flüssigkeit mit etwa 40 ccm Natronlauge alkalisch und verschliesst den Kolben sofort mit dem Stopfen, der den Aufsatz trägt, welcher mit dem Kühlrohr und der Vorlage des Ammoniak-Destillationsapparates in Verbindung steht. Schon vorher hat man die Vorlage mit 30 bis 40 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Schwefelsäure (oder -Oxalsäure) beschickt. Bei lebhaftem Kochen der Flüssigkeit ist die Destillation in 30 bis 40 Minuten beendigt. Nach völligem Erkalten wird die überschüssige Säure in der Vorlage mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge zurücktitrirt.

Berechnung. Man subtrahirt die beim Zurücktitriren verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normallauge von der abgemessenen Menge $\frac{1}{10}$ -Normalsäure und multiplicirt den Rest mit 0,0062, um

die Menge an NO_3 in der angewandten ursprünglichen Substanz zu erfahren; das Aequivalentgewicht von $NO_3 = 62$.

Das Ergebniss der Bestimmung der Salpetersäure nach ULSCH ist meist befriedigend, wenn man die Vorschrift genau befolgt, ein gutes reducirtes Eisen anwendet und genau eingestellte $1/10$ -Normallösungen benützt. Da es sich bei der Titration nur um geringe Mengen von Ammoniak handelt, so muss man mit $1/10$ -Normallösungen arbeiten, damit die stets auftretenden Beobachtungsfehler keine zu grossen Differenzen verursachen. — Das reducirte Eisen kann nicht durch Eisenfeile ersetzt werden.

Die Bestimmung des Aluminiums in Salzen.

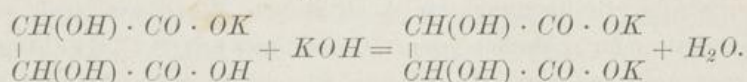
Beispiel: Alaun.

Versetzt man die Lösung eines neutralen Aluminiumsalzes mit Kalilauge, so nimmt die Flüssigkeit erst dann eine alkalische Reaction an, wenn alles Aluminium als Hydroxyd $Al(OH)_3$ ausgefällt ist. Liegt Aluminiumsulfat oder Alaun zur Untersuchung vor, so muss die Schwefelsäure vor der Titration mit Chlorbaryum entfernt werden, weil sonst durch die Bildung basischer Sulfate leicht ein unrichtiges Resultat erhalten wird.

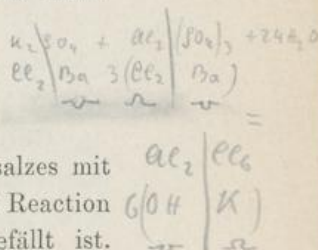
Ausführung. Man fällt die Lösung von etwa 1 g Substanz mit Baryumchlorid in geringem Ueberschuss aus, fügt Lackmuspinctur oder Phenolphthaleïn als Indicator hinzu und titrirt mit Normal-Kalilauge bis zum Farbenumschlag. — Aequivalentgewicht des Aluminiums = $\frac{Al}{3} = 9,13$.

Die Bestimmung des Weinstein.

Wie man Weinsäure durch Titration mit Normal-Kalilauge bestimmen kann, so auch ihre sauren Salze, wie den Weinstein. 1 Molekül Weinstein hat 1 Molekül Aetzkali zur Bildung eines neutralen Salzes nothwendig:



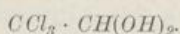
Wegen seiner geringen Löslichkeit in Wasser wird Weinstein (1 bis 2 g) in einer gemessenen Menge Normal-Salzsäure oder Normal-Schwefelsäure gelöst und diese Lösung bis zum Farbenumschlag mit Normal-Kalilauge bei Gegenwart eines Indicators titrirt. — Man



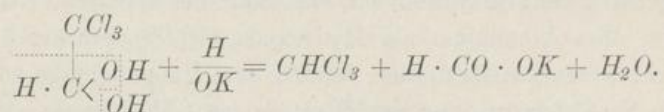
kann auch umgekehrt den Weinstein in überschüssiger Normal-Kalilauge lösen und den Ueberschuss derselben mit Normalsäure zurücktitriren.

Berechnung. Anzahl Cubikcentimeter Normallauge minus Anzahl Cubikcentimeter Normalsäure ergibt die Cubikcentimeter Normallauge, welche vom Weinstein zur Bildung des neutralen weinsauren Kaliums verbraucht worden sind; das Aequivalentgewicht des Weinstein = $C_4H_5O_6K = 188$; 1 ccm Normal-Kalilauge entspricht somit 0,188 g Weinstein.

Die Bestimmung des Chloralhydrates.



Chloralhydrat wird durch Kalilauge in Chloroform und ameisensaures Kalium, ein neutral reagirendes Salz zerlegt.



Man bringt 2 bis 3 g Chloralhydrat in eine abgemessene, auf jeden Fall überschüssige Menge Normal-Kalilauge, die sich in einer geräumigen Kochflasche befindet und schüttelt tüchtig durch, so dass die Zersetzung des Chloralhydrates eine vollständige ist; die überschüssige Normallauge wird dann mit Normal-Schwefelsäure zurücktitriert. Am besten führt man diesen Versuch in einer mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Flasche aus.

Berechnung. Nach obiger Gleichung entspricht 1 Molekül Aetzkali 1 Molekül Chloralhydrat, dessen Aequivalentgewicht somit $C_2H_3Cl_3O_2 = 165,5$ ist; 1 ccm Normalkali zeigt somit 0,1655 g Chloralhydrat an.

Die Bestimmung der Acidität des Weins.

Bei der Bestimmung der Acidität von Wein wie auch vom Bier hat man zwischen der „Gesamtsäure“, „flüchtigen Säure“ und der „nicht flüchtigen Säure“ zu unterscheiden. Die sauer reagirenden Bestandtheile des Weins sind Weinstein, Weinsäure, Essigsäure und Bernsteinsäure; der Einfachheit halber berechnet man die Gesamtsäure auf Weinsäure und die „flüchtige Säure“, die im Wesentlichen aus Essigsäure besteht, auf diese.

I. Zur Bestimmung der freien Säuren, d. h. der Gesamtmenge der sauer reagierenden Bestandtheile des Weins werden nach BARTH 20 ccm Wein mit etwas Lackmustinctur versetzt — bei Rothweinen ist dieser Zusatz nicht nöthig, der übrigens nur den Zweck hat, das Nahen des Neutralisationspunktes anzuzeigen —, dann wird so lange $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge zufließen gelassen, bis ein herausgenommener Tropfen auf einem empfindlichen rothen Lackmuspapier eine bleibende blaue Zone hervorruft. Da das Äquivalentgewicht der Weinsäure $\frac{C_4H_6O_6}{2} = 75$ ist, so sättigt 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normallauge 0,0075 g Weinsäure.

II. Zur Bestimmung der flüchtigen Säure werden 50 ccm Wein im Wasserdampfströme so lange destillirt, bis etwa 200 ccm Destillat aufgesammelt sind; dann kann man die Destillation als beendet ansehen. Im Destillate wird die Säure unter Zusatz von Phenolphthalein als Indicator mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bestimmt und als Essigsäure berechnet. $C_2H_4O_2 = 60$.

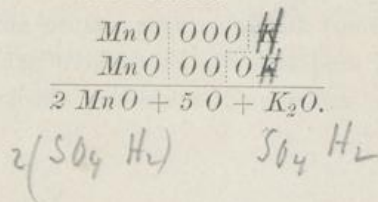
III. Die Menge der „nicht flüchtigen Säuren“ findet man, indem man diejenige Menge Weinsäure, welche der nach II gefundenen Essigsäure äquivalent ist, von der als Weinsäure berechneten „Gesamtsäure“ (von I) abzieht. 0,006 g Essigsäure sind 0,0075 g Weinsäure äquivalent.

II.

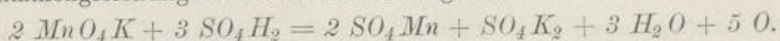
Die maassanalytischen Bestimmungen mit Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von Schwefelsäure.

Oxydimetrie.

Kaliumpermanganat MnO_4K ist bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure ein kräftig wirkendes Oxydationsmittel; das Oxydationsverhalten desselben ist hierbei ein ganz constantes; aus zwei Molekülen Kaliumpermanganat werden in schwefelsaurer Lösung fünf Atome Sauerstoff verfügbar, welche zur Oxydation oxydabler Substanzen dienen können:



Dies ist gewissermaassen die Grundgleichung, nach welcher sich alle Oxydationen mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung vollziehen; Manganoxydul MnO und Kaliumoxyd K_2O werden natürlich nicht als solche frei, sondern durch die vorhandene Schwefelsäure in Sulfate übergeführt. Die Summengleichung ist demnach die folgende:



Verläuft hierbei die Oxydation quantitativ, wie z. B. diejenige des Eisenoxydulsalzes zu Eisenoxydsalz, so lässt sich demnach aus der verbrauchten Menge Kaliumpermanganatlösung die Menge der betreffenden Substanz berechnen. Da die Kaliumpermanganatlösung in Folge theilweiser Zersetzung ihren Titer verhältnissmässig rasch ändert, stellt man keine Normal- oder $1/10$ -Normallösungen her, sondern arbeitet mit empirisch eingestellten Lösungen, deren Titer von Zeit zu Zeit neu zu bestimmen ist. Für die meisten Bestimmungen genügt eine Lösung, die annähernd $1/10$ normal ist. Um 1 Liter Kaliumpermanganatlösung herzustellen, löst man 3,0 bis 3,5 g krystallisirtes MnO_4K in etwa $1/4$ Liter kochend heissem Wasser auf, verdünnt dann mit Wasser auf 1 Liter und lässt einige Stunden absitzen; hierbei bildet sich manchmal ein geringer Bodensatz von ungelöstem Kaliumpermanganat und Braunstein, von welchem man die klare Lösung in eine mit Glasstopfen versehene Flasche abgiesst. Für die Permanganatlösung kann man nur Glashahnbüretten verwenden, da durch den Kautschuk der Quetschhahnbüretten, wie durch fast alle organischen Stoffe Kaliumpermanganat reducirt werden würde. Die Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung kann mit Ferroammoniumsulfat, dem sog. MOHR'schen Salz $[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6 aq.]$, mit reiner krystallisirter Oxalsäure $[C_2O_4H_2 + 2 H_2O]$ oder mit reinem Eisendraht ausgeführt werden.

a) Die Einstellung mit MOHR'schem Salz. Man löst 1 bis 1,5 g Substanz in kaltem Wasser unter Zusatz von 20 bis 30 ccm verdünnter (10^o/oiger) Schwefelsäure auf und lässt zu dieser Lösung aus einer Glashahnbürette so lange Kaliumpermanganatlösung zufließen, bis sich die Flüssigkeit gerade bleibend roth färbt! Bei dieser Titration muss viel verdünnte Schwefelsäure vorhanden sein, weil sonst die Uebermangansäure nur zu Mangansuperoxyd reducirt wird und sich die Flüssigkeit bräunlich trübt und selbst einen braun gefärbten Niederschlag abscheidet. Da man bei

der ersten Titration leicht zuviel Permanganatlösung zu der Eisensalzlösung zufließen lässt, so wiederholt man den Versuch mindestens noch einmal mit einer neuen Portion MOHR'schem Salz.

Berechnung. Ferroammoniumsulfat hat das Molekulargewicht 392, das Atomgewicht des Eisens ist 56; das erstere ist demnach siebenmal so gross, als das letztere. Um also den Eisengehalt des abgewogenen Ferroammoniumsulfates zu erfahren, hat man das Gewicht desselben durch 7 zu dividiren. Man berechnet dann entweder, wieviel Eisen von 1 ccm der Permanganatlösung oxydirt wird, oder wieviel Cubikcentimeter dieser Lösung zur Oxydation von 0,1 g Eisen nothwendig sind.

Beispiel. 1,035 g MOHR'sches Salz verbrauchen bis zur Endreaction 24,8 ccm Kaliumpermanganatlösung; das abgewogene MOHR'sche Salz enthält $1,035 : 7 = 0,14785$ g Eisen; nach der Proportion

$$0,14785 : 24,8 = 0,1 : x$$

$$x = 16,7$$

werden somit 0,1 g Eisen von 16,7 ccm Kaliumpermanganatlösung oxydirt; oder nach

$$24,8 : 0,14785 = 1 : x$$

$$x = 0,00596$$

oxydirt 1 ccm der Kaliumpermanganatlösung 0,00596 g Eisen.

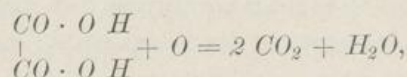
Da das Ferroammoniumsulfat leicht in reinem Zustande erhältlich ist, die Titration desselben sehr genaue Resultate giebt und zudem nur wenige Minuten beansprucht, so eignet sich diese Substanz vorzüglich zur Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung. Nur muss darauf geachtet werden, dass das Salz kalt aufgelöst und auch die Titration in der Kälte und bei Gegenwart von viel verd. Schwefelsäure ausgeführt wird.

b) Die Einstellung mit Oxalsäure. Man löst 0,2 bis 0,3 g genau abgewogene reine krystallisirte Oxalsäure in einigen Cubikcentimetern Wasser auf oder misst 5 ccm Normal-Oxalsäure mit einer Bürette genau ab, fügt 10 bis 15 ccm verdünnte Schwefelsäure dazu, erhitzt fast zum Sieden (auf etwa 70 bis 80°) und lässt zu der heissen Flüssigkeit Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung zufließen. Entsteht während der Titration eine braune Trübung (MnO_2), so fehlt es an verdünnter Schwefelsäure; erfolgt die Entfärbung der Kaliumpermanganatlösung nur träge, so muss die Flüssigkeit stärker erhitzt werden.

~~27,8~~
36,3
 (24,8)

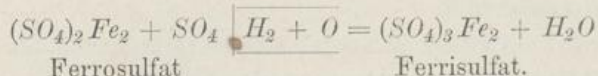
35,8
 (33,4)

Berechnung. Wie aus der obigen Gleichung zu ersehen ist, werden aus 2 Mol. Kaliumpermanganat 5 Atome Sauerstoff verfügbar; da 1 Mol. Oxalsäure 1 Atom Sauerstoff zur Oxydation nöthig hat,



so können die 5 Atome O , welche von 2 Mol. MnO_4K geliefert werden, 5 Mol. Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser oxydiren.

Bei der Oxydation des Eisenoxydul- zu Eisenoxydsalz in schwefelsaurer Lösung kommt 1 Atom O auf 2 Mol. Ferrosalz,



2 Mol. MnO_4K können demnach 10 Mol. Eisenoxydulsalz, bezw. 10 Atome Eisen oxydiren; diese verbrauchen demnach soviel MnO_4K als 5 Mol. Oxalsäure; oder 56 Teile Eisen (= 1 Atom) entsprechen 63 Theilen Oxalsäure (= $\frac{1}{2}$ Mol.). Nach

$$\begin{aligned} 56 : 63 &= 0,1 : x \\ x &= 0,1125 \end{aligned}$$

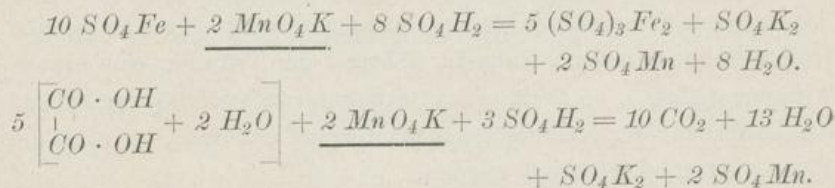
haben 0,1125 g Oxalsäure soviel Kaliumpermanganat zur Oxydation nöthig, als 0,1 g Eisen; hiernach lässt sich die auf Oxalsäure eingestellte Permanganatlösung auf Eisen umrechnen.

Beispiel. 5 ccm Normal-Oxalsäure haben 46,7 ccm MnO_4K -Lösung zur Oxydation verbraucht; diese 5 ccm enthalten $5 \times 0,063 = 0,315$ g Oxalsäure; nach der Proportion

$$\begin{aligned} 0,315 : 46,7 &= 0,1125 : x \\ x &= 16,7 \end{aligned}$$

werden von 0,1125 g reiner Oxalsäure 16,7 ccm MnO_4K -Lösung verbraucht, somit auch von 0,1 g Eisen.

Die Summengleichungen für die chemischen Prozesse, die sich bei der Oxydation des Eisenoxydulsalzes, sowie der Oxalsäure mit Kaliumpermanganat abspielen, sind demnach die folgenden:



c) Die Einstellung mit metallischem Eisen. Man löst etwa 0,1 g reinen, oxydfreien Eisendraht, sog. Blumen- oder Clavierdraht, in einem „Ventilkölbchen“ von 100 bis 150 ccm Inhalt unter gelindem Erwärmen in circa 20 ccm verdünnter Schwefelsäure auf; das Kölbchen ist mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen; durch die Oeffnung desselben ist ein 5 cm langes Glasröhrchen geschoben, über dessen oberes Ende ein enger, nicht zu dünner Kautschukschlauch gezogen ist; in letzterem bringt man mit einem scharfen Messer einen etwa 5 cm langen Längsschnitt an; das andere Schlauchende ist mit einem Glasstab geschlossen. Wenn sich alles Eisen gelöst hat, so schiebt man das Glasröhrchen bis über den Schlitz in den Kautschukschlauch und lässt so erkalten, ohne dass Luft zutreten kann. Die erkaltete Lösung des Ferrosulfates wird dann in der angegebenen Weise titirt.

Die Genauigkeit dieser ziemlich zeitraubenden Einstellung der Permanganatlösung ist von der Reinheit des Eisendrahts abhängig; welcher durchschnittlich 99,5 bis 99,7 Procent Eisen enthält.

Die Bestimmung des Eisens in Eisenoxydulsalzen.

Beispiele: $[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6 aq.] + SO_4(NH_4)_2$

$[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO)_2Cu(NH_4)_2 + 6 aq.]$,

ebenso Mischungen mit Magnesium-, Zink-, Mangan-Ammoniumdoppelsalz.

Man löst 0,5 bis 1 g Substanz unter Zusatz von viel verdünnter Schwefelsäure in kaltem Wasser auf und lässt eingestellte Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung zufließen.

Eisenpulver, Ferrum pulveratum, ebenso in Wasser unlösliche Eisenoxydulverbindungen löst man im Ventilkölbchen unter Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure auf; von Ferrum pulveratum werden nicht mehr als 0,1 g gelöst.

Die Bestimmung des Eisens in Eisenoxydsalzen.

Beispiel: $[(SO_4)_2Fe(NH_4) + 12 aq.] + [(SO_4)_2AlK + 12 aq.]$.

Eisenoxydsalze müssen für die oxydimetrische Bestimmung zuerst mit nascirendem Wasserstoff zu Eisenoxydulsalzen reducirt werden. Man löst ungefähr 1 g Substanz im Ventilkölbchen in Wasser auf, setzt verdünnte Schwefelsäure sowie 2 oder 3 Stückchen granulirtes Zink hinzu und erwärmt gelinde

auf dem Wasserbad, wobei unter Entwicklung von Wasserstoff Reduction erfolgt; ist die Flüssigkeit entfärbt, so lässt man im Kölbchen erkalten und prüft einen Tropfen derselben auf einem Uhrsälchen mit Rhodankalium auf Eisenoxydsalz. Hierbei darf höchstens eine ganz schwache Röthung eintreten. — Nach vollständiger Reduction giesst man die Flüssigkeit vom Zink klar ab, spült mit kaltem Wasser nach und titirt das Eisenoxydsalz sofort mit Kaliumpermanganatlösung.

Will man das durch die Titration gefundene Eisen auf Eisenoxyd umrechnen, so ist es mit

$$\frac{Fe_2O_3}{2 Fe} = \frac{160}{112} = \frac{10}{7}$$

zu multipliciren.

Die Bestimmung von Eisenoxydul und Eisenoxyd in Salzen neben einander.

Beispiele: $[(SO_4)_2Fe''(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Fe''(NH_4) + 12 aq.]$
Magneisenstein Fe_3O_4 .

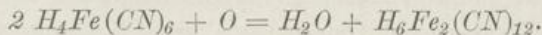
Man bestimmt zunächst in der Lösung der Substanz den Eisenoxydulgehalt durch Titration mit Kaliumpermanganat, dann in derselben Portion nach vorausgegangener Reduction den Gesamteisengehalt. Die mit Hülfe von verdünnter Schwefelsäure bewirkte kalt bereitete Lösung von etwa 1 g der Mischung wird mit Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rothfärbung titirt; hierdurch findet man das „Oxyd-eisen“; dann reducirt man die durch das überschüssige Permanganat roth gefärbte Lösung mit Zink (s. oben) und titirt wiederum mit Permanganat. Hierdurch wird die Gesamtmenge an Eisen gefunden. Zieht man hiervon den erst erhaltenen Eisenwerth ab, so erfährt man das vorhandene „Oxydeisen“. — Magneisenstein löst man im Ventilkölbchen in nicht zu verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen auf.

Berechnung. Will man das gefundene Oxyd-eisen auf Eisenoxydul umrechnen, so hat man den gefundenen Werth mit $\frac{FeO}{Fe} = \frac{72}{56} = 1,3$ zu multipliciren; das gefundene Oxydeisen hat man mit $\frac{Fe_2O_3}{2 Fe} = \frac{10}{7}$ zu multipliciren, um den Gehalt an Eisenoxyd zu erfahren.

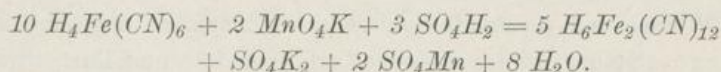
Die Bestimmung von Ferrocyanwasserstoff.

Beispiel: $[K_4Fe(CN)_6 + 3 H_2O]$.

Wie man in Eisenoxydulsalzen das Eisen mit Kaliumpermanganat bestimmen kann, so auch in den Ferrocyaniden den Ferrocyanwasserstoff. 2 Mol. Ferrocyanwasserstoff werden hierbei durch 1 Atom Sauerstoff zu Ferricyanwasserstoff oxydirt:

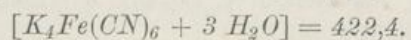


Der betreffende Oxydationsvorgang lässt sich somit durch folgende Summengleichung ausdrücken:



Ausführung. Man löst etwa 0,5 g Substanz in etwa 300 ccm Wasser auf und fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu; hierbei erhält man event. nach stärkerer Verdünnung mit Wasser eine fast farblose Lösung; lässt man zu derselben Permanganatlösung zufließen, so färbt sie sich durch gebildetes Ferricyankalium zunächst grünlich-gelb; ist die Oxydation beendet und Permanganat im geringen Ueberschuss vorhanden, so tritt ein Stich in's Röthliche auf. Die Endreaktion ist gut zu erkennen, wenn man die Lösung richtig verdünnt und das Becherglas, in dem man die Titration ausführt, auf ein Stück weisses Papier stellt.

Berechnung. Nach obiger Gleichung verbrauchen 10 Mol. Ferrocyankalium soviel Permanganat, als 10 Atome Eisen; 1 Atom Eisen = 56 entspricht somit 1 Mol. $K_4Fe(CN)_6 = 368,4$ oder



Die Menge Permanganat, welche 0,1 g Fe oxydirt, zeigt nach der folgenden Proportion

$$56 : 368,4 (422,4) = 0,1 : x \\ x = 0,658 (0,7543)$$

0,658 g $K_4Fe(CN)_6$, resp. 0,7543 g $[K_4Fe(CN)_6 + 3 H_2O]$ an.

Die oxydimetrische Bestimmung des Calciums.

Beispiel: $CO_2 Ca + NaCl$.

Man fällt das Calcium als oxalsaures Salz aus und bestimmt die Oxalsäure im Niederschlag durch Titration mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure.

Man löst etwa 0,5 g Substanz in verdünnter Salzsäure auf, erhitzt zur Verjagung der Kohlensäure und fällt die heisse Lösung mit einer ammoniakalisch gemachten ebenfalls heissen Lösung von oxalsaurem Ammonium im geringen Ueberschuss aus; die Flüssigkeit muss überschüssiges Ammoniak enthalten. Man lässt dieselbe in der Wärme einige Zeit absitzen, filtrirt durch ein Doppelfilter ab und wäscht den Niederschlag von Calciumoxalat so lange aus, bis das Waschwasser mit Chlorcalcium keine Trübung mehr giebt. Den noch feuchten Niederschlag spritzt man hierauf vollständig in das Becherglas, welches man zur Fällung benützt hat, setzt noch Wasser und verdünnte Schwefelsäure hinzu, so dass eine klare Lösung entsteht, erhitzt dieselbe auf etwa 80° und lässt titrierte Permanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung zufließen.

Berechnung. 1 Mol. Oxalsäure [= 126] bindet 1 Atom Calcium [= 40]; diejenige Menge Kaliumpermanganat, welche 0,1125 g Oxalsäure, entsprechend 0,1 g Eisen, oxydiren kann, zeigt nach der folgenden Proportion

$$126 : 40 = 0,1125 : x$$

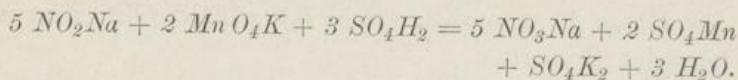
$$x = 0,03571$$

0,03571 g Calcium an.

Die Bestimmung der salpetrigen Säure in Salzen.

Beispiel: NO_2Na .

Salpetrigsaures Salz wird durch Kaliumpermanganat zu salpetersaurem Salz oxydirt; da 1 Mol. salpetrigsaures Salz 1 Atom Sauerstoff nöthig hat, so oxydiren demnach 2 Mol. Kaliumpermanganat, welche in schwefelsaurer Lösung 5 Atome Sauerstoff disponibel machen, 5 Mol. Nitrit.



Ausführung. Man löst 0,1 bis 0,2 g Substanz in Wasser auf, verdünnt die Lösung auf ein bestimmtes Volum [100 ccm] und bringt dieselbe in eine Bürette. Andererseits misst man in ein Becherglas eine bestimmte, am besten die 0,1 g Eisen entsprechende Menge Permanganatlösung ab, versetzt mit ziemlich viel verdünnter Schwefelsäure und erwärmt auf etwa 40°. Hierzu lässt man die Nitritlösung aus der Bürette bis zur vollständigen Entfärbung der Permanganatlösung zufließen. Das Herannahen des Endes von der Reaction ist am Hellerwerden der Flüssigkeit gut zu erkennen.

Zweckmässig wiederholt man den Versuch noch 1 bis 2 Mal. Dieses Verfahren giebt nur dann ein richtiges Resultat, wenn die Nitritlösung stark verdünnt ist, etwa 1 : 1000. Wenn man in der angegebenen Weise arbeitet, ist ein Entweichen von salpetriger Säure, resp. ihrer Zersetzungsprodukte NO_2 und NO ausgeschlossen. Dies kann nur dann eintreten, wenn man umgekehrt die Permanganatlösung zu der stark angesäuerten Nitritlösung fließen lässt.

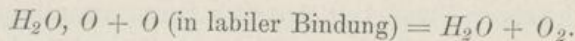
Berechnung. Nach der obigen Gleichung verbrauchen 10 Atome Eisen so viel Kaliumpermanganat als 5 Mol. Natriumnitrit, oder $56 Fe$ (= 1 Atom) entsprechen $\frac{NO_2Na}{2} = 34,5$, bezw. $\frac{NO_2H}{2} = 23,5$.

$$\begin{aligned} \text{Nach} \quad 56 : 34,5 &= 0,1 : x \\ &x = 0,0616 \text{ und} \\ 56 : 23,5 &= 0,1 : x \\ &x = 0,042 \end{aligned}$$

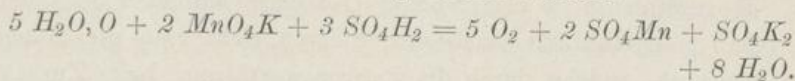
zeigt diejenige Menge Permanganatlösung, welche 0,1 g Eisen oxydiren kann, 0,0616 g NO_2Na , bezw. 0,042 g NO_2H an.

Die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes.

1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 reagirt mit 1 Atom labil gebundenem Sauerstoff in der Weise, dass Wasser unter Freiwerden von Sauerstoff entsteht:



Es können demnach 5 Mol. Wasserstoffsuperoxyd durch 2 Mol. Kaliumpermanganat bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure im Sinne der folgenden Gleichung zersetzt werden:



Ausführung. Man misst 5 bis 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd ab, verdünnt dieselben stark mit kaltem Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und lässt Permanganatlösung bis zur bleibenden schwachen Rothfärbung zufließen.

Berechnung. Nach der aufgestellten Gleichung verbrauchen 10 Atome Eisen die gleiche Menge Kaliumpermanganat wie 5 Mol. H_2O_2 , oder 1 Atom Eisen = 56 entspricht $\frac{H_2O_2}{2} = 17$ Wasser-

stoffsuperoxyd: diejenige Menge Kaliumpermanganat, welche 0,1 g Eisen oxydiren kann, zersetzt somit nach

$$56 : 17 = 0,1 : x$$

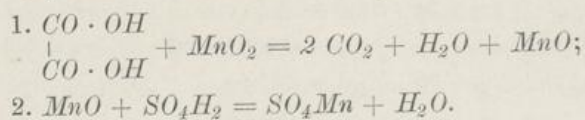
$$x = 0,03035$$

0,03035 g H_2O_2 .

Dieses Verhältniss wird bei der Berechnung des Wasserstoff-superoxydes zu Grunde gelegt.

Die oxydimetrische Bestimmung des Mangansuperoxydes im Braunstein.

Oxalsäure wird von Mangansuperoxyd bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure und beim Erwärmen zu Kohlensäure und Wasser oxydirt



Verwendet man hierbei überschüssige Oxalsäure, so lässt sich dieser Ueberschuss mit Permanganat zurücktitriren.

Ausführung. Man erhitzt 0,2 bis 0,3 g höchst fein gepulverten Braunstein mit 5 ccm Normal-Oxalsäure und verdünnter Schwefelsäure so lange, bis alles braune Pulver gelöst ist und nur ein weisses sandiges Sediment zurückbleibt. Dieses besteht meist aus Quarzsand, der fast immer ein Bestandtheil des Braunsteins ist. Zu der noch heissen Flüssigkeit lässt man Permanganatlösung bis zur schwachen Röthung zufließen. An Statt der Normal-Oxalsäure kann man auch eine aliquote Menge (0,2 bis 0,4 g) reine krystallisierte Oxalsäure genau abwägen, diese auflösen und für den Versuch verwenden.

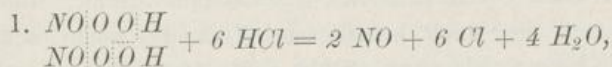
Berechnung. 5 ccm Normal-Oxalsäure enthalten $5 \times 0,063 = 0,315$ g krystallisierte Oxalsäure; hiervon zieht man die Menge Oxalsäure ab, welche durch die Permanganatlösung beim Zurücktitriren oxydirt worden ist; die erhaltene Differenz ist die vom Braunstein verbrauchte Oxalsäuremenge. Nach obiger Gleichung entspricht 1 Mol. Oxalsäure = 126 einem Mol. $MnO_2 = 87$.

Man kann auch den „verwendbaren“ Sauerstoff des Mangansuperoxydes berechnen; 1 Aeq. Oxalsäure = 63 entspricht nach der obigen Gleichung $\frac{O}{2} = 8$; 1 ccm Normaloxalsäure zeigt 0,0008 g Sauerstoff an.

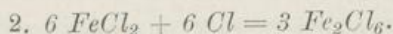
Die Bestimmung der Salpetersäure in Salzen nach Pelouze.

Beispiel: $NO_3K + SO_4K_2$.

Eisenoxydulsalze und salpetersaure Salze wirken bei Gegenwart von Salzsäure im Sinne der folgenden Gleichungen aufeinander ein; die Salpetersäure oxydirt die Salzsäure zu Wasser und Chlor



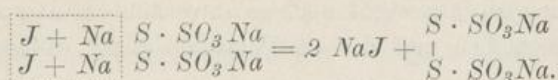
welch' letzteres das Eisenchlorür in Chlorid Fe_2Cl_6 überführt.



Verwendet man hierbei überschüssiges Eisenoxydulsalz, so kann dieser Ueberschuss mit einer titrirten Kaliumpermanganatlösung bestimmt werden. Auf diesem Prinzip beruht die Bestimmung der Salpetersäure nach PELOUZE.

Ausführung. Man leitet durch ein mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehenes Kölbchen von etwa 250 ccm Inhalt einige Minuten lang Kohlensäure, bringt dann ungefähr 1,5 g reinen oxydfreien Blumendraht hinein und 30 bis 40 ccm reine conc. Salzsäure; hierauf verschliesst man den Kolben sofort und erwärmt unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure, welche vorher eine Waschflasche passiert hat, auf dem Wasserbad so lange, bis alles Eisen gelöst ist; nun lässt man im Kohlensäurestrom erkalten, lockert den Stopfen, wirft die abgewogene Substanz [0,2 bis 0,3 g] rasch in den Kolben und verschliesst ihn sofort wieder. Jetzt erhitzt man unter beständigem Durchleiten von Kohlensäure zunächst etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade, dann ungefähr dieselbe Zeit auf der Asbestplatte, d. h. so lange, bis die ursprünglich dunkle Flüssigkeit die gelbbraune Farbe einer Eisenchloridlösung angenommen hat und lässt im Kohlensäurestrom vollständig erkalten. Diese Lösung bringt man ohne Verlust in einen Maasscylinder, in welchen man zur Verdrängung der Luft einige Minuten Kohlensäure eingeleitet hat, und verdünnt mit ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser auf 200 ccm. In 50 ccm dieser Lösung bestimmt man sofort das überschüssige Eisenoxydulsalz, indem man mit viel ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser stark verdünnt, verdünnte Schwefelsäure hinzufügt und mit Permanganat bis zur schwachen Rothfärbung titirt. Die Titration wiederholt man noch

Jod tritt ferner mit Natriumthiosulfat nach der folgenden Gleichung leicht in Reaction.



Da nun Jod aus Jodkalium durch viele Substanzen, wie durch Chlor, Brom, Ferrisalze etc. freigemacht wird, so lassen sich auch diese Stoffe indirect durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit einer Natriumthiosulfat- oder Arsenigsäurelösung von bekanntem Gehalt bestimmen. Hierauf beruhen die jodometrischen Bestimmungen von Chlor, Bromwasser, Chlorkalk, Mangansuperoxyd im Braunstein, von chromsauren Salzen und Eisenoxysalzen. Als Indicator dient bei diesen Titrationen Stärkelösung, welche durch eine Spur freies Jod intensiv blau gefärbt wird; da das Färbevermögen des Jods ein sehr grosses ist, so ist der Zusatz der Stärkelösung nicht immer nöthig. 1 Liter Wasser wird z. B. durch 1 Tropfen $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung noch deutlich gelb gefärbt.

Die Herstellung von $\frac{1}{10}$ -Jod-, $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat- und $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung.

a) $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung. Wie aus der obigen Gleichung zu ersehen ist, entspricht 1 Atom Jod 1 Mol. Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 + 5H_2O$). Da das Natriumthiosulfat in Folge seines grossen Krystallisationsvermögens leicht in chemisch reinem Zustande erhältlich ist, so benützt man für gewöhnlich dieses Salz, um die $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung einzustellen. Das Aequivalentgewicht des Natriumthiosulfats ist gleich dem Molekulargewicht = 248. Zur Herstellung von 1 Liter $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung zerreibt man das krystallisirte Salz zu einem groben Pulver, presst dieses zur Entfernung von etwa anhaftendem Mutterlaugenwasser zwischen einer Schicht Filtrirpapier gut aus und wägt von demselben auf einer empfindlichen Apothekerwaage 24,8 g ab, welche auf 1 Liter gelöst werden. Diese $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung wird in einer mit einem Glasstopfen versehenen Flasche aufbewahrt.

b) $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. Andererseits löst man 12,7 g durch Sublimation gereinigtes Jod in einer Lösung von 25 g Jodkalium in 50 ccm Wasser auf und verdünnt dann auf etwa 950 ccm. Zu 20 ccm der $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung, die man mit einigen Tropfen Stärkelösung versetzt hat, lässt man bis zur bleibenden Blaufärbung von der Jod-

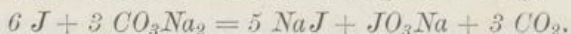
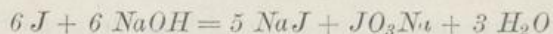
lösung aus einer Glashahnbürette zufließen. Diesen Versuch wiederholt man so oft, bis genau übereinstimmende Resultate erhalten werden. Die Jodlösung ist dann event. noch so zu verdünnen, dass sich gleiche Volumina derselben und der $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung vollkommen entsprechen.

c) $\frac{1}{10}$ -Normal-Arsenigsäurelösung. Jod oxydirt, auch noch in starker Verdünnung und bei Gegenwart von viel überschüssigem Natriumbicarbonat, arsenige Säure zu Arsensäure

$As_2O_3 + 4 J + 4 CO_3NaH = As_2O_5 + 4 NaJ + 4 CO_2 + 2 H_2O$,
welche natürlich an Natrium gebunden wird.

1 Atom Jod entspricht somit $\frac{As_2O_3}{4}$; 1 Liter $\frac{1}{10}$ -Normal-Arsenigsäurelösung muss demnach $\frac{As_2O_3}{40} g = 4,95 g As_2O_3$ enthalten. Zur Herstellung von 1 Liter dieser Lösung wägt man zunächst mit einer Handwaage 4,95 g Arsenik ab und controlirt diese Gewichtsmenge genau auf einer analytischen Waage. Man verwendet den reinsten, womöglich frisch sublimirten weissen Arsenik. Die abgewogene Substanz löst man in heisser Natronlauge auf, übersättigt die Lösung mit verdünnter Salzsäure (Lackmuspapier muss deutlich geröthet werden) und versetzt hierauf mit Natriumbicarbonat, bis bei weiterem Zusatze kein Aufbrausen mehr erfolgt. Diese Lösung verdünnt man bei 17° auf 1 Liter und bewahrt sie in einer Glasstöpfelflasche auf.

Hat man die $\frac{1}{10}$ Arsenigsäurelösung mit grösster Genauigkeit hergestellt und reinen Arsenik genommen, so kann sie zur Einstellung der $\frac{1}{10}$ -Jodlösung verwendet werden. — Bei der Titration mit Arsenigsäurelösung hat man stets viel Natriumbicarbonat hinzuzufügen, so dass ein erheblicher Theil ungelöst bleibt, denn sowohl der Jodwasserstoff als auch die Arsensäure, welche ja bei der Titration entstehen, haben zu ihrer Neutralisation Natriumbicarbonat nöthig. In saurer Lösung vollzieht sich nämlich die Reaction sehr träge. Natronlauge oder Natriumcarbonat können aber zur Sättigung der entstandenen Säuren nicht verwendet werden, weil sie selbst unter Bildung von Jodnatrium und jodsaurem Natrium Jod binden; man würde also in diesem Falle zu viel Jod verbrauchen:



Es bleibt somit als Neutralisationsmittel für die Säuren nur das Natriumbicarbonat übrig, welches mit Jod in der Kälte nicht reagiert.

Die Herstellung der Stärkelösung. 1 g Stärke wird zunächst mit wenig kaltem Wasser angerieben, dann wird allmählich mehr Wasser bis zu 100 ccm zugefügt; diese Mischung wird kurze Zeit gekocht, erkalten gelassen, dann abfiltrirt. — Am bequemsten erhält man eine Stärkelösung durch Auflösen von käuflicher „löslicher Stärke“ in der 100fachen Menge kochenden Wassers. — Die Stärkelösung soll völlig klar sein, denn nur eine solche giebt mit Jod eine schöne Blaufärbung; beim Erhitzen wird die blaue Jodstärke entfärbt, daher müssen alle jodometrischen Bestimmungen in der Kälte ausgeführt werden.

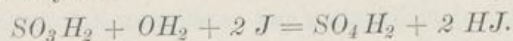
Da Stärkelösung wenig haltbar ist, so stellt man sich bei öfterem Gebrauch derselben zweckmässig eine Jodzinkstärkelösung her, indem man 4 g Stärke, 20 g Chlorzink und 100 g Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange kocht, bis das Stärkemehl fast völlig gelöst und die Flüssigkeit klar geworden ist. Dann lässt man erkalten, verdünnt mit Wasser, setzt 2 g reines Zinkjodid hinzu, füllt zum Liter auf und filtrirt ab. Die Filtration geht meist langsam von Statten, aber man erhält eine klare Flüssigkeit, welche, in einer gut verschlossenen Flasche im Dunkeln aufbewahrt, farblos bleibt. Die mit 50 Raumtheilen Wasser verdünnte Jodzinkstärkelösung darf sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nicht blau färben.

Wie bereits oben erwähnt wurde, ist bei vielen jodometrischen Bestimmungen ein Zusatz von Stärke- oder Jodzinkstärkelösung nicht unbedingt erforderlich, da Jod selbst als Indicator dienen kann.

Die Bestimmung der schwefligen Säure und ihrer Salze.

Beispiel: wässrige Lösung von SO_2 ,
 $SO_2 Na_2 + 7 H_2O$.

Schweflige Säure wird in wässriger Lösung durch Jod zu Schwefelsäure oxydirt:



Nur in verdünnteren Lösungen erfolgt die Oxydation vollständig. Man giesst die abgemessene, stark verdünnte Lösung der schwefligen Säure in ein ebenfalls gemessenes aber überschüssiges Volumen der

$\frac{1}{10}$ -Jodlösung¹, fügt Natriumbicarbonat hinzu und titirt den Ueberschuss an Jod mit $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäure- oder $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung zurück.

Lösliche schweflige Salze versetzt man in verdünnter Lösung mit Natriumbicarbonat und verfährt dann wie angegeben. Die Titration kann mit oder ohne Stärkelösung ausgeführt werden.

Berechnung. Nach der aufgestellten Gleichung ist das Äquivalentgewicht der schwefligen Säure $\frac{SO_2}{2} = 32$; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung entspricht also 0,0032 g SO_2 .

Die Bestimmung der Thioschwefelsäure in Salzen.

Beispiel: $SrS_2O_3 + 5 H_2O^2$.

Man titirt die Lösung von 0,2 bis 0,3 g Substanz in der oben angegebenen Weise mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung.

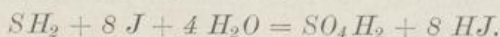
Berechnung. Nach der S. 153 aufgestellten Gleichung ist 1 Atom Jod 1 Mol. Thioschwefelsäure [$S_2O_3 = 112$] äquivalent; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zeigt somit 0,0112 g S_2O_3 an.

Die Bestimmung von Schwefelwasserstoff.

Beispiel: Schwefelwasserstoffwasser.

Jod wirkt auf Schwefelwasserstoff in verdünnter Lösung wie folgt ein $SH_2 + 2 J = S + 2 HJ$.

In conc. Lösung wird mehr Jod verbraucht, indem der Schwefel z. Th. zu Schwefelsäure oxydirt wird



Gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser muss also vor der Titration mit der doppelten bis dreifachen Menge Wasser verdünnt werden.

Berechnung. Nach der ersten Gleichung entspricht 1 Atom Jod $\frac{SH_2}{2} = 17$; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zeigt somit 0,0017 g SH_2 an.

Die Bestimmung von arseniger Säure.

Beispiele: $As_2O_3 + NaCl$; $As_2O_3 + SO_4K_2$.

Die Lösung von 0,2 bis 0,3 g Substanz in wenig heisser Natronlauge wird nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure angesäuert,

¹ Für die $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung nimmt man stets Glashahnbüretten.

² Strontiumthiosulfat ist ein in klaren, durchsichtigen Krystallen erhältlichliches Salz, das vollkommen luftbeständig ist und daher vortheilhaft zum Einstellen der $\frac{1}{10}$ -Jodlösung verwendet werden kann.

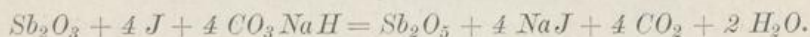
dann mit Wasser verdünnt und mit soviel Natriumbicarbonat versetzt, dass ein Theil ungelöst bleibt. Zu dieser Lösung lässt man $\frac{1}{10}$ -Jodlösung bis zur Endreaction zufließen. Es empfiehlt sich meist den Versuch zu wiederholen. Man arbeitet zweckmässig in der Weise, dass man die Lösung von etwa 1 g Substanz in Natronlauge mit *HCl* ansäuert, auf ein bestimmtes Volum (circa 100 ccm) verdünnt und in eine Bürette bringt. Mit dieser Lösung können dann mehrere Titrationsen mit je 10 oder 20 ccm ausgeführt werden.

Berechnung. Nach der obigen Gleichung entspricht 1 Atom Jod $\frac{As}{4} = 3,75$ Arsen; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zeigt also 0,00375 g *As* oder 0,00495 g *As₂O₃* an.

Die Bestimmung des Antimons in Brechweinstein.

Beispiel: Brechweinstein + *SO₄K₂*.

Antimontrioxyd wird durch Jod bei Gegenwart von Natriumbicarbonat zu Antimonsäure oxydirt:

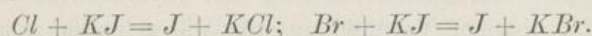


Zur Bestimmung des Antimons, resp. Antimonoxydes, im Brechweinstein löst man 0,3 bis 0,5 g Substanz in Wasser auf, fügt zur Bildung von weinsaurem Antimonoxyd wenig Weinsäurelösung hinzu, dann Natriumbicarbonat in bedeutendem Ueberschuss und titrirt mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung unter Zusatz von Stärkelösung als Indicator oder auch ohne dieselbe.

Berechnung. Nach der Gleichung entspricht 1 Atom Jod $\frac{Sb_2O_3}{4} = 7,2$ oder $\frac{Sb}{2} = 60$; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zeigt somit 0,006 g *Sb*, resp. 0,0072 g *Sb₂O₃* an.

Die Bestimmung von Chlor und Brom.

Chlor und Brom machen aus Jodkalium die äquivalente Menge Jod frei, welche durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat- oder Arsenigsäurelösung bestimmt werden kann:



Beispiele: Chlor- und Bromwasser.

1. Man lässt 20 bis 30 ccm Chlorwasser, bzw. 5 bis 10 ccm Bromwasser, in eine Lösung von überschüssigem Jodkalium einfließen, fügt Stärkelösung zu und titrirt das Jod mit $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat.

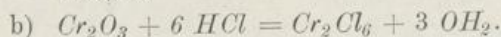
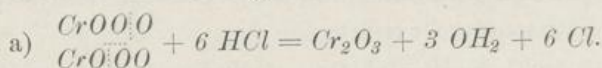
2. Die Bestimmung mit $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung. Man lässt 10 bis 20 ccm Chlorwasser (resp. 5 bis 10 ccm Bromwasser) in eine abgemessene und überschüssige Menge $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung fließen und titirt den Ueberschuss an arseniger Säure mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat und Stärkelösung zurück.

Berechnung. Man subtrahirt von der angewandten Arsenigsäurelösung die verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Jodlösung und multiplicirt die Differenz mit 0,003545 bei Chlor-, bezw. mit 0,008 bei Brombestimmungen.

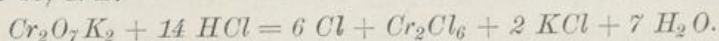
Die Bestimmung von Chrom in der Chromsäure und den chromsauren Salzen.

Beispiele: $Cr_2O_7K_2 + SO_4K_2$
 $Cr_2O_7K_2 + NaCl$.

Chromsäure (CrO_3) macht aus Salzsäure Chlor frei.



Chromsaure und pyrochromsaure Salze verhalten sich gerade so, z. B.



Setzt man bei diesem Versuch Jodkalium hinzu, so macht das Chlor die äquivalente Menge Jod frei, welche mit $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung bestimmt werden kann.

Ausführung. Man löst 0,5 bis 1 g Substanz in Wasser auf, verdünnt in einem Maasskölbchen auf 100 ccm und bringt diese Lösung in eine Bürette. Für jeden Versuch misst man 20 ccm von derselben ab, fügt eine Lösung von 2 bis 3 g jodsäurefreies Jodkalium zu, dann 3 ccm conc. Salzsäure und lässt einige Minuten bedeckt stehen; hierauf verdünnt man stark mit Wasser, versetzt mit Stärkelösung sowie mit überschüssigem Natriumbicarbonat und titirt mit $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Bei richtiger Verdünnung stört die schwach grüne Farbe, welche vom gebildeten Chromchlorid Cr_2Cl_6 herrührt, durchaus nicht. Die Resultate fallen meist sehr genau aus. Man wiederholt den Versuch noch 1 bis 2 Mal. Es ist nicht nöthig, das chromsaure Salz im BUNSEN'schen Apparat zu erhitzen und das Chlor

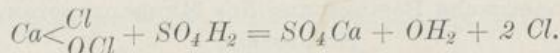
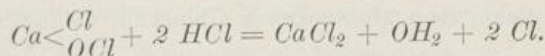
in eine Jodkaliumlösung abzudestilliren, wie dies bei der jodometrischen Bestimmung des Braunsteins erforderlich ist.

Berechnung. Nach den obigen Gleichungen entsprechen 6 Atome Chlor, also auch 6 Atome Jod, 2 Atomen Chrom = 104,12; 1 Atom Jod (= 127) entspricht somit $\frac{Cr}{3} = 17,353$ Chrom. — 12,7 g Jod sind somit 1,7353 g Chrom äquivalent; da 1000 ccm $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung 12,7 g Jod binden, so sind die ersteren ebenfalls 1,7353 g Chrom gleichwerthig. — Hieraus folgt, dass 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung 0,0017353 g Chrom anzeigt.

Die Bestimmung des wirksamen Chlors in unterchlorigsauren Salzen.

Beispiel: Chlorkalk.

Unter dem „wirksamen Chlor“ des Chlorkalks versteht man dasjenige Chlor, welches auf Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure frei wird:

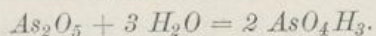
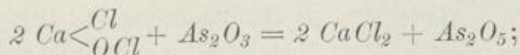


Nach dem „Arzneibuch“ soll ein guter Chlorkalk mindestens 20 Theile „wirksames Chlor“ in 100 Theilen enthalten.

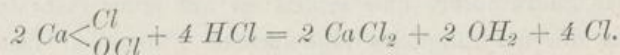
a) Bestimmung mit Jodkalium. Man reibt etwa 0,5 g Chlorkalk mit wenig Wasser zu einem dünnen Brei an, fügt 2 bis 3 g Jodkalium, dann 20 bis 30 Tropfen Salzsäure hinzu und titirt das frei gewordene Jod mit $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung.

Die Stärke des Chlorkalks wird in Graden ausgedrückt; in Deutschland und England bezeichnen diese Grade den Procentgehalt an wirksamem Chlor.

b) Bestimmung mit $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung. Arsenige Säure wird durch Chlorkalk zu Arsensäure oxydirt.



Die gleiche Menge Chlorkalk, welche 1 Mol. $As_2 O_3$ zu Arsensäure oxydiren kann, liefert mit Salzsäure 4 Atome „wirksames Chlor“:



Man verreibt etwa 0,5 g Chlorkalk mit Wasser und versetzt diese trübe Flüssigkeit mit Natriumbicarbonat und überschüssiger $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung, d. h. man lässt soviel von der letzteren aus einer Bürette zufließen, bis Jodkaliumstärkepapier nicht mehr gebräunt oder gebläut wird. 30 bis 40 ccm $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung werden in den meisten Fällen auf $\frac{1}{2}$ g Chlorkalk ausreichend sein. Man titrirt den Ueberschuss der arsenigen Säure mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zurück.

Berechnung. Nach den obigen Gleichungen entspricht 1 Mol. As_2O_3 4 Atomen Chlor; 1000 ccm $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung, welche $\frac{As_2O_3}{40}$ g enthalten, zeigen somit $\frac{Cl}{10} g = 3,545$ g Chlor an. 1 ccm $\frac{1}{10}$ - As_2O_3 -lösung = 0,003545 g Cl.

Man zieht somit die verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Jodlösung von der abgemessenen Menge $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung ab und multiplicirt den Rest mit 0,003545, um die Menge wirksames Chlor zu erfahren, die in dem abgewogenen Chlorkalk enthalten ist.

Die jodometrische Bestimmung des Mangansuperoxydes im Braunstein.

Beim Erhitzen von Braunstein mit Salzsäure wird Chlor frei, welches beim Einleiten in eine Jodkaliumlösung die äquivalente Menge Jod in Freiheit setzt:

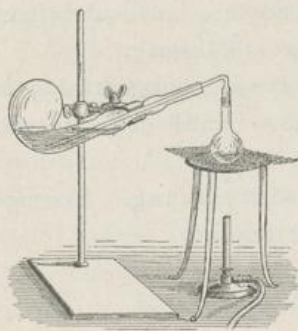
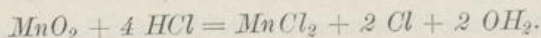


Fig. 11.

Aus der Menge des frei gewordenen Jodes kann somit berechnet werden, wieviel Chlor oder Sauerstoff der Braunstein zu liefern vermag.

Für diesen Versuch bedient man sich des Apparates von BUNSEN (Fig. 11). Die Vorlage füllt man zu etwa $\frac{1}{3}$ mit Jodkaliumlösung (1 : 10); in das Kölbchen bringt man 2 Stückchen Magnesit, 0,3 bis 0,5 g vorher ausgetrockneten, fein gepulverten Braunstein und etwa 5 ccm conc. Salzsäure; man schliesst das Kölbchen nach dem Zusatz der Säure sofort und erhitzt es auf einer Asbestplatte so lange, bis die ursprüngliche dunkelbraune Flüssigkeit fast farblos

geworden ist und sich der Braunstein bis auf ein wenig Quarzsand gelöst hat. Dann unterbricht man die Destillation, giesst den Inhalt der Vorlage in ein Becherglas, spült gut nach und titirt das freigeordnete Jod nach Zusatz von überschüssigem Natriumbicarbonat mit $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung.

Durch die langsame Auflösung des Magnesits in der Salzsäure tritt eine gleichmässige Entwicklung von Kohlensäure ein, welche ein Zurücksteigen des Inhaltes der Vorlage in das Kölbchen verhindert. Ein Sicherheitsventil ist in diesem Falle nicht nöthig.

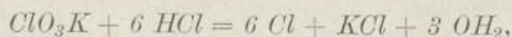
Berechnung. Nach $MnO_2 + SO_4H_2 = O + SO_4Mn + H_2O$ liefert dieselbe Menge Mangansuperoxyd, welche nach der obigen Gleichung 2 Atome Chlor disponibel macht, 1 Atom „wirksamen Sauerstoff“. — 1 Atom Chlor, somit 1 Atom Jod und auch 1 Aequivalent Arsenigsäure entsprechen demnach $\frac{O}{2} = 8$; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung zeigt also 0,0008 g „wirksamen Sauerstoff“ an. — Auch beim Manganoxyd Mn_2O_3 und Manganoxyduloxyd Mn_3O_4 , welche im Braunstein vorkommen können, bleibt das Verhältniss von „wirksamem Sauerstoff“ zum „wirksamen Chlor“, nämlich $\frac{O}{2} : Cl$ erhalten.

In vielen Fällen interessirt es zu erfahren, wieviel Chlor der Braunstein zu liefern vermag; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung zeigt 0,003545 g Cl an; multiplicirt man also die verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ - As_2O_3 -Lösung mit dieser Zahl, so erfährt man die Menge Chlor, welche vom abgewogenen Braunstein geliefert wird.

Die Bestimmung der Chlorsäure in chlorsauren Salzen.

Beispiel: $ClO_3K + KCl$.

Salzsäure entwickelt mit chlorsauren Salzen Chlor,



das beim Einleiten in eine Jodkaliumlösung die aequivalente Menge Jod frei macht; aus der Menge Jod kann dann der Gehalt an Chlorsäure berechnet werden.

Der Versuch wird in dem Apparat von BUNSEN, Fig. 11, ausgeführt. Man füllt die Vorlage zu etwa $\frac{1}{3}$ mit Jodkaliumlösung,

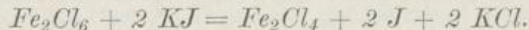
bringt in das Kölbchen 0,2 bis 0,4 g Substanz, 2 Stückchen Magnesit und etwa 5 ccm mässig verdünnte Salzsäure (1 + 1). Dann schliesst man das Kölbchen sofort und erhitzt so lange, bis alles Chlor in die Vorlage übergetrieben ist, d. h. bis die Siedeflüssigkeit völlig entfärbt ist und keine grünlich-gelben Dämpfe mehr aus derselben entwickelt werden. Das Jod in der Vorlage wird dann nach den früheren Angaben titirt.

Berechnung. Nach der aufgestellten Gleichung entspricht 1 Atom Chlor, somit auch 1 Atom Jod und auch 1 Aequivalent Arsenigsäure $\frac{ClO_3}{6} = \frac{83,5}{6} = 13,92 ClO_3$. 1000 ccm $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung (= $\frac{1}{10}$ Aequivalentgewicht As_2O_3) zeigen demnach 1,392 g ClO_3 an und 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,001392 g ClO_3 .

Die jodometrische Bestimmung des Eisens in Eisenoxydsalzen.

Beispiel: $[(SO_4)_2Fe(NH_4) + 12 aq.] + SO_4 K_2$.

Beim Erwärmen eines Eisenoxydsalzes mit Jodkalium bei Gegenwart von Salzsäure entsteht Eisenoxydulsalz unter Freiwerden von Jod:



Titirt man das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfatlösung, so lässt sich hieraus die Menge des vorhandenen Eisens berechnen.

Ausführung. Man löst etwa 0,5 g Substanz in einer Druckflasche, oder einer mit eingetriebenem Glasstopfen versehenen starkwandigen Flasche auf, fügt 2 bis 3 g Jodkalium, hierauf etwas verdünnte Salzsäure hinzu und digerirt das Ganze, wohl verschlossen, etwa 1 Stunde lang auf dem erwärmten, aber nicht kochenden Wasserbade. Nach völligem Erkalten öffnet man die Flasche und bestimmt das freigewordene Jod mit $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Stärkelösung.

Berechnung. Nach der aufgestellten Gleichung entspricht 1 Atom Jod, somit auch 1 Aequivalent Natriumthiosulfat 1 Atom $Fe = 56$ Eisen. Ein Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Natriumthiosulfat zeigt somit 0,0056 g Eisen an.

Die Bestimmung des Eisens der officinellen Präparate des
„Arzneibuches“.

1. Ferrum carbonicum saccharatum. 1 g werde in 10 ccm verdünnter Schwefelsäure in der Wärme gelöst, nach dem Erkalten mit Kaliumpermanganatlösung und 1 g Kaliumjodid versetzt. Diese Mischung werde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme eine halbe Stunde im geschlossenen Gefässe stehen gelassen; es müssen alsdann nach dem Erkalten zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17 bis 17,8 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Berechnung. $17 \times 0,0056 = 0,0952$ bzw. $17,8 \times 0,0056 = 0,0997$ g Fe müssen in 1 g Substanz sein, was einem Gehalt von 9,52 bzw. 9,97 Procent Eisen entspricht.

2. Ferrum citricum oxydatum. 0,5 g Eisencitrat werden in 2 ccm Salzsäure und 15 ccm Wasser in der Wärme gelöst und 1 g Kaliumjodid zugesetzt. Diese Mischung werde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefässe eine halbe Stunde stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen alsdann zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 17 bis 18 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Berechnung. $17 \times 0,0056 = 0,0952$, bzw. $18 \times 0,0056 = 0,1008$ g Eisen, was 19,04 bzw. 20,11 Procent Eisen entspricht.

3. Ferrum oxydatum saccharatum. 1 g werde mit 5 ccm Salzsäure übergossen, nach beendeter Lösung mit 20 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 0,5 g Kaliumjodid bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefässe eine halbe Stunde stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods 5 bis 5,3 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Berechnung. $5 \times 0,0056 = 0,028$ g, bzw. $5,3 \times 0,0056 = 0,0297$ g Fe, was einem Gehalt von 2,8 bzw. 2,97 Procent Eisen entspricht.

4. Ferrum pulveratum. 1 g gepulvertes Eisen werde in etwa 25 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung auf 100 ccm verdünnt. 10 ccm der verdünnten Lösung werden mit Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen, bleibenden Röthung versetzt, nach eingetretener Entfärbung, welche nöthigenfalls durch

einige Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, mit 1 g Kaliumjodid versetzt und eine halbe Stunde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefäße stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 17,5 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Berechnung. $17,5 \times 0,0056 = 0,098 \text{ g Fe} =$ Mindestgehalt von 98 Procent Eisen.

5. Ferrum reductum. 1 g werde mit 50 ccm Quecksilberchloridlösung während einer Stunde im Wasserbade unter häufigem Umschwenken erwärmt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser bis zu 100 ccm aufgefüllt und filtrirt. 10 ccm des Filtrates werden zunächst mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure, hierauf mit Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Röthung versetzt, und nach eingetretener Entfärbung, welche auch durch Zusatz von einigen Tropfen Weingeist veranlasst werden kann, 1 g Kaliumjodid zugegeben. Diese Mischung werde bei einer 40° nicht übersteigenden Wärme im geschlossenen Gefäße eine halbe Stunde stehen gelassen; nach dem Erkalten müssen zur Bindung des ausgeschiedenen Jods mindestens 16 ccm der $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumthiosulfatlösung verbraucht werden.

Diese Bestimmung des metallischen Eisens im Ferrum reductum beruht darauf, dass durch das Quecksilberchlorid nur das metallische Eisen, nicht aber seine Oxyde in Lösung gebracht werden:



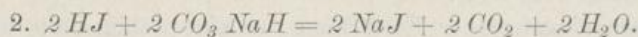
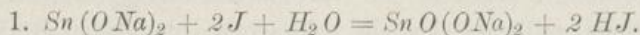
Das in Lösung befindliche Eisenchlorür wird durch Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Schwefelsäure in Eisenoxysalz übergeführt und darin das Eisen jodometrisch bestimmt.

Berechnung. $16 \times 0,0056 = 0,0896 \text{ g Fe} = 89,6 \text{ Procent Eisen}$. — Das officinelle Präparat muss also mindestens 90 Procent metallisches Eisen enthalten (abgerundet).

Die jodometrische Bestimmung des Zinns in alkalischer Lösung.

Beispiele: Sn Cl_2 , metallisches Zinn.

Zinnoxidul wird in alkalischer Lösung, d. h. bei Gegenwart von Natriumbicarbonat durch Jod zu zinnsaurem Natrium oxydirt.



Man löst 0,2 bis 0,3 g Substanz im Kohlensäurestrom in mässig verdünnter Salzsäure auf, lässt erkalten, fügt zur Herstellung einer klaren Lösung Seignettesalzlösung hinzu, dann viel überschüssiges Natriumbicarbonat und titirt sofort mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung bis zur Endreaktion.

Berechnung. Nach der aufgestellten Gleichung entspricht 1 Atom Jod $\frac{Sn}{2} = 58,9$; 1000 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zeigen also 5,89 g Zinn an und 1 ccm entspricht 0,00589 g *Sn*.

Die Bestimmung der schwefligen und unterschwefligen Säure in Salzen nach W. Autenrieth und A. Windaus.

Beispiel: $[Na_2SO_3 + 7H_2O] + [Na_2S_2O_3 + 5H_2O]$.

Schwefligsaures Strontium $SrSO_3$ ist in Wasser fast unlöslich [1 : 30000], während unterschwefligsaures Strontium $[SrS_2O_3 + 5H_2O]$ von Wasser leicht gelöst wird [1 : 3,7]. Man kann also die beiden Säuren mit Hilfe ihrer Strontiumsalze fast quantitativ von einander trennen.

Ausführung. Man löst 2 bis 3 g Substanz in Wasser auf und verdünnt diese Lösung auf ein bestimmtes Volum [auf etwa 100 ccm].

1. In 10 oder 20 ccm dieser Lösung bestimmt man Sulfit und Thiosulfat zusammen durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. Zweckmässig wiederholt man die Titration noch einmal. Man rechnet dann aus, wieviel Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Jodlösung von der „Gesamtlösung“, d. h. der ursprünglichen Substanz verbraucht werden.

2. In einer zweiten Portion Lösung wird nur das Thiosulfat bestimmt. Man bringt 30 bis 50 ccm der ursprünglichen Lösung in einen Maasskolben mit der Marke 100, versetzt mit Strontiumnitratlösung im Ueberschusse, füllt bis zur Marke auf und schüttelt tüchtig durch. Nach mehrstündigem Stehen [zweckmässig lässt man über Nacht absitzen] filtrirt man von der klaren, über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit durch ein trockenes Doppelfilter in ein trockenes Kölbchen, welches die Marke 50 trägt, genau 50 ccm ab und bestimmt darin das Thiosulfat durch Titriren mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung. Der hierbei gefundene Werth ist auf die Gesamtlösung, d. h. auf die ursprüngliche Substanz umzurechnen.

Berechnung. 1 ccm Jodlösung entspricht 0,0112 g S_2O_3 .

3. Zieht man die bei 2 für das Thiosulfat verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung von der bei 1 verbrauchten Menge ab, so erfährt man Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung, welche von dem schwefligsauren Salz gebunden worden sind.

Berechnung. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung entspricht 0,004 g SO_3 .

IV.

Fällungsanalysen.

Die Bestimmung von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff in Salzen.

1. Die direkte Bestimmung nach MOHR. Versetzt man die Lösung eines Chlormetalls mit Silbernitrat bei Gegenwart von chromsaurem Kalium CrO_4K_2 , so bildet sich zunächst ein weisser Niederschlag von Chlorsilber; ist alles Chlor als $AgCl$ gefällt und eine Spur Silbernitrat im Ueberschuss vorhanden, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag von chromsaurem Silber CrO_4Ag_2 . Auf dieses Verhalten hat MOHR die Bestimmung des Chlors in löslichen Salzen durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung gegründet. Für dieselbe sind die folgenden Lösungen nöthig.

a) $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung; zur Herstellung von 1 Liter dieser Lösung löst man 17 g chemisch reines Silbernitrat [$NO_3Ag = 170$] in Wasser auf und verdünnt bei 17° auf 1 Liter. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung entspricht 0,00355 g Chlor, resp. 0,008 g Brom, resp. 0,0127 g Jod.

b) $\frac{1}{10}$ -Normal-Kochsalzlösung; reines Chlornatrium wird zur Entfernung von anhaftendem Mutterlaugenwasser in einem Tiegel geglüht; nach dem Erkalten im Exsiccator werden 5,85 g von demselben [$58,5 = NaCl$] auf 1 Liter gelöst. 1 ccm dieser Lösung

entspricht 0,0108 g Ag oder $\frac{NO_3Ag}{10000} = 0,017$ g NO_3Ag .

Diese Lösung kann zur Titerstellung der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung dienen.

Beispiele: $KCl + NaCl$;

$NaCl + (NH_4)Cl$.

Man löst 0,5 bis 0,6 g der gut ausgetrockneten Substanz in Wasser auf, verdünnt die Lösung in einem Maasskölbchen auf 100 ccm,

bringt dieselbe in eine Bürette und misst für jede Titration 10 oder 20 ccm davon ab; hierzu fügt man 6 bis 10 Tropfen Kaliumchromatlösung d. h. bis zur deutlichen Gelbfärbung und lässt nun von der $1/10$ -Silberlösung so lange zufließen, bis eine bleibende röthliche Färbung eintritt. Die Titration wiederholt man noch 1 bis 2 Mal.

Berechnung. Siehe oben.

Nach dem „Arzneibuch“ werden die officinellen Brommetalle, welche eine geringe Menge Chlorid enthalten dürfen, wie folgt bestimmt.

Ammonium bromatum, Bromammonium (NH_4) Br. 10 ccm der wässrigen Lösung [3 g = 100 ccm] des bei 100° getrockneten Ammoniumbromids dürfen nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung nicht mehr als 30 ccm $1/10$ -Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Röthung verbrauchen.

Berechnung. Es soll bezeichnen:

x = Anzahl ccm $1/10$ - $NO_3 Ag$ -Lösung, die vom Ammoniumbromid,
 y = „ „ „ „ „ „ „ „ Ammoniumchlorid,
 welche in den 0,3 g abgewogener Substanz enthalten sind, verbraucht werden. Es entspricht ferner 1 ccm $NO_3 Ag$ -Lösung 0,0098 g (NH_4) Br, resp. 0,00535 g (NH_4) Cl. — Dann gelten die Gleichungen

$$I. x + y = 30,9;$$

$$II. 0,0098 x + 0,00535 y = 0,3;$$

$$\text{aus I folgt } y = 30,9 - x;$$

setzt man diesen Werth in Gleichung II für y ein, so resultirt

$$III. 0,0098 x + (30,9 - x) 0,00535 = 0,3$$

$$0,0098 x - 0,00535 x + 0,1653 = 0,3$$

$$0,00445 x = 0,1347.$$

$$x = 30,26.$$

$$\text{Nach I ist } y = 30,9 - 30,26 = 0,64.$$

Die 30,26 ccm $1/10$ - $NO_3 Ag$ -Lösung entsprechen

$$30,26 \times 0,0098 = 0,2966 \text{ g } NH_4 Br$$

Die 0,64 ccm $1/10$ - $NO_3 Ag$ -Lösung entsprechen

$$0,64 \times 0,00535 = \frac{0,0034 \text{ g } NH_4 \cdot Cl}{0,3 \text{ g Mischung.}}$$

Nach der Proportion

$$0,3 : 0,0034 = 100 : x$$

$$x = 1,14$$

darf somit das officinelle Ammoniumbromid 1,14 Procent Ammoniumchlorid enthalten.

Kalium bromatum, Bromkalium *KBr*. 10 ccm einer wässrigen Lösung [3 g = 100 ccm] des bei 100° getrockneten Kaliumbromids dürfen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als 25,4 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Röthung verbrauchen.

Berechnung wie bei Ammoniumbromid.

x = ccm $\frac{1}{10}$ - NO_3Ag -Lösung, welche von dem in 0,3 g Substanz enthaltenen *KBr*,

y = ccm $\frac{1}{10}$ - NO_3Ag -Lösung, welche von dem in 0,3 g Substanz enthaltenen *KCl* verbraucht werden.

Aeq.-Gew. von Kaliumbromid = 119,1

„ „ Kaliumchlorid = 74,6.

Es gelten die Gleichungen:

I. $x + y = 25,4$;

II. $0,01191 x + 0,00746 y = 0,3$;

aus I folgt $y = 25,4 - x$;

setzt man diesen Werth in II für y ein, so folgt:

III. $0,01191 x + (25,4 - x) 0,00746 = 0,3$

$$0,00445 x + 0,1895 = 0,3$$

$$0,00445 x = 0,1105$$

$$x = 24,83; \text{ somit}$$

$$y = 25,4 - 24,83 = 0,57;$$

0,6 ccm $\frac{1}{10}$ - NO_3Ag -Lösung entsprechen $0,00746 \times 0,57 = 0,004253$.

Nach $0,3 : 0,004253 = 100 : x$

$$x = 1,42$$

darf das officinelle Kaliumbromid 1,42 Procent Kaliumchlorid enthalten.

Natrium bromatum, Bromnatrium *NaBr*. 10 ccm einer wässrigen Lösung [3 g = 100 ccm] des bei 100° getrockneten

Natriumbromids dürfen, nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumchromatlösung, nicht mehr als 29,3 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung bis zur bleibenden Röthung verbrauchen.

Die Berechnung wird wie bei Kaliumbromatum ausgeführt.

Das officinelle Natriumbromid darf 0,8 Procent Natriumchlorid enthalten.

2. Die Restmethode nach VOLHARD. Nach der Restmethode von VOLHARD versetzt man die Lösung des Chlorids, Bromids oder Jodids mit einer abgemessenen, aber überschüssigen Menge $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung und titirt den Ueberschuss an Silber mit $\frac{1}{10}$ -Rhodanalkalilösung bei Gegenwart von Eisenalaun als Indicator zurück. Vgl. auch die Bestimmung des Silbers nach VOLHARD.

Für die VOLHARD'sche Bestimmung sind ausser der Silbernitratlösung noch die folgenden Lösungen nöthig:

$\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodanammoniumlösung; das Aequivalentgewicht des Rhodanammoniums $CN \cdot SNH_4$ ist 76. 1 Liter der $\frac{1}{10}$ -Normallösung enthält also 7,6 g Rhodanammonium. Da dieses Salz immer mehr oder weniger feucht ist — es zieht Wasser aus der Luft an — und bei 100° nicht ohne Zersetzung getrocknet werden kann, so löst man etwas mehr als die berechnete Menge, also 8 bis 8,5 g desselben in 1 Liter Wasser auf und stellt dann diese Lösung mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung ein. Man misst zu diesem Zweck 10 ccm der Silberlösung ab, verdünnt mit ca. 200 ccm Wasser, fügt 5 ccm der Eisenalaunlösung (s. unten) hinzu und lässt unter Umrühren bis zur bleibenden schwachen Röthung die Rhodanlösung aus einer Bürette zufließen. Ist dieselbe zu stark, so hat man in dem Verhältniss zu verdünnen, dass sich gleiche Volumina $\frac{1}{10}$ -Silberlösung und $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung entsprechen.

Als Eisenalaunlösung verwendet man eine kalt gesättigte Lösung von Ferri-Ammoniumsulfat $[(SO_4)_2Fe(NH_4) + 12H_2O]$.

Die Salpetersäure, die man bei der VOLHARD'schen Bestimmung nöthig hat, hat das specifische Gewicht von 1,2, was einem Gehalt von etwa 32% NO_3H entspricht.

Ausführung. Man löst in einer geräumigen Kochflasche 0,2 bis 0,3 g Substanz in 200 bis 300 ccm Wasser auf, fügt 5 ccm Eisenalaunlösung hinzu und so viel Salpetersäure vom specifischen

Gewicht 1,2 [etwa 4 ccm], dass die Farbe des Ferrisalzes fast verschwindet, dann eine abgemessene aber überschüssige Menge $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung, so dass alles Chlor als Silberchlorid gefällt wird und noch Silbernitrat im Ueberschuss vorhanden ist; man lässt nun unter Umschütteln der Kochflasche so lange $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung zufließen, bis die Flüssigkeit eine lichtbraune Farbe angenommen hat, welche sich beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit einige Minuten bleibend erhält.

Berechnung. Man zieht die verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung von der angewandten Anzahl Cubikcentimeter der $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung ab und multiplicirt den Rest mit 0,003545 um die Menge an Chlor in Grammen zu erfahren.

Bestimmung der Bromide nach Volhard.

Beispiel: $KBr + SO_4K_2$.

Man löst 0,2 bis 0,5 g der bei 100° gut ausgetrockneten Substanz in etwa 200 ccm Wasser auf, fügt 5 ccm Eisenalaunlösung und einige abgemessene Tropfen $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung bis zur starken Rothfärbung hinzu; dann lässt man unter gutem Umschütteln $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung bis zur Entfärbung zufließen und titirt den Ueberschuss an Silber mit $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung zurück.

Berechnung. Man zieht die verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung von der verwendeten Anzahl Cubikcentimeter Silberlösung ab und multiplicirt den Rest mit 0,008, um die Menge an Brom, in Grammen ausgedrückt, zu erfahren, welche in der angewandten Substanz enthalten ist.

Bestimmung der Jodide nach Volhard.

Beispiel: $KJ + SO_4K_2$.

Man löst 0,2 bis 0,3 g der bei 100° getrockneten Substanz in einer mit einem Glasstopfen versehenen Flasche in 200 ccm Wasser auf und lässt aus der Bürette so lange $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung zufließen, bis sich das Anfangs in fein vertheiltem Zustande ausgeschiedene Silberjodid beim Schütteln flockig zusammenballt und rasch absetzt; dann ist nämlich alles Jod als Silberjodid gefällt; man fügt jetzt noch 1 ccm $\frac{1}{10}$ - NO_3Ag -lösung hinzu und schüttelt einige Minuten tüchtig durch; nun versetzt man mit 5 ccm Eisenalaunlösung, 4 ccm der Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 und lässt

so lange $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung zutropfen, bis die Flüssigkeit, auch bei anhaltendem Schütteln, eine schwach bleibende Rothfärbung angenommen hat.

Berechnung wie oben.

Die Bestimmung des Silbers in löslichen Salzen.

Beispiel: $NO_3Ag + NO_3K$.

1. Nach MOHR. Silber lässt sich nach der Restmethode titrimetrisch bestimmen.

Man löst etwa 1 g der trocknen Substanz in Wasser auf, verdünnt in einem Maasskölbchen auf 50 ccm, bringt die Lösung in eine Bürette und misst für jeden Versuch 10 oder 20 ccm ab. Diese versetzt man mit einer abgemessenen Menge $\frac{1}{10}$ -Normal-Kochsalzlösung im Ueberschuss und titirt das überschüssige Natriumchlorid mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung bei Gegenwart von wenig Kaliumchromat zurück.

Berechnung. Man subtrahirt die beim Zurücktitrieren verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Silberlösung von den verwendeten Cubikcentimetern $\frac{1}{10}$ -Normal-Kochsalzlösung und multiplicirt den Rest mit dem $\frac{1}{10}$ -Milligrammäquivalent des Silbers = 0,0108 Ag, bezw. des Silbernitrats 0,017 NO_3Ag .

Nach dem „Arzneibuch“ wird vom officinellen salpeterhaltigen Höllenstein „Argentum nitricum cum Kalio nitrico“ das Silber, wie folgt, bestimmt.

Wird 1 g des Präparates in 10 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Natriumchloridlösung und 10 Tropfen Kaliumchromatlösung gemischt, so darf nur $\frac{1}{2}$ bis 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-silbernitratlösung zur Röthung der Flüssigkeit verbraucht werden.

Berechnung.

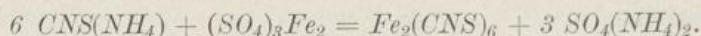
$20 - 0,5 = 19,5$ ccm $\frac{1}{10}$ -NaCl-lösung; $19,5 \times 0,017 = 0,3315$ g NO_3Ag
 $20 - 1 = 19$ „ „ „ „ $19 \times 0,017 = 0,323$ „ „

d. h. das „Arzneibuch“ lässt im Silbernitratgehalt einen Spielraum von 32,3 bis 33,15 Procent zu.

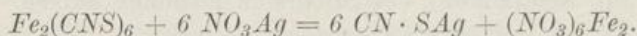
2. Nach VOLHARD. Lässt man Rhodanammiumlösung bei Gegenwart von Ferrisulfat zu einer Silbersalzlösung fließen, so scheidet sich Silberrhodanid $CN \cdot SAg$ als weisser amorpher Niederschlag aus:



Gleichzeitig bewirkt jeder einfallende Tropfen Silbernitratlösung eine blutrothe Färbung durch die Bildung von Ferrirhodanid:



Diese Färbung verschwindet aber beim Umschütteln wieder, so lange noch Silbersalz in Lösung ist:



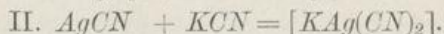
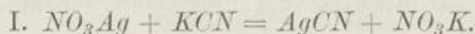
Die rothe Färbung bleibt erst dann bestehen, wenn sämtliches, ursprünglich in Lösung befindliche Silber als Rhodanid ausgefällt ist.

Ausführung. Man versetzt die Lösung der Substanz mit 4 bis 5 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2, mit 5 ccm Eisenalaunlösung und lässt hierauf so lange $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung zufließen, bis sich die Flüssigkeit bleibend schwach roth färbt. — Legierungen, wie eine Silbermünze, löst man in Salpetersäure auf, erhitzt, bis die salpetrige Säure verjagt ist und titirt nach dem Verdünnen das Silber mit $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung. — Bei Gegenwart von Quecksilber ist diese Methode nicht verwendbar, da dieses Metall ebenfalls durch Rhodanlösung gefällt wird.

Die Bestimmungen der Blausäure.

Beispiel: Stark verdünnte Blausäure; reines Cyankalium.

1. Die Methode mit Chlornatrium als Indicator. Versetzt man eine neutrale oder schwach alkalische Lösung eines Alkalicyanides mit Silbernitratlösung, so verschwindet der zunächst entstehende Niederschlag von Silbercyanid AgCN immer wieder, indem dasselbe mit dem Cyankalium das leicht lösliche Doppelsalz Kaliumsilbercyanid $\text{KAg}(\text{CN})_2$ bildet.



Führt man diesen Versuch bei Gegenwart einer Spur von Chlornatrium aus, so verschwindet der erst entstandene Niederschlag so lange, bis alle Blausäure in dieses Doppelsalz übergeführt ist; lässt man dann noch einen Tropfen der Silbernitratlösung zufließen, so entsteht eine bleibende Trübung von Chlorsilber, welches also die Endreaction anzeigt.

Ausführung. Man versetzt 10 ccm der stark verdünnten Blausäure mit 4 bis 6 Tropfen Kalilauge und der gleichen Menge

Chlornatriumlösung und lässt aus der Bürette so viel $1/10$ -Silbernitratlösung zufließen, dass die entstehende Trübung bei gutem Umrühren nicht mehr verschwindet.

Berechnung. Nach den obigen Gleichungen entspricht ein Äquivalent Silbernitrat zwei Molekülen Blausäure = 54 HCN . 1000 ccm $1/10$ -Normal-Silbernitratlösung, welche $1/10$ -Grammäquivalent NO_3Ag enthalten, entsprechen somit 5,4 g HCN , und 1 ccm der $1/10$ -Normallösung zeigt also 0,0054 g Blausäure an.

2. Die Methode mit Kaliumchromat als Indicator. Die Blausäure lässt sich nach dem Verfahren von MOHR zur Bestimmung des Chlors unter Zusatz von Kaliumchromat als Indicator bestimmen. Salzsäure bezw. Chloride, welche ebenfalls Silbernitrat verbrauchen würden, dürfen natürlich nicht zugegen sein. Zur Neutralisation der Salpetersäure, welche bei der Reaction frei wird, dient am besten Magnesiahydrat. Um dieses darzustellen, fällt man die Lösung eines Magnesiumsalzes mit Natronlauge in geringem Ueberschusse aus und wäscht den Niederschlag so lange mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat nicht mehr alkalisch reagiert. Dieses Magnesiahydrat rührt man mit Wasser zu einem dünnen Brei an, der als solcher aufbewahrt und verwendet wird.

Ausführung. Man versetzt 10 ccm der verdünnten Blausäure mit wenig von dem breiförmigen Magnesiahydrat, fügt einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu und lässt so lange $1/10$ -Silbernitratlösung zufließen, bis eine bleibende schwache Rothfärbung (CrO_4Ag_2) entsteht, welche auch beim Umrühren nicht mehr verschwindet.

Berechnung. Bei dieser Bestimmung entspricht ein Äquivalent Silbernitrat einem Molekül Blausäure. 1 ccm $1/10$ -Silbernitratlösung zeigt somit 0,0027 g Blausäure an.

3. Die Restmethode nach VOLHARD. Man bringt 10 ccm der Blausäure in ein Kölbchen mit der Marke 100, versetzt mit 20 ccm $1/10$ -Silbernitratlösung, oder mit so viel, dass diese im Ueberschuss vorhanden ist, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gut um und filtrirt durch ein trocknes Filter genau 50 ccm davon ab. In diesem Filtrat bestimmt man den Ueberschuss an Silber mit $1/10$ -Rhodanammiumlösung bei Gegenwart von Eisenalaun.

Berechnung. Man verdoppelt die verbrauchten Cubikcentimeter Rhodanlösung und zieht diese Zahl von den angewandten

Cubikcentimetern $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung ab; multiplicirt man den Rest mit 0,0027, so erfährt man die Menge Blausäure, welche in den abgemessenen 10 ccm enthalten ist.

Die Bestimmung der Phosphorsäure mit Uranylacetat.

Lässt man auf die Lösung eines phosphorsauren Salzes bei Gegenwart von Natriumacetat Uranylacetat einwirken, so wird die Phosphorsäure als Uranylphosphat $PO_4H(UO_2)$ vollständig ausgefällt.



Die Endreaction bei dieser Titration erkennt man durch eine Tüpfelprobe mit Ferrocyankalium; wenn alle Phosphorsäure in Form von Uranylphosphat gefällt und eine Spur Uranylacetat im Ueberschuss vorhanden ist, so giebt ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem Tropfen Ferrocyankaliumlösung einen braunrothen Niederschlag, der aus Uranylferrocyanid $(UO_2)_2Fe(CN)_6$ besteht. Für diese Bestimmung sind die folgenden Lösungen erforderlich.

1. Uranylacetatlösung, empirisch eingestellt. 35 g krystallisiertes Uranylacetat $[(C_2H_3O_2)_2UO_2 + 2 H_2O]$ werden in Wasser gelöst; diese Lösung wird mit 3 ccm Eisessig versetzt, dann auf 1 Liter verdünnt; 1 ccm dieser Lösung entspricht annähernd 0,005 g P_2O_5 .

2. Natriumphosphatlösung von bekanntem Phosphorsäuregehalt dient zum Bestimmen des Titers der Uranlösung. 20 ccm dieser Lösung sollen 0,1 g P_2O_5 enthalten und 1000 ccm somit 5 g P_2O_5 . Man löst 25,2 g chemisch reines Dinatriumphosphat $[PO_4Na_2H + 12 H_2O]$ in Wasser auf und verdünnt diese Lösung auf 1 Liter. Den Werth 25,2 g findet man nach der folgenden Proportion

$$[PO_4Na_2H + 12 H_2O] : \frac{P_2O_5}{2} = x : 5$$

$$358 : 71 = x : 5$$

$$x = 25,2.$$

3. Essigsäure-Acetatmischung. Man löst in einem 1 Litermaassgefäss 100 g reines krystallisiertes Natriumacetat $(CH_3 \cdot CO_2Na + 3 H_2O)$ in 900 ccm Wasser auf und füllt mit 30%iger Essigsäure [specifisches Gewicht 1,04 = Acidum aceticum dilutum des Arzneibuches] bis zur Marke 1 Liter auf.

Titerbestimmung der Uranlösung. Man misst genau 20 ccm der Natriumphosphatlösung ab, fügt 10 ccm Essigsäure-

Acetatmischung hinzu und erhitzt einige Minuten auf dem kochenden Wasserbade. In diese heisse Lösung lässt man 15 ccm der Uranlösung zufließen, erwärmt auf dem Wasserbade und bringt einen Tropfen der Flüssigkeit auf einer Porcellanplatte oder einem Porcellandeckel mit 1 Tropfen Ferrocyankaliumlösung zusammen; entsteht beim Zusammenfließen der beiden Tropfen kein bräunlich gefärbter Niederschlag, so fügt man zur ursprünglichen Lösung nochmals 1 ccm Uranlösung zu, erhitzt wieder kurze Zeit auf dem Wasserbade und führt von Neuem die Tüpfelprobe mit Ferrocyankalium aus. In dieser Weise fährt man fort, bis die Tüpfelprobe zu einem positiven Ergebniss führt. In den meisten Fällen hat man die Einstellung der Uranlösung nochmals auszuführen; man rechnet dann aus, wieviel Gramm P_2O_5 von 1 ccm Uranlösung angezeigt werden. Die Bestimmung der Phosphorsäure in Salzen wird in der gleichen Weise ausgeführt. — Der Titer der Uranlösung kann natürlich auch mit einer genau abgewogenen Menge Dinatriumphosphat (0,3 bis 0,6 g) bestimmt werden.

Die Bestimmung des Traubenzuckers mit Fehling'scher Lösung.

FEHLING'sche Lösung ist eine mit viel Aetznatron alkalisch gemachte Lösung von weinsaurem Kupferoxyd; dieses Salz wird, wie auch andere organische Kupfersalze, durch die Alkalien selbst in der Siedehitze nicht zersetzt. Traubenzucker reducirt beim Erhitzen die FEHLING'sche Lösung unter Abscheidung von rothem Kupferoxydul Cu_2O , bezw. gelbrothem Kupferoxydulhydrat $CuOH$. Ist alles Kupfer der FEHLING'schen Lösung ausgefällt, so erscheint die über dem rothen Niederschlag stehende Flüssigkeit farblos. — Auf dieses Verhalten gründet sich die Titration des Traubenzuckers nach FEHLING. Diese Bestimmung giebt nur dann richtige Werthe, wenn die Traubenzuckerlösung annähernd 1%ig ist. Hat man daher bei einer ersten Bestimmung mehr als 1% Traubenzucker gefunden, so ist der Versuch mit einer vorher entsprechend verdünnten Lösung zu wiederholen.

Herstellung der FEHLING'schen Lösung. Da sich die fertige Lösung leicht zersetzt, so hält man sie nicht vorräthig, sondern stellt sie durch Mischen einer alkalischen Seignettesalzlösung und einer Kupfersulfatlösung von bestimmtem Gehalt erst unmittelbar vor dem Gebrauch dar.

1. Kupfersulfatlösung. 34,64 g chemisch reines Kupfersulfat [$SO_4Cu + 5H_2O$] werden auf einer genauen Handwaage oder einer empfindlichen Apothekerwaage abgewogen, in heissem Wasser gelöst und die völlig erkaltete Lösung [bei 17°] auf 500 ccm verdünnt.

2. Alkalische Seignettesalzlösung. Man löst 173 g reines Seignettesalz [$C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$] und 50 g Aetznatron in heissem Wasser auf und verdünnt die erkaltete Lösung auf 500 ccm; statt der 50 g Aetznatron kann man auch das Seignettesalz zu 500 ccm in einer etwa 12%igen Natronlauge auflösen. Werden die beiden Lösungen (1 und 2) zu gleichen Raumtheilen gemischt, so erhält man FEHLING'sche Lösung.

Setzt man Zweifel in die Richtigkeit einer FEHLING'schen Lösung, so stellt man ihren Titer auf reinen krystallisirten Traubenzucker fest und zwar auf eine 1%ige Lösung desselben.

FR. SOXHLET (Journ. f. pract. Chem. N. F. Bd. 21. S. 227) hat gefunden, dass je 1 g der verschiedenen Zuckerarten in 1%igen Lösungen die folgenden Mengen unverdünnter FEHLING'scher Lösung reducirt:

Traubenzucker 210,4 ccm, Invertzucker 202,4 ccm,
Laevulose 194,4 ccm, Milchzucker 148 ccm.

20 ccm „Fehling“ (unverdünnt) zeigen demnach an:

Traubenzucker 0,0950 g, Invertzucker 0,0988 g,
Laevulose 0,1028 g, Milchzucker 0,1351 g,

wenn diese Zucker in 1%iger Lösung vorliegen.

Verdünnt man aber die FEHLING'sche Lösung mit 4 Vol Wasser, so reducirt je 1 g des Zuckers in 1%iger Lösung:

Traubenzucker 202,2 ccm, Invertzucker 194,0 ccm,
Laevulose 186,0 ccm, Milchzucker 148,0 ccm

FEHLING'sche Lösung.

20 ccm „Fehling“ werden bei dieser Verdünnung (1 + 4) reducirt

von Traubenzucker 0,0989 g, Invertzucker 0,103 g
Laevulose 0,1075 g, Milchzucker 0,1351 g.

Ausführung. Man löst 1 g trocknen Traubenzucker in 100 ccm Wasser auf und bringt diese Lösung in eine Bürette. Andererseits misst man 20 ccm „Fehling“ in eine geräumige Kochflasche ab, fügt 80 ccm Wasser hinzu und erhitzt zum Sieden; diese

kochend heisse Lösung versetzt man auf einmal mit 8 ccm der Traubenzuckerlösung, kocht wieder auf und lässt kurze Zeit absitzen; ist die über dem rothen Niederschlag stehende Flüssigkeit noch blau gefärbt, so lässt man zu derselben noch einen oder einen halben Cubikcentimeter der Zuckerlösung zufließen, kocht auf, lässt absitzen etc., und fährt in dieser Weise fort, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist. — Scheidet sich hierbei das Kupferoxydul nicht gut aus, so dass man die Endreaction nur schwer erkennen kann, wie dies bei manchen zuckerhaltigen Harnen der Fall ist, so filtrirt man einige Tropfen davon durch ein Doppel-filterchen ab, säuert das klare Filtrat mit verdünnter Essigsäure an und versetzt mit einigen Tropfen Ferrocyankaliumlösung; ist noch Kupfer in Lösung, so entsteht hierbei je nach der Menge ein rothbrauner Niederschlag von Ferrocyankupfer $Cu_2Fe(CN)_6$, dunkelrothe Färbung, oder bei Spuren von Kupfer nur eine blassrosa Färbung; verändert sich aber die Farbe des Filtrates mit Ferrocyankalium nicht, so ist alles Kupfer gefällt. Bei der ersten Bestimmung erhält man nur ausnahmsweise einen richtigen Werth; man muss daher stets eine zweite bzw. dritte Titration ausführen, indem man für jeden Versuch 20 ccm „Fehling“ verwendet.

Berechnung. 20 ccm „Fehling“ werden bei der angewandten Verdünnung (1 + 4) von 0,0989 g, oder abgerundet von 0,1 g Traubenzucker reducirt.

Die Bestimmung des Milchzuckers mit Fehling'scher Lösung.

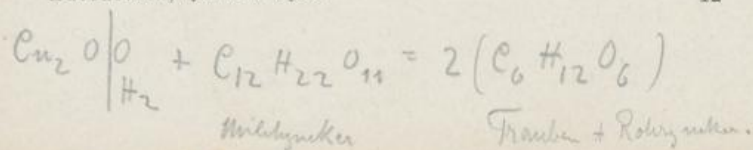
Uebungsbeispiel: Milch.

Die Hauptbestandtheile der Milch sind Wasser, Casein, Fett, Albuminstoffe, Milchzucker und Salze, darunter besonders phosphorsaure Salze. Die Kuhmilch enthält im Durchschnitt 5,6 % Milchzucker. Um in der Milch den Milchzucker mit „Fehling“ bestimmen zu können, müssen Casein, Fett und Albuminstoffe zuerst entfernt werden.

Milchzucker reducirt in der Siedehitze die FEHLING'sche Lösung; der Reductionsfactor dieses Zuckers ist aber ein anderer, als der des Traubenzuckers. 20 ccm „Fehling“ zeigen 0,135 g Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ an.

Autenrieth, Quant. Analyse.

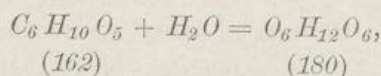
12



Ausführung. Man verdünnt 20 ccm ungekochte frische Milch mit Wasser auf 400 ccm, versetzt mit mehreren Tropfen verdünnter Essigsäure, so dass sich nach einigem Stehen ein flockiger, gut filtrirbarer Niederschlag bildet, filtrirt diesen ab und wäscht sorgfältig mit kaltem Wasser aus. Durch die Essigsäure werden Casein und das Milchlipp ausgefällt; in den meisten Fällen werden 8 bis 16 Tropfen 10%iger Essigsäure genügen, um einen gut filtrirbaren Niederschlag zu erhalten. Das Filtrat wird in einer Schale zum Sieden erhitzt; hierbei coagulirt das Albumin der Milch. Es wird wiederum filtrirt, der Niederschlag ausgewaschen, das Filtrat gut gemischt, genau gemessen und ein Theil davon in eine Bürette gegossen. Andererseits werden 20 ccm „Fehling“ mit der 4fachen Menge Wasser verdünnt und zum Sieden erhitzt; zu dieser heissen Lösung lässt man die Milchzuckerlösung bis zur Endreaction fließen; sonst verfährt man, wie dies für die Titration des Traubenzuckers angegeben ist.

Die Bestimmung von Stärke und Dextrin mit Fehling'scher Lösung.

Stärke und Dextrin werden beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure unter Druck fast vollständig in Traubenzucker übergeführt:



der dann durch Titration mit FEHLING'scher Lösung bestimmt werden kann.

1 g Stärke, bezw. Dextrin wird in einem Druckfläschchen mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (etwa 10% SO_4H_2) und 15 ccm Wasser in einer siedenden gesättigten Kochsalz- oder Chlorcalciumlösung 6 Stunden lang erhitzt; nach dem Erkalten verdünnt man den Inhalt der Druckflasche auf 100 ccm, filtrirt die wenigen, fast immer ungelöst bleibenden Flöckchen ab und titrirt den entstandenen Traubenzucker mit „Fehling“. — In Ermangelung eines Druckfläschchens benützt man eine Sodawasserflasche, muss dann aber mehr Substanz, etwa 5 g, in obigem Mischungsverhältniss anwenden.

Berechnung. Nach der obigen Gleichung entsprechen 180 Theile = 1 Mol. Traubenzucker 162 Theilen = 1 Mol. Stärke; nach der Proportion $180 : 162 = 1 : x$; $x = 0,9$ wird 1 g Traubenzucker aus 0,9 g Stärke erhalten.

Man muss also den bei der Titration von Traubenzucker erhaltenen Werth mit 0,9 multipliciren, um den entsprechenden Werth für Stärke zu erfahren.

V.

Die chemische Untersuchung des Trinkwassers.

Allgemeine Eigenschaften der natürlichen Wässer.

Die natürlichen Wässer, Quell- und Flusswässer, sind niemals chemisch rein, sondern enthalten stets in wechselnder Menge anorganische und organische feste Stoffe, sowie Gase gelöst; unter normalen Verhältnissen kann nur eine kleine Anzahl von löslichen Substanzen in die natürlichen Wässer gelangen. Es kommen darin besonders vor Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure, Sulfate, Chloride, Nitrate, Nitrite, Phosphate der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums, durch vorhandene Kohlensäure in Lösung gehaltene Carbonate von Calcium Magnesium und Eisen, ferner Kieselsäure, Thonerde und die löslichen Bestandtheile der Humusstoffe. Die Gesamtmenge der gelösten und aufgeschwemmten Bestandtheile des Wassers beträgt in der Mehrzahl der Fälle nur Hundertel- und selten Zehntelprocente. Hiervon machen aber die Mineralwässer und das Meerwasser eine Ausnahme. Die Menge des festen Rückstandes ist besonders von der Gebirgsformation, welcher das Wasser entstammt, abhängig. Die Anforderungen, welche man an die Güte des Wassers richtet, sind demnach abhängig von lokalen, besonders den geognostischen Verhältnissen. So hat E. REICHARDT¹ gefunden, dass ein Wasser, welches dem Granit entstammte, in 100 000 Theilen 2,44 Theile Abdampfrückstand lieferte, während ein Wasser aus dolomitischem Muschelkalk 41,88 und eine Gypsquelle sogar 236 Theile Abdampfungsrückstand gab. Im Allgemeinen betrachtet, enthalten 100 000 Theile der natürlichen Wässer, welche frei von aussergewöhnlichen Verunreinigungen sind:

1. Nicht mehr als 50 Theile mineralische und organische, bei dem Verdampfen auf dem Wasserbade und Trocknen bei 100° zurückbleibende Stoffe.

¹ E. REICHARDT, Grundlagen zur Beurtheilung des Trinkwassers, 4. Aufl., S. 33 und 34, Halle 1880.

2. Nicht mehr als 18 bis 20 Theile Calcium- und Magnesiumsalze zusammengenommen, d. h. eine Härte von 18 bis 20 deutschen Härtegraden.
3. Nicht mehr als 2 bis 3 Theile Chlor, bezw. 3,3 bis 5 Theile Kochsalz.
4. Nicht mehr als 8 bis 10 Theile Schwefelsäure $[SO_3]$.
5. Nicht mehr als 0,5 bis 1,5 Theile Salpetersäure $[N_2 O_5]$.
6. Ammoniak und
7. salpetrige Säure entweder gar nicht oder in kaum nachweisbaren Spuren.
8. Nicht mehr organische Stoffe, als dass 100 000 Theile Wasser höchstens einen Theil Kaliumpermanganat reduciren.

Die Umstände, welche bedingen, dass mehr oder weniger lösliche Stoffe in die natürlichen Wässer gelangen, sind äusserst mannigfaltig und einem steten Wechsel unterworfen. Das zu verschiedenen Zeiten von derselben Quelle gelieferte, oder dem nämlichen Brunnen entnommene, oder an ein und derselben Stelle aus einem Flusse geschöpfte Wasser wird nicht immer die gleiche Zusammensetzung haben. Bei der Beurtheilung eines Wassers sind daher die oben angegebenen Grenzwerte nur im Allgemeinen genommen gültig.

1. Die Bestimmung des Abdampfrückstandes.

500 ccm Wasser werden in einer geräumigen, gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade nach und nach vollständig eingedampft; um das Hineinfallen von Staub zu verhindern, hängt man über der Schale an einem Statife einen grösseren Trichter umgekehrt auf, so dass dieser den Rand der Schale überragt. Der erhaltene Verdampfungsrückstand wird dann bei 100° im Trockenschrank bis zum constanten Gewicht ausgetrocknet.

Manche der in dem natürlichen Wasser häufiger auftretenden Salze verlieren bei 100° ihr Krystallwasser entweder gar nicht, oder nur unvollständig; das Krystallwasser des häufig in grösserer Menge im Quellwasser vorkommenden Gypses entweicht z. B. erst bei 110 bis 120° ; ebenso verliert Magnesiumsulfat erst bei 180° sein Krystallwasser vollständig. Es wird sich daher in vielen Fällen empfehlen, den bei 100° getrockneten und gewogenen Rückstand in einem Luftbad auf 170 bis 180° zu erhitzen, bis nach wiederholtem Erhitzen und Wägen zwei Wägungen dieselben Werthe liefern.

Die gefundenen Werthe für den Trockenrückstand bei 100° bezw. 180° werden auf 100 000 Theile Wasser berechnet.

2. Die Bestimmung der Härte.

Methode von CLARK. Die Härte des Wassers ist durch Calcium- und Magnesiumsalze bedingt; der Härtegrad eines Wassers richtet sich nach dem Gehalt desselben an diesen Salzen. Man nennt die Härte, welche ungekochtes Wasser zeigt, die „Gesamthärte“, die Härte, welche nach dem Kochen, Abfiltriren des entstandenen Niederschlags und Auffüllen auf das ursprüngliche Volumen bleibt, die „bleibende oder permanente Härte“ und den Unterschied zwischen diesen beiden die „vorübergehende oder temporäre Härte“. Deutsche Härtegrade drücken die Einheiten von Calciumoxyd CaO in 100 000 Theilen Wasser aus, französische aber die Einheiten von Calciumcarbonat CO_3Ca in derselben Menge Wasser. Ein Wasser von 15 deutschen Härtegraden enthält also in 100 000 Theilen 15 Theile CaO , welche an Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, sowie an Chlorwasserstoffsäure gebunden sein können. Beim Kochen des Wassers wird diejenige Menge Calcium und Magnesium, welche als Bicarbonat in Lösung ist, als neutrale Carbonate ausgefällt = vorübergehende oder temporäre Härte, während die Sulfate, Chloride und Nitrate dieser Metalle gelöst bleiben = bleibende oder permanente Härte.

Die Härte des Wassers bestimmt man mit einer Seifenlösung von bekanntem Gehalt, bezw. bekanntem Wirkungswerth; durch dieselbe werden die Calcium- und Magnesiumsalze als unlösliche fett-saure Salze vollständig ausgefällt; sind diese Metalle beseitigt und ist ein wenig Seifenlösung im Ueberschuss vorhanden, so bildet sich beim Umschütteln ein mehrere Minuten bleibender dichter weisser Schaum; das Auftreten desselben zeigt uns also die Endreaction an.

Für die Härtebestimmung sind die folgenden Lösungen erforderlich:

1. Baryumchloridlösung. 0,523 g reines krystallisirtes Baryumchlorid ($BaCl_2 + 2 H_2O$) werden auf 1 Liter Wasser gelöst; 100 ccm dieser Lösung entsprechen nach der folgenden Proportion:

$$\begin{array}{l} (BaCl_2 + 2 H_2O) : CaO \\ 244 \quad \quad \quad : 56 = 0,0523 : x \\ x : 0,012. \end{array}$$

0,012 g CaO , also 12 deutschen Härtegraden, da sie diejenige Menge Baryumchlorid in Lösung haben, welche 12 Milligramm CaO äquivalent ist.

2. Seifenlösung. 20 g reine Seife, Sapo medicatus der Apotheke, werden in einem Liter 50%igen Alkohols gelöst. Um diese Lösung einzustellen, bringt man 100 ccm der Baryumchloridlösung [1] in eine Glasstöpfelflasche von 200 ccm Inhalt und lässt aus einer Bürette von der Seifenlösung zufließen, Anfangs rascher, dann langsamer von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ ccm; nach jedesmaligem Zusatz der Seifenlösung schüttelt man tüchtig durch und fährt in dieser Weise fort, bis ein dichter Schaum entstanden ist, der sich mindestens 5 Minuten lang unverändert hält; in diesem Fall ist Endreaction da. Man hat dann die meist zu stark befundene Seifenlösung mit 50%igem Alkohol so zu verdünnen, dass 45 ccm derselben auf 100 ccm der Baryumchloridlösung bis zur Schaumbildung erforderlich sind. 45 ccm Seifenlösung zeigen dann 12 deutsche Härtegrade an, wenn man 100 ccm Wasser verwendet.

Die Bestimmung der Gesamthärte wird in der gleichen Weise wie die Einstellung der Seifenlösung mit 100 ccm Wasser ausgeführt. Das Schütteln muss immer gleichmässig geschehen; es empfiehlt sich von oben nach unten zu schütteln. Ist das Wasser zu hart, d. h. würden mehr als 45 ccm der Seifenlösung auf 100 ccm Wasser verbraucht werden, so ist der Versuch nach entsprechender Verdünnung so oft zu wiederholen, bis gut übereinstimmende Werthe erhalten werden. — Der Verbrauch an Seifenlösung steigt nicht genau in demselben Verhältnisse, wie die Härte zunimmt. FAISST und KNAUSS haben eine Tabelle ausgearbeitet, welche auf S. 225 folgt und welche die den verschiedenen Härtegraden entsprechenden Mengen Seifenlösung angiebt.

Der Gebrauch der Tabelle ist sehr einfach; ein Beispiel möge ihn erklären. Es sind bei einer Bestimmung 27,6 ccm Seifenlösung verbraucht worden; die nächst höhere Zahl, welche sich in den Tabellen verzeichnet findet, nämlich 28 ccm, zeigt 7 Härtegrade an; der Unterschied $28 - 27,6 = 0,4$ multiplicirt mit 0,277, aus der Tabelle entnommen, giebt 0,11; dieser Werth muss von 7 abgezogen werden, um die richtigen Härtegrade, also 6,89, zu erfahren. — Oder man notirt zunächst die Härtegrade, welche mit der nächst niederen Zahl der Tabelle correspondiren, das ist $26,2 = 6,5$ Härte-

grade. Die Differenz $27,6 - 26,2 = 1,4$ multiplicirt mit 0,277 giebt den Werth 0,88, der zu 6,5 addirt werden muss, um die richtige Härte von 6,88 deutschen Härtegraden zu erfahren.

Die Bestimmung der bleibenden oder permanenten Härte. 300 ccm Wasser werden in einem geräumigen Kolben mindestens eine halbe Stunde lang im Sieden erhalten und zwar so, dass das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit durch destillirtes Wasser ersetzt wird. Nach dem Erkalten verdünnt man auf das ursprüngliche Volum [300 ccm], lässt den Niederschlag der Carbonate kurze Zeit absitzen und filtrirt ihn durch ein trocknes Filter in ein trocknes Glas ab. In 100 ccm des erhaltenen, klaren Filtrates wird in der angegebenen Weise die Härte bestimmt.

Die Bestimmung der verschwindenden oder temporären Härte. Zieht man die bleibende Härte von der Gesamthärte ab, so erfährt man die temporäre Härte, welche den vorhandenen Bicarbonaten von Calcium und Magnesium entspricht.

3. Die Bestimmung des Chlorgehaltes.

Chlor, das sich hauptsächlich als Chlornatrium im natürlichen Wasser vorfindet, wird am raschesten durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung nach MOHR bestimmt. — Man versetzt 100 ccm des Wassers mit 2 bis 3 Tropfen Kaliumchromatlösung [CrO_4K_2] und lässt $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung zufließen, bis die Flüssigkeit nach dem Umrühren eine bleibende, schwache Rothfärbung angenommen hat. Auch in dem Trockenrückstand des Wassers kann das Chlor maass- oder gewichtsanalytisch bestimmt werden; im letzteren Falle löst man den Rückstand in salpetersäurehaltigem Wasser auf und fällt das Chlor mit Silbernitrat vollständig aus.

4. Die Bestimmung der Schwefelsäure.

Schwefelsäure wird am sichersten gewichtsanalytisch bestimmt, indem man 300 bis 500 ccm des Wassers mit verdünnter Salzsäure schwach ansäuert, in einem Becherglase zum Sieden erhitzt und mit einer heissen Baryumchloridlösung vollständig ausfällt. Nach mehrstündigem Stehen der Flüssigkeit auf dem kochenden Wasserbad wird das Baryumsulfat abfiltrirt, welches nach den früheren Angaben getrocknet, geglüht und gewogen wird.

5. Nachweis und Bestimmung der Salpetersäure.

Spuren von salpetersauren Salzen finden sich fast immer, auch in dem ganz reinen, guten natürlichen Wasser vor.

Qualitativer Nachweis der Salpetersäure. 1. Diphenylaminprobe. Man fügt zu 1 ccm des Wassers in einem Porcellanschälchen einige Körnchen Diphenylamin (C_6H_5)₂NH und zweimal schnell hintereinander je 0,5 ccm reine, conc. Schwefelsäure. Wenn das Wasser in 100 000 Theilen 1 Theil Salpetersäure enthält, so tritt sofort Blaufärbung ein, bei einem Gehalt von nur 0,5 Theilen Salpetersäure aber erst nach einigen Minuten.

2. Brucinprobe. Zu 3 Tropfen Wasser bringt man in einem Porcellanschälchen einige Kryställchen Brucin und vorsichtig vom Rande her 3 bis 5 Tropfen reine conc. Schwefelsäure; drückt man die oben aufschwimmenden Kryställchen mit einem Glasstabe unter die Flüssigkeit, so färben sich dieselben für einige Augenblicke roth.

Die salpetrige Säure giebt die Diphenylamin- und Brucinprobe ebenfalls. Neben salpetriger Säure ist der Nachweis der Salpetersäure im Wasser wie folgt zu führen: Man bringt in zwei gleich weite Glaszylinder je 100 ccm des Wassers, fügt je einige Tropfen reine conc. Schwefelsäure und Jodzinkstärke hinzu und zu der einen Portion noch ein Stückchen metallisches Zink. Färbt sich die letztere Probe deutlich tiefer blau, so ist neben der salpetrigen Säure, welche durch die andere Probe angezeigt wird, auch Salpetersäure vorhanden.

Quantitative Bestimmung der Salpetersäure. Für die quantitative Bestimmung der Salpetersäure im Wasser sind viele Methoden ausgearbeitet. Dieselben sind in TIEMANN-GÄRTNER'S „Handbuch der Untersuchung und Beurtheilung der Wässer“ ausführlich behandelt und verweise ich auf dieses Werk. An dieser Stelle seien nur die Methoden von SCHULZE-TIEMANN, von ULSCH und von MARX-TROMMSDORF kurz erwähnt.

a) Nach dem Verfahren von SCHULZE-TIEMANN werden 300 bis 500 ccm Wasser in einer Schale vorsichtig bis auf etwa 50 ccm eingedampft und diese zusammen mit den während des Eindampfens sich ausscheidenden Erdalkalicarbonaten in den etwa 150 ccm fassenden Rundkolben des auf S. 97 abgebildeten Apparates ohne Verlust gebracht. Im Uebrigen wird dann nach den früheren Angaben

verbrauchte Menge Indigolösung auf einmal möglichst rasch zufließen lässt, dann eventuell noch soviel bis zur schwachen Blaugrünfärbung. Die Indigolösung ist dann in dem Verhältniss zu verdünnen, dass etwa 8 ccm derselben 1 Milligramm (= 0,001 g) N_2O_5 entsprechen.

Die Bestimmung der Salpetersäure im Wasser selbst wird in der gleichen Weise ausgeführt, wie die Einstellung der Indigolösung, indem man 25 ccm des betreffenden Wassers mit 50 ccm der reinen, salpetersäurefreien Schwefelsäure versetzt und sofort die Indigolösung bis gerade zur Blaufärbung zufließen lässt. Dieser Versuch ist noch mindestens einmal zu wiederholen.

Berechnung. Es wird ausgerechnet, wieviel Theile N_2O_5 in 100 000 Theilen Wasser sind.

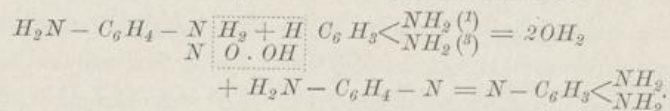
6. Nachweis und Bestimmung der salpetrigen Säure.

Salpetrige Säure soll in einem guten Trinkwasser nicht enthalten sein, indem sie fast nur in solchen Wässern vorkommt, welche einem mit faulender, organischer Materie durchsetzten Boden entstammen, oder in denen durch Mikroorganismen eingeleitete Zersetzungsprozesse stickstoffhaltiger Stoffe noch andauern. Aber auch in solchen Fällen finden sich nur sehr geringe Mengen von salpetriger Säure vor. — Salpetrige Säure lässt sich noch in Spuren durch die folgenden Reactionen sicher nachweisen.

1. Man versetzt 100 ccm des zu prüfenden Wassers mit 1 bis 2 ccm verdünnter Schwefelsäure und wenig Jodzinklösung; eine hierbei auftretende Blaufärbung zeigt salpetrige Säure an.

2. Man versetzt 100 ccm des betreffenden Wassers in einem Glascylinder mit 1 bis 2 ccm verdünnter Schwefelsäure und wenig (etwa 1 ccm) einer farblosen Lösung von *m*-Phenylendiamin; enthält das Wasser salpetrige Säure, so tritt bei dieser Reaction eine gelbe bis gelbbraune Färbung ein; dieselbe beruht auf der Bildung des Azofarbstoffes Bismarckbraun oder Triamidoazobenzols, $H_2N - C_6H_4 - N = N - C_6H_3 \begin{smallmatrix} < NH_2 \\ < NH_2 \end{smallmatrix}^1$.

¹ Die Bildung des Bismarckbrauns aus *m*-Phenylendiamin und salpetriger Säure wird durch die folgende Gleichung veranschaulicht:



Zur Darstellung des Reagens löst man 5 g reines, bei 63° schmelzendes *m*-Phenylendiamin $C_6H_4(NH_2)_2$ in destilliertem Wasser auf, fügt sofort verdünnte Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu und füllt mit destilliertem Wasser zum Liter auf. Sollte die Lösung von vornherein gefärbt sein oder sich beim Aufbewahren gefärbt haben, so ist sie vor dem Gebrauche durch Erwärmen mit wenig Blutkohle zu entfärben.

Quantitative Bestimmung. Quantitativ bestimmt man die salpetrige Säure meist nach dem colorimetrischen Verfahren von TROMMSDORF; für diese Bestimmung sind die folgenden Lösungen erforderlich:

1. Kaliumnitritlösung von bekanntem Gehalt. Man löst 2,5 g käufliches Kaliumnitrit in 1 Liter Wasser auf und ermittelt den Gehalt an salpetriger Säure (N_2O_3) durch Titration mit einer eingestellten Kaliumpermanganatlösung nach dem S. 148 gegebenen Verfahren; man berechnet dann, wieviel N_2O_3 in 1 ccm der Kaliumnitritlösung enthalten ist und verdünnt dann so, dass 1 ccm derselben $0,00001 \text{ g } N_2O_3 = 0,01 \text{ mg } N_2O_3$ enthält.

2. Zinkjodidstärkelösung wird nach dem S. 155 gegebenen Verfahren hergestellt und vor der Benützung auf ihre Brauchbarkeit geprüft.

Man bringt 100 ccm des betreffenden Wassers in einen nicht zu weiten Glaszylinder (I) und beobachtet die Färbung, welche auf Zusatz von 3 ccm Jodzinkstärkelösung und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3) eintritt; die Färbung zeigt sich bei so verdünnten Lösungen häufig erst nach einiger Zeit. — Zum Vergleiche bringt man möglichst rasch in 4 mit I gleichweite Glaszylinder je 100 ccm Wasser und 1, 2, 3 bezw. 4 ccm der Nitritlösung, ferner je 3 ccm Jodzinkstärkelösung und 1 ccm Schwefelsäure und vergleicht alsdann die entstandenen Färbungen mit der im Versuchszylinder I erhaltenen Färbung; es empfiehlt sich hierbei, je einen der 4 Versuchszylinder mit dem Cylinder I auf ein Stück weisses Papier zu stellen und von oben durch die hohe Flüssigkeitssäule die Färbung zu betrachten. — Der ganze Versuch muss in den meisten Fällen noch einige Male mit wechselnden Mengen Nitritlösung wiederholt werden. Dieses colorimetrische Verfahren giebt nur innerhalb gewisser Grenzen genaue Werte. Man kann nach demselben nur dann die salpetrige Säure direct bestimmen, wenn 100 ccm des zu prüfenden Wassers mindestens 0,01 mg

und höchstens 0,04 mg N_2O_3 enthalten. Ein geringerer Gehalt als 0,01 mg : 100 lässt sich diesem Wege kaum mehr bestimmen, dürfte auch von keinem Interesse sein und ein höherer Wert als 0,04 mg : 100 macht eine vorausgehende entsprechende Verdünnung nothwendig.

7. Nachweis und Bestimmung des Ammoniaks.

Das Ammoniak gelangt in den meisten Fällen als Zersetzungsprodukt stickstoffhaltiger organischer Substanzen in das Wasser und wird daraus durch die Bodenfiltration innerhalb kurzer Zeit wieder entfernt. Ein ungewöhnlich hoher Ammoniakgehalt eines natürlichen Wassers deutet daher meist auf eine frische Verunreinigung desselben mit organischen stickstoffhaltigen, in Zersetzung begriffenen Stoffen hin. Gewöhnlich enthalten, selbst stark verunreinigte Wässer, nur geringe Mengen von Ammoniak.

Das Ammoniak wird in den natürlichen Wässern, falls überhaupt solches vorhanden ist, colorimetrisch mit dem NESSLER'schen Reagens bestimmt, welches freilich nur innerhalb bestimmter Grenzen zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks verwendbar ist. — Gewisse Farbentöne sind dabei am besten erkennbar, wenn der Ammoniakgehalt des zu prüfenden Wassers zwischen 0,005 bis 0,1 Theilen NH_3 in 100 000 Theilen Wasser schwankt. Enthält ein Wasser mehr als 0,1 : 100 000 Ammoniak, so erscheint die Flüssigkeit nach dem Zusatz von NESSLER's Reagens schon so intensiv gefärbt, dass man geringe Farbenunterschiede nicht mehr wahrnehmen kann; solche Wässer müssen vor der colorimetrischen Bestimmung entsprechend verdünnt werden. — Für diese Bestimmung ist eine Salmiaklösung von bekanntem Gehalte nothwendig.

3,147 g reines, bei 100° getrocknetes Ammoniumchlorid werden zu 1 Liter gelöst; 1 ccm dieser Lösung enthält 0,001 g NH_3 . Für den Versuch selbst werden 50 ccm dieser conc. Lösung auf 1 Liter verdünnt. 1 ccm dieser verdünnten Lösung enthält 0,05 Milligramm NH_3 .

Ausführung. Man vermischt 300 ccm des zu prüfenden Wassers in einem, wo möglich mit Glasstopfen verschliessbaren Cylinder mit 2 ccm Sodalösung und 1 ccm Natronlauge, schüttelt gut durch und stellt einige Zeit bei Seite, damit Calcium-, Magnesium und Eisen möglichst vollständig ausgeschieden werden. Nach 40 bis 50 Minuten kann man meist 100 ccm vom Niederschlag klar abgiessen, bringt diese in einen Glasylinder, fügt 1 ccm „Nessler“

hinzu und beobachtet die dadurch erzeugte Reaction. Erscheint die Flüssigkeit roth oder dunkelroth gefärbt, so ist eine neue Portion mit soviel Wasser, 10, bezw. 20, 30 etc., ccm zu verdünnen, dass 1 ccm „Nessler“ in 100 ccm des verdünnten Wassers eine nur hellgelbe Färbung hervorruft. — Im anderen Falle operirt man mit der obigen Probe weiter.

Schon vorher hat man in 4 gleichweite Glascylinder je 100 ccm ammoniakfreies destillirtes Wasser mit 0,2, 0,5, 1 bis 2 ccm der obigen verdünnten Salmiaklösung, von welcher 1 ccm 0,05 mg NH_3 enthält, vermischt und darauf 1 ccm „Nessler“ hinzugefügt. Man erfährt dadurch zunächst die engeren Grenzen, innerhalb welcher der Ammoniakgehalt des Wassers liegt. Der Versuch ist meist mit wechselnden Mengen von Salmiaklösung auf 100 ccm Wasser noch einige Male zu wiederholen. Die Färbungen vergleicht man erst einige Minuten nach eingetretener Reaction, indem man die betreffenden Cylinder auf ein weisses Papier stellt und von oben durch die hohe Flüssigkeitssäule schaut. — Ueber die Bereitung von NESSLER's Reagens vgl. die Angaben auf S. 191.

8. Die Bestimmung der organischen Substanz.

Die reinen natürlichen Wässer enthalten gewöhnlich nur sehr geringe Mengen organischer Stoffe; eine grössere Menge derselben kann in die Wässer übergehen, wenn diese einen Boden durchlaufen haben, welcher mit organischen, wasserlöslichen Abfällen durchsetzt ist. Dabei kommen die verschiedenartigsten Stoffe in Betracht.

Methode von KUBEL. Nach diesem Verfahren bestimmt man die Menge MnO_4K , welche durch die organischen Stoffe bei 10 Minuten langem Sieden reducirt wird. — Für diese Bestimmung sind die folgenden Lösungen erforderlich.

1. $1/100$ -Normal-Oxalsäurelösung. Man verdünnt genau 10 ccm Normal-Oxalsäure auf 1 Liter oder löst 0,63 g reine krystallisirte Oxalsäure ($C_2O_4H_2 + 2 H_2O$) zu 1 Liter auf.

2. Kaliumpermanganatlösung, annähernd $1/100$ normal. Man löst 0,32 bis 0,35 g reines, krystallisirtes Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser auf. Zur Einstellung dieser Lösung erhitzt man in einem geräumigen Kolben 100 ccm reines destillirtes Wasser mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure zum Sieden, lässt 3 bis 4 ccm der Kaliumpermanganatlösung zufließen, kocht 10 Minuten lang und

fügt dann 10 ccm der $\frac{1}{100}$ -Normal-Oxalsäure hinzu; schliesslich wird die hierbei farblos gewordene Flüssigkeit mit der Permanganatlösung bis zur schwachen Rötung versetzt. Da nach der früher aufgestellten Gleichung (S. 144) 5 Mol. Oxalsäure (= 630) 2 Mol. Kaliumpermanganat (= 316) äquivalent sind, so entsprechen 10 ccm $\frac{1}{100}$ -Oxalsäure, welche 0,0063 g Oxalsäure enthalten, 0,00316 g MnO_4K . — 1 ccm $\frac{1}{100}$ -Normal-Permanganatlösung enthält somit 0,000316 g MnO_4K .

Ausführung. 100 ccm des betreffenden Wassers werden in einem Kolben mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure und einer genügenden abgemessenen Menge der Kaliumpermanganatlösung versetzt, so dass die rote Farbe auch bei dem darauf folgenden Kochen nicht verschwindet. Nachdem die Flüssigkeit 10 Minuten lang gekocht hat, setzt man 10, bezw. 20 ccm oder noch mehr $\frac{1}{100}$ -Normal-Oxalsäurelösung hinzu, d. h. soviel, dass vollständige Entfärbung eintritt und titirt den Ueberschuss der Oxalsäure mit der eingestellten Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden schwachen Rothfärbung zurück.

Berechnung. Beispiel: 9,7 ccm der benutzten Permanganatlösung entsprechen 10 ccm $\frac{1}{100}$ -Normal-Oxalsäurelösung, also auch 10 ccm $\frac{1}{100}$ -Normal-Permanganatlösung.

Auf 100 ccm Wasser wurden 15 ccm der Kaliumpermanganatlösung, 10 ccm $\frac{1}{100}$ -Oxalsäurelösung und bis zur Rothfärbung 4,5 ccm MnO_4K -lösung verbraucht; im Ganzen also $15 + 4,5 = 19,5$ ccm; von diesen wurden 9,7 ccm von der Oxalsäure verbraucht, somit $19,5 - 9,7 = 9,8$ ccm von der organischen Substanz des Wassers. Nach $9,7 : 10 = 9,8 : x$; $x = 10,1$ entsprechen dieselben 10,1 ccm $\frac{1}{100}$ -Normal-Kaliumpermanganatlösung; diese enthalten aber $10,1 \times 0,000316 = 0,003192$ g MnO_4K = Menge, welche für die Oxydation der organischen Substanz von 100 ccm des Wassers verbraucht wurde. Der Oxydationswerth von 100 000 Theilen Wasser beträgt somit 3,192 Theile Kaliumpermanganat.

Beurtheilung. Bei der Beurtheilung der Wässer sind auf Grund des Ergebnisses der ausgeführten chemischen Analyse nach TIEMANN-GÄRTNER (Handbuch) im Allgemeinen die folgenden Sätze maassgebend:

Wässer, welche grössere Mengen von organischen, zumal stickstoffhaltigen Substanzen, welche beachtens-

werthe Mengen von salpetriger Säure oder Ammoniak enthalten, oder deren Gehalt an Salpetersäure und an den die organischen Fäulnissprodukte gewöhnlich begleitenden anorganischen Salzen: an Chloriden und Sulfaten der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums, sowie an Bicarbonaten des Calciums und Magnesiums ein hoher ist, sind, sofern auch der örtliche Befund dafür spricht, für Genuss- und Hausgebrauchszwecke soweit als möglich auszuschliessen!

Nachtrag. Die Herstellung von NESSLER's Reagens. Ein in jeder Hinsicht vorzügliches NESSLER'sches Reagens wird nach der von L. W. WINKLER (Chemik.-Zeit. 1899, 23, 591) gegebenen Vorschrift folgendermaassen bereitet: „Mercurijodid 10, Kaliumjodid 5, Natriumhydroxyd 20, Wasser 100. Das Mercurijodid wird in einem kleinen Porcellanmörser mit Wasser verrieben, dann in eine Flasche gespült und das Kaliumjodid zugefügt; das Natriumhydroxyd wird in dem Reste des Wassers gelöst und die erkaltete Lauge mit dem Uebrigen gemengt. Die durch „Absetzen geklärte Flüssigkeit wird im Dunkeln aufbewahrt“.

Physiologisch-chemische Bestimmungen.

Die Untersuchung des Harns.

Hat man im Harn eine oder mehrere Substanzen zu bestimmen, so genügt es in vielen Fällen nicht, die gefundenen Werthe, wie dies bei anderen quantitativen Bestimmungen üblich ist, einfach in Procenten auszudrücken; um besser vergleichbare Werthe zu erhalten, muss man vielmehr berechnen, wie viel von der betreffenden Substanz in der Tagesmenge Harn enthalten ist. Da der zu verschiedenen Zeiten des Tages und der Nacht gelassene Harn meist eine verschiedene Concentration hat und die innerhalb 24 Stunden gelassene Urinmenge, selbst bei gleichartiger Beköstigung, verhältnissmässig grossen Schwankungen unterworfen ist, so haben die Procentzahlen für vergleichende Versuche, z. B. bei Stoffwechselfersuchen nur eine untergeordnete Bedeutung. Bei derartigen vergleichenden Untersuchungen muss die in 24 Stunden gelassene Menge Harn gesammelt, gut gemischt und gemessen werden. Die in 24 Stunden vom gesunden erwachsenen Menschen producirte Harnmenge beträgt im Durchschnitt 1500 ccm. Ist die Tagesmenge Harn nicht bekannt, so kann bei Uebungsbeispielen dieser Werth zu Grunde gelegt werden. Bei Diabetes mellitus ist die Harnmenge meist bedeutend vermehrt und kann dann die Tagesmenge Harn 3, 4 bis 5 Liter und darüber betragen.

Allgemeine Eigenschaften des Harns vom Menschen.

Der frisch gelassene normale Harn des Menschen erscheint klar und durchsichtig, setzt aber nach kürzerem oder längerem Stehen ein Wölkchen von Schleim ab und häufig bildet sich auch ein Sediment.

Das specifische Gewicht des Harns, welches am einfachsten mit einem genauen Araeometer, dem sog. Urometer, bestimmt wird,

schwankt beim Menschenharn zwischen 1,000 und 1,050; das durchschnittliche specifische Gewicht beträgt etwa 1,014. Zeigt ein Harn ein sehr hohes specifisches Gewicht, so ist Diabetes zu vermuthen; diabetischer Harn besitzt in der Regel eine Dichte von 1,030 bis 1,040 und darüber. — Der Harn der Thiere hat meist eine bedeutend höhere Dichte als der Menschenharn.

Die Reaction des frisch gelassenen Harns vom Menschen ist fast immer eine schwach saure und ist dieselbe meist durch einen Gehalt an saurem Alkaliphosphat bedingt; beim Stehen des Harns verringert sich meist der Säuregrad, während zugleich die Färbung dunkler wird und sich häufig Harnsäure ausscheidet.

Die Farbe des Harns. Der normale Harn des Menschen ist mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt; eine sehr blasse Farbe hat der Harn bei sehr starker Verdünnung, wie dies z. B. bei Diabetes und Chlorose [Bleichsucht] häufig der Fall ist.

Eine dunkle, bräunliche, braunrothe bis schwarze Farbe des Harns kann durch einen reichlichen Gehalt an normalen Harnbestandtheilen kaum bedingt sein. Nach Einverleibung von Phenol, Kresol, Brenzcatechin, Gerbsäuren etc. wird der Harn dunkelbraun. Enthält der Harn Alkapton d. i. Homogentisinsäure $C_6H_3(OH)_2 \cdot CH_2CO_2H$, so ist er meist dunkel gefärbt und wird bei längerem Stehen selbst schwarz und tintenartig. — Bei einem Gehalt an Hämatoporphyrin, das z. B. bei Sulfonal- und Trional-Vergiftung im Harn auftreten kann, ist derselbe roth, rothbraun oder braunroth gefärbt. Rothe Farbe bekommt oft der Harn durch reichlichen Gehalt an Urobilin. — Auch nach Einnahme von Chrysophansäure, Rhabarber, Sennesblätter wird der Harn mehrere Tage nachher roth gefärbt, besonders wenn er alkalisch reagirt.

Eine gelbgrüne oder grüne Färbung zeigt der Harn bei einem Gehalt an Gallenfarbstoffen, z. B. bei Gelbsucht. Eine blaue Färbung, auch blaues Häutchen mit rothem metallischem Glanz oder Sediment von derselben Farbe wird im Harn nur durch Bildung von Indigo aus Indican erzeugt.

Die Bestimmung des Chlors im Harn.

Das im Harn vorkommende Chlor ist sehr wahrscheinlich auf sämtliche in diesem Excrete enthaltenen Metalle vertheilt; bei weitem die Hauptmasse desselben ist aber an Natrium gebunden.

Im Hinblick hierauf drückt man auch allgemein die Menge des Chlors im Harn als Natriumchlorid aus. Der Gehalt des Harns an Chlorverbindungen unterliegt bedeutenden Schwankungen; auf die Menge des Chlors im Harn wirkt besonders der Salzgehalt der Nahrung ein, mit welchem die Chlorauscheidung zu- und abnimmt. Von einem gesunden, erwachsenen Menschen werden bei gemischter Kost durchschnittlich 10 bis 18 g Chlornatrium in 24 Stunden mit dem Harn ausgeschieden. Bei Zufuhr von kochsalzreicher oder -freier Nahrung kann der Chlornatriumgehalt unter 1 g in der Tagesmenge Harn sinken.

1. Die directe Bestimmung nach MOHR. Man verdünnt 10 ccm Harn auf 100 ccm mit Wasser, fügt 6 bis 10 Tropfen einer gesättigten Lösung von neutralem chromsaurem Kalium hinzu und lässt so lange aus einer Bürette $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung zufließen, bis ein, auch beim Umrühren bleibender, roth bis bräunlich gefärbter Niederschlag entsteht. Ist der Harn stark sauer, so versetzt man ihn mit einer Spur Calciumcarbonat.

Berechnung. 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung entspricht 0,0058 g *NaCl*.

Den gefundenen Kochsalzwerth rechnet man auf die Tagesmenge Harn um.

2. Die Restmethode nach VOLHARD. Man bringt 10 ccm des Harns, der frei von Eiweiss sein muss, in ein Maasskölbchen mit der Marke für 100 ccm, fügt wenig Wasser, 4 ccm Salpetersäure von specifischem Gewicht 1,2 und 30 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung¹ hinzu, füllt dann bis zur Marke auf und schüttelt gut durch; nach einigem Stehen filtrirt man durch ein trocknes Filter in ein trocknes Kölbchen mit der Marke 50 genau 50 ccm ab, giesst dieselben in einen geräumigen Kolben, spült mit Wasser nach und versetzt mit 5 ccm gesättigter Eisenalaunlösung. Hierauf lässt man aus der Bürette so lange $\frac{1}{10}$ -Normal-Rhodanlösung zufließen, bis eine bleibende, beim Umschütteln nicht mehr verschwindende schwache Rothfärbung eintritt.

Berechnung. Verdoppelt man die beim Zurücktitriren des überschüssigen Silbernitrats verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Rhodanlösung und zieht diese Zahl von den angewandten Cubik-

¹ Bei kochsalzreichen Harnen misst man 40 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung ab.

centimetern $\frac{1}{10}$ -Silberlösung ab, so erfährt man die Menge der letzteren, welche von dem Chlor des Harns verbraucht worden ist. Multiplicirt man diesen Rest mit 0,0058, so erfährt man die Menge Chlornatrium, welche in den 10 ccm Harn enthalten ist.

Die Bestimmung der Phosphorsäure im Harn.

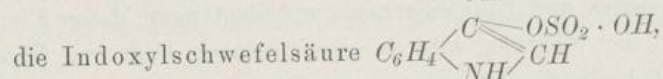
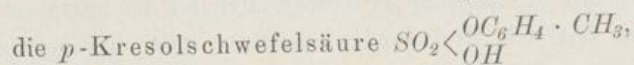
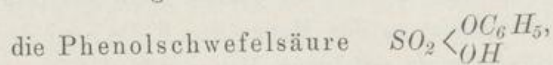
Die Phosphorsäure kommt im sauerreagirenden Harn als primäres Phosphat $PO_4 Me^1 H_2$ und als secundäres Phosphat $PO_4 (Me^1)_2 H$ vor. Die Gesammtmenge an Phosphorsäure, die sich im Harn vorfindet, kann sehr schwankend sein und ist besonders abhängig von der Art und Menge der Nahrung. In 24 Stunden werden bei gemischter Kost im Durchschnitt 2,5 g $P_2 O_5$ mit dem Harn abgesondert; die Menge kann aber zwischen 1 und 6 g $P_2 O_5$ pro die schwanken. Die Hauptmenge der Phosphorsäure stammt von den Phosphaten der Nahrung; die Menge der ausgeschiedenen Phosphorsäure ist am grössten, wenn die Nahrung reich an Alkaliphosphaten ist, im Verhältniss zu der Menge des Kalks und der Magnesia. Enthält die Nahrung erhebliche Mengen der letzteren Stoffe, so werden reichlich Erdalkaliphosphate mit den Kothmassen ausgeschieden und trotz einer nicht unbedeutenden Menge Phosphorsäure in der Nahrung wird in einem solchen Falle der Phosphorsäuregehalt des Harns gering sein. Dies ist meist der Fall bei den Pflanzenfressern, deren Urin regelmässig arm an Phosphaten ist. Die Grösse der Phosphorsäureausscheidung durch den Harn hängt also nicht nur von der Totalmenge der Phosphorsäure der Nahrung, sondern auch von dem relativen Mengenverhältnisse der alkalischen Erden und der Alkalisalze in der Nahrung ab. Zum sehr kleinen Theile stammt die Phosphorsäure von den normal vorkommenden phosphorhaltigen organischen Verbindungen wie Lecithin, Protagon, Nucleïnen her, die innerhalb des Organismus verbrannt werden.

Die Phosphorsäure im Harn wird fast immer durch Titration mit Uranylacetatlösung bestimmt. Der Wirkungswerth dieser Uranlösung ist vor der Titration der Harnphosphorsäure mit einer Natriumphosphatlösung von bekanntem Gehalt zu ermitteln. Vgl. S. 174. Der Zusatz der Essigsäure-Acetatmischung hat den Zweck, secundäres, d. h. einfachsaures Phosphat in primäres, d. i. zweifachsaures Phosphat überzuführen.

Ausführung. 50 ccm Harn werden mit 5 ccm Essigsäure-Natriumacetatlösung und 8 bis 10 Tropfen Cochenillelösung zum Sieden erhitzt. In dieser heissen Flüssigkeit lässt man aus einer Bürette so lange von der Uranlösung zufließen, bis ein Farbenwechsel in Grün stattfindet, d. h. bis die schwachgrüne Färbung auch beim Kochen nicht mehr verschwindet. — Statt der Cochenille-tinctur als Indicator kann man auch nach den früheren Angaben (S. 175) die Tüpfelproben mit Ferrocyankaliumlösung ausführen.

Die Bestimmung der Schwefelsäure im Harn.

Im Harn des Menschen und der Thiere finden sich Salze von zweierlei Schwefelsäuren vor; man hat zu unterscheiden zwischen der „Sulfatschwefelsäure“ = A-Schwefelsäure, d. i. die Schwefelsäure der schwefelsauren Salze, und der „Aromatischen Aetherschwefelsäure, auch „Gepaarte Schwefelsäure“ oder „B-Schwefelsäure“ genannt. Zu der letzteren gehören



welche als Alkalisalze, besonders Kaliumsalze, im Harn vorkommen. Unter der Gesamtschwefelsäure des Harns versteht man die Totalmenge Schwefelsäure, also die Summe von „Sulfat- und Aetherschwefelsäure“.

Die Schwefelsäure des Harns stammt nur zum ganz kleinen Theil aus den Sulfaten der Nahrung; bei weitem die grösste Menge rührt von der im Organismus stattfindenden Verbrennung des schwefelhaltigen Eiweisses her; in 24 Stunden werden beim gesunden Menschen durchschnittlich 2,5 g SO_4H_2 mit dem Harn ausgeschieden. Die Menge an Schwefelsäure steigt und fällt mit der Menge der im Körper umgesetzten Eiweisssubstanz. Die Schwefelsäureausscheidung geht mit der Stickstoffausscheidung durch den Harn ziemlich parallel und ist das Verhältniss $N : SO_4H_4$ fast immer = 5 : 1.

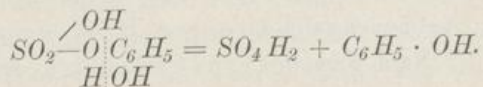
Die Aetherschwefelsäuren des Harns stammen gleichfalls aus dem Eiweiss. Bei der Eiweissfäulnis im Darne entstehen Phenole,

als deren Muttersubstanz das Tyrosin zu betrachten ist, welche dann nach vorausgegangener Paarung mit Schwefelsäure als Aetherschwefelsäuren in den Urin übergehen. Die Menge der Aetherschwefelsäure im Harn des gesunden Menschen ist nur gering, sie schwankt für den in 24 Stunden gelassenen Harn zwischen 0,094 und 0,62 g. Das Verhältniss der Sulfatschwefelsäuremenge A zu der Menge der Aetherschwefelsäuremenge B ist durchschnittlich bei Gesunden 10 : 1. Nach Einnahme von Carbolsäure, anderer Phenole und ihrer Abkömmlinge, wie auch bei reichlicher Fäulniss innerhalb des Organismus nimmt die Ausscheidung der Aetherschwefelsäuren sehr stark zu, während die Sulfatschwefelsäure entsprechend zurückgeht; andererseits findet eine Verminderung der Aetherschwefelsäure statt, wenn die Eiweissfäulniss im Darne gering ist; diese Säure kann fast zum Schwinden gebracht werden, wenn Arzneimittel wie Calomel, welche den Darm desinficiren, dem Organismus einverleibt werden. Aus der Menge der Aetherschwefelsäuren im Harn kann somit unter gewissen Umständen auf die im Darne sich abspielenden Fäulnissvorgänge zurückgeschlossen werden.

1. Die Bestimmung der Gesamtschwefelsäure. 50 ccm Harn werden mit der gleichen Menge Wasser und mit 10 ccm verdünnter Salzsäure zum Sieden erhitzt, dann mit Chlorbaryum im geringen Ueberschuss ausgefällt. Man lässt die Flüssigkeit einige Stunden in der Wärme, zweckmässig auf dem Wasserbad, dann über Nacht in der Kälte ruhig absitzen, damit das in der heissen Säure nicht ganz unlösliche Baryumsulfat vollständig niedergeschlagen wird. Die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit giesst man durch ein Doppelfilter und wäscht das Baryumsulfat durch wiederholtes Decantiren mit heissem Wasser so lange aus, bis das Waschwasser mit Silbernitrat, sowie mit verdünnter Schwefelsäure keinen Niederschlag mehr giebt; schliesslich bringt man den Niederschlag vollständig auf's Filter. Die dem Baryumsulfat fast immer anhaftenden, braunen, harzigen Substanzen aus dem Harn lassen sich durch wiederholtes Uebergiessen mit heissem Alkohol grösstentheils entfernen. Den trocknen Niederschlag löst man möglichst vollständig vom Filter los, verbrennt dieses am Platindraht und glüht die Asche mit dem Niederschlag; war das Baryumsulfat noch nicht ganz frei von organischen Stoffen, so wird es reducirt und der Glührückstand ist dann grau gefärbt. In diesem Fall befeuchtet man diesen Rückstand mit

2 oder 3 Tröpfchen Schwefelsäure, dampft vorsichtig zur Trockne ein, glüht nochmals und wägt nach dem Erkalten im Exsiccator.

Bemerkung. Das Erhitzen des Harns mit Salzsäure hat den Zweck, die Aetherschwefelsäuren aus ihren Salzen frei zu machen und in Schwefelsäure und die entsprechenden Phenole zu spalten:



2. Die Bestimmung der Sulfatschwefelsäure. 50 ccm Harn werden mit dem gleichen Volum Wasser, mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Essigsäure und mit Chlorbaryum im geringen Ueberschuss versetzt, dann wird diese Mischung etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbad erwärmt, d. h. so lange, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat. Die klare, über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird durch ein Filter gegossen, der Niederschlag von Baryumsulfat durch wiederholtes Decantiren mit heissem Wasser gut ausgewaschen und nach den obigen Angaben weiter behandelt. Meist geht die Flüssigkeit trübe durch's Filter und ist ein öfteres Zurückgiessen des Filtrates auf das Filter nothwendig. Es empfiehlt sich in einem solchen Falle, ein Doppelfilterchen anzuwenden.

Bemerkungen. Durch die verdünnte Essigsäure werden die ätherschwefelsauren Salze, welche im Harn vorkommen können, nicht zerlegt; es wird hierbei nur die Sulfatschwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Ein Ansäuern des Harns mit Essigsäure ist unbedingt nothwendig, weil sich sonst dem Baryumsulfat phosphorsaurer Baryt beimischen würde.

3. Die Bestimmung der „gepaarten Schwefelsäure“ (Aetherschwefelsäuren). a) Nach E. BAUMANN. Das bei der Bestimmung der Sulfatschwefelsäure erhaltene Filtrat vom Baryumsulfatniederschlag wird mit 10 ccm verdünnter Salzsäure zum Sieden erhitzt, mit noch etwas Chlorbaryumlösung versetzt und einige Stunden auf dem kochenden Wasserbade stehen gelassen. Im Uebrigen wird der Niederschlag nach den bei der Bestimmung der Gesamtschwefelsäure gemachten Angaben weiter verarbeitet.

b) Nach SALKOWSKI. Da sich das Baryumsulfat aus essigsaurer Lösung meist nur schwer völlig klar abfiltriren lässt, so hat SAL-

KOWSKI für die Bestimmung der gepaarten Schwefelsäure im Harn ein anderes Verfahren in Vorschlag gebracht, welches sicherer und bequemer zum Ziele führt, als das von BAUMANN angegebene. Nach SALKOWSKI verwendet man nicht das Filtrat vom „Sulfatbarytniederschlag“ von 2, sondern eine neue Portion Harn. Die hierfür nöthige „Barytmischung“ wird durch Mischen von 2 Volum kalt gesättigter Aetzbarytlösung und 1 Volum kalt gesättigter Chlorbaryumlösung hergestellt.

Ausführung. 100 ccm Harn werden mit 100 ccm der Barytmischung in einem Maasscylinder gemischt, gut durchschüttelt und genau 100 ccm davon durch ein trocknes Filter (event. Doppel-filterchen) in ein trocknes Maasskölbchen mit der Marke 100 abfiltrirt. Dieses Filtrat wird mit Salzsäure stark angesäuert und aufgekocht; der hierbei entstehende Niederschlag von Baryumsulfat enthält nur die Schwefelsäure aus den Aetherschwefelsäuren und wird nach den obigen Angaben weiter behandelt. Die Menge gepaarte Schwefelsäure, welche hierbei gefunden wird, ist in 50 ccm Harn enthalten; enthält ein Harn nur Spuren von Aetherschwefelsäuren, so nimmt man 200 ccm von demselben in Arbeit.

Die Bestimmung des Ammoniaks im Harn nach Schlösing.

Im Harn des Menschen und der Fleischfresser finden sich regelmässig Ammoniaksalze vor. Bei gemischter Kost werden vom erwachsenen Menschen in 24 Stunden etwa 0,7 g NH_3 mit dem Harn ausgeschieden. Bei gesteigertem Eiweissumsatz und gleichzeitig vermehrter Säurebildung im Organismus, wie dies bei manchen Krankheiten der Fall ist, z. B. im Fieber und bei Diabetes, wird der Ammoniakgehalt des Harns vermehrt. Auch nach Eingabe von Salmiak ist die Ammoniakmenge im Harn entsprechend vermehrt, indem diese Substanz, wie überhaupt die Ammoniaksalze mit Mineralsäuren im menschlichen Körper nicht wie Kohlensaures Ammonium oder die Ammoniaksalze organischer Säuren in Harnstoff übergeht. — Bei Diabetes mellitus werden häufig im Körper organische Säuren, die linksdrehende β -Oxybuttersäure $CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, sowie die Acetessigsäure $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ gebildet, welche an Ammoniak gebunden in den Harn übergehen. In diesen Fällen ist daher die Ammoniakmenge im Harn vermehrt.

Beim Menschen wird die Ammoniakausscheidung durch Zufuhr von Mineralsäuren vermehrt; ebenso wirken solche organische Säuren, welche wie Benzoësäure im lebenden Organismus nicht verbrannt werden.

Die quantitative Bestimmung des Ammoniaks geschieht nach der Methode von SCHLÖSING. Das Princip dieser Methode beruht darauf, dass Aetzkalk in der Kälte nur aus den Ammoniaksalzen, nicht aber aus Harnstoff, Harnsäure, Kreatinin und den anderen stickstoffhaltigen Harnbestandtheilen, Ammoniak frei macht, welches man von Schwefelsäure absorbiren lässt. Man bringt 50 ccm

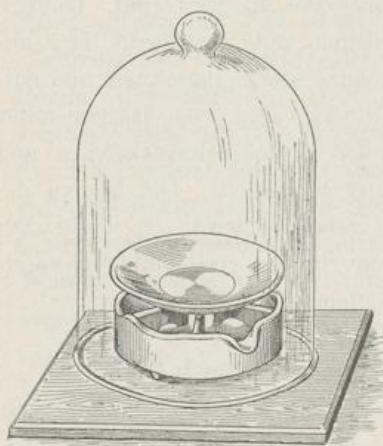


Fig. 12.

Apparat von SCHLÖSING.

filtrirten Harn in eine flache Schale, die sich unter einer Glasglocke befindet, legt darauf ein Dreieck und stellt auf dieses eine kleinere Schale, in welche man aus einer Bürette genau 20 ccm Normal-Schwefelsäure fließen lässt. Andererseits löscht man ein Stück gebrannten Kalk, am besten gebrannten Marmor, mit Wasser und stellt mit dem zerfallenen Pulver von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ eine dicke Kalkmilch her; etwa 30 ccm der Kalkmilch bringt man zu dem abgemessenen Harn, rührt durch und bedeckt sofort mit der Glas-

glocke. Nach 3 bis 4 Tagen ist aus dem Harn meist alles Ammoniak aus seinen Salzen frei gemacht und von der Schwefelsäure aufgenommen. Man versetzt dann die Schwefelsäure mit einigen Tropfen Rosolsäurelösung und titrirt die überschüssige Säure mit Normal-, besser $\frac{1}{4}$ -Normal-Kalilauge zurück.

Die Bestimmung des Gesamtstickstoffs im Harn nach Kjeldahl.

Wird Harn mit einer Mischung aus conc. und rauchender Schwefelsäure einige Zeit gekocht, so wird sämmtlicher Stickstoff aller stickstoffhaltigen Harnbestandtheile in Ammoniak übergeführt, bezw. entsteht schwefelsaures Ammonium. Wird dann das Reactionsproduct mit überschüssiger Kalilauge destillirt, so geht das

Ammoniak über, welches in einer gemessenen Menge Normalsäure aufgefangen und durch Zurücktitriren der nicht gebundenen Säure bestimmt wird.

Ausführung. 10 ccm Harn werden in einem etwa 300 ccm fassenden Rundkolben aus hartem Glas mit langem, engem Halse, sog. „Kjeldahlkolben“, mit 10 ccm Kjeldahlsäure unter Zusatz von einem erbsengrossen Stück Kupfervitriol solange im Sieden erhalten, bis die Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Die Kjeldahlsäure wird durch Mischen von 2 Volum reiner conc. Schwefelsäure und 1 Volum rauchender Schwefelsäure hergestellt. Den Kjeldahlkolben legt man schief auf ein gutes Drahtnetz und setzt ein Trichterchen auf, so dass auch bei starkem Sieden der Schwefelsäure durch Herausspritzen kein Verlust eintreten kann. Bei mässig starkem Kochen ist die Reaction in $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde beendet. Nach dem Erkalten spült man das Reactionsproduct mit möglichst wenig Wasser in einen Destillationskolben von $\frac{3}{4}$ bis 1 Liter Inhalt und destillirt das Ammoniak in dem S. 136 abgebildeten Apparat ab. Man bringt 15 bis 20 ccm von der Normalsäure in die Vorlage. Zu der Flüssigkeit im Destillationskolben fügt man 2 bis 3 Stückchen metallisches Zink, um das Stossen während des Destillirens zu verhindern, hierauf 100 bis 120 ccm 30%iger Kalilauge, d. h. so viel, dass der Kolbeninhalt durch entstandenes Kupferoxyd-Ammoniak blau gefärbt erscheint; dieses zeigt nämlich an, dass die Flüssigkeit mit Alkali übersättigt ist. Alsdann schliesst man den Destillationskolben sofort und beginnt zu destilliren. Hat man während 30 bis 40 Minuten die Flüssigkeit im lebhaften Sieden erhalten, so ist alles Ammoniak übergegangen. — Die Lauge wird dabei nicht auf einmal zugesetzt, sondern zunächst nur so viel, etwa 50 ccm, dass die Mischung noch sauer reagirt, hierauf kühlt man den Kolben gut ab, fügt

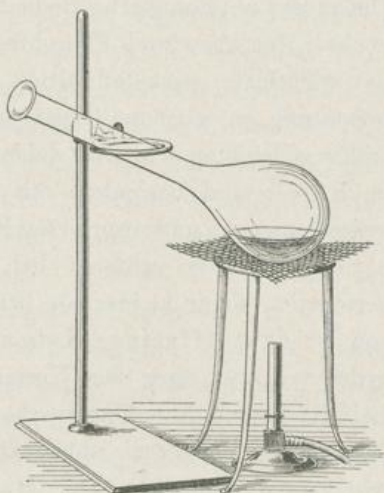


Fig. 13.
„Kjeldahlkolben“.

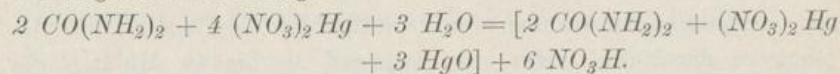
dann den Rest der Kalilauge auf einmal hinzu und schliesst sofort.

Das Destillat versetzt man mit einigen Tropfen Rosolsäurelösung und titrirt die überschüssige Schwefelsäure mit $\frac{1}{4}$ -Normal-Kalilauge zurück.

Die Bestimmung des Harnstoffs im Harn.

Der Harnstoff findet sich am reichlichsten im Harn des Menschen und des Fleischfressers, in geringerer Menge im Pflanzenfresser-Harn vor. Die Menge, welche bei gemischter Kost von einem erwachsenen Manne in 24 Stunden abgesondert wird, beträgt ungefähr 30 g. Die grosse physiologische Bedeutung des Harnstoffs liegt darin, dass er bei Menschen und Fleischfressern, wenigstens der Menge nach, das wichtigste, stickstoffhaltige Endproduct der Umsetzung der Eiweissstoffe im lebenden Organismus darstellt. Die Grösse der Harnstoffausscheidung schwankt daher mit der Grösse des Eiweissumsatzes im Körper und besonders mit der Menge des durch die Nahrung aufgenommenen und resorbirten Eiweisses. Die Harnstoffausscheidung ist demnach am grössten bei einseitiger Fleischnahrung und am geringsten, sogar kleiner als beim Hungern, nach einseitiger Zufuhr von stickstofffreier Nahrung, also von Fett und Kohlenhydraten, weil diese den Umsatz des Körpereiwisses herabsetzen. Bei denjenigen Krankheiten, bei welchen das Körpereiwiss einem gesteigerten Verbrauch anheimfällt, ist die Harnstoffmenge im Harn regelmässig vermehrt. Der Harnstoff macht nur einen Theil der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns aus; vom Gesamtstickstoff des Harns entfallen beim Gesunden im Mittel 86 bis 88% auf den Harnstoff.

1. Die Titrimethode von LIEBIG. Versetzt man eine etwa 2%ige Harnstofflösung mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so bildet sich ein weisser Niederschlag von der Zusammensetzung $[2 CO(NH_2)_2 + (NO_3)_2 Hg + 3 HgO]$; derselbe entsteht nach der folgenden Gleichung:



Wie aus dieser Gleichung zu ersehen ist, wird bei der Reaction zwischen Harnstoff und Mercurinitrat Salpetersäure frei; diese übt aber auf die Zusammensetzung des Niederschlags einen Einfluss aus; nur in dem Fall, dass die frei gewordene Salpetersäure fast vollständig

neutralisirt wird, erhält man einen Niederschlag von der angegebenen Zusammensetzung und liefert die Titrirung richtige, unter sich übereinstimmende Werthe. Die Endreaction wird durch eine Tüpfelprobe mit Sodalösung erkannt; ist nämlich aller Harnstoff in Form des quecksilberhaltigen, weissen Niederschlags ausgefällt und eine Spur Mercurinitrat im Ueberschuss vorhanden, so entsteht mit Sodalösung ein gelber Niederschlag von Quecksilberoxyd HgO . Der Harn, in welchem man den Harnstoff nach LIEBIG bestimmen will, muss vorher von den Phosphaten und Chloriden befreit werden. Die Phosphate geben nämlich mit Mercurinitrat einen weissen Niederschlag von Mercuriphosphat; man würde demnach bei Gegenwart derselben zu viel Mercurinitrat verbrauchen und somit zu viel Harnstoff finden; die Phosphate werden durch Barytmischung als Baryumphosphat ausgefällt. — Bei Gegenwart von Alkalichloriden wird ebenfalls zu viel Mercurinitrat verbraucht; indem erst dann mit Harnstoff ein Niederschlag entsteht, wenn alles Chlorid in Quecksilberchlorid übergeführt ist. Man entfernt die Chloride durch Zusatz der gerade nöthigen Menge $\frac{1}{10}$ -Normal-Silbernitratlösung. — Für die Titration des Harnstoffs hat man die folgenden Lösungen nöthig:

- a) Mercurinitratlösung soll annähernd von der Concentration sein, dass 1 ccm derselben 0,01 g Harnstoff = 0,0046 g Stickstoff anzeigt. Man löst 72 bis 73 g reines Quecksilber in starker Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,425 [= Säure von 70% NO_3H] auf, dampft die Flüssigkeit in einer gewogenen Porcellanschale bis zum Gewicht von 132 bis 134 g ein, verdünnt auf 1 Liter und filtrirt das nach längerem Stehen etwa ausgeschiedene basische Mercurinitrat ab. Der Titer dieser Lösung ist vor dem Gebrauche auf eine 2%ige Harnstofflösung einzustellen.
- b) Barytmischung. 1 Volum kalt gesättigter Baryumnitratlösung wird mit 2 Volum kalt gesättigtem Barytwasser gemischt. Die Lösungen dürfen kein Chlorid enthalten.
- c) Harnstofflösung 2%. Chemisch reiner Harnstoff wird bei 100° ausgetrocknet; nach dem Erkalten im Exsiccator werden 2 g in Wasser gelöst und die Lösung auf 100 ccm verdünnt.
- d) Normal-Sodalösung. Chlorfreies Natriumbicarbonat, event. vorher mit kaltem Wasser chlorfrei zu waschen, wird

in einer Platinschale, oder einem Nickeltiegel einige Zeit zur schwachen Rothgluth erhitzt, um es in secundäres Natriumcarbonat überzuführen. Nach dem Erkalten im Exsiccator wägt man genau 53 g davon ab und löst sie zu 1 Liter in Wasser auf. Diese Lösung dient zum Neutralisiren der beim Titiren frei werdenden Salpetersäure.

Die Titerstellung der Quecksilberlösung. Man bringt 10 ccm der 2^o/oigen Harnstofflösung in ein Becherglas, fügt 19,5 ccm Quecksilberlösung hinzu und neutralisirt fast mit Normal-Sodalösung, die man aus einer Bürette zufließen lässt; von derselben verbraucht man in der Regel 11 bis 12 ccm. Man bringt dann einen Tropfen der Flüssigkeit sammt Niederschlag auf einer Glasplatte mit schwarzer Unterlage mit einem Tropfen der Sodalösung zusammen. Bleibt diese Mischung weiss, so ist die Endreaction noch nicht da und man versetzt die Flüssigkeit mit einem weiteren Cubikcentimeter Quecksilberlösung, prüft wieder einen Tropfen in der angegebenen Weise und fährt so fort, bis bei dieser Probe eine schwache Gelbfärbung eintritt. Man berechnet dann, wie viel Gramm Harnstoff von 1 ccm der Quecksilberlösung angezeigt wird.

Die Bestimmung im Harn. a) In 10 ccm Harn wird das Chlor nach MOHR oder VOLHARD bestimmt.

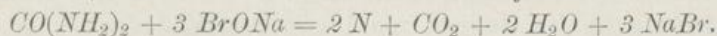
a) Man mischt 50 ccm von demselben Harn mit 25 ccm Barytmischung, schüttelt tüchtig durch und filtrirt durch ein trocknes Filter in ein trocknes Gefäss ab. Von dem Filtrat versetzt man eine Probe mit Barytmischung, um zu sehen, ob alle Phosphorsäure entfernt ist. Ist dies nicht der Fall, so vermischt man eine neue Portion Harn mit dem gleichen Volum Barytmischung. Von dem erhaltenen phosphorsäurefreien Filtrat misst man die 10 ccm Harn entsprechende Menge, also 15 resp. 20 ccm ab, fügt die für die Ausfällung des Chlors gerade erforderliche Menge $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung hinzu und lässt, ohne dass das Silberchlorid abfiltrirt wird, aus der Bürette Mercurinitratlösung zufließen. Von Zeit zu Zeit bringt man einige Tropfen der Harnflüssigkeit in der angegebenen Weise mit Sodalösung zusammen. Entsteht bei dieser Reaction nach einigen Sekunden ein gelblich gefärbter Niederschlag, so lässt man zu der Harnmischung Normal-Sodalösung zufließen, bis sie fast neutral geworden ist und wiederholt dann die Prüfung in

der Uhrschaale mit der Sodalösung. Tritt hierbei die Endreaction nicht ein, so fügt man von Neuem Quecksilberlösung hinzu, bis nach vorausgegangenem Absättigen der Säure mit Sodalösung ein bleibender gelber Niederschlag entsteht. Man notirt nun die verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilber- und Sodalösung und wiederholt den Versuch in der Weise, dass man zu dem Filtrat der Harn-Barytmischung, welches 10 ccm Harn entspricht, gleich Anfangs die beim ersten Versuch verbrauchte Menge Quecksilber- und Sodalösung zufließen lässt. Tritt hierbei die Endreaction noch nicht ein, so hat man noch mehr von der Quecksilberlösung zuzusetzen. Es empfiehlt sich meist, die Titration noch ein drittes Mal zu wiederholen.

Berechnung. Die Einstellung der Quecksilberlösung geschieht mit einer 2%igen Harnstofflösung und gilt demnach die Titration nur für Lösungen von dieser Concentration; enthält das titrirte Filtrat weniger als 2% Harnstoff, so verbraucht man bis zum Eintritt der Endreaction zu viel Quecksilberlösung, enthält es aber mehr Harnstoff, zu wenig. Man muss in einem solchen Falle nach PFLÜGER die folgende Correctur anbringen: Man addirt die Cubikcentimeter Harn-Barytmischung, die verbrauchte $\frac{1}{10}$ -Normal-Silberlösung und die verbrauchte Normal-Sodalösung, zieht von dieser Summe die verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung ab und multiplicirt die erhaltene Differenz mit 0,08. Das resultirende Product giebt die Anzahl Cubikcentimeter *Hg*-lösung an, welche von der verbrauchten Menge abzuziehen sind, ehe man aus denselben den Harnstoffgehalt des untersuchten Harns berechnet.

Bemerkung. Enthält der betreffende Harn Eiweiss, so erhitzt man 100 ccm desselben in einer Porcellanschale zum Sieden und fällt mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure das Eiweiss vollständig aus, filtrirt in einen Maasscylinder ab und wäscht den Niederschlag so lange aus, bis das erkaltete Filtrat genau 100 ccm beträgt. In demselben wird dann der Harnstoff in der angegebenen Weise bestimmt.

2. Die gasometrische Bestimmung des Harnstoffs nach HÜFNER. Lässt man eine Lösung, die unterbromigsaures Natrium enthält, auf Harnstoff einwirken, so wird dieser zu Stickstoff, Kohlensäure und Wasser oxydirt:



Auf dieser Reaction beruht die HÜFNER'sche Methode der Bestimmung des Harnstoffs im Harn.

Herstellung der sog. KNOP'schen Bromlauge. Man löst 100 g Aetznatron in 250 ccm Wasser auf und fügt zu der vollständig erkalteten Lösung in kleinen Mengen und unter gutem Abkühlen 25 ccm Brom hinzu. Diese Mischung, an einem kühlen Orte aufbewahrt, hält sich event. mehrere Tage. — Die sog. KNOP'sche Natronlauge hat das specifische Gewicht von 1,31 und enthält 28% NaOH ; von dieser vorrätigen Lauge versetzt man 268 ccm mit 25 ccm Brom. Der wirksame Bestandtheil dieser Bromlauge ist das unterbromigsaure Natrium BrONa ; Brom bildet mit kalter Natronlauge Bromnatrium und unterbromigsaures Natrium:

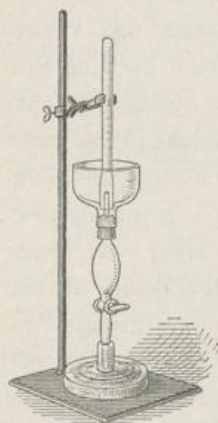
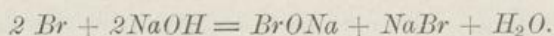


Fig 14.

Apparat von HÜFNER.

Ausführung. Man füllt mit einem zu einer feinen Röhre ausgezogenen langhalsigen Trichter den unteren Theil des Apparates nebst der Hahnbohrung, mit dem aufs 5fache verdünnten Harn und schliesst den Hahnen. Der Rauminhalt des unteren Theiles ist ein für allemal bestimmt. Den mittleren, bauchig erweiterten Theil füllt man mit nicht zu alter „Bromlauge“ und die Schale, sowie die graduirte Röhre mit einer conc. Kochsalzlösung; die so gefüllte Röhre stülpt man über die Mündung des mittleren Theils vom Apparat. Man öffnet jetzt den Hahn auf einmal vollständig und lässt etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen. Dann verschliesst man die graduirte Röhre mit dem Finger, stellt sie in einen weiteren Glascylinder, der mit Wasser gefüllt ist, so auf, dass das Niveau im Innern der Röhre in gleicher Höhe mit dem äusseren Wasserspiegel ist und liest nach einer halben Stunde das Volum des Stickstoffs, die Temperatur der umgebenden Luft t und den Barometerstand b ab. Aus dem Volumen v des gesammelten Stickstoffs erfährt man sein Gewicht in Grammen nach der folgenden Formel:

$$g = \frac{v(b-b')}{760(1+0,003665t)} \times 0,0012566;$$

0,0012566 g ist das Gewicht von 1 ccm Stickstoff.

Aus dem gefundenen Gewicht Stickstoff kann man den Harnstoffgehalt oder den Gesamtstickstoffgehalt des Harns berechnen. Für die Berechnung des Harnstoffs hat man nach HÜFNER für 7 Theile Stickstoff 15, nicht 14 Theile Harnstoff zu nehmen.

Die Bestimmung der Harnsäure im Harn nach Ludwig.

Die Harnsäure tritt am reichlichsten im Harn der Vögel und Amphibien auf; bei diesen Thieren erscheint die Hauptmenge des ausgeschiedenen Stickstoffs als Harnsäure im Harn. Im Harn der Fleischfresser kommt die Säure häufig vor, soll aber bisweilen darin vollständig fehlen; auch im Harn der Pflanzenfresser ist sie regelmässig enthalten, obwohl nur spurenweise. Die Menge Harnsäure, die beim Menschen mit dem Harne ausgeschieden wird, ist bedeutenden Schwankungen unterworfen; sie beträgt bei gemischter Kost im Mittel 0,7 g pro 24 Stunden.

Die Bestimmung nach LUDWIG. Versetzt man eine Uratlösung mit einer ammoniakalischen Silberlösung und gleichzeitig mit Magnesiamischung, so entsteht sofort ein leichter, flockiger oder gelatinöser Niederschlag, der ein Salz der Harnsäure mit Silber und Magnesium darstellt; der Niederschlag setzt sich erst nach einigem Stehen ab und ist schmutzigweiss oder gelblich gefärbt. Beim Erwärmen desselben mit Schwefelnatrium geht die Harnsäure als secundäres Alkalisalz wieder in Lösung und kann dann aus dieser Lösung durch Salzsäure ausgefällt und gewogen werden. Dem erst erhaltenen Niederschlag ist Tripelphosphat $PO_4Mg(NH_4)$ beigemischt, wodurch der mehr gelatinöse Niederschlag lockerer wird. Für die Bestimmung der Harnsäure nach LUDWIG sind die folgenden Lösungen nothwendig:

1. Ammoniakalische Silberlösung. 2,6 g Silbernitrat werden in Wasser gelöst, die Lösung wird mit so viel Ammoniak versetzt, dass der erst entstehende Niederschlag von Silberoxyd wieder in Lösung geht, dann auf 100 ccm verdünnt.

2. Lösung von Schwefelnatrium. 10 g Aetznatron werden zum Liter gelöst und die Lösung in 2 Theile getheilt; die eine Hälfte wird mit Schwefelwasserstoff gut gesättigt, dann wieder mit der anderen Hälfte vereinigt. Zweckmässig nimmt man aus Metall dargestelltes Aetznatron.

3. Magnesiamischung. Gleiche Volumina 10%ige Magnesiumchlorid-, 10%ige Salmiaklösung und 10%iges Ammoniak werden gemischt; diese Mischung muss vollkommen klar sein; ein sich etwa bildender flockiger Niederschlag von $Mg(OH)_2$ wird mit Salmiaklösung in Lösung gebracht.

Ausführung. Man mischt 20 ccm der Silberlösung mit 20 ccm Magnesiamischung; ein etwa entstehender Niederschlag von Chlorsilber wird in wenig Ammoniak aufgelöst. Diese Mischung giesst man unter Umrühren in 200 ccm Harn, lässt den Niederschlag etwa 1 Stunde absitzen, filtrirt zweckmässig unter Absaugen ab und wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser 2 bis 3 Mal aus; man lässt die Flüssigkeit vom Niederschlag gut abtropfen, nimmt diesen möglichst vollständig vom Filter, das ganz bleiben muss und bringt ihn in das Becherglas zurück; man erhitzt ferner 20 ccm der Schwefelnatriumlösung, die mit ungefähr dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, zum Kochen, giesst diese über das Filter und stellt das Becherglas, in dem sich der Niederschlag befindet, darunter; man vertheilt den Niederschlag möglichst gut mit dem Filtrat und digerirt kurze Zeit auf dem kochenden Wasserbade. Ein zu langes Erhitzen verursacht nämlich Verlust an Harnsäure. Nachdem der Niederschlag vollkommen schwarz geworden ist [Ag_2S], filtrirt man ihn durch das bereits benutzte Filter ab und wäscht mit heissem Wasser gut aus. Das Filtrat, welches nun alle Harnsäure als lösliches secundäres harnsaures Natrium enthält, wird mit etwa 5 ccm einer 10%igen Salzsäure angesäuert und auf 10 ccm eingedampft. Nach dem Erkalten krystallisirt die Harnsäure vollständig aus; man lässt 2 bis 3 Stunden lang stehen und sammelt die ausgeschiedenen Krystalle auf einem bei 110° getrockneten und gewogenen Glaswollfilter. Man verwendet hierbei das Filtrat so oft zum Nachspülen, bis alle Krystalle auf dem Filter sind, lässt dann abtropfen und wäscht noch so lange mit wenig kaltem Wasser aus, bis das Waschwasser mit Silbernitrat sich nur noch schwach opalisirend trübt. Der so erhaltenen Harnsäure ist stets Schwefel beigemischt, der sich beim Zersetzen der Schwefelnatriumlösung mit Salzsäure ausgeschieden hat. Zur Entfernung desselben trocknet man den Niederschlag auf dem Filter, wäscht wiederholt mit Schwefelkohlenstoff aus und verdrängt diesen zuletzt mit Aether. Der Niederschlag wird hierauf bei 110° bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Nach diesem Verfahren erhielt LUDWIG bei Versuchen mit reiner Harnsäure im Mittel 98% derselben wieder (NEUBAUER-VOGEL, Harnanalyse).

Nachweis und Bestimmung des Acetons im Harn.

Aceton $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ findet sich in reichlicherer Menge besonders im Harn von Diabetikern und Fieberkranken vor. Normaler menschlicher Harn soll Spuren von Aceton [0,01 g in der Tagesmenge] enthalten; unter pathologischen Verhältnissen kann der Gehalt des Harns in der 24stündigen Menge bis zu 0,5 g und darüber steigen. In schweren Fällen von Diabetes sind in der Tagesmenge Harn 2 bis 4,5 g Aceton gefunden worden.

Zum Nachweis des Acetons destillirt man eine Portion Harn [etwa 2—300 ccm] aus einem geräumigen Glaskolben ab und sammelt 20 bis 30 ccm Destillat auf. Dieses enthält alles Aceton, welches durch die folgenden Reactionen erkannt wird.

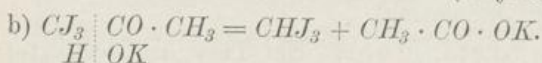
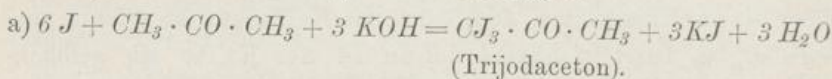
1. Jodoformprobe von LIEBEN. Man versetzt einen Theil des Destillates mit einigen Cubikcentimetern Jod-Jodkaliumlösung oder einem Kryställchen Jod, dann mit Kalilauge; ist Aceton vorhanden, so entsteht hierbei schon in der Kälte ein gelblich-weisser Niederschlag von Jodoform.

2. Die LEGAL'sche Acetonprobe. Ein Theil des Destillates wird mit einigen Tropfen frisch bereiteter gesättigter Lösung von Nitroprussidnatrium, dann tropfenweise mit Natronlauge versetzt; enthält das Destillat Aceton, so färbt es sich hierbei roth; die Färbung geht bald in Gelb über. Uebersättigt man jetzt mit Essigsäure, so tritt eine carminrothe, bei viel Aceton eine purpurrothe Färbung ein.

Bestimmung des Acetons durch Titriren nach MESSINGER. Man versetzt 200 ccm Harn mit 4 bis 5 ccm 50%iger Essigsäure und destillirt aus einem geräumigen Glasgefäss 120 bis 150 ccm ab. Da das erhaltene Destillat, trotz der sauren Reaction, stets mehr oder weniger grosse Mengen von Ammoniak enthält, dieses aber bei der Titration des Acetons Jodlösung verbrauchen würde, so ist es nach Zusatz von 2 ccm einer 20%igen Schwefelsäure nochmals der Destillation zu unterwerfen. Hierbei wird das Ammoniak vollständig zurückgehalten und nur das Aceton geht in das Destillat über. Dieses fängt man in einer Flasche mit gut eingeriebenem Glasstopfen auf, fügt eine abgemessene Menge $\frac{1}{10}$ -Normal-

Jodlösung [20 bis 100 ccm oder mehr] hinzu, dann Kalilauge im Ueberschusse; Jodoform wird hierbei als gelblich-weisser Niederschlag ausgefällt. Man verschliesst die Flasche und schüttelt 2 bis 3 Minuten tüchtig durch, damit sich das Jodoform besser zusammenballt und sich die Flüssigkeit klären kann; dann lässt man etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen. Hierauf wird das Jodoform durch ein angeässtes Filter rasch abfiltrirt, gut ausgewaschen und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert; ist Jod im Ueberschuss vorhanden, so färbt sich jetzt die Flüssigkeit braun. Bleibt diese Braunfärbung aber aus, so versetzt man nochmals mit einer abgemessenen Menge $\frac{1}{10}$ -Jodlösung, übersättigt wieder mit Lauge, schüttelt und lässt stehen. In dem durch Ansäuren mit Salzsäure schliesslich braun gewordenen Filtrat titirt man das Jod mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Arsenigsäurelösung zurück; man fügt so viel Natriumbicarbonat hinzu, dass etwas ungelöst bleibt und lässt Arsenigsäurelösung bis zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit zufließen.

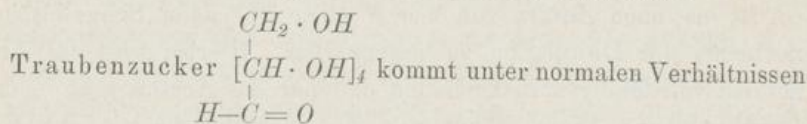
Berechnung. Jod reagirt mit Aceton bei Gegenwart von Kalilauge im Sinne der folgenden Gleichungen.



Auf 1 Mol. Aceton [58] kommen somit 6 Atome Jod. 1 At. Jod (= 127) entspricht $\frac{1}{6}$ -Mol. Aceton = $\frac{58}{6}$ und 1000 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung, welche 12,7 g Jod enthalten, entsprechen $\frac{58}{60} = 0,967$ g Aceton; 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung = 0,000967 g Aceton.

Zieht man die beim Zurücktitriren verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Arsenigsäurelösung von der Zahl der angewandten Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Jodlösung ab und multiplicirt den erhaltenen Rest mit 0,000967, so erhält man die Menge Aceton, welche in der abgemessenen Harnmenge enthalten ist.

Die Bestimmung des Traubenzuckers im Harn.



nur spurenweise im Harn des Menschen vor, bei Glykosurie und

der Zuckerharnruhr (Diabetes mellitus) jedoch in reichlicherer Menge. In schweren Fällen von Diabetes sollen Mengen von 300 g Traubenzucker und darüber in der Tagesmenge Harn nicht zu den Seltenheiten gehören. In solchen Fällen findet er sich in allen zu jeder Tageszeit gelassenen Harnportionen, in den leichten dagegen enthält der Harn besonders nach den grösseren Mahlzeiten oder nach dem Genuss von Kohlenhydraten Zucker.

a) Titration mit FEHLING'scher Lösung. Die Titration mit „Fehling“ giebt nur dann ein verwerthbares Resultat, wenn der Harn event. vorher so verdünnt worden ist, dass er nahezu 1% Traubenzucker enthält. Durch einen Vorversuch hat man daher zunächst zu ermitteln, ob und wie stark der Harn zu verdünnen ist. Man kann sich dabei von der Dichte des Harns leiten lassen, insofern ein conc. Harn in der Regel mehr Zucker enthält, als ein verdünnter; einen Harn vom specifischen Gewicht 1,030 verdünnt man zweckmässig auf das Fünffache, einen concentrirteren sogar auf das Zehnfache mit Wasser.

20 ccm „Fehling“ werden mit 80 ccm Wasser verdünnt und in einer geräumigen Kochflasche oder Porcellanschale zum Sieden erhitzt; in die kochend heisse Lösung lässt man aus einer Bürette einige Cubikcentimeter des entsprechend verdünnten Harns zufließen, kocht auf und beobachtet die Farbe der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit; ist diese noch blau gefärbt, so lässt man noch 1 Cubikcentimeter des verdünnten Harns zufließen, kocht wiederum auf und beobachtet die Färbung. In dieser Weise fährt man fort, bis die blaue Farbe verschwunden ist; man wiederholt den Versuch mit einer neuen Portion des event. verdünnten Harns noch 1 bis 2 Mal. Ist man über die Färbung im Unklaren, wie dies besonders bei Harnen, die reich an Schleim sind, leicht der Fall sein kann, so filtrirt man einige Tropfen durch ein Doppelfilterchen klar ab — wiederholtes Zurückgiessen des Filtrates auf das Filter meist nöthig — und versetzt das klare Filtrat mit überschüssiger Essigsäure und Ferrocyankaliumlösung; ist das Filtrat noch kupferhaltig, so entsteht hierbei je nach der Menge ein braunrother Niederschlag oder eine gleiche Färbung durch entstandenes Ferrocyan kupfer. Endreaction ist da, wenn diese Probe ausbleibt.

Berechnung. 20 ccm „Fehling“ zeigen 0,1 g Traubenzucker an.

b) Polarimetrische Bestimmung des Traubenzuckers. Diabetischer Harn, der viel Zucker enthält und dann meist wenig gefärbt ist, kann häufig direct im Polarisationsapparat untersucht werden. Wenn die Färbung des Harns die Beobachtung beeinträchtigt, so mischt man 50 ccm Harn mit 10 ccm gesättigter Bleizuckerlösung, schüttelt gut durch und giesst die Mischung nach einigem Stehen durch ein Doppelfilter. Hierbei erhält man, häufig erst nach wiederholtem Aufgiessen, schliesslich ein farbloses, klares Filtrat, mit dem man das „Zwei-Decimeterrohr“ des Polarisationsapparates anfüllt.

Berechnung. Die spezifische Drehung des Traubenzuckers ist die Zahl, welche anzeigt, um welchen Winkel eine 1 Decimeter dicke Schicht Traubenzuckerlösung die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenkt, wenn die Lösung in 100 g 1 g Traubenzucker enthielte und die Drehung 100 Mal so stark wäre, als die beobachtete; sie beträgt für den Traubenzucker $52,5^\circ$. Eine Drehung von $52,5^\circ$ entspricht also 100% Traubenzucker.

Man findet somit die Zuckermenge nach der folgenden Proportion:

$$52,5 : 100 = \text{Beobachtete Drehung} : x \\ (\text{in Graden ausgedrückt}).$$

Nimmt man die Beobachtung im Zwei-Decimeterrohr vor, so hat man den gefundenen Werth durch 2 zu dividiren. Bei der Berechnung hat man ferner auf die, durch die Bleizuckerlösung bewirkte Verdünnung Rücksicht zu nehmen; hat man 50 ccm Harn mit 10 ccm Bleizuckerlösung gemischt, so muss der gefundene Werth mit $\frac{5}{6} = 1,2$ multiplicirt werden, um den richtigen Gehalt an Traubenzucker zu erfahren.

Bemerkungen. Die Bestimmung durch Polarisation fällt nur dann richtig aus, wenn der Harn neben dem rechtsdrehenden Traubenzucker keine linksdrehende Substanz enthält. Als solche können besonders Eiweiss, Laevulose und Beta-Oxybutter-säure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ in Betracht kommen. Zur Entfernung von Eiweiss kocht man ein abgemessenes Volum Harn [100 bis 200 ccm], lässt erkalten, füllt auf das ursprüngliche Volum auf und filtrirt den Niederschlag ab. Reagirt der Harn nur schwachsauer oder alkalisch, so ist er tropfenweise mit nur so viel verdünnter Essigsäure zu versetzen, dass er so sauer reagirt, wie normaler Harn und coagulirt dann das Eiweiss ebenfalls durch Aufkochen.

Nachweis und Bestimmung von Eiweiss im Harn.

Unter pathologischen Verhältnissen können von Eiweisskörpern im Harn auftreten: Serumalbumin, Serumglobulin, beide meist gleichzeitig und zwar so, dass das Albumin der Menge nach vorwiegt; ferner Albumosen, Pepton, Hämoglobin, Methämoglobin und Fibrin; nach NEUBAUER-VOGEL (l. c.) kann der Gehalt an Gesamteiweiss bei Erkrankung der Niere auf 5% und darüber steigen, in anderen Fällen von Albuminurie ist der Eiweissgehalt des Harns bedeutend geringer. In der Tagesmenge Harn können weniger als 1 g Eiweiss, bis 20 g und darüber enthalten sein. Bei dem Nachweis von Albumin im Harn für klinische Zwecke nimmt man auf das gleichzeitig vorhandene Globulin nicht Rücksicht, zumal beide Stoffe im Allgemeinen die gleichen Reactionen geben. Die im Folgenden angeführten Eiweissproben im Harn beziehen sich daher auf ein Gemisch beider Stoffe.

1. Die Kochprobe. Man erhitzt den Harn in einem Reagenzglas zum Sieden und versetzt, gleichgültig, ob während des Kochens ein Niederschlag entstanden ist oder nicht, mit wenig conc. Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction. Zeigt der Harn jetzt einen flockigen Niederschlag, so ist Eiweiss vorhanden.

2. Man versetzt den klaren Harn mit einigen Cubikcentimetern verdünnter Essigsäure, hierauf ohne zu erwärmen mit einigen Tropfen Ferrocyankaliumlösung. Enthält der Harn Eiweiss, so entsteht ein weisser Niederschlag. Sehr empfindliche Probe auf Eiweiss.

3. Man löst ein Stückchen Metaphosphorsäure in kaltem Wasser auf und fügt dann den klaren, eventuell filtrirten Harn dazu; bei Gegenwart von Eiweiss im Harn entsteht hierbei ein weisser, flockiger Niederschlag. Die Lösung der Metaphosphorsäure ist nicht lange haltbar, da allmählich aus ihr Orthophosphorsäure entsteht, welche Eiweiss in der Kälte nicht mehr ausfällt. Aus diesem Grunde verwendet man am besten eine frisch und kalt bereitete Lösung der Metaphosphorsäure.

4. Die kalte HELLER'sche Probe beruht auf der Fällbarkeit von Eiweiss als Acidalbumin durch conc. Salpetersäure. Man schichtet in einem Reagenzglase den Harn vorsichtig auf conc. Salpetersäure, so dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen. Enthält

der Harn Eiweiss, so bildet sich an der Grenzschicht beider Flüssigkeiten eine scharfbegrenzte ringförmige Trübung. Empfindliche Probe, mit der sich noch Spuren von Eiweiss im Harn erkennen lassen.

Die Bestimmung des Gesamteiweisses im Harn.

1. Durch Wägung des coagulirten Eiweisses. Man verwendet für diese Bestimmung 0,5 bis 1 Liter Harn; trüber Harn ist vor der Coagulation des Eiweisses zu filtriren. Durch einige Vorversuche ist zunächst zu bestimmen, unter welchen Bedingungen das Eiweiss beim Kochen des Harns vollständig ausgefällt wird, d. h. man muss probiren, ob der Harn die für die vollständige Coagulation des Eiweisses geeignete Acidität besitzt, oder ob noch viel oder wenig verdünnte Essigsäure zugesetzt werden muss. Reagirt der Harn bereits sauer, so verwendet man ihn direct für diesen Vorversuch. Man bringt eine Probe im Reagenzglas in das siedende Wasserbad, lässt so lang stehen, bis deutliche Coagulation eingetreten ist, kocht einmal auf und filtrirt ab; giebt das klare, erkaltete Filtrat mit Essigsäure und Ferrocyankalium eine deutliche Trübung, so enthält es noch Eiweiss und der Harn ist nicht sauer genug gewesen. Erhält man überhaupt trotz wiederholtem Aufgiessen auf's Filter keine klar filtrirende Flüssigkeit, so ist schon dadurch bewiesen, dass nicht alles Eiweiss coagulirt ist. Man versetzt dann den Rest des ursprünglichen Harns mit einigen Tropfen verdünnter etwa 20/oiger Essigsäure, rührt um und stellt in einer Portion die Coagulationsprobe an. In dieser Weise fährt man fort, bis man zuletzt ein Filtrat erhält, welches mit Essigsäure und Ferrocyankalium entweder klar bleibt, oder höchstens eine schwache Trübung giebt. Dann hat der Harn die richtige Acidität und ist für die quantitative Bestimmung des Eiweisses durch Coagulation geeignet. Man misst von dem so vorbereiteten Harn 100 bis 150 ccm bei geringem Gehalt an Eiweiss, 50 ccm aber bei stärkerem Gehalt, in ein Becherglas ab, erhitzt erst auf dem siedenden Wasserbad, bis sich Flocken ausgeschieden haben und kocht dann über freier Flamme einmal auf. Hierauf giesst man die über dem Eiweissniederschlag stehende Flüssigkeit durch ein bei 120° getrocknetes und gewogenes, aschefreies Filter, bringt zuletzt den Niederschlag darauf, der mit heissem Wasser erst chlorfrei gewaschen, dann mit Alkohol

und Aether nachgewaschen wird; der Niederschlag wird sammt Filter bei 120° bis zum constanten Gewicht ausgetrocknet. Da der Eiweissniederschlag fast immer Spuren von mineralischen Stoffen mit niederreißt, die sich auch mit heissem Wasser nicht völlig auswaschen lassen, so erhält man meist einen etwas zu hohen Werth für Eiweiss. Bei sehr genauen Bestimmungen muss das gewogene Eiweiss im Platintiegel verascht und die Asche vom Gewicht der Trockensubstanz in Abzug gebracht werden.

2. Durch Bestimmung des Stickstoffs im Eiweisscoagulum nach KJELDAHL. Statt das Eiweisscoagulum auf einem gewogenen Filter zu sammeln, was ja eine ziemlich zeitraubende Operation ist, kann man auch den Stickstoff nach KJELDAHL bestimmen und daraus das Eiweiss berechnen. Man bringt das Eiweisscoagulum sammt Filter in einen Kjeldahlkolben und erhitzt mit 10 bis 15 ccm Kjeldahlsäure unter Zufügen eines erbsengrossen Stückes Kupfervitriol so lange, bis die Säure fast farblos geworden ist. Im Uebrigen verfährt man genau nach den früher gemachten Angaben. Die Genauigkeit der Bestimmung hängt besonders davon ab, welchen Stickstoffgehalt man dem Eiweiss zuschreibt. Nach NEUBAUER-VOGEL (l. c.) enthält das Serumalbumin des Menschen 15,88 %, das Serumglobulin 15,85 % Stickstoff. Somit erhält man die richtige Eiweissmenge durch Multiplication des gefundenen Stickstoffs mit 6,3.

3. Die Bestimmung nach ESBACH im Albuminometer. Diese Methode, bei der man aus der Höhe des Niederschlags auf die Menge Eiweiss schliesst, giebt keine genauen absoluten Werthe. Dieselbe ist aber eine recht brauchbare klinische Probe und leistet besonders dann gute Dienste, wenn man bei einer Reihe von vergleichenden Bestimmungen sehen will, ob der Eiweissgehalt eines Harns zu- oder abgenommen hat.

Das ESBACH'sche Reagens, mit welchem das Eiweiss gefällt wird, ist eine Lösung von 10 g Pikrinsäure und 20 g Citronensäure im Liter Wasser. Die Fällung wird im sog. Albuminometer (Fig. 15) vorgenommen. Bis *U* füllt man die Röhre mit Harn, bis *R* mit dem Reagens, dann verschliesst man mit dem Daumen, kehrt es zwölfmal um, ohne zu schütteln und lässt es mit einem Pfropfen verschlossen, in



Fig. 15.

einem Gestell bei Zimmertemperatur aufrecht stehen. Nach 24 Stunden liest man die Höhe des Niederschlags nach den mit Zahlen versehenen Strichen ab; sie geben an, wieviel Gramm Eiweiss im Liter Harn enthalten sind. — Bei einem Gehalt von mehr als 4 g Eiweiss im Liter Harn sollen nach ESBACH die Resultate wenig genau ausfallen; ergiebt ein Versuch mehr, so stellt man am besten einen zweiten mit vorher entsprechend verdünntem Harn an. Ferner ist die Temperatur von grossem Einfluss auf die Höhe des Niederschlags. Bei vergleichenden Versuchen muss darauf geachtet werden, dass das Albuminometer immer der gleichen Temperatur ausgesetzt wird, nämlich 17 bis 18°.

Die chemische Untersuchung der Harnsedimente.

Mit Harnsediment bezeichnet man den Bodensatz, welchen der frisch gelassene Harn beim Stehen nach und nach bildet. Das Sediment kann theils organisirte, theils nicht organisirte Bestandtheile enthalten. Die ersteren, nämlich Harncylinder, Hefepilze, Bacterien, Epithelreste, Spermatozoën etc. sind Gegenstand einer mikroskopischen Untersuchung, die letzteren sind Niederschläge, die aus bestimmten chemischen Verbindungen bestehen. Von den häufiger vorkommenden nicht organisirten Sedimenten kommen in Betracht: Harnsäure und saure Urate, secundäres und tertiäres Calciumphosphat, Magnesiumammoniumphosphat (sog. Tripelphosphat!), Calciumoxalat, Calciumsulfat und Calciumcarbonat. Seltener im Harn auftretende Sedimente sind Cystin, Xanthin, Tyrosin, Bilirubin, Indigo, Hippursäure; auf die letzteren Sedimente ist in diesem kurzen Leitfaden nicht Rücksicht genommen. Vgl. hierüber, wie auch über die mikroskopische Untersuchung der Harnsedimente den betreffenden Abschnitt in NEUBAUER-VOGEL, Die Analyse des Harns.

Harnsäure kommt im sauren Harn als gefärbte Krystalle vor, welche an ihrer Form schon zu erkennen sind; beim Erwärmen des Harns werden sie nur unvollkommen gelöst.

Saure Urate von *K*, *Na*, *Ca*, *Mg*. Dieses im sauren oder neutralen Harn häufig vorkommende Sediment ist amorph, lehmgelb, ziegelroth, rosafarbig oder braunroth (sog. Ziegelmehlsediment = sedimentum lateritium); es unterscheidet sich von anderen Sedi-

menten besonders dadurch, dass es sich beim Erwärmen des Harns auflöst; krystallisirtes Alkaliurat kommt sehr selten vor.

Ammoniumurat ist für den ammoniakalisch reagirenden Harn charakteristisch, besteht aus gelb oder braun gefärbten runden, häufig mit stachelförmigen Prismen besetzten und in Folge dessen stechapfelähnlichen, ziemlich grossen Kugeln.

Calciumoxalat kommt als Sediment meist als kleine, glänzende Quadratoctaëder vor, welche bei mikroskopischer Besichtigung an die Form eines Briefcouvertes erinnern. Die Krystalle können etwa mit denen des Tripelphosphates verwechselt werden, unterscheiden sich aber von diesen durch die Unlöslichkeit in Essigsäure. Calciumoxalsediment kann in sauer, neutral und alkalisch reagirendem Harne auftreten.

Tertiäres Calciumphosphat $(PO_4)_2Ca_3$ kommt nur im alkalischen Harne vor, ist stets amorph und bildet ein farbloses, sehr feines Pulver oder sehr feine Körnchen. Von dem ebenfalls amorphen (sauren) Uratsediment unterscheidet es sich dadurch, dass es ungefärbt ist und sich in verdünnter Essigsäure leicht löst.

Secundäres Calciumphosphat, $PO_4CaH + 2H_2O$, scheidet sich besonders aus schwach saurem oder amorphoterreagirendem Harne aus, wenn er reich an Kalksalzen ist; bildet einzelne oder meist zu Drusen angeordnete Krystalle; manchmal sind dieselben sehr klein.

Tripelphosphat, $PO_4Mg(NH_4) + 6H_2O$, ist für den ammoniakalisch reagirenden Harn besonders charakteristisch, bildet schöne grosse prismatische, glitzernde Krystalle des rhombischen Systems, die stets farblos sind; die „Sargdeckelformen“ sind für dieses Sediment besonders charakteristisch; es ist in Essigsäure löslich.

Calciumcarbonatsediment kommt nur im alkalisch reagirenden Harne vor, ist amorph, erscheint meist als ein sandiges Pulver mit hantelförmigen Aggregaten (sog. Dumbbells), die mit den ähnlichen Gebilden des Calciumoxalates verwechselt werden können, aber sich von diesen durch die Löslichkeit in Essigsäure unter Aufbrausen unterscheiden.

Für die chemische Untersuchung eines Harnsedimentes, die meist nur eine qualitative ist, lässt man das betreffende Sediment am besten in einem Spitzkelch vollständig absitzen; für die Untersuchung empfiehlt sich das folgende Verfahren. Das fein zerriebene Sediment wird zur Entfernung von noch anhaftender Harnflüssig-

keit mit verdünntem Alkohol übergossen, abfiltrirt und noch mit Alkohol ausgewaschen.

1. Man übergiesst eine Probe des Sedimentes in einer Uhrschale mit Natronlauge und prüft auf Ammoniak.

2. Die Hauptmenge vom Sediment wird mit verdünnter Salzsäure gut verrührt, wobei auf eine Entwicklung von Kohlensäure zu achten ist und nach einigem Stehen abfiltrirt; ungelöst bleiben Harnsäure, sowie Harnsäure, Epithelien etc.; alle übrigen Stoffe, die häufiger in Sedimenten vorkommen, gehen in Lösung; die Harnsäure wird durch die Murexidprobe sicher nachgewiesen. Man verdampft in einem Porcellanschälchen eine Probe des Rückstandes bei gelinder Wärme mit einigen Tropfen conc. Salpetersäure vollständig zur Trockne: bei Vorhandensein von Harnsäure hinterbleibt hierbei ein gelb oder schmutzig roth gefärbter Rückstand, der sich in wenig Ammoniak mit intensiv rother, in Kalilauge mit schön violetter Farbe auflöst.

3. Die von der Harnsäure abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt (Lackmuspapier!), dann mit verdünnter Essigsäure angesäuert und gut durchgeschüttelt; bleibt hierbei ein in Essigsäure unlöslicher weisser Rückstand, so ist dadurch das Vorhandensein von oxalsaurem Calcium in der ursprünglichen Substanz nachgewiesen. Man lässt den Niederschlag einige Stunden, am besten über Nacht absitzen und filtrirt durch ein Doppelfilterchen ab; ein wiederholtes Zurückgiessen des Filtrates ist meist nöthig.

4. Das erhaltene klare Filtrat vom Calciumoxalatniederschlag wird mit oxalsaurem Ammonium versetzt, um dasjenige Calcium nachzuweisen, welches im Sediment an Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Kohlensäure gebunden war. Entsteht hierbei ein Niederschlag, so wird er nach einigem Stehen abfiltrirt,

5. das klare Filtrat mit Ammoniak übersättigt, gut durchgeschüttelt und einige Zeit bei Seite gestellt; vorhandenes Tripelphosphat wird als weisser, krystallinischer Niederschlag ausgefällt, der zweckmässig unter dem Mikroskop betrachtet wird.

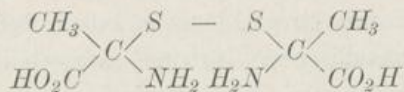
6. Das vom Tripelphosphat gesammelte Filtrat wird in drei Theile getheilt:

I. Der eine Theil wird zum Nachweis der an Calcium gebundenen Phosphorsäure mit Magnesiummischung versetzt.

II. Der zweite Theil wird mit Salzsäure angesäuert, dann mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure geprüft.

III. Der Rest der vorhandenen Lösung wird zur Trockne verdampft, gegläht und der Glührückstand auf Kalium und Natrium geprüft.

Anhang. Nachweis des Cystins in Harnsteinen und Sedimenten. Cystin



erhält man aus Harnsteinen und Sedimenten durch Lösen in wenig Ammoniak und Verdunstenlassen bei gewöhnlicher Temperatur in schön ausgebildeten, farblosen Krystallen, 6seitigen Tafeln oder Rhomboëdern; man benützt zum Nachweis des Cystins

1. Die Löslichkeit desselben in Salzsäure und Fällbarkeit aus dieser Lösung durch kohlensaures Ammonium.

2. Einige von den erhaltenen Krystallen werden mit einigen Tropfen Natronlauge auf einem Silberblech zum Kochen erhitzt; bestehen die Krystalle aus Cystin, so bildet sich auf dem Silber ein brauner, oder schwarzbrauner Fleck von Schwefelsilber.

3. In einer weiteren Probe erkennt man das Cystin an der Schwarzfärbung einer Lösung von Bleioxyd in Kalilauge beim Kochen; hierbei wird Schwefelblei ausgeschieden. Man versetzt die Krystalle mit wenig Bleiacetatlösung und soviel Kalilauge, dass eine klare Lösung entsteht, dann kocht man auf.

Die Bestimmung des Jods in der Schilddrüse nach E. Baumann und E. Roos¹.

Uebungsbeispiel: Hammelsschilddrüse.

Die Schilddrüse (Thyreoïdea) des Menschen und vieler Thiere enthält, wie E. BAUMANN zuerst gefunden hat, normaler Weise Jod, und zwar ist dasselbe fast ausschliesslich in Form einer organischen Verbindung vorhanden [Jodothyrin]. Das Jod ist in dieser Verbindung ziemlich fest gebunden, es wird z. B. durch verdünnte heisse Schwefel- oder Salzsäure, durch Natriumnitrit und Schwefelsäure, sowie durch kalte Kali- oder Natronlauge nicht freigemacht. Zur Bestimmung des Jods in der Schilddrüse muss daher die organische Substanz erst zerstört werden. Der Jodgehalt der menschlichen Schilddrüse ist ein sehr verschiedener und

¹ Vergl. besonders auch AD. OSWALD, „Ueber den Jodgehalt der Schilddrüsen“. Zeitsch. f. physiolog. Chem. Jhrg. XXXIII, 265.

schwankt zwischen Bruchtheilen von 1 Milligramm und mehreren Milligrammen, 0,004 bis 0,009 g Jod und mehr. — Nach Behandlung mit Jod oder jodhaltigen Stoffen kann der Jodgehalt der Schilddrüse erheblich grösser sein.

Nach BAUMANN-ROOS werden die möglichst klein geschnittenen und im Trockenschrank bei 100° gut ausgetrockneten Drüsen in einer starken Kaffeemühle zu einem feinen Pulver gemahlen. In einen Nickeltiegel von circa 125 ccm Inhalt bringt man hierauf etwa 2 g aus metallischem Natrium dargestelltes reines Aetznatron, fügt 3 bis 5 ccm Wasser, dann etwa 1 g des Schilddrüsenpulvers hinzu und erhitzt vorsichtig bis zur Verkohlung. Darauf wird fein gepulverter Salpeter in einer Menge von 1 bis 1½ g hinzugefügt und bis zum Verschwinden der Kohlentheilchen nur gelinde geglüht. Die erkaltete Masse wird unter Erhitzen in 20 bis 30 ccm Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, das völlig erkaltete Filtrat mit mässig verdünnter Schwefelsäure [1 Theil conc. reine Säure und 4 Theile Wasser] unter gutem Abkühlen angesäuert, mit 10 ccm Chloroform sofort tüchtig ausgeschüttelt und diese Mischung in einen etwa 120 ccm fassenden Glascylinder gegossen. In einen zweiten gleichweiten Glascylinder giesst man 10 ccm Chloroform, 40 bis 50 ccm einer conc. Natriumsulfatlösung, einige Tropfen einer 1%igen Natriumnitritlösung und einige Cubikcentimeter der verdünnten Schwefelsäure. Hierauf lässt man aus einer Bürette eine Jodkaliumlösung, die im Cubikcentimeter 0,0001 g Jod in Form von Jodkalium enthält, cubikcentimeterweise unter jeweiligem kräftigem Umschütteln zufließen und zwar so lange, bis die Färbungen der beiden Chloroformschichten, welche am besten über einer weissen Unterlage betrachtet werden, gleich stark sind. Aus der Menge der verbrauchten Jodkaliumlösung wird die Menge Jod in der Schilddrüse berechnet. Enthält die Drüse viel Jod und ist in Folge dessen die Chloroformschicht sehr stark gefärbt, wodurch die colorimetrische Bestimmung des Jods mehr oder weniger erschwert wird, so bringt man in die beiden Cylinder noch je 10 ccm Chloroform. Bei einiger Uebung erhält man gut übereinstimmende Resultate und findet den Jodgehalt bis auf 0,0001 g Jod richtig.

Die Jodkaliumlösung, welche in einem Cubikcentimeter 0,0001 g Jod in Form von Jodkalium enthält, wird in der Weise hergestellt,

dass man 1,31 g chemisch reines, in Exsiccator ausgetrocknetes Jodkalium [= 1 g Jod] auf 100 ccm in Wasser löst und 10 ccm von dieser Lösung auf 1 Liter verdünnt. Nach

$$127 J : 166 KJ = 0,1 : x$$

$$x = 0,1307$$

muss 1 Liter der Jodkaliumlösung 0,131 g *KJ* enthalten.

Bemerkungen. 1. Das käufliche, in Stangen gegossene Aetznatron = *Natr. caustic. fus.* kann für derartige Bestimmungen meist nicht verwendet werden, da es fast immer jodhaltig ist, und zwar sind 0,2 bis 0,5 Milligramm Jod in 5 g trockenem Aetznatron gefunden worden. Auch das reine Natriumnitrit in Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure kann nicht etwa durch die käufliche rauchende Salpetersäure ersetzt werden, da auch diese meist Spuren von Jod enthält. Bei der Schmelze mit Aetznatron und Salpeter muss besonders darauf geachtet werden, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt, da sich sonst das Jodnatrium vollständig verflüchtigen könnte; auch ein zu langes Erhitzen ist aus demselben Grunde zu vermeiden. — Diese Methode kann auch benützt werden, um in andern Organen, z. B. der Thymusdrüse, das Jod zu bestimmen.

Prüfung und quantitative Bestimmung der freien Säuren im Magensaft und Mageninhalt.

Der Magensaft, welcher sich vor allen übrigen Secreten durch eine intensiv saure Reaction auszeichnet, stellt meist eine wasserklare, nicht schleimige Flüssigkeit dar, die freie Salzsäure, Salze, unter ihnen saure Phosphate, Pepsin, Labferment und meist auch Pepton enthält. Im Mageninhalt vorhandene Milchsäure und flüchtige Fettsäuren sind, falls sie nicht präformirt einverleibt wurden, als Gährungsproducte anzusehen; sie finden sich um so reichlicher im Mageninhalt vor, je länger die Speisen darin liegen bleiben. Kurz nach Einnahme der Speisen findet sich keine freie Salzsäure im Mageninhalt vor, indem sämtliche secernirte Salzsäure an Eiweiss und Verdauungsproducte desselben, wie Pepton und Amidosäuren gebunden wird. Nach HOPPE-SEYLER und THIERFELDER¹ „lässt sich aber regelmässig nach 3 bis 5 Stunden freie Salzsäure im Magen-

¹ Physiologisch- und pathologisch-chemische Analyse, 6. Auflage. Berlin 1893.

inhalt nachweisen; bei Carcinom, Magenkatarrh, Fieber ist in der Mehrzahl der Fälle dieser Nachweis zu keiner Zeit zu führen, und zwar deshalb, weil die Menge der Verdauungsproducte mehr wie hinreicht, die bei diesen Krankheiten in geringerer Quantität secretirte Salzsäure zu binden“. Mit „freier Salzsäure“ bezeichnet man die weder an Metalle, noch Eiweissstoffe und Verdauungsproducte gebundene Salzsäure; unter „Gesamtsalzsäure“ sämmtliche nicht an Metalle gebundene Säure.

Qualitative Prüfung auf „freie Salzsäure“. 1. Congopapier wird durch Magensaft, welcher freie Salzsäure enthält, blau gefärbt.

2. GÜNZBURG's Reagens = Phloroglucin-Vanillinlösung. 3 Tropfen filtrirter Mageninhalt werden mit 3 Tropfen des Reagens im Porcellanschälchen bei gelinder Wärme (auf dem Wasserbade) vollständig zur Trockne verdampft; enthält der Mageninhalt freie Salzsäure, so hinterbleibt hierbei ein roth gefärbter Rückstand.

Prüfung auf Milchsäure. a) Die UFFELMANN'sche Probe. Man stellt sich zunächst verdünntes „Eisenchloridcarbol“ her durch Mischen von verdünntem Karbolwasser (1^o/oig) mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung und verdünnt hierauf mit so viel Wasser, dass die Lösung eine amethystblaue Farbe angenommen hat. Die Lösung, mit der gleichen Menge Magensaft gemischt, färbt sich gelb, wenn freie Milchsäure vorhanden ist.

b) Verdünnt man Eisenchloridlösung mit soviel Wasser, dass die Lösung fast farblos ist, so tritt eine intensive Gelbfärbung ein, wenn man einen Mageninhalt zusetzt, der Milchsäure enthält.

Da im Mageninhalt Stoffe vorkommen können (Phosphate, Alkohol, Zucker etc.), welche sich ähnlich wie die Milchsäure gegen Reagentien verhalten, so empfiehlt es sich, bei genauen Untersuchungen den filtrirten Mageninhalt mit Aether wiederholt gut auszuschütteln und den Aetherrückstand für die Prüfung auf Milchsäure zu benützen.

Prüfung auf flüchtige Fettsäuren (Essigsäure, Buttersäure etc.). Man destillirt vom filtrirten Magensaft eine Portion ab und prüft das Destillat, ob es sauer reagirt.

Prüfung auf saure Phosphate. Man durchschüttelt einige Cubikcentimeter des filtrirten Mageninhalt mit einer Messerspitze

voll Calciumcarbonat und prüft mit Lackmuspapier die Reaction dieses Gemenges. Ist dieselbe noch eine saure, so enthält der Mageninhalt saure Phosphate, welche von Calciumcarbonat nicht neutralisirt werden.

Quantitative Bestimmung der Säuren im Mageninhalt.
 1. Gesamttacidität. Man titrirt 10 ccm des filtrirten Mageninhalt mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Natron- oder Kalilauge unter Verwendung eines empfindlichen Lackmuspapiers als Indicator. Im Allgemeinen drückt man die Gesamttacidität durch die Anzahl Cubikcentimeter $\frac{1}{10}$ -Normallauge aus, welche zur Neutralisation sämmtlicher Säure in 100 ccm Magenflüssigkeit erforderlich sind. Eine Acidität von 40 % bedeutet z. B., dass 100 ccm Mageninhalt 40 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-lauge zur Sättigung der Säure nöthig haben.

2. Gesamtsalzsäure nach LÜTTKE. Nach der Methode von LÜTTKE bestimmt man in einer Portion Mageninhalt die Gesamtschlormenge durch Titration nach VOLHARD und in einer zweiten Portion diejenige Chlormenge, welche nach dem Verbrennen der organischen Bestandtheile zurückbleibt. Die Differenz zwischen den beiden gefundenen Werthen giebt dann dasjenige Chlor an, welches als „Gesamtsalzsäure“ vorhanden ist.

a) In 10 ccm des gut durchschüttelten, nicht filtrirten Mageninhalt wird nach VOLHARD das Gesamtschlor bestimmt.

b) 10 ccm des durchschüttelten Mageninhalt werden in einer Platinschale auf der Asbestplatte zur Trockne verdampft; der Rückstand wird über freier Flamme so lange erhitzt, bis die ausgeschiedene Kohle nicht mehr mit leuchtender Flamme brennt, dann wird dieselbe zerrieben, mit Wasser gut ausgekocht und im Filtrat das Chlor ebenfalls nach VOLHARD bestimmt. Sehr starkes und lang anhaltendes Glühen der Kohle ist zu vermeiden, weil sich sonst die Alkalichloride in erheblicher Menge verflüchtigen würden.

3. Flüchtige Fettsäuren, Milchsäure und „Gesamtsalzsäure“ nach CAHN-VON MERING. 50 ccm Mageninhalt werden vorsichtig destillirt, bis etwa $\frac{3}{4}$ Theile übergegangen sind, dann wird der Rückstand im Kolben nochmals auf 50 ccm verdünnt und wieder $\frac{2}{3}$ davon abdestillirt. In den gesammelten Destillaten werden die flüchtigen Fettsäuren durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Kalilauge bestimmt.

Der Destillationsrückstand wird 5 bis 6 Mal mit grösseren Mengen Aether gut ausgeschüttelt; hierbei geht die Milchsäure des Magensaftes in den Aether über und wird, nachdem der Aether abdestillirt ist, im Rückstand mit $\frac{1}{10}$ -Normallauge titirt.

Die nach dem Ausschütteln mit Aether verbleibende saure Flüssigkeit wird ebenfalls titirt; der hierbei gefundene Werth giebt die Summe der Salzsäure und der sauren Phosphate an. Da die letzteren meist in sehr geringer Menge vorhanden sind, so kann man das Resultat der Titration ohne grossen Fehler einfach auf Salzsäure beziehen.

Tabelle von Faisst und Knauss,
welche die den verschiedenen Härtegraden entsprechenden
Mengen Seifenlösung angiebt.

Verbrauchte Seifenlösung.	Härtegrade.
3,4 ccm	0,5
5,4 "	1,0
7,4 "	1,5
9,4 "	2,0
Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung entspricht 0,25 Härtegraden.	
11,3 ccm	2,5
13,2 "	3,0
15,1 "	3,5
17,0 "	4,0
18,9 "	4,5
20,8 "	5,0
Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung entspricht 0,26 Härtegraden.	
22,6 ccm	5,5
24,4 "	6,0
26,2 "	6,5
28,0 "	7,0
29,8 "	7,5
31,6 "	8,0
Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung entspricht 0,277 Härtegraden.	
33,3 ccm	8,5
35,0 "	9,0
36,7 "	9,5
38,4 "	10,0
40,1 "	10,5
41,8 "	11,0
Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung entspricht 0,294 Härtegraden.	
43,4 ccm	11,5
45 "	12,0
Die Differenz von 1 ccm Seifenlösung entspricht 0,31 Härtegraden.	

Tabelle der Tension des Wasserdampfes (f) für die
Temperaturen (t) von 10° C. bis 25° C.

Temperatur.	Tension.	Temperatur.	Tension.	Temperatur.	Tension.
10° C.	9,2 mm	16° C.	13,5 mm	21° C.	18,5 mm
11° "	9,8 "	17° "	14,4 "	22° "	19,7 "
12° "	10,5 "	18° "	15,3 "	23° "	20,9 "
13° "	11,2 "	19° "	16,3 "	24° "	22,2 "
14° "	11,9 "	20° "	17,4 "	25° "	23,6 "
15° "	12,7 "				

Sammlung von 60 Uebungsbeispielen,
welche auch als Aufgaben für die Apothekerprüfung und
das Verbandsexamen der Chemiker dienen können.

- $As_2O_3 + NaCl$. Arsen und Chlor in getrennten Portionen gewichtsanalytisch bestimmen; Arsen auch mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung titrieren.
- $[BaCl_2 + 2 aq.] + NaCl$. Baryum und Chlor in 2 Portionen gewichtsanalytisch, Chlor, nach dem Ausfällen des *Ba* mit Natriumcarbonat, auch maassanalytisch nach VOLHARD bestimmen.
- $Cr_2O_7K_2 + SO_4K_2$. Chrom und Schwefelsäure in einer Portion gewichtsanalytisch, Chrom auch jodometrisch bestimmen.
- $[(SO_4)_2 Fe(NH_4)_2 + 6 aq.] + SO_4(NH_4)_2$. Eisen und Schwefelsäure in einer Portion gewichtsanalytisch, Eisen auch durch Titrieren mit MnO_4K -Lösung bestimmen. Oder Eisen und Ammonium bestimmen.
- $ZnO + NaCl$. Zink und Chlor in 2 Portionen gewichtsanalytisch, Chlor auch maassanalytisch nach VOLHARD bestimmen.
- $CuO + NaCl$. Kupfer und Chlor in 2 Portionen oder Kupfer und Natrium in einer Portion gewichtsanalytisch bestimmen; Chlor nach VOLHARD titrieren.
- Brechweinstein + SO_4K_2 . Antimon und Kalium gewichtsanalytisch, Antimon auch jodometrisch bestimmen.
- $HgCl_2 + KCl$. Quecksilber und Chlor in einer Portion bestimmen.
- $[(SO_4)_2 Al + 12 aq.] + SO_4K_2$. Aluminium und Schwefelsäure gewichtsanalytisch, Aluminium auch durch Titration bestimmen.
- $[(SO_4)_2 Mn(NH_4)_2 + 6 aq.]$ fein zerrieben oder mit $SO_4(NH_4)_2$ gemengt. Mangan und Schwefelsäure oder Mangan und Ammonium bestimmen.
- $[(SO_4)_2 Ni(NH_4)_2 + 6 aq.]$ fein zerrieben oder mit $SO_4(NH_4)_2$ gemengt. Nickel und Schwefelsäure oder Nickel und Ammonium bestimmen.
- $[(SO_4)_2 Co(NH_4)_2 + 6 aq.]$ fein zerrieben oder mit $SO_4(NH_4)_2$ gemengt. Kobalt und Schwefelsäure oder Kobalt und Ammonium bestimmen.

13. $CO_3Ca + NaCl$. Calcium und Chlor in 2 Portionen gewichtsanalytisch; ferner Calcium oxydimetrisch oder Chlor nach VOLHARD bestimmen. Oder Trennung von Calcium und Natrium.
14. $[(SO_4)_2Mg(NH_4)_2 + 6 aq.]$ fein zerrieben, event. mit $SO_4(NH_4)_2$ gemengt. Magnesium und Schwefelsäure in zwei Portionen bestimmen, oder Magnesium und Ammonium.
15. $As_2O_3 +$ Brechweinstein. Arsen und Antimon nach E. FISCHER trennen und bestimmen; wird das Destillat gemessen, so kann in einem Theile desselben das Arsen auch jodometrisch bestimmt werden.
16. $Sn + Sb$ (Legirung). Trennung von Antimon und Zinn.
17. $As_2O_3 + CuO$. Trennung von Arsen und Kupfer.
18. $As_2O_3 + HgCl_2$. Trennung von Arsen und Quecksilber.
19. $CuO + ZnO$. Trennung von Kupfer und Zink.
20. $HgO + CuO$. Trennung von Quecksilber und Kupfer.
21. $HgO + PbO$. Trennung von Quecksilber und Blei.
22. $PbO + CuO$. Trennung von Blei und Kupfer.
23. $PbO + ZnO$. Trennung von Blei und Zink.
24. $[(SO_4)_2Cu(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Ni(NH_4)_2 + 6 aq.]$. Trennung von Kupfer und Nickel.
25. $[(SO_4)_2Cu(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6 aq.]$. Trennung von Kupfer und Eisen; Eisen auch maassanalytisch oder Ammonium bestimmen.
26. Alaun + Eisenalaun. Trennung von Eisen und Aluminium; Eisen auch titiren.
27. Alaun + Chromalaun. Trennung von Aluminium und Chrom.
28. Chromalaun + Eisenalaun. Trennung von Chrom und Eisen.
29. $[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Zn(NH_4)_2 + 6 aq.]$. Trennung von Eisen und Zink; Eisen auch oxydimetrisch bestimmen.
30. $[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Mn(NH_4)_2 + 6 aq.]$. Trennung von Eisen und Mangan; Eisen auch mit MnO_4K -Lösung titiren.
31. $[(SO_4)_2Zn(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Mn(NH_4)_2 + 6 aq.]$. Trennung von Zink und Mangan.
32. $[(SO_4)_2Ni(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Co(NH_4)_2 + 6 aq.]$. Trennung von Kobalt und Nickel.
33. $ZnO + CO_3Ca$. Trennung von Zink und Calcium.
34. $ZnO + MgO$. Vor dem Abwägen ausglühen. Trennung von Magnesium und Zink.
35. $CO_3Ba + CO_3Ca$. Trennung von Baryum und Calcium.
36. $CO_3Ba + CO_3Sr$. Trennung von Baryum und Strontium.
37. $CO_3Sr + CO_3Ca$. Trennung von Calcium und Strontium.
38. $CO_3Ca + MgO$. Trennung von Calcium und Magnesium.
39. $[(SO_4)_2MgK_2 + 6 aq.]$ fein zerrieben oder mit SO_4K_2 gemengt. Trennung von Kalium und Magnesium.
40. $KCl + NaCl$. Trennung von Kalium und Natrium; sowie Chlor nach VOLHARD titiren und daraus KCl und $NaCl$ berechnen.
41. $[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Mg(NH_4)_2 + 6 aq.]$. Trennung von Eisen und Magnesium.
42. $KCl + KBr$. Bestimmung von Chlor und Brom.
43. $KCl + KJ$. Bestimmung von Chlor und Jod.

44. $KBr + KJ$. Bestimmung von Brom und Jod.
45. $(PO_4)_2Ca_3 + CO_2Ca$. Trennung von Calcium und Phosphorsäure; PO_4 auch mit Uranylacetat titriren.
46. Oxalsäure + SO_4K_2 . Schwefelsäure gewichtsanalytisch, Oxalsäure acidimetrisch oder oxydimetrisch bestimmen.
47. $NO_3K + (NO_3)_2Ba$. Baryum gewichtsanalytisch, Salpetersäure nach PELOUZE, SCHULZE-TIEMANN oder ULSCH bestimmen. Oder Trennung von Baryum und Kalium.
48. $NO_3Ag + NO_3K$. Trennung von Silber und Kalium; Silber auch durch Titriren bestimmen.
49. $[(SO_4)_2Fe(NH_4)_2 + 6 aq.] + [(SO_4)_2Fe(NH_4) + 12 aq.]$. Trennung von Eisen und Schwefelsäure; ferner „Oxyd-eisen“ und „Oxydeisen“ durch Titration mit MnO_4K -Lösung bestimmen.
50. $[(SO_4)_2Fe(NH_4) + 12 aq.] + SO_4K_2$. Trennung von Eisen und Schwefelsäure; Eisen auch jodometrisch bestimmen.
51. $NO_3K + SO_4K_2$. Salpetersäure und Schwefelsäure bestimmen.
52. $[BaCl_2 + 2 H_2O] + NaCl$. Trennung von Baryum und Natrium; ferner Chlor nach dem Ausfällen des Ba mit CO_3Na_2 nach VOLHARD titriren.
53. $PbCl_2 + NaCl$. Trennung von Blei und Natrium oder Chlor; Chlor nach der Entfernung des Bleis mit CO_3NaH nach VOLHARD bestimmen.
54. $[SO_3Na_2 + 7 H_2O] + [S_2O_3Na_2 + 5 H_2O]$. Natrium und Gesamtschwefel gewichtsanalytisch, schweflige und unterschweflige Säure jodometrisch bestimmen.
55. Harnstoff + $NaCl$. Stickstoff nach KJELDAHL, Chlor gewichtsanalytisch oder nach VOLHARD bestimmen.
56. Harnstoff + chemisch reiner Traubenzucker. Stickstoff nach KJELDAHL (oder LIEBIG oder HÜFNER) und Traubenzucker nach FEHLING, sowie durch Polarisation bestimmen.
57. Reines fein zerriebenes Bleiweiss. Blei, Wasser und Kohlensäure bestimmen.
58. Fein zerriebenes Schiesspulver + NO_3K . Salpeter, Kohle und Schwefel bestimmen.
59. Fein zerriebener reinster Orthoklas. Kieselsäure, Aluminium und Kalium bestimmen.
60. Fein zerriebene Zinkblende. Schwefel, Zink (und Eisen) bestimmen.

Register.

- Abdampfrückstand im Trinkwasser, Bestimmung 180.
- Aceton, Nachweis und Bestimmung im Harn 209.
- Acidimetrie 126.
- Acidität des Weins und Biers, Bestimmung 140.
- Aequivalentgewichte 124.
- Alkalicarbonate, Bestimmung 133.
- Alkalien, ätzende, Bestimmung 131.
— ätzende neben den kohlensauren, Bestimmung 134.
- Alkalimetrie 126.
- Aluminium, gewichtsanalytische Bestimmung 43.
— maassanalytische Bestimmung 139.
— neben andern Metallen, Trennungen 91—100.
- Ammoniak im Harn, Bestimmung nach SCHLÖSING 199.
— in Salzen, Bestimmung 135.
— im Trinkwasser, Nachweis und Bestimmung 188.
- Ammonium in Salzen, Bestimmung (siehe Ammoniak).
- Antimon, gewichtsanalytische Bestimmung 40.
— maassanalytische Bestimmung 157.
— neben andern Metallen, Trennungen 86—88, 90, 91.
- Apatit, quantitative Analyse 121.
- Arsen, gewichtsanalytische Bestimmung 36.
— maassanalytische Bestimmung 156.
— neben andern Metallen, Trennungen 86—91.
- Arsenigsäurelösung, $\frac{1}{10}$ -Normal-, Bereitung 154.
- Arsenikkies, quantitative Analyse 114.
- Augit, quantitative Analyse 117.
- Baryum, gewichtsanalytische Bestimmung 17, 53.
— maassanalytische Bestimmung von löslichen Salzen 135.
— neben andern Metallen, Trennungen 95, 101.
- Baryumchlorid, quantitative Analyse 17.
- Berechnung der analytischen Resultate 14.
- Blausäure, maassanalytische Bestimmung 172.
- Blei, gewichtsanalytische Bestimmung 30.
— neben andern Metallen, Trennungen 83—86.
- Braunsteinanalyse, oxydimetrische Bestimmung 150.
— jodometrische Bestimmung 160.
- Brechweinstein, jodometrische Bestimmung 157.
- Bromwasser, maassanalytische Bestimmung 157.
- Bromwasserstoff, gewichtsanalytische Bestimmung 61.
— maassanalytische Bestimmungen 166, 170.
— und Chlorwasserstoff 108.
— — Jodwasserstoff 109.
- Cadmium, gewichtsanalytische Bestimmung 35.

- Cadmium neben andern Metallen, Trennungen 85, 90—93.
- Calcium, gewichtsanalytische Bestimmung 55.
- Calcium, maassanalytische oxydimetrische Bestimmung 147.
- neben andern Metallen, Trennungen 95, 101.
- Chlor, freies, maassanalytische Bestimmung 157.
- Chloralhydrat, maassanalytische Bestimmung 140.
- Chlorkalk, Bestimmung des „wirksamen Chlors“ 159.
- Chlorsäure in Salzen, jodometrische Bestimmung 161.
- Chlorwasserstoff, gewichtsanalytische Bestimmung 18, 60.
- maassanalytische Bestimmungen 166, 169.
- im Harn, Bestimmung 193.
- und Bromwasserstoff 108.
- — Jodwasserstoff 107.
- im Mageninhalt. (S. Salzsäure.)
- im Trinkwasser, Bestimmung 183.
- Cochinillelösung, Herstellung 128.
- Chrom, gewichtsanalytische Bestimmung 44.
- neben andern Metallen, Trennungen 91—100.
- Chromsäure, gewichtsanalytische Bestimmung 44, 65.
- jodometrische Bestimmung 158.
- Dextrin, maassanalytische Bestimmung 178.
- Dolomit, quantitative Analyse 111.
- Eisen, gewichtsanalytische Bestimmung 45.
- maassanalytische Bestimmungen 145, 162.
- neben andern Metallen, Trennungen 91—100.
- Erden, kohlensaure alkalische, maassanalytische Bestimmung 134.
- Eiweiss, Nachweis und Bestimmung im Harn 213.
- Erdalkalimetalle in löslichen Salzen, maassanalytische Bestimmung 135.
- Fahlerz, quantitative Analyse 119.
- Fällungsanalysen, maassanalytische 166.
- Ferrocyanwasserstoff in Salzen, oxydimetrische Bestimmung 147.
- FEHLING'sche Lösung, Bereitung 175.
- Gewichtsanalyse, allgemeiner Theil 1.
- Gold, gewichtsanalytische Bestimmung 42.
- Granat, quantitative Analyse 117.
- Harn, allgemeine Eigenschaften 192.
- Harnsäure, Bestimmung im Harn nach LUDWIG 207.
- Harnsedimente, chemische Untersuchung 216.
- Harnstoff, quantitative Bestimmungen 200—206.
- Härte im Trinkwasser, Bestimmung 181.
- Hornblende, quantitative Analyse 117.
- Indicatoren für die Alkalimetrie 126.
- Jod in der Schilddrüse, Bestimmung 219.
- Jodlösung, $\frac{1}{10}$ -Normal-, Bereitung 153.
- Jodometrie 152.
- Jodwasserstoff, gewichtsanalytische Bestimmung 61.
- maassanalytische Bestimmung 170.
- und Chlorwasserstoff 107.
- und Bromwasserstoff 109.
- Jodzinkstärkelösung, Bereitung 155.
- Kalium, gewichtsanalytische Bestimmung 57.
- neben andern Metallen, Trennungen 102—106.
- Kaliumpermanganatlösung, Bereitung und Titerstellung 142.
- Kieselsäure, gewichtsanalytische Bestimmung 80.
- Kobalt, gewichtsanalytische Bestimmung 23.
- neben andern Metallen, Trennungen 95—100.
- Kohlensäure in Salzen, Bestimmung 74.
- Kupfer, gewichtsanalytische Bestimmung 23.
- neben andern Metallen, Trennungen 82—86, 94, 95.

- Kjeldahlbestimmung, Gesamtstickstoff im Harn 200.
 KNOP'sche Bromlauge, Bereitung 206.
- Lackmustinctur, Bereitung 126.
 Luteollösung, Bereitung 127.
- Maassanalyse, allgemeiner Theil 123.
 Magensaft, Bestimmung der Säuren 202.
 Magnesium, Bestimmung 20, 57.
 — neben andern Metallen, Trennungen 102—106.
- Mangan, gewichtsanalytische Bestimmung 48.
 — neben andern Metallen, Trennungen 95—100.
- Milchsäure, Nachweis im Magensaft 222.
 — Bestimmung im Magensaft 223.
- Milchzucker, Bestimmung in der Milch mit „Fehling“ 177.
- Mineralien, quantitative Analyse 110.
- Natrium, gewichtsanalytische Bestimmung 59.
 — neben andern Metallen, Trennungen 102—106.
- NESSLER's Reagens, Bereitung 191.
- Nickel, gewichtsanalytische Bestimmung 51.
 — neben andern Metallen, Trennung 82, 95—100.
- Niederschläge, Herstellung 9.
 — Trocknen und Glühen 11.
 — Trocknen auf gewogenem Filter 13.
- Normal-Alkalilaugen und Normalsäuren, Herstellung 128.
- Olivin, quantitative Analyse 118.
- Organische Substanz im Trinkwasser, Bestimmung 189.
- Orthoklas, quantitative Analyse 116.
- Oxydometrie 141.
- Phosphorit, quantitative Analyse 121.
- Phosphorsäure, gewichtsanalytische Bestimmung 70.
 — maassanalytische Bestimmung 173.
 — neben Metallen, Trennungen (indirecte Bestimmungen) 71.
- Phosphorsäure im Harn, Bestimmung 195.
- Platin, gewichtsanalytische Bestimmung 42.
- Quecksilber, Bestimmung ~~27~~ ²⁸
 — neben andern Metallen, Trennungen 84—86, 90—92.
- Rosolsäurelösung, Bereitung 127.
 Rothgültigerz, quantitative Analyse 119.
- Salpetersäure, gewichtsanalytische Bestimmung 66.
 — Bestimmung nach PELOUZE 151.
 — — — SCHULZE-TIEMANN 66.
 — — — MARX-TROMMSDORF 185.
 — — — ULSCH 138.
 — Nachweis und Bestimmung im Trinkwasser 184.
- Salpetrige Säure in Salzen, maassanalytische Bestimmung 148.
 — Nachweis und Bestimmung im Trinkwasser 186.
- Salzsäure im Mageninhalt, Nachweis und Bestimmung 221—224.
- Schiesspulver, quantitative Analyse 122.
- Schwefelkies, quantitative Analyse 113.
- Schwefelmetalle, in Wasser lösliche, Bestimmung 64.
 — in Wasser unlösliche, Bestimmung 64.
- Schwefelsäure, gewichtsanalytische Bestimmung 21, 62.
 — gepaarte im Harn, Bestimmung 198.
 — Gesamt- im Harn, Bestimmung 196.
 — Sulfat- im Harn, Bestimmung 198.
 — im Trinkwasser, Bestimmung 183.
- Schwefelwasserstoff, maassanalytische Bestimmung 156.
- Schweflige Säure, freie und ihre Salze, gewichtsanalytische Bestimmung 63.
 — maassanalytische Bestimmung 155.
 — neben unterschwefliger Säure in Salzen, maassanalytische Bestimmung 165.
- Schwerspath, quantitative Analyse 110.
- Silber, gewichtsanalytische Bestimmung 33.
 — maassanalytische Bestimmung 170.

- Silber neben andern Metallen, Trennung 82.
Spatheisenstein, quantitative Analyse 112.
Stärke, Bestimmung 177.
Stärkelösung, Herstellung 155.
Stickstoff, Bestimmung im Harn nach KJELDAHL 200.
Strontium, gewichtsanalytische Bestimmung 54.
— neben andern Metallen, Trennungen 95, 101, 102.
- Tabelle von FAISST und KNAUSS 225.
Tension der Wasserdämpfe, Tabelle 226.
Traubenzucker, maassanalytische Bestimmung 175.
— im Harn, Bestimmung mit „Fehling“ 210.
— — Bestimmung durch Polarisirung 211.
Trinkwasser, chemische Untersuchung 179.
- Uebungsbeispiele, Sammlung von 60 Aufgaben 226.
Unterschweflige Säure in Salzen, maassanalytische Bestimmung 156.
- Unterschweflige Säure neben schwefliger Säure in Salzen, Bestimmung 165.
- Waage 3.
Wägen 6.
Wasserstoffsperoxyd, oxydimetrische Bestimmung 149.
Weinstein, maassanalytische Bestimmung 139.
Wismuth, gewichtsanalytische Bestimmung 34.
— neben andern Metallen, Trennungen 85, 91—100.
- Zink, gewichtsanalytische Bestimmung 46.
— neben andern Metallen, Trennungen 95—100.
Zinkblende, quantitative Analyse 115.
Zinn, gewichtsanalytische Bestimmung 42.
— maassanalytische Bestimmung 164.
— neben andern Metallen, Trennungen 83, 85, 88, 90.
Zinnstein, quantitative Analyse 118.

ef-
ng

ne

ng

n-

en

ng

en


.

ng

.

en

I. Merschälchen Gewicht: 8,92
II " " : 5,241

 2 " mit Hülle + Füllen: 23,983

Indicatoren:

Methylorange: in saurer Lösung rot, in alkal.
Bei Carbonaten ausgenommen = rot neutral gelb.

Phenolphthalein: in neutral mit saurer Lösung
farblos in alkal. rot.

Bei NH_3 mit Carbonaten ausgeschlossen.

Rosolsäure: in saurer Lösung gelb, in alkal.
mit ammoniak. rosa.

Bei Carbonaten ausgeschlossen.

4,4
0,45

16,3 • 52,1
48 52,1
104,2
4,8
152/2

Tabelle der Atomgewichte¹.

Aluminium <i>Al</i>	27,1	Kalium <i>K</i>	39,15	Sauerstoff <i>O</i>	16
Antimon <i>Sb</i>	120	Kobalt <i>Co</i>	59	Schwefel <i>S</i>	32,06
Arsen <i>As</i>	75	Kohlenstoff <i>C</i>	12	Selen <i>Se</i>	79,1
Baryum <i>Ba</i>	137,4	Kupfer <i>Cu</i>	63,6	Silber <i>Ag</i>	107,93
Blei <i>Pb</i>	206,9	Lithium <i>Li</i>	7,03	Silicium <i>Si</i>	28,4
Bor <i>B</i>	11	Magnesium <i>Mg</i>	24,36	Stickstoff <i>N</i>	14,04
Brom <i>Br</i>	79,96	Mangan <i>Mn</i>	55	Strontium <i>Sr</i>	87,6
Cadmium <i>Cd</i>	112	Molybdän <i>Mo</i>	96	Thorium <i>Th</i>	232
Calcium <i>Ca</i>	40	Natrium <i>Na</i>	23,05	Uran <i>U</i>	239,5
Chlor <i>Cl</i>	35,45	Nickel <i>Ni</i>	58,7	Wasserstoff <i>H</i>	1,01
Chrom <i>Cr</i>	52,1	Osmium <i>Os</i>	191	Wismuth <i>Bi</i>	208,5
Eisen <i>Fe</i>	56	Palladium <i>Pd</i>	106	Wolfram <i>W</i>	184
Fluor <i>F</i>	19	Phosphor <i>P</i>	31	Zink <i>Zn</i>	65,4
Gold <i>Au</i>	197,2	Platin <i>Pt</i>	194,8	Zinn <i>Sn</i>	118,5
Jod <i>J</i>	126,85	Quecksilber <i>Hg</i>	200,3		

¹ In dieser Tabelle sind als Atomgewichte der Elemente diejenigen Werthe aufgenommen, welche die für die Festsetzung der Atomgewichte ernannte Commission (H. LANDOLT, W. OSTWALD, K. SEUBERT) in Vorschlag gebracht hat. Vgl. Berichte d. Deutsch. chem. Gesellschaft, XXXI, 2761.

40
12
4,8
100

H. LAUPP'SCHE BUCHHANDLUNG IN TUBINGEN.

Kurzes Lehrbuch der Chemischen Technologie.

Zum Gebrauche bei Vorlesungen auf Hochschulen

zum Selbststudium für Chemiker

bearbeitet von

Dr. Ludwig Medicus,

Professor an der Universität Würzburg.

Gross 8. M. 24.—. Gebunden M. 26.—.

Anorganische Chemie.

Von

Dr. Ira Remsen,

Professor der Chemie an der Johns Hopkins Universität in Baltimore.

Nach der zweiten Auflage des Originalwerkes

mit Einwilligung des Verfassers

bearbeitet von

Dr. Karl Seabert,

Professor der anorganischen und analytischen Chemie
an der Technischen Hochschule zu Hannover.

Mit 2 Tafeln und 14 Abbildungen im Text.

1899. M. 10.—. Gebunden M. 11.—.

Einleitung in das Studium der Kohlenstoffverbindungen

oder

Organische Chemie.

Von

Dr. Ira Remsen,

Chemie an der Johns Hopkins Universität in Baltimore.

Autorisierte deutsche Ausgabe. — Dritte umgearbeitete Auflage.

Mit 17 Abbildungen im Text.

8. M. 5.—. Gebunden M. 6.—.

Elementare Vorlesungen

über

Elektrizität und Magnetismus.

Von

Sylvanus P. Thompson,

Professor der Physik am Technical College zu London.

Autorisierte deutsche Uebersetzung

auf Grund der neuesten Auflage des Originals

von

Dr. A. Himstedt.

Zweite Auflage.

Mit 283 Abbildungen im Text.

8. M. 7.—. Gebunden M. 8.—.

C. A. Wagner's Universitäts-Buchdruckerei, Freiburg i. Br.