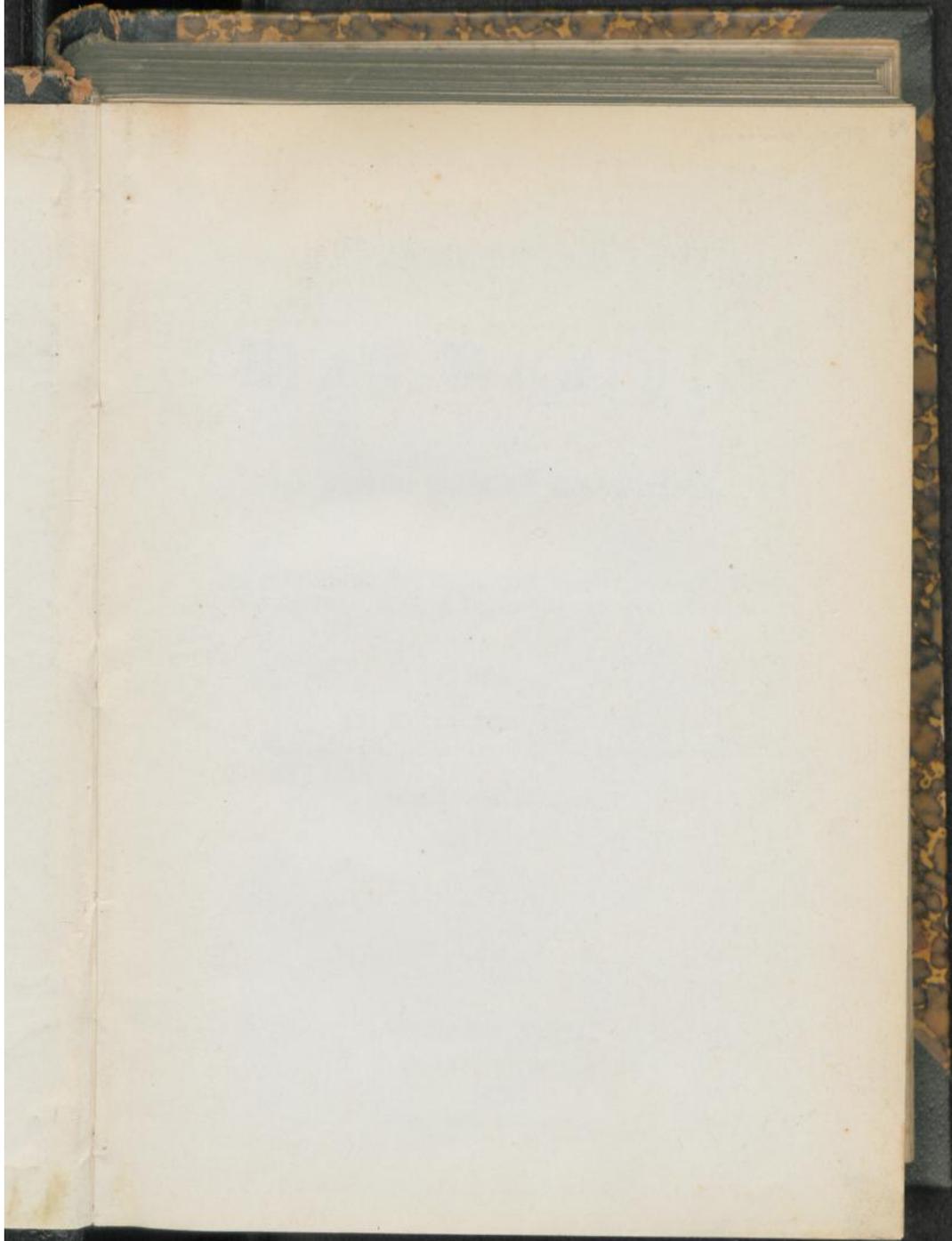


Analysis

1750

Dv 4527



Handbuch
der
Maß - Analyse.

Umfassend

das gesammte Gebiet der Titrir-Methoden.

Zum Gebrauche für Fabriks- und Hüttenchemiker, Techniker, Aerzte
und Droguisten, sowie für den chemisch-analytischen Unterricht.

Von

Dr. Wilhelm Bersch,

Assistent an der k. k. landwirthschaftlich-chemischen Versuchstation Wien.

Mit 69 Abbildungen.



Wien. Pest. Leipzig.
A. Hartleben's Verlag.

1897.

(Alle Rechte vorbehalten.)

Algebra II. Band

von Dr. Friedrich Jodrey

Verlag von Friedrich Jodrey in Wien

Erster Band

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK

- Stad. Hofbibl. Nr. 1000 -

DÜSSELDORF

V 4566

Druck von Friedrich Jodrey in Wien.

Vorwort.

Die Fortschritte der chemischen Industrie bringen es mit sich, daß auch allenthalben der chemisch-analytischen Controle des Betriebes ein erhöhtes Augenmerk zugewendet wird. Und zur Ausübung dieser Controle bildet die Maßanalyse, dort wo sie anwendbar ist, eines der wichtigsten analytischen Hilfsmittel, da sie nicht nur ein sicheres und elegantes, sondern vor Allem ein rasches Arbeiten gestattet. Sie besitzt aber auch gegenüber anderen analytischen Methoden den Vorzug, daß zu ihrer Ausführung nur wenige Geräthschaften, und überdies auch nur geringe chemische Kenntnisse nöthig sind, so daß sie in vielen Fällen ganz schablonenhaft betrieben werden kann.

Zwar existiren verschiedene Werke über die Maßanalyse, unter welchen das Mohr'sche Titrirbuch geradezu als classisch zu bezeichnen ist, doch sind dieselben wohl weniger für den reinen Praktiker und Empiriker, als vielmehr für den in allen Sätteln gerechten Chemiker von Fach geschrieben. In dessen Hand werden sie vorzügliche Dienste leisten, in der Hand des im technischen Betriebe stehenden aber wohl in der Regel versagen, da sie entweder zuviel, d. h. zu complicirte, oder aber zu geringe Auskunft bieten.

In dieser Erwägung habe ich es nun unternommen, die maßanalytischen Methoden in solcher Weise zu besprechen, daß ich glaube, mich der Hoffnung hingeben zu dürfen, das Buch werde auch dort berathend und aufklärend eingreifen können, wo chemisch-theoretische Kenntnisse nicht in überreichem

Maße zu finden sind, und vielleicht auch manchen Gewerbetreibenden in die Lage setzen, seine Hilfsproducte selbst in entsprechender Weise zu prüfen. Um dies zu ermöglichen, wurde auf die Principien der Maßanalyse und deren leichtfaßliche Darstellung großes Gewicht gelegt, und überdies durch eine entsprechende Anzahl von Beispielen noch eine weitere Verdeutlichung versucht. Dabei sollten aber die zur Besprechung gelangenden Methoden nicht kritiklos nebeneinander gestellt, sondern eine Sichtung nach der Brauchbarkeit derselben angestrebt und insbesondere darauf hingewiesen werden, wie groß die Genauigkeit ist, welche erwartet werden kann.

Nachdem aber hauptsächlich nur jene Verfahren zur Besprechung gelangten, welche theils erprobt, theils neueren und neuesten Datums sind, nehme ich an, daß das Buch auch dem Chemiker vom Fach manche Erleichterung wird schaffen können, indem es ihn der Mühe überhebt, die in der gesammten Fachliteratur verstreuten Publicationen zusammenzusuchen und zu sichten.

Andererseits hoffe ich aber auch, daß das Buch sowohl dem Lehrer als dem Schüler beim praktischen chemisch-analytischen Unterrichte manchen Dienst wird leisten können.

So übergebe ich denn dies Buch der Oeffentlichkeit in der Hoffnung und mit dem Wunsche, es möge in der einen oder anderen Richtung Anerkennung finden und sich zahlreiche Freunde erwerben.

Dr. Wilhelm Bensch.

Inhalts-Verzeichniß.

	Seite
Einleitung.	1
Erster Abschnitt. Die maÑanalytischen Gerthe (mit Figuren 1—49)	
1. Waage und Gewichte.	23
2. Die Bestimmung des spec. Gewichtes von Flüssigkeiten	32
3. Die MeÑgefsse	44
a) Auf EinguiÑ geaichte MeÑgefsse.	46
b) Auf AusguiÑ geaichte MeÑgefsse	49
4. Die Nachaichung der MeÑgefsse	80
Zweiter Abschnitt. Das maÑanalytische System	91
Dritter Abschnitt. Die maÑanalytischen Methoden (mit Fig. 50) 102	102
Vierter Abschnitt. Die Indicatoren	112
A. Indicatoren für die Sttigungsanalyse.	118
1. Der Lackmus	119
a) Das Azolitmin.	120
b) Die Lackmstinctur	120
c) Das Lackmuspapier	124
2. Das Lackmoid.	126
3. Das Phenolphthalein	126
4. Die Mosolsure.	127
5. Die Cochenille	128
6. Die Curcuma	130
7. Das Methylorange	130
8. Das Tropäolin	131
9. Das Phenacetolin.	132

	Seite
10. Das Luteol	133
11. Das Congoroth	134
B. Indicatoren für die Oxidimetrie	135
C. Indicatoren für die Fällungsanalyse	138
Fünfter Abschnitt. Alkalimetrie und Acidimetrie (mit Fig. 51—57) 141	
1. Die Darstellung der Normallösungen	142
a) Darstellung der Normalchlorsäure	144
b) » » Normalschwefelsäure	152
c) » » Normaljaspetersäure	153
d) » » Zehntel-Normaloxalsäurelösung	154
e) » » Normal-Sodalösung	157
f) » » Normal-Kalilauge	159
g) » » Normal-Natronlauge	160
h) » » Normal-Ammoniak	161
i) » » titrirten Barytlauge	162
2. Die Überprüfung der Lösungen	165
3. Alkalimetrische Operationen	183
a) Bestimmung der Hydroxyde der Alkalien und alkali- schen Erden	183
b) Bestimmung der Carbonate der Alkalien und Erd- alkalien	188
c) Bestimmung der Hydroxyde der Alkalien und Erd- alkalien neben deren Carbonaten	189
d) Bestimmung von Bicarbonaten neben Carbonaten	193
e) » » neutraler Salze	195
f) » » von Ammon in Salzen	197
g) » » des Stickstoffgehaltes organischer Sub- stanzen	197
h) Bestimmung des Stickstoffgehaltes in salpetersauren Salzen und Cyanverbindungen	205
i) Bestimmung der Kohlenäure	211
j) » » von Anilin	218
k) » » von Formaldehyd	219
4. Acidimetrische Operationen	221
a) Bestimmung flüssiger Säuren	226
b) » » fester Säuren	227
c) » » saurer und neutraler Salze	227
d) » » der Thonerde	230
e) » » der Essigsäure	232
f) » » von Weinsäure und Weinstein	235
g) » » von Phosphorsäure	241
h) » » von Chloralhydrat und Chloroform	246
i) » » zusammengesetzter Aether	248

	Seite
Sechster Abschnitt. Kaliumpermanganat als oxydirendes Agens	
Oxydometrie (mit Fig. 58 und 59)	251
1. Bereitung und Titerstellung der Permanganatlösung	254
a) Titerstellung der Permanganatlösung gegen Oxal-	
säure oder Kaliumtetroxalat	257
b) Titerstellung der Permanganatlösung gegen metallisches	
Eisen	260
c) Titerstellung der Permanganatlösung gegen schwefel-	
saurer Eisenoxydul-Ammon	268
d) Titerstellung der Permanganatlösung gegen Ferro-	
cyankalium	270
e) Titerstellung der Permanganatlösung auf jodometri-	
schem Wege	271
2. Oxydometrische Operationen	271
a) Bestimmung von Eisenoxydsalz	272
b) » von Eisenoxydul neben Eisenoxyd	273
c) » von Ferro- und Ferricyankalium	273
d) » von Berliner- und Pariserblau	280
e) » der Gerbsäure	281
f) » von Calcium	286
g) » von Mangansuperoxyd	289
h) » von Mangan	291
i) » von Blei	293
j) » von salpetriger Säure	295
k) » von Salpetersäure in Salzen	297
l) » von Wasserstoffsuperoxyd	300
m) » von Schwefelwasserstoff	302
n) » von Thioisulfaten	304
o) » des Kupfers	304
Siebenter Abschnitt. Chromsäure als oxydirendes Agens	307
1. Titerstellung der Kaliumbichromatlösung	311
2. Bestimmungen mittelst Kaliumbichromatlösung	313
a) Bestimmung von Eisen	313
b) » von Ferrocyankalium	314
c) » von Chrom	316
d) » von Salpetersäure	316
Achter Abschnitt. Jod als oxydirendes Agens Jodometrie (mit	
Figuren 60-65).	318
1. Bereitung der Lösungen und deren Urprüfung	319
a) Darstellung von Hundertstel-Jodlösung	320
b) Darstellung von Hundertstel-Natriumthioisulfatlösung	323

	Seite
c) Ueprüfung der Natriumthiosulfatlösung	323
a) Ueprüfung der Thiosulfatlösung gegen Kalium- bichodat	324
β) Ueprüfung der Thiosulfatlösung gegen durch Chromsäure ausgeschiedenes freies Jod	326
γ) Ueprüfung der Thiosulfatlösung gegen Jodlösung	328
δ) Ueprüfung der Thiosulfatlösung gegen Per- manganatlösung	329
d) Darstellung der Jodkaliumlösung	330
e) Ueprüfung der Jodlösung	331
a) Ueprüfung der Jodlösung gegen Thiosulfatlösung	332
β) Ueprüfung der Jodlösung gegen entwässertes Natriumthiosulfat	332
γ) Ueprüfung der Jodlösung gegen arsenige Säure	333
2. Jodometrische Operationen	334
a) Bestimmung von freiem Chlor	336
b) » » » » » » » » » » » » » von freiem und gebundenem Brom	337
c) » » » » » » » » » » » » » Jod	340
a) Abscheidung des gebundenen Jods mittelst Eisen- chlorid oder Ferrisulfat	341
β) Abscheidung des gebundenen Jods mittelst sal- petriger Säure	344
γ) Abscheidung des Jodes durch Fällung als Kupfer- jodür	346
δ) Bestimmung des Jodes durch directe Titration mit Chlorwasser	346
d) Bestimmung des wirksamen Chlores in Chlorkalk und Bleichpräparaten	348
e) Bestimmung der schwefeligen Säure und ihrer Salze	351
f) » » » » » » » » » » » » » der Salpetersäure	353
g) » » » » » » » » » » » » » des Schwefelwasserstoffes	355
h) » » » » » » » » » » » » » von Braunstein	357
i) » » » » » » » » » » » » » von Eisenoxyd und Eisenoxydul	360
j) » » » » » » » » » » » » » von Ferrichanfaktum	362
k) » » » » » » » » » » » » » der arsenigen Säure	364
l) » » » » » » » » » » » » » des Antimons	364
m) » » » » » » » » » » » » » von Zinn	365
n) » » » » » » » » » » » » » von Kobalt und Nickel	366
o) » » » » » » » » » » » » » des Kupfers	367
p) » » » » » » » » » » » » » der Chromsäure	369
q) » » » » » » » » » » » » » des Quecksilbers	370
r) » » » » » » » » » » » » » von Blei	371

	Seite
s) Bestimmung von Zink	373
t) » von Phenol	374
u) » von Ameisensäure neben Essigsäure	378
3. Aufarbeitung der Jodrückstände	381
Neunter Abschnitt. Die Reductionsmethoden	383
A. Arsenige Säure als reducirendes Agens	384
1. Bereitung und Titerstellung der Lösung von arseniger Säure	385
2. Bereitung des Jodkaliumstärkepapiers	387
3. Chlorometrische Operationen	388
a) Bestimmung von Chlor, Brom und Jod	389
b) » des wirksamen Chlores in Chlorkalk und anderen Bleichpräparaten	390
c) Bestimmung von Braunstein und anderen Superoxyden	392
d) » von Schwefelwasserstoff	394
B. Zinnchlorür als reducirendes Agens	395
1. Bereitung und Titerstellung der Zinnchlorürlösung	396
2. Bestimmungen mittelst Zinnchlorürlösung	399
a) Bestimmung von Eisen	400
b) » » Quecksilber	400
Zehnter Abschnitt. Die Fällungsmethoden (mit Fig. 66—69) 403	
1. Die Bereitung der Lösungen und deren Urprüfung	405
a) Bereitung der Chlornatriumlösung	406
b) Bereitung und Titerstellung der Silbernitratlösung	407
c) Bereitung und Titerstellung der Rhodanammonlösung	412
d) Bereitung und Titerstellung der Schwefelnatriumlösung	414
e) Bereitung und Titerstellung der Uranlösung	418
2. Bestimmungen mittelst der Fällungsmethoden	423
a) Bestimmung von Chlor	423
b) » » Brom	425
c) » » Jod	426
d) » » Chau	427
α) Bestimmung des Chaus mittelst Rhodanammon	427
β) » » » nach Liebig's Methode	431
γ) » » » mittelst Kupferlösung	435
e) Bestimmung von Alkalicyaniden neben Alkalihydraten	436
f) » von Rhodanverbindungen	437
g) » des Silbers	439
h) » von Kupfer	440

	Seite
α) Bestimmung des Kupfers mittelst Cyankalium . . .	440
β) Bestimmung des Kupfers mittelst Schwefelnatrium . . .	441
γ) Bestimmung des Kupfers mittelst Rhodanammon . . .	443
δ) Bestimmung des Kupfers mittelst Ferrocyankalium . . .	445
i) Bestimmung von Zink . . .	447
j) » von Quecksilberoxyd und Oxydul . . .	450
k) » der Alkalien und Erdbalkalien . . .	454
l) » des Mangans . . .	458
m) » von Kobalt . . .	462
n) » von Nickel . . .	462
o) » von Blei . . .	464
p) » der Schwefelsäure . . .	465
q) » der Phosphorsäure . . .	468
r) » der Chromsäure . . .	472
s) » von Barium . . .	472
t) » der Zuckerarten . . .	473
u) » des Kalkgehaltes in Zuckersäften . . .	481
3. Aufarbeitung der Silber- und Uranrückstände . . .	487

Anhang. Die Vereitung und Prüfung der chemischen Reagenzien . . .	492
Tabelle über das specifische Gewicht und den Gehalt des Alkoholes . . .	493
Tabelle über das specifische Gewicht und den Gehalt des Ammoniaks . . .	495
Tabelle über das specifische Gewicht und den Gehalt der Salzsäure . . .	506
Tabelle über das specifische Gewicht und den Gehalt der Essigsäure . . .	510
Tabelle über das specifische Gewicht und den Procentgehalt wässriger Lösungen von Ferrichalkalium . . .	513
Tabelle über das specifische Gewicht und den Gehalt der Natronlauge . . .	520
Tabelle über das specifische Gewicht und den Gehalt der Phosphorsäure . . .	524
Tabelle über das specifische Gewicht und den Gehalt der Salpetersäure . . .	526
Tabelle über das specifische Gewicht und den Gehalt der Schwefelsäure . . .	528
Tabelle über die Beziehungen zwischen Graden Beaumé und dem specifischen Gewichte . . .	531
Die chemischen Elemente, deren Symbole, Atomgewichte und Werthigkeit . . .	533
Tabelle über den Gehalt der Normallösungen . . .	535

Sach-Register.

- Acidimetrie 102, 141, 221.
 Acidimetrisches Verfahren nach Stieffer 222.
 — Verfahren nach Pettenkofer 224.
 Aether 492.
 — zusammengefaßte, Bestimmung 248.
 Aegbarth 500.
 Aegfalk 503.
 Äquivalentgewicht 15, 16.
 — Ermittlung 94.
 Aegammon, Untersuchung 187.
 Aegfall, Untersuchung 187.
 Aegnatron, Bestimmung 185.
 — neben kohlensaurem Natrium 192.
 Aegapparat nach Ostwald 85.
 Aegne 231.
 Aegne, Bestimmung 231.
 Alkalicyanide, Bestimmung neben Alkalihydraten nach Glennell 436.
 Alkalien, Bestimmung durch Fällung 451.
 Alkalimetrie 102, 141.
 Alkalimetrische Operationen 183.
 Alkalisalze, Bestimmung 196.
 Alkohol 493.
 Aluminiumhydrochlorid 351.
 Ameisensäure, Bestimmung neben Essigsäure nach Freyler 378.
 Ammon, Bestimmung in Salzen 197.
 Ammoniak 494.
 Ammoniumcarbonat 496.
 Ammoniumchlorid 497.
 Ammoniumcitrat 496.
 Ammoniummolybdat 497.
 Ammoniumnitrat 497.
 Ammoniumoxalat 498.
 Ammoniumsulfid 498.
 Analyse durch Electrolyse 4.
 — qualitative 1.
 — quantitative 2.
 — volumetrische 7.
 Anilin, Bestimmung 218.
 — salzsaures 218.
 Antimon, Bestimmung, jodom. 364.
 Aräometer 33.
 — Gebrauch des, 35.
 Arsenicglas 332, 385.
 Arsenige Säure 332, 499.
 — — Bestimmung, jodom. 364.
 — — Darstellung der Lösung 385.
 — — Fällung 387.
 Arsenoxyd 499.
 Atom 12.
 Atomgewicht 12, 15.
 Azolitmin 119, 120.
 Baryum, Bestimmung durch Fällung 472.
 Baryumcarbonat 499.
 Baryumchlorid 499.
 Baryumhydroxyd 500.
 Baryumnitrat 500.
 Barymlauge, Darstellung 162.
 — für Stickstoffbestimmungen, Darstellung 203.
 Berlinerblau, Bestimmung 280.
 — reines, Darstellung nach Brücke 281.
 Bicarbonate, Bestimmung neben Carbonaten 193.
 Blasebürette 60.
 Blei, Bestimmung 293.
 — Bestimmung durch Fällung 464.
 — Bestimmung nach Gaswell 293.
 — Bestimmung jodom. 371.
 — nach Diehl 372.
 Bleiacetat 500.
 Bleichromat 501.
 Bleisulfid 501.
 Bleisuperoxyd 501.
 Bleipapier 501.
 Bleipräparate 350.
 — Untersuchung chlorom. 390.
 Borax als Ursubstanz 172.
 Braunstein 289.
 — Bestimmung 289, 290.
 — Bestimmung chlorom. 392.
 — Bestimmung jodom. 357.
 Brechweinstein 365.
 Brom 502.
 — Bestimmung chlorom. 389.
 — Bestimmung durch Fällung 425.

- Brom freies, Bestimmung 337.
 — gebundenes 338.
 — gebundenes, Bestimmung neben gebundenem Jod 347.
 — gebundenes, Bestimmung nach Reimann 339.
 Bromwasser 502.
 Bürette 56.
 — Ableseung 77.
 — für Wägung 75.
 — mit automatischer Einstellung des Nullpunktes 67.
 — nach Douint 73.
 — nach Meinelke 73.
 — nach Schellbach 78.
 — nach Sidersky 69.
 — für Zuckerfabriken 71.
 Büretten, Mischung 84.
 — Correctionstabelle 87.
 — Selbstanfertigung nach Ostwald 87.
- Calcium, Bestimmung 286.
 Calciumhydroxyd 503.
 Calciumhypochlorit 503.
 Calciumoxyd 503.
 Calciumsulfit 504.
 Chlor 504.
 — actives 348.
 — Abcheidung 358.
 — bleichendes 348.
 — Bestimmung (chlorom.) 389.
 — Bestimmung durch Fällung 423.
 — freies, Bestimmung 236.
 — gasförmiges, Bestimmung 337.
 — Grade, Gay-Lussac. 349.
 — wirksames, Bestimmung in Fleischpräparaten 348.
 — in Chloralk 348.
 Chloralhydrat, Bestimmung 246.
 Chlorammon 497.
 — als Ursubstanz 172.
 Chlorbarium 499.
 Chlorbrom, einfach 338.
 — fünffach 338.
 Chlorcalcium 502.
 Chloralkali 503.
 — Probeentnahme 391.
 — Untersuchung, Chlorom. 390.
 Chlornatriumlösung, Bereitung 406.
 Chloroform 504.
 — Bestimmung 246.
 Chlorometrie 384.
 Chlorwasser 504.
 Chlorwasserstoff 505.
 Chrom, Bestimmung 316.
 Chromsäure 507.
 — Bestimmung jodom. 369.
 — als oxydirendes Agens 307.
 — Bestimmung durch Fällung 472.
 Citronensäures Ammon 486.
 Codenille 128.
- Congoroth 218, 134.
 Controlbürette 73.
 Coralin 127.
 Carbonate der Alkalien und Erdbalkalien, Bestimmung 188.
 Curcuma 130.
 Curcumapapier 130.
 Cyan, Bestimmung durch Fällung 427.
 — mit Kupferlösung nach Fajolot 445.
 — mit Rhodanamm. 427.
 — mit Silberlösung nach Liebig 431.
 — Bestimmung in Ferrocyankalium 431.
 Cyanide, unlösliche, Bestimmung 429.
 Cylindrer, gradirter 47.
- Destillation im Wasserdampfströme 233.
 Dimethylorange 131.
 Doppelspath als Ursubstanz 171.
 Druckflasche 361.
 Düngemittel, künstliche 468.
- Eau de Javelle 350.
 — de Labarraque 350.
 Edelsalz 408.
 Eisen, Bestimmung mit Zinnchlorür 400.
 — Bestimmung mit Kaliumbichromat 319.
 — Darstellung von reinem, nach Classen 264.
 — Umwandlung in Oxidul 261.
 Eisenammoniumsulfat 139, 507.
 — als Indicator 413.
 Eisenchlorid 508.
 Eisenchlorür 508.
 Eisenhydrat, Darstellung 335.
 Eisenoxyd, Bestimmung jodom. 360.
 Eisenoxydsalz, Bestimmung 272.
 Eisenoxydul, Bestimmung, jodom. 360.
 — Bestimmung neben Eisenoxyd 273.
 Eisenoxydulammoniumsulfat 508.
 Eisenoxydul-Ammon, schwefelsaures, Darstellung 268.
 Eisensulfat 506.
 Elemente, Werthigkeit 17.
 Erdbalkalien, Bestimmung durch Fällung 454.
 Erithrositmin 119.
 Essigsäure 509.
 — Bestimmung 232.
 — Bestimmung in Salzen 233.
 Ester 248.
 Extractor 29.
 Extractoraufsatz nach Reitmaier 31.
- Factoren 166.
 Fällungsanalyse 105.
 Fällungsmethoden 403.
 Fehling'sche Lösung 473, 510.
 — Darstellung 475.
 — Bestimmung mit Kaliumbichromat 314.
 Ferrocyankalium, Bestimmung neben Ferrocyankalium 279.
 Ferrocyankalium, Bestimmung jodom. 362.
 Ferrocyankalium, Bestimmung 277.

- Ferrochankalium (Indicator) 139.
 — Bestimmung nach Gintl 278.
 — Bestimmung 273.
 — Bestimmung in Koboldmelzen neben Rhodankalium nach G. Meyer 277.
 — Bestimmung in Kobaltz oder Kobalauge nach Tcherniak 276.
 Ferrochankaliumlösung, titirt 447.
 Formaldoxim 220.
 Formalin 219.
 Formaldehyd 219.
 — Bestimmung 219, 220.
 Formol 219.
 Gasentwicker nach Lecler 265.
 Geräte, mikroanalytische 23.
 Gerbsäure, Bestimmung 281.
 Gerbstoff, Bestimmung nach Löwenthal 283.
 — Bestimmung in Holzern und Rinden 286.
 — Bestimmung in Extracten 286.
 — Bestimmungen, Berechnung 284.
 Gesammtphosphorsäure 469.
 Gewicht, specifisches 32.
 — Bestimmung 32.
 Gewichte 26.
 Gewichtsanalyse 2.
 Gießbürette 60.
 — nach Geißler 60.
 Glashahnbürette 58.
 Goldorange 131.
 Grabe, deutsche 186.
 Groundells, Gleichförmigkeit 351.
 Hahnfischerung 59.
 Hauptpulver 285.
 Heiantbin 131.
 Hydroxyde der Alkalien, Bestimmung 183.
 — alkalischer Erden, Bestimmung 184.
 — neben Carbonaten 189.
 Hydroxylamin, salzsaures 220.
 Indicator 102.
 — nach Gavalovski 131.
 Indicatoren 112.
 — für Fällungsanalyse 138.
 — Empfindlichkeit 136.
 — Oxydmetrie 135.
 — Sättigungsanalyse 118.
 Indigocarmin 282.
 Indigocarminlösung, Darstellung 282.
 Iod 511.
 — Ausscheidung durch Eisenchlorid 341.
 — Kupferjodür 346.
 — salpetrige Säure 344.
 — Bestimmung chlorom. 389.
 — Bestimmung durch Fällung 426.
 — Bestimmung mit Chlorwasser 346.
 — freies, Bestimmung 340.
 — gebundenes, Bestimmung 341.
 — gebundenes, Bestimmung neben gebundenem Brom 347.
 Iod, Normalgewicht 321.
 — Reindarstellung nach Meinel 320.
 — Reinigung durch Sublimation 320.
 Iodkaliumlösung, Darstellung 320.
 Iodkaliumfärbelösung 138.
 Iodkaliumfärbepapier 387.
 Iodlösung, Bereitung 319.
 — Darstellung 321.
 — nach Payne 322.
 — Urprüfung 331.
 — gegen arsenige Säure 332.
 — gegen entwässertes Natriumthiosulfat 331.
 — gegen Thiohalsatlösung 331.
 Iodometrie 104, 252, 318.
 Iodometrische Operation 334.
 Iodrückstände, Aufarbeitung 381.
 — unlösliche 382.
 Iodzinffärbelösung 138, 511.
 Kalilauge, alkoholische 247.
 Kalium, Bestimmung indirecte, nach Clafsen 456.
 — saures chromsaures als Urstoffsabstanz 180.
 Kaliumbichromat 511.
 Kaliumbichromat als Urstoffsabstanz 180.
 Kaliumbichromat 307.
 Kaliumbichromatlösung, Titrierstellung 311.
 Kaliumbitartrat als Urstoffsabstanz 172.
 Kaliumchlorat 512.
 Kaliumchromat 512.
 — als Indicator 408.
 Kaliumcyanid 512.
 Kaliumchromat (Indicator) 139.
 Kaliumeisencyanid 513.
 Kaliumeisencyanür 513.
 Kaliumhydroxyd 514.
 Kaliumhypochlorit 350.
 Kaliumjodid 515.
 Kaliumnitrat 515.
 Kaliumnitrit 516.
 Kaliumoxalat 516.
 Kaliumpermanganat als oxydirendes Agens 251.
 — siehe auch Permanganat.
 Kaliumrhodanat 516.
 Kaliumtetraoxalat als Urstoffsabstanz 170.
 Kalz, Bestimmung in Zuckerrüben 481.
 — dreibasisch-phosphorsaurer 420, 468.
 — gebrannter, Bestimmung 187.
 — kohlenaurer, Bestimmung 189.
 Kalzmilch, Untersuchung 188.
 Kalzmörtel, Untersuchung 188.
 Kalzseife, reine 484.
 Kieffer's Methode der Altimetrie 222.
 Kobalt, Bestimmung durch Fällung 462.
 — Bestimmung jodom. 366.
 — neben Nickel nach Donath 366.
 Kobaltpapier 416.
 Koblen-saures Ammon 496.

Kohlensäure, Bestimmung der 211.
 — Bestimmung in Gasen 216.
 — gebundene, Bestimmung 211.
 Koblenwasserstoff 47.
 Kupfer, Bestimmung 304.
 — Bestimmung durch Fällung 440.
 — mittelst Chankalium 440.
 — Ferrochankalium nach *Svica* 445.
 — Rhodanankalium 443.
 — Schwefelnatrium nach *Pelouze* 441.
 — Bestimmung jodom. 367.
 — neben Nickel nach *De Wilde* 368.
 Kupferchlorid 517.
 Kupferkies 517.
 Kupfervitriol als Urtersubstanz 178.
 Lactmoid 126.
 Lactmus 119.
 Lactmusblau 119.
 Lactmuspapier 124.
 — blaues 124.
 — rothes 125.
 Lactmuskinctur 119, 120.
 — Darstellung nach *Stuyver* 122.
 — Darstellung nach *Mahr* 121.
 — Darstellung durch Dialyse 122.
 — Darstellung nach *Stolba* 132.
 — Darstellung nach *Lorenz* 240.
 Lösung, empirische 92.
 — titrirte 93.
 Luthet 133.
 Magnesiarnixtur 423, 518.
 — titrirte, 242.
 Magnesiumhypochlorid 351.
 Mangan, Bestimmung 291.
 — Bestimmung durch Fällung nach *Volhard* 458.
 — Bestimmung nach *Hampe* 291.
 Mangansuperoxyd, Bestimmung 289.
 Magnalanalyse 7.
 Meniscus 36.
 Messgefäße 44.
 — Nachsichtung der 80.
 — Reinigung 45.
 Messgeräte, Fehlergrenzen 88.
 Messkolben 46.
 Messpipette 55.
 Metallsalze, Bestimmung nach *Gibbs* 230.
 Methoden, directe 107.
 — indirecte 107.
 — maßanalytische 102.
 Methyloorange 130.
 Mineralblau 280.
 Mischproben 49.
 Mohr'sches Salz 268.
 Mosell 12.
 Molekulargewicht 12.
 Molybdänreagenz 422.
 — Darstellung 427.
 Molybdänsaures Ammon 497.

Natrium, Bestimmung indirecte, nach
 Classen 456.
 — metallisches als Urtersubstanz 179.
 Natriumacetat 518.
 Natriumammoniumphosphat 420, 518.
 Natriumamalgam, Darstellung 278.
 Natriumcarbonat 519.
 Natriumhydroxyd 519.
 Natriumhypobromid 520.
 Natrium, kohlen-saures reines, Darstellung
 146.
 Natriumcarbonat als Urtersubstanz 170.
 Natriumnitrat 521.
 Natriumsulfid 521.
 Natriumsulfat siehe auch Thio-sulfat.
 Natriumsulfat-lösung, Darstellung 323.
 Natronkalk 198, 503.
 Neffler's Reagenz 522.
 Neufcherc'sche 29.
 Nickel, Bestimmung durch Fällung nach
Vecondre 462.
 — Bestimmung jodom. 366.
 — Bestimmung neben Kobalt nach *Donat*
 366.
 Nickelchlorid 449.
 Nitroprussidnatrium 522.
 Nitro-, Untersuchung 296.
 Nitrosulfonsäure 207.
 — Untersuchung 296.
 Normalammoniak 161.
 Normalgewicht 95.
 Normalfällung, Darstellung 159.
 Normallösung 93.
 Normallösungen, Herstellung 142.
 Normalnatronlösung, Darstellung 160.
 Normaloxalsäure, Darstellung 154.
 Normalpottasche, Darstellung 144.
 Normalphosphorsäure, Darstellung 153.
 Normalschwefelsäure, Darstellung 152.
 Normaljodlösung, Darstellung 157.
 Operationen, chlorometrische 388.
 Orange III 130.
 Oxalsäure 522.
 — Darstellung reiner 155.
 — als Urtersubstanz 170.
 Oxidationsanalysen 103.
 Oxymetrie 104, 251, 252.
 Paraffinöl 65.
 Parisblau, Bestimmung 280.
 Permanganat, Wirkung 251.
 Permanganatlösung, Bereitung 254.
 — Titrierstellung 254.
 — — auf jodometrischen Wege 271.
 — — empirische 264.
 — — gegen Eisen 260.
 — — Oxidochlorid 268.
 — — Ferrochankalium 270.
 — — Kaliumtetraoxalat 257, 259.
 — — Oxalsäure 257.

- Petroleum 65.
 Perrenhofer's Methode der Acidimetrie 24.
 Phosphorsäure, Bestimmung durch Fällung 468.
 — Bestimmung gewichtsanal. 421.
 — Bestimmung nach Glücksman 241.
 — wasserlösliche 469.
 — wasserlösliche, Bestimmung 244.
 — wasserlösliche, Bestimmung nach Rosmann und Reiffels 244.
 Phenacetol 132.
 Phenol, Bestimmung 374.
 — Bestimmung in roher Carbonsäure nach Streckmeier u. Thurnauer 377.
 Phenolphthalein 126.
 Phenolschwefelsäure 205.
 Phosphorsäure 523.
 — citratlösliche 469.
 — Bestimmung 241.
 Pipette 49.
 — mit automatischer Nullpunktstellung 53.
 — Handhabung 50.
 Pipetten, Aufbewahrung 77.
 — Mischung 88.
 Platinchlorid 523.
 Präzisionsmaßstempel 90.
 Proportionen, multiple, Gesetz der 11.
 Pyrometer 37.

Quecksilber, Bestimmung, jodom. 370.
 — Bestimmung mit Zinnchlorid nach Lorange 400.
 Quecksilberchlorid 525.
 Quecksilberoxyd 525.
 — Bestimmung durch Fällung nach Liebig 450.
 — nach Carnot 452.
 Quecksilberoxydul, Bestimmung durch Fällung 452.
 — Quecksilberbahn 57.
 Quecksilberbürette 56.

Ramsey's Fleischflüssigkeit 351.
 Reaktionsgleichungen 21.
 Reagenzien, Bereitung und Prüfung 492.
 Reductionsanalysen 103.
 Reductionsmethoden 383.
 Reichaner'scher Stern 477.
 Reiter 27.
 Reimethoden 107.
 Rhodanammou 498.
 Rhodanammonlösung, Bereitung 412.
 — Titerstellung 413.
 Rhodanverbindungen, Bestimmung 437.
 Ring-Roniusbürette 73.
 Rohrzucker, chemisch reiner, Darstellung 479.
 Rohweinstein 236.
 — Verfälschungen 237.
 Rosolsäure 127.

Salmiak 497.
 Sättigungsanalysen 102.
 Salpetersäure 525.
 — Bestimmung, jodom. 353.
 — Bestimmung mit Kaliumbichromat 316.
 — in Salzen, Bestimmung 297.
 — nach Fresenius 299.
 Salpetersäure, Bestimmung 205.
 — Bestimmung durch Reduction 207.
 — Bestimmung nach Debarde 209.
 — Bestimmung nach Förster 206.
 — Bestimmung nach Fodsbaur 205.
 — Bestimmung nach König 207.
 — Bestimmung nach Stüger 209.
 Salpetrige Säure, Bestimmung 295.
 Salze, neutrale, Bestimmung 105, 227.
 — organischer Säuren, Bestimmung 197.
 — saure, Bestimmung 227.
 Salzsäure 505.
 Säuren, feste, Bestimmung 227.
 — flüssige, Bestimmung 226.
 Scheidetrichter 345.
 Schwefelammonium 498.
 — gelbes 499.
 Schwefelcyanammou siehe Rhodanammou.
 Schwefelige Säure 527.
 — Bestimmung 351.
 Schwefelkohlenstoff 527.
 Schwefelnatriumlösung, Bereitung 414.
 — Titerstellung 415.
 Schwefelsäure 527.
 — Bestimmung durch Fällung 465.
 — mit Weisäuren 466.
 — mit Chlorbarium 467.
 — für Stickstoffbestimmung, Darstellung 203.
 Schwefelwasserstoff 529.
 — Bestimmung 302.
 — Bestimmung, chlorom. 394.
 — Bestimmung, jodom. 355.
 Schwimmer nach Deutell 80.
 — nach Erdmann 79.
 Seifenlösung 482.
 — Bereitung nach Wolf 483.
 — Titerstellung 484.
 Signettealz 230.
 Silber, Bestimmung 439.
 — salpetrigsaures, Darstellung 296.
 Silberflecke, Entfernung 410.
 Silberlösung, Bereitung 407.
 — Titerstellung 407.
 — Wägung 434.
 Silbernitrat 529.
 Silberprobe, technische 439.
 Silberrückstände, Aufarbeitung 487.
 Stärkelösung, Bereitung 137.
 Standcylinder 35.
 Stative 76.
 Stickstoff, Bestimmung in Cyanverbindungen 205.
 — in salpetersauren Salzen 205.
 — Bestimmung in organ. Substanzen 197.

- Stickstoff, Bestimmung nach Förster 206.
 — Bestimmung nach Jodlbaur 205.
 — Bestimmung nach Kjelbahl 200.
 — Bestimmung nach Will-Varren-
 trapp 198.
 Sulfsäure, Bestimmung iodom. 356.
 Sulfochammonit 498.
 Superoxyd, Bestimmung chlorom. 392.
 Symbole 19.
 System, wassanalytisches 91.
- Tannin** 529.
Tara 28.
Tetrathionäure 304.
Thioisulfat, Bestimmung 304.
Thioisulfat, entwässertes 331.
Thioisulfatlösung, Urprüfung 323.
 — gegen durch Chromsäure ausgeschiedenes
 Jod 326.
 — gegen Jodlösung 328.
 — Kaliumbifodat 324.
 — Permanganatlösung 329.
Thonerde, Bestimmung 230.
Thurmsäure, Untersuchung 297.
Titer 93.
Titrimethode 7.
Tribromphenol 374.
Tribromphenolbrom 374.
Tropäolin 000 131.
 — D 131.
Tropfelprobe 107, 113.
- Uranlösung**, Vereitung 418.
 — Titerstellung 419.
Uranniederschläge, Aufarbeitung 489.
 — nach Gawalowsky 489.
 — Strohmeyer 490.
Uranphosphat 419.
 Urprüfung 101, 143, 165.
 — der Salzsäure 166.
 — der Schwefelsäure 167.
 — der Oxalsäure 168.
- Urterubstanzen** 170.
 — Eigenschaften 169.
- Varrentrapp's** Gleichförmigkeit 351.
Ventil, nach Bunsen 262.
Ventilbürette 63.
Verbindungsgewichte, Constanz der 11.
Verbindungen, ungesättigte 18.
Verseifung 249.
Vollpipetten 50.
Vorrathsfäsche 64.
- Waage**, analytische 23.
 — hydrostatische 41.
Wägebürette nach Ripper 75.
Wägegläser 29.
Wasserstoffsuperoxyd, Bestimmung 300.
Weinbeze, Bestimmung nach Lorenz 238.
Weinsäure 530.
 — Bestimmung 235.
Weinstein, Bestimmung 235.
 — Bestimmung nach Goldenberg 237.
 — Bestimmung nach Lorenz 238.
 — Grade 237.
Wetbon-Schlamm 358.
Wilson's Gleichförmigkeit 351.
Witt'sches Filter 155.
- Zink**, Bestimmung durch Fällung 447.
 — Bestimmung, iodom. 373.
Zinkhypochlorit 251.
Zinn, Bestimmung, iodom. 365.
Zinnchlorid 530.
 — als reducirtendes Agens 395.
Zinnchloridlösung, Vereitung 396.
 — Titerstellung 397.
 — gegen Jodlösung 397.
 — Eisen 398.
Zuckerarten, Bestimmung durch Fällung 473.
 — nach Reischauer 477.
Zuckerjäfte, Bestimmung des Kalzgehaltes
 481.
Zulaufbürette 64.

Einleitung.

238.
7.
473.
1888

Eine der hervorragenden und wichtigsten Thätigkeiten des Chemikers besteht darin, die Zusammensetzung verschiedener Verbindungen zu ermitteln. Dies wird durch Anwendung der analytischen Methoden erreicht. Von kleinen Anfängen ausgehend, ist die chemische Analyse heute ein wichtiger Factor der Industrie und des Handels geworden, es ist ja bekannt, daß ein geordneter Betrieb in chemischen Fabriken nur an der Hand fortlaufender chemischer Controle möglich ist, und daß ferner in den meisten Fällen der Befund des Chemikers die Basis für die Bewertung der verschiedenartigsten Substanzen bildet. Die Fabrikation der Schwefelsäure, der Soda, des Blutlaugensalzes und vieler, vieler anderer Körper, welche fabrikmäßig in großer Menge jährlich erzeugt werden, wäre heutzutage ohne analytische Chemie nicht mehr denkbar und auch der hüttenmännische Betrieb benötigt des Analytikers ebenso, wie die chemische Industrie überhaupt.

Es war nun die natürliche Folge dieser Bedeutung, welche die analytische Chemie auf allen Gebieten erlangte, daß die analytischen Methoden fortschreitend vervollkommenet und verbessert wurden, und daß wir nun verschiedene Gruppen derselben unterscheiden können.

Durch die qualitative Analyse soll zunächst nur jeder Bestandtheil eines Gemisches oder einer Verbindung ermittelt werden, ohne Rücksicht auf die Mengenverhältnisse, in welchen die einzelnen Bestandtheile vorhanden sind. Zur näheren Erkennung der einzelnen Körper benützt man hierbei das Verhalten derselben gegen verschiedene Reagentien, durch

Verf. sch. Maß-Analyse.

welche sie in wohl charakterisirte, in Form und Farbe sich unterscheidende Verbindungen übergeführt werden. Enthält die zu untersuchende Substanz mehr als einen Bestandtheil, so muß bei der Untersuchung auch gleichzeitig eine Trennung der einzelnen Bestandtheile vorgenommen werden. Dies wird im Allgemeinen dadurch erreicht, daß man Reagentien anwendet, welche nur mit einem der Körper unlösliche Verbindungen eingehen. So z. B. würde man, um Silber von Kupfer zu trennen, zunächst das Silber mittelst Salzsäure als Chlorsilber ausfällen, während das Kupfer in Lösung bleibt, und durch Filtration getrennt wird. Dieses würde dann durch Schwefelwasserstoff als schwarzes Schwefelkupfer gefällt werden.

Zweck der quantitativen Analyse ist es, die Menge der in einem Gemische oder in einer Verbindung vorhandenen Körper zu bestimmen. Je nach den Methoden, welche hierbei zur Anwendung gelangen, wird dieses Ziel auf verschiedene Weise erreicht.

Bei der quantitativen Bestimmung durch Gewichtsanalyse wird der zu bestimmende Körper in eine unlösliche, oder, wenn dies nicht möglich ist, in eine sehr wenig lösliche Verbindung übergeführt, durch gründliches Auswaschen von allen anderen in Lösung befindlichen Körpern befreit, und im vollkommen trockenen Zustande gewogen. Hierbei kommt es nicht nur darauf an, daß die Verbindung, in welcher der zu bestimmende Körper übergeführt wird, unlöslich ist, sondern auch darauf, daß sie stets eine constante Zusammensetzung aufweist, denn nur dann ist es möglich, aus der Menge der mittelst der Waage bestimmten Verbindung jene des ursprünglich vorhandenen Körpers zu berechnen.

Angenommen, es wäre der Gehalt einer Legirung an Silber und Kupfer zu ermitteln. Zu diesem Zwecke würde man zunächst eine geringe, genau gewogene Menge der Legirung in Salpetersäure lösen, die überschüssige Salpetersäure durch Abdampfen verjagen, und nunmehr das Silber als Chlorsilber fällen, indem Salzsäure, Kochsalz, oder eine andere, leicht lösliche Chlorverbindung zugegeben würde.

Die
Näh
von
wird
Filt
Um
Filt
das
bis
gebr
feine
ist
entfe
daß
brin
Chl
und
mit
Por
meid
wird
löst
neue
Neben
Flas
Chl
ständ
Tieg
Chl
Die
Chl
Mer
Chl
wäse
stim
Eind

Die Fällung hat unter Erwärmung und fortwährendem Rühren zu geschehen, da sich nur dann der Niederschlag von Chlorsilber gut zusammenballt. Ist dies erreicht, so wird er von der Flüssigkeit durch Filtration getrennt, im Filtrate ist dann die Gesamtmenge des Kupfers vorhanden. Um letzteres wirklich zu erreichen, und um auf dem Filter nur Chlorsilber zu haben, ist es aber nothwendig, das Chlorsilber so lange mit heißem Wasser zu waschen, bis ein Tropfen des Filtrates, auf ein reines Uhrglas gebracht, und mit einem Tropfen Silbernitratlösung versetzt, keine Trübung oder Opalisiren mehr erkennen läßt. Dies ist der Beweis, daß der Ueberschuß des Fällungsmittels entfernt ist, man hat damit auch gleichzeitig die Gewähr, daß nun auch alles Kupfer ausgewaschen wurde. Nun bringt man das Filter sammt dem darauf befindlichen Chlorsilber in einen Trockenschrank, läßt es trocken werden, und giebt den Niederschlag auf ein Uhrglas. Das Filter mit den noch anhaftenden Chlorsilberresten wird in einem Porzellantiegel gegeben und verbrannt. Hierbei ist es unvermeidlich, daß ein Theil des Silberchlorides zu Silber reducirt wird; um dieses wieder in das Chlorid zu verwandeln, löst man vorsichtig in einigen Tropfen Salpetersäure, fällt neuerdings mit einem Tropfen Salzsäure und raucht den Ueberschuß von Fällungs- und Lösungsmittel mit kleiner Flamme ab. Dann erst bringt man die Hauptmenge des Chlorsilbers von dem Uhrglase verlustlos in den, selbstverständlich vor dem Beginne aller Operationen gewogenen Tiegel, erhitzt bis zum eben beginnenden Schmelzen des Chlorsilbers, läßt erkalten und wiegt Tiegel sammt Inhalt. Die Gewichtszunahme entspricht der gefundenen Menge Chlorsilber, aus welcher sich leicht die diesem entsprechende Menge Silber berechnen läßt. Oder man sammelt das Chlorsilber auf einem getrockneten und gewogenen Filter, wäscht gründlich aus und wiegt abermals nach dem Trocknen.

Um nun das im Filtrate vorhandene Kupfer zu bestimmen, wird es in der Regel zweckmäßig sein, zunächst durch Eindampfen das Filtrat auf ein kleineres Volumen zu bringen.

Ist dies erfolgt, so fällt man mittelst Kali- oder Natronlauge aus der kochenden Flüssigkeit das Kupfer in Form eines Gemenges von Kupferoxyd und Kupferhydroxyd aus. Der Niederschlag wird ebenfalls auf einem Filter gesammelt, mit kochendem Wasser gründlich gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt, und dann in einem vorher gewogenen Porzellan- oder Platintiegel geglüht, wobei er vollständig in die constante Verbindung Kupferoxyd übergeht. Durch abermalige Wägung erfährt man das Gewicht desselben, aus der gefundenen Menge kann ebenfalls durch eine höchst einfache Rechnung der Gehalt an Kupfer ermittelt werden.

Wie man sieht, ist zur Vornahme einer derartigen, einfachen Analyse auf gewichtsanalytischem Wege eine größere Anzahl von Manipulationen nöthig, und schließlich werden die einzelnen Bestandtheile nicht als solche, sondern in Verbindung mit anderen Körpern erhalten. Es giebt jedoch auch einen, und zwar verhältnismäßig sehr jungen Zweig der analytischen Chemie, welcher zwar auch im Allgemeinen auf dem Principe der Wägung beruht, jedoch die Elemente als solche zur Wägung bringt, und in mancher Beziehung einfacher ist, als die ältere Form der Gewichtsanalyse. Es ist dies die Analyse durch Elektrolyse, welche nicht nur zur quantitativen Bestimmung vieler Metalle, sondern auch zur Trennung derselben unter einander dient.

Die quantitative Analyse durch Elektrolyse, welche insbesondere durch Klassen auf eine hohe Stufe der Entwicklung gebracht wurde, beruht darauf, daß durch den elektrischen Strom die Metalle aus Lösungen an der negativen Elektrode abgeschieden werden. Wendet man hierzu gewisse Stromstärken an und arbeitet man bei entsprechender Temperatur, so bildet das abgeschiedene Metall einen dichten, fest an der negativen Elektrode haftenden Ueberzug, welcher sehr leicht von anhängenden Flüssigkeitstheilchen zu reinigen ist und auch sehr leicht trocken erhalten werden kann. Als negative Elektrode findet in der Regel eine Platinschale

Berw
zusam

und E
tativ
Legir
von
Salp
wird
Rückf
des V
gegeb
dies

150
lyse.

Bun
inden

Mit

bei d
ment

von

binde

falls
nun
Form
zuges
schwa

urspr
ein E

Theil

vollst
mitte

eine
Nimm
durch

Tritt

Verwendung, als positive dagegen Platten oder spiralförmig zusammengewundene Drähte aus Platin.

Will man beispielsweise in einer Legirung von Kupfer und Zink beide Bestandtheile auf elektrolytischem Wege quantitativ bestimmen, so bringt man zunächst etwa 0.1 Gr. der Legirung in genau bekannter Menge in eine Platinschale von beiläufig 200 Cbcm. Fassungsraum, löst in wenig Salpetersäure und dampft die überschüssige Säure ab, dies wird so lange wiederholt, bis der in der Schale befindliche Rückstand nicht mehr nach Salpetersäure riecht. Während des Abdampfens wird gleichzeitig etwas Schwefelsäure zugegeben, um die Metalle in Sulfate überzuführen. Ist dies erreicht, so löst man in Wasser, verdünnt auf etwa 150 Cbcm., und unterwirft nun die Flüssigkeit der Elektrolyse. Als Stromquelle wählt man für diesen Zweck zwei Bunsen'sche Elemente, welche man auf Quantität schaltet, indem man Zink mit Zink, Kohle mit Kohle verbindet. Mit dem negativen Pole dieser zwei Elemente, welche sich bei der angegebenen Schaltungsweise wie ein großes Element mit doppelter Oberfläche verhalten und einen Strom von großer Stärke, aber geringer Spannung liefern, verbindet man die Platinschale, mit dem positiven Pole eine ebenfalls aus Platin bestehende plattenförmige Elektrode. Wird nun der Strom geschlossen, so scheidet sich das Kupfer in Form eines dichten, fest an der Schale haftenden Ueberzuges aus, bei zu starkem Strome wird der Ueberzug schwammig und liegt nicht fest an.

Die Elektrolyse wird nun so lange fortgesetzt, bis die ursprünglich blau gefärbte Flüssigkeit farblos geworden ist, ein Zeichen, daß nunmehr alles, oder doch schon der größte Theil des Kupfers niedergeschlagen wurde. Um sich von der vollständigen Fällung zu vergewissern, entnimmt man mittelst eines, zu einer Capillare ausgezogenen Glasrohres eine kleine Probe der Flüssigkeit und prüft diese mittelst Ammoniak auf die Anwesenheit von Kupfer, welches sich durch Auftreten einer blauen Färbung verrathen würde. Tritt noch Blaufärbung ein, so bringt man die Probe

wieder in die Schale zurück und läßt den Strom neuerdings einwirken, im anderen Falle kann mit dem Auswaschen begonnen werden. Da die durch Waschen zu entfernende Flüssigkeit sauer reagirt, so würde nach Unterbrechung des Stromes ein Theil des Kupfers wieder in Lösung gehen, das Auswaschen muß daher ohne Unterbrechung des Stromes erfolgen. Zu diesem Zwecke wird die Flüssigkeit mittelst eines kleinen Glashebers entfernt, man gießt so lange frisches Wasser zu und läßt es durch den Heber ablaufen, bis mittelst eines empfindlichen Reagenzpapieres keine saure Reaction mehr zu erkennen ist. Dann läßt man den Inhalt der Platinschale vollständig abfließen und wäscht die Schale zur Entfernung der letzten Wassertheile wiederholt mit Alkohol und Aether aus, worauf man im Luftbade wenige Minuten bei 90—100 Grad trocknet und nach dem Erkalten wiegt. Die Zunahme des Gewichtes der Schale entspricht der niedergeschlagenen Kupfermenge.

Um in der abgeheberten Flüssigkeit das Zink zu bestimmen, engt man zunächst die Flüssigkeit auf etwa 150 Cbcm. ein, neutralisirt die freie Schwefelsäure mit Ammoniak und führt das Zink in lösliches Kalium-Zinkogalat über. Dies erreicht man in der Weise, daß man zunächst 5 Cbcm. einer neutralen, gesättigten Kaliumogalatlösung zufügt und dann noch etwa 2 Gr. festes Ammoniumogalat in der Flüssigkeit löst. Dann wird die vorher erwärmte Flüssigkeit neuerdings der Elektrolyse unterworfen, wobei ebenfalls zwei Bunsen'sche Elemente Anwendung finden, das Zink scheidet sich dann in Form eines bläulich- oder grauweißen Ueberzuges auf der Platinschale ab. Ist die Abscheidung beendet, so wird die positive Elektrode ausgehoben, der flüssige Inhalt der Schale ausgegossen, mit Wasser, Alkohol und Aether das Zink gewaschen und die Schale nach dem Trocknen gewogen.

Vor der Verwendung müssen die Platinschalen stets durch Waschen mit Alkohol und Aether entfettet werden, überdies müssen sie eine vollkommen glatte Innenfläche besitzen, da sich sonst die Metallnieder schläge nicht fest an-

legen. Nach erfolgtem Gebrauche werden die Schalen durch Behandlung mit Salpetersäure gereinigt.

Alle diese Verfahren sind jedoch sehr complicirt, sie erfordern die Kenntniß und Anwendung einer großen Zahl von Operationen, benöthigen mancherlei Vorrichtungen und Apparate und zu ihrer Durchführung stets einer gewissen Zeit, welche, soferne es sich nur um etwas complicirtere Analysen handelt, in großem Maße in Anspruch genommen wird. Ganz anders liegt die Sache dagegen bei der Maßanalyse oder volumetrischen Analyse, auch Titrimethode genannt, von welcher in den kommenden Abschnitten ausführlich die Rede sein wird.

Während nämlich bei der Gewichtsanalyse oder bei deren Abarten, wie bei der Analyse durch Elektrolyse, die Menge des durch irgend eine Reaction erzeugten oder abgetriebenen Stoffes direct zur Wägung gebracht wird, wird bei der Maßanalyse der umgekehrte Weg eingeschlagen, hier bestimmen wir die Menge des die Reaction vollziehenden Körpers, wobei es einerlei ist, ob der die Reaction vollziehende Körper die gesuchte Substanz thatsächlich aus der Lösung ausscheidet, oder nur in eine andere, ebenfalls lösliche Verbindung überführt. Und nachdem es umständlicher ist, einen Körper oder eine Lösung zu wägen als zu messen, wird die Menge des die Reaction vollziehenden Körpers durch Messung in der Weise erhoben, daß man stets Lösungen desselben von genau bekanntem Gehalte anwendet, und die Menge der Lösung, welche zum Vollzuge einer Reaction erforderlich war, durch Messung ermittelt.

Sieraus ergeben sich mannigfache Vortheile. Denn, da die meisten, in der Maßanalyse zur Anwendung kommenden Lösungen nahezu unbegrenzt haltbar sind, kann eine, für einen bestimmten Zweck dienende Lösung von bekanntem Gehalte gleich in größerer Menge hergestellt und für viele Bestimmungen verwendet werden. Ferner ist für jede zu bestimmende Substanz nur immer eine Wägung nöthig, und das Resultat der Untersuchung kann durch eine höchst einfache Rechnung aus der Menge der verbrauchten Lösung

abgeleitet werden. Ueberdies, und dies bildet mit einem der wesentlichsten Vortheile der Maßanalyse, ist zur Ausführung einer Bestimmung immer nur sehr wenig Zeit erforderlich, so daß in einer Stunde viele Bestimmungen durchgeführt werden können, und man reichlich Gelegenheit findet, jede Bestimmung durch doppelte Ausführung zu controliren. Von ganz unschätzbarem Werthe ist die Maßanalyse aber da, wo täglich eine Reihe derselben Bestimmungen, wie z. B. in Fabriklaboratorien, durchzuführen ist. Dann hat man alle hierzu erforderlichen Lösungen in größerer Menge im Vorrathe und kann in sehr kurzer Zeit die gewünschten Resultate liefern, zu deren Gewinnung man auf gewichtsanalytischem Wege nahezu ebenso viele Stunden brauchen würde, als hier Minuten erforderlich sind.

Angenommen, wir wollten auf maßanalytischem Wege in der Legirung aus Silber und Kupfer beide Bestandtheile ermitteln. Zu diesem Zwecke würden wir zunächst ebenfalls eine abgewogene Menge der Legirung in Salpetersäure lösen, durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser alle überschüssige Salpetersäure verjagen und nun den neutralen Rückstand von Silber- und Kupferniträt in Wasser aufnehmen. In die Lösung ließen wir nun so lange aus einer, in Cubikcentimeter getheilten Röhre, Bürette genannt, Kochsalzlösung von ganz genau bekanntem Gehalte zufließen, als noch ein Niederschlag entsteht. Aus der Menge der hierzu verbrauchten Kochsalzlösung läßt sich dann mit Leichtigkeit der Gehalt der Probe an Silber erheben. Um das Kupfer zu bestimmen, würden wir das Chlor Silber durch Filtration entfernen und mittelst einer Cyankaliumlösung, deren Gehalt an Cyankalium ebenfalls genau bekannt sein muß, den Gehalt an Kupfer in später zu besprechender Weise ermitteln. Dieser Weg ließe sich jedoch noch in der Weise bedeutend vereinfachen, daß eine etwas größere Menge der Legirung aufgelöst und mit Wasser abgedampft wird, und daß man dann die resultirende Lösung auf ein größeres Volumen, z. B. auf 250 Cbcm., bringt, von welchem man aliquote Theile, z. B. 50 Cbcm., zur Titration verwendet.

Noch bedeutend einfacher ist jedoch das maÑanalytische Verfahren, wenn es sich um Ermittlung des Gehaltes von L6sungen handelt, welche nur eine Verbindung gel6st enthalten, so z. B. von SÄuren, Laugen u. s. w. Dann genügt es, ein bestimmtes Volumen abzumessen, eventuell bei zu starker Concentration zu verdünnen und dieses zu titriren.

In den kommenden Abschnitten werden wir uns eingehend mit den zur Ausführung der MaÑanalyse erforderlichen GerÄthschaften, den einzelnen Operationen und Methoden zc. beschÄftigen. Bevor wir jedoch auf dieses unser eigentliches Thema 6bergehen, wird es angezeigt sein, vorher gewisse, spÄter noch oft wiederkehrende Begriffe, wie Atom, Molec6il, Äquivalent, Werthigkeit u. s. f. nÄher zu er6rtern.

Alle chemischen Umwandlungen, welche wir mit unseren Sinnen wahrnehmen k6nnen, vollziehen sich stets nach bestimmten Regeln und Gesetzen, deren nÄhere ErkenntniÑ und Erforschung allerdings erst seit Beginn dieses Jahrhunderts datirt. Das allgemeinste aller dieser Gesetze ist wohl jenes von der BestÄndigkeit der Materie, welches besagt, daÑ bei allen chemischen VorgÄngen die gesammte Masse der beteiligten Stoffe unverÄndert bleibt. Da jedoch die Massen der K6rper ihren Gewichten proportional sind, kann man auch diesen Satz dahin abÄndern, daÑ man sagt: Bei allen chemischen VorgÄngen bleiben die Gewichte der beteiligten Stoffe unverÄndert.

Wenn wir z. B. EisenfeilsplÄne und Schwefel durch ErwÄrmung, nachdem wir beide Substanzen innig gemischt haben, in Schwefeleisen 6berf6hren, so ist das Gewicht des entstehenden Schwefeleisens stets gleich der Summe der Gewichte jener Mengen Eisen und Schwefel, welche sich zu der neuen Verbindung vereinigt haben.

Ein anderes Gesetz besagt, daÑ, wenn sich ein Stoff in einen anderen umwandelt, die Massen beider stets in einem unverÄnderlichen VerhÄltniÑe stehen.

Auch dieser Satz kann unschwer experimentell bewiesen werden. Werden 100 Theile Magnesiummetall verbrannt, so entsteht dabei ein leichtes, weißes Pulver, welches Magnesiumoxyd oder Magnesia genannt wird, und zwar liefern 23.94 Theile Magnesium stets 39.90 Theile Magnesia. Mit diesem Gesetze im engsten Zusammenhange steht jenes, welches besagt, daß wenn durch Wechselwirkung mehrerer Stoffe sich neue bilden, sowohl die Massen der verschwindenden, als auch jene der erzeugten Stoffe in einem unveränderlichen Verhältnisse stehen.

Um sich nun ein klares Bild aller dieser Vorgänge zu machen, nimmt man an, daß die Stoffe aus kleinsten Theilchen bestehen, welche bei chemischen Vorgängen nicht ihre Natur, wohl aber ihre Anordnung wechseln, so daß also hierbei die Masse selbst keine Veränderung erfährt. Die Unterschiede der einzelnen Stoffe kommen dadurch zu Stande, daß jeder Stoff verschiedenartige Theilchen in verschiedenen Verhältnissen enthält, eventuell aber auch nur aus einer Art von Theilchen besteht, wobei die Theilchen verschiedenen Arten angehören können.

Wird irgend ein Stoff zerlegenden Einflüssen ausgesetzt, so gelingt es häufig, denselben in einfachere Antheile zu zerlegen. Unter Umständen kann dies mit den neuen Antheilen mehrmals wiederholt werden, schließlich gelangt man jedoch zu einer Grenze, über welche hinaus keine weitere Zerlegung mehr möglich ist. Diese, weder physikalisch noch chemisch weiter zu zerlegenden Theile werden als Elemente bezeichnet.

Ein weiteres Gesetz, welches ebenfalls für die Atomlehre und somit für die Entwicklung der ganzen Chemie von höchster Bedeutung wurde, entdeckte Dalton im Jahre 1808. Dasselbe besagt, daß, wenn sich zwei Körper in mehreren Verhältnissen miteinander verbinden, die Mengen des einen bei gleicher Menge des anderen in den verschiedenen Verbindungen stets in einem einfachen Verhältnisse stehen. Dieses Gesetz wird als

das der einfachen und multiplen Proportionen bezeichnet.

So verbinden sich zum Beispiel, wenn wir die das Luftmeer bildenden Gase Stickstoff und Sauerstoff ins Auge fassen:

7 Th. Stickstoff mit	4 Th. Sauerstoff zu	Stickstoffmonoxyd,
7 » » » 8 » » »		Stickstoffdioxyd,
7 » » » 12 » » »		Stickstofftrioxyd,
7 » » » 16 » » »		Stickstofftetroxyd,
7 » » » 20 » » »		Stickstoffpentoxyd.

In ähnlicher Weise vereinigen sich

200 Th. Quecksilber mit	35.5 Th. Chlor zu	Quecksilberchlorür
200 » » » 71 » » »		Quecksilberchlorid.

Hält man nun ferner an der Anschauung fest, daß die chemischen Verbindungen durch Aneinanderlagerung der Atome entstehen, welche ihrerseits ein bestimmtes und unabänderliches Gewicht besitzen und in keiner Weise mehr weiter zerlegt werden können, so ergiebt sich hieraus in einfachster Weise die Constanz der Verbindungsgewichte. Denn A kann sich mit B in wechselndem Verhältnisse nur in der Weise verbinden, daß etwa je ein Atom A mit einem oder mehreren Atomen B zusammentritt. Auch wäre der Fall denkbar, daß zwei oder drei Atome von A sich mit einem, zwei, drei u. s. w. Atomen B verbinden, immer müssen diese Verbindungen sich in ganzzahligen Verhältnissen ausdrücken lassen, so daß also eine Verbindung von A mit einem halben oder einem Drittelatom von B undenkbar ist, daher müssen auch die auf eine bestimmte Menge von A bezogenen Mengen von B untereinander in durch ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältnissen stehen.

Aus dem Gesagten läßt sich nun unschwer eine klare Definition des Begriffes Atom und des diesem nahe verwandten Molekül ableiten, und wir nennen die kleinsten Theilchen eines Körpers, einerlei, ob derselbe einfach oder

zusammengesetzt ist, insofern sie nur die gleichen charakteristischen Eigenschaften besitzen, wie der Körper selbst, »Moleküle«, unter »Atomen« dagegen verstehen wir die mit den uns nach dem gegenwärtigen Standpunkte der Chemie zu Gebote stehenden Mitteln nicht mehr weiter zerlegbaren Bestandtheile der Moleküle.

Wird z. B. Wasser, welches eine aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Verbindung ist, durch den elektrischen Strom in seine beiden Bestandtheile zerlegt, so reißen sich die Wasserstoffatome von den Sauerstoffatomen los. Einzelne Atome sind aber nicht existenzfähig, und daher treten nun die Wasserstoffatome mit den Wasserstoffatomen, die Sauerstoffatome mit den Sauerstoffatomen zu Molekülen zusammen. Da nun diese Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle aus gleichartigen Atomen bestehen, so bezeichnen wir sie als einfache Körper, im Gegensatz zu der Verbindung beider, dem Wasser, welches ein zusammengesetzter Körper ist.

Wie wir schon an früherer Stelle bemerkten, verbinden sich die Elemente untereinander in ganz bestimmten Verhältnissen, und es giebt daher für jedes Element eine bestimmte Zahl, welche für sich oder nach Multiplication mit einer ganzen Zahl die Masse bezeichnet, mit welcher das Element in andere Verbindungen eintritt, oder sich mit anderen Elementen zu neuen Verbindungen vereinigt.

Diese Zahl kann jedoch nur relativ bestimmt werden, indem man zunächst diese Zahl für irgend ein Element willkürlich festsetzt und die Verbindungsgewichte der anderen Elemente auf diese Zahl bezieht.

Die Zahlen, zu welchen man auf diese Weise gelangt, sind nichts anderes als die relativen Massen oder die Gewichte der Atome, und daher werden sie auch kurz die Atomgewichte genannt. Unter Molekulargewicht dagegen versteht man die Summe der Atomgewichte jener Atome, welche an der Zusammensetzung eines Moleküles theilhaftig sind.

Wir erwähnten schon, daß die Atomgewichte nur relative Zahlen sind, welche auf eine willkürlich angenommene

Einheit bezogen wurden. Dalton, welcher zuerst den Atom-begriff in unserem Sinne aufgestellt hatte, wählte den Wasserstoff als Einheit, da dessen Masse von allen uns bekannten Substanzen die kleinste ist. Berzelius, welcher sich lange Zeit hindurch fast ausschließlich mit der Feststellung der Atomgewichte befaßte, verließ jedoch aus rein praktischen Gründen diese Einheit und bezog die von ihm bestimmten Werthe auf den Sauerstoff, dessen Werth er jedoch nicht gleich eins, sondern gleich hundert setzte. In neuerer Zeit ist man jedoch wieder zum Wasserstoffe als Einheit zurückgekehrt, und zwar aus dem Grunde, da der Wasserstoff, als das leichteste aller Gase, auch in anderer Beziehung wieder ein Normalstoff ward.

Wenn es auch strenge genommen nicht in den Rahmen dieses Buches gehört, uns mit der Art und Weise der Bestimmung der Atomgewichte näher zu befassen, so sind wir doch der Meinung, daß ein ferneres Eingehen auf dieses Thema manche bemerkenswerthe Gesichtspunkte bieten wird, welche ihrerseits wieder zum besseren Verständnisse der Grundlagen der Chemie beitragen werden. Aus diesem Grunde wollen wir daher die Methoden, sowie auch die Uebersetzungen, welche zur Aufstellung der heute gültigen Atomgewichte führten, etwas eingehender besprechen.

Wenn wir irgend eine Verbindung der Analyse unterwerfen, so sagt uns das Ergebnis derselben nur, in welchem Verhältnisse die in derselben vorhandenen Stoffe mit einander verbunden sind. Untersuchen wir z. B. die Zusammensetzung des Wassers, so erfahren wir, daß 100 Theile bestehen aus 88.89 Theilen Sauerstoff und aus 11.11 Theilen Wasserstoff, oder daß auf je einen Theil Wasserstoff acht Theile Sauerstoff vorhanden sind. Setzen wir nun den Wasserstoff als Einheit, nehmen wir also einen Theil gleich einem Atom, so können die acht Theile Sauerstoff ebensogut ein Atom, als auch deren zwei, drei u. s. w. bedeuten. Im ersteren Falle wäre dann das Atomgewicht des Sauerstoffes achtmal so groß als jenes des Wasserstoffes, im zweiten viermal u. s. f. In gleicher Weise könnte man jedoch eben-

sogut annehmen, daß das Atomgewicht des Sauerstoffes größer ist als acht, daß also acht Gewichtstheile nur einen Bruchtheil des wahren Atomgewichtes bilden, dann wäre also mit einem Atom Sauerstoff mehr als ein Atom Wasserstoff verbunden.

Nun besagt eine von Avogadro im Jahre 1811 aufgestellte Hypothese, daß gleiche Volumina von Gasen bei gleichem Drucke und bei gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, und daß sich demnach die specifischen Gewichte der Gase, sowie aller Stoffe im gasförmigen Zustande verhalten wie die Molekulargewichte derselben.

Nachdem man also befähigt war, aus der Dampfdichte aller vergasbaren Stoffe deren Molekulargewichte abzuleiten, konnte nunmehr auch für die meisten Elemente deren Atomgewicht mit Sicherheit bestimmt werden.

Kehren wir nun zu unserem Beispiele zurück. Die Bestimmung der Dampfdichte hat ergeben, daß, wenn ein Volumen Wasserstoff 1 wiegt, ein gleiches Volumen Wasserdampf bei gleichem Drucke und bei gleicher Temperatur 18mal so schwer ist. Das Molekulargewicht des Wasserdampfes ist daher gleich 18, und, wie die Analyse ergab, sind aber in jedem Molekül Wasser zwei Gewichtstheile Wasserstoff und 16 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten. Da wir nun das Atomgewicht des Wasserstoffes als Einheit annehmen, enthält jedes Molekül Wasser zwei Atome Wasserstoff.

Damit ist aber die Frage noch nicht gelöst, wie viele Atome Sauerstoff ein Molekül Wasser enthält. Denn die 16 Gewichtstheile Sauerstoff können sowohl ein, als auch zwei oder vier Atome Sauerstoff bedeuten, im ersteren Falle wäre das Molekulargewicht des Sauerstoffes gleich 16, im zweiten gleich 8, und im dritten gleich 4. Wohl aber wissen wir nun, daß das Atomgewicht des Sauerstoffes nicht größer sein kann als 16, ferner, da nur ganze Atome in einem Moleküle vorhanden sein können, daß es auch nicht etwa 12 oder 9 beträgt.

Die Entscheidung in dieser Frage ließ sich nur auf Grund der Erfahrung fällen. Diese ergab nämlich, nachdem eine große Zahl von Sauerstoffverbindungen untersucht worden war, daß in allen derselben entweder 16, 32, 64 u. s. w. Gewichtstheile Sauerstoff pro Molekül vorhanden sind, niemals wurde eine kleinere Zahl als 16 gefunden. Ebenjowenig gelangte man zu irgend einer Zahl, welche nicht durch 16 theilbar gewesen wäre, und wir können daher mit voller Sicherheit den Satz aufstellen, daß 16 Gewichtstheile Sauerstoff die kleinste Gewichtsmenge sind, mit welcher sich dieses Element an einer Verbindung betheiligt, daß daher das Atomgewicht des Sauerstoffes 16 ist, und daß endlich im Moleküle Wasser zwei Gewichtstheile, beziehungsweise Atome Wasserstoff, und ein Atom Sauerstoff enthalten sind.

In ähnlicher Weise konnten die Atomgewichte der meisten Elemente ermittelt werden, und man gelangte hierdurch zu jenen Zahlen, welche angeben, mit welcher Masse sich jedes Element im Minimum an einer Verbindung betheiligt. Wir werden diese Atomgewichte, welche für die Maßanalyse von höchster Wichtigkeit sind, an einer späteren Stelle anführen.

Bevor die erwähnten Hypothesen von Dalton und Avogadro sich allgemein Eingang verschafft hatten, bevor man also im Stande war, mit Sicherheit die Atomgewichte zu bestimmen, wurde allgemein mit Äquivalentgewichten gearbeitet. Heute sind dieselben im Allgemeinen als ein überwundener Standpunkt zu betrachten, nur in der Maßanalyse haben sie sich erhalten, und wir müssen uns deshalb auch mit diesem Begriffe vertraut machen, was uns nach dem bisher Gesagten nicht schwer fallen wird. Wir wollen aber gleich an dieser Stelle bemerken, daß es an mancherlei Vorschlägen, die wir an einer späteren Stelle erwähnen werden, nicht gefehlt hat, auch hier den veralteten Begriff der Äquivalente zu verlassen. Nachdem jedoch das ganze titrimetrische System auf diesem Begriffe aufgebaut wurde, erschien es angezeigt, trotz der neuen Forschungen

denselben beizubehalten, da sonst nur eine Verwirrung entstanden wäre, und es schließlich einerlei ist, worauf das titrimetrische System basiert ist. Die Hauptsache bleibt hierbei nur, daß überall dieselbe Norm demselben zu Grunde gelegt wird.

Unter Äquivalentgewichten haben wir die auf eine bestimmte Menge eines gewissen Körpers als Einheit bezogenen relativen Gewichtsmengen von Körpern, welche bei chemischen Vorgängen aus einer Verbindung aus- oder in eine solche eintreten und dabei durch eine gewisse Gewichtsmenge eines anderen Körpers ersetzt werden können, zu verstehen; mit anderen Worten, die auf eine bestimmte Menge eines Körpers als Einheit bezogenen Mischungs- oder Verbindungsgewichte. Als Einheit wurde auch hier der Wasserstoff, und zwar ein Atom Wasserstoff angenommen.

Die Äquivalentgewichte der Elemente sind daher jene Gewichtsmengen derselben, welche sich mit einem Atome Wasserstoff zu verbinden vermögen.

Wenn wir verschiedene Verbindungen des Wasserstoffes mit anderen Elementen betrachten, so sehen wir, daß durchaus nicht überall nur ein Atom Wasserstoff mit einem Atom des anderen Elementes sich zu einem Moleküle vereinigen. Vielmehr ist eine große Zahl von Verbindungen bekannt, in welchem 2, 3, 4 Atome Wasserstoff sich mit einem Atome eines anderen Elementes verbinden.

So entsteht ein Molekül Salzsäure (Chlorwasserstoff) durch Vereinigung eines Atomes Wasserstoff mit einem Atome Chlor, in gleicher Weise kommt der Brom- und Jodwasserstoff zu Stande. Ein Molekül Wasser besteht dagegen wie wir schon gesehen haben, aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atome Sauerstoff, ein Molekül Phosphorwasserstoff aus drei Atomen Wasserstoff und einem Atome Phosphor, und ein Molekül Methan (Sumpfgas) endlich aus vier Atomen Wasserstoff und einem Atome Kohlenstoff.

Jene Elemente nun, welche nur mit einem Atome Wasserstoff eine Verbindung eingehen, bezeichnet man als

einwerthige oder monovalente, Chlor, Brom und Jod sind daher einwerthige Elemente. Solche Elemente, welche sich, wie der Sauerstoff, mit zwei Wasserstoffatomen verbinden, werden als zweierwerthig oder bivalent bezeichnet. Und im selben Sinne spricht man vom Phosphor als von einem dreier-, vom Kohlenstoffe als von einem vierwerthigen Elemente. Andererseits müssen wieder alle Elemente, welche sich zu je einem Atome mit Chlor, Brom oder Jod, oder zu zwei Atomen mit Sauerstoff verbinden, einwerthig sein, während solche, welche zu einer Verbindung zwei Atome Chlor u. s. w. oder ein Atom eines zweierwerthigen Elementes benöthigen, ebenfalls zweierwerthig sein müssen.

Wir definirten früher die Aequivalentgewichte als jene Gewichtsmengen der Elemente, welche sich mit einem Atome Wasserstoff zu verbinden vermögen. Wie wir nun gesehen haben, kann sich mit einem Atome Wasserstoff nur ein einwerthiges Element verbinden, da halbe Atome ausgeschlossen sind. Daher sind bei den einwerthigen Elementen die Aequivalentgewichte mit den Atomgewichten identisch. Um nun bei mehrwerthigen Elementen das Aequivalentgewicht zu erfahren, brauchen wir nur das betreffende Atomgewicht durch die Werthigkeit des betreffenden Elementes zu dividiren. Wir wissen zum Beispiel, daß im Wassermoleküle zwei Atome Wasserstoff mit einem Atome Sauerstoff verbunden sind, wir wissen daher, daß der Sauerstoff zweierwerthig ist, und ferner, daß sein Atomgewicht 16 beträgt. Das Aequivalentgewicht des Sauerstoffes ist daher $\frac{16}{2}$ oder 8.

In unserer Deduction haben wir angeführt, daß ein Aequivalent Wasserstoff, welcher die Einheit bildet, gleich ist einem Aequivalent Chlor oder einem Aequivalent Sauerstoff. Da nun zwei Größen, wenn sie einer dritten gleich sind, auch untereinander gleich sein müssen, so folgt daraus mit Nothwendigkeit, daß auch ein Aequivalent Sauerstoff und Chlor einander gleich sind, oder, daß jene Mengen der

Elemente, welche sich mit einem Atome Wasserstoff zu verbinden vermögen, also einem Atome Wasserstoff äquivalent sind, auch untereinander äquivalent sein müssen.

Nicht bei allen Elementen ist jedoch die Valenz eine constante Größe, vielmehr sind einzelne Elemente bekannt, welche verschiedene Werthigkeit besitzen. So verbindet sich z. B. ein Atom Phosphor mit drei und mit fünf Atomen Chlor, desgleichen das Antimon, ferner sind Verbindungen des Stickstoffes bekannt, in welchen dieses Element sowohl zwei- und drei- als auch vier- und fünfwerthig auftritt. Zur Erklärung dieser Thatsache nimmt man an, daß einerseits einzelne Elemente auch sogenannte ungesättigte Verbindungen mit einander einzugehen im Stande sind, so daß z. B. das Phosphor- oder das Antimonchlorid als solche ungesättigte Verbindungen anzusehen wären, und daß andererseits die einzelnen Elemente nicht allen Elementen gegenüber, mit welchen sie sich verbinden, die gleiche Valenz besitzen.

Bei Elementen mit wechselnder Valenz ist auch das Aequivalentgewicht eine variable Größe, je nach der Valenz, mit welcher das betreffende Element im gegebenen Falle auftritt. Wie wir sagten, kann das Antimon drei- und fünfwerthig auftreten. Sein Atomgewicht ist 119.6, im ersteren Falle ist daher das Aequivalentgewicht $119.6 : 3$, im zweiten $119.6 : 5$, also 39.87, beziehungsweise 23.92.

In ganz analoger Weise, wie für einzelne Elemente kann auch für Verbindungen derselben das Aequivalentgewicht erhoben werden. Wir wissen zum Beispiel, daß je ein Molekül Salzsäure und ein Molekül Natriumhydroxyd gegenseitig in Reaction treten, sie sind daher einander äquivalent, und die Aequivalentgewichte decken sich hier mit den Molekulargewichten. Zur Neutralisation eines Moleküles Schwefelsäure sind dagegen zwei Moleküle Natriumhydroxyd erforderlich, da die Schwefelsäure zwei durch Metalle erzeugbare Wasserstoffatome besitzt. Es ist daher einem Moleküle Natriumhydroxyd ein halbes Molekül Schwefelsäure äquivalent, oder bei der Schwefelsäure, wie überhaupt bei allen zweibasischen Säuren ist das Aequivalentgewicht gleich

dem halben Molekulargewicht. An späterer Stelle werden wir nochmals Gelegenheit haben, auf diese Beziehungen zurückzukommen.

Bisher ist es gelungen, 70 Elemente aufzufinden und deren Atomgewichte, bei den verbreiteteren wenigstens, mit großer Genauigkeit zu bestimmen. In der im Anhang wiedergegebenen Tabelle sind die Namen und Symbole der Elemente, das Atomgewicht und die Valenz enthalten. Letztere wird durch kleine römische Ziffern bezeichnet, bei Elementen, welche eine verschiedene Werthigkeit besitzen, sind beide Valenzen angegeben.

Die den Namen der Elemente beigefügten Symbole wurden in ihrer jetzt allgemein gebräuchlichen Form durch Berzelius eingeführt und bezwecken, chemische Vorgänge in einfacher Weise zur Darstellung zu bringen. In der Regel dient der Anfangsbuchstabe des Namens eines Elementes als Symbol, nur dann, wenn mehrere Elemente denselben Anfangsbuchstaben besitzen, wird noch ein zweiter Buchstabe zur näheren Unterscheidung beigefügt. So wurde z. B. als Symbol für Bor B, für Baryum Ba, für Brom Br gewählt. Die Symbole einzelner Elemente sind von den lateinischen Namen derselben abgeleitet, so wird z. B. das Eisen mit Fe, vom lateinischen Ferrum, Gold mit Au von Aurum, Blei mit Pb von Plumbum zc. bezeichnet. In verschiedenen Fällen sind die Namen der Elemente selbst von gewissen Eigenschaften derselben hergeleitet. So wurde z. B. der Name des Gases Chlor aus dem Griechischen gebildet, chloros bedeutet nämlich gelblichgrün, welche Färbung das Chlor besitzt. Hydrogenium, der Name des Wasserstoffes, stammt ebenfalls aus dem Griechischen und ist aus zwei Worten, Hydor, Wasser, und gennao, erzeugen, gebildet. Die Namen einzelner seltener Elemente wieder sind von dem Lande genommen, in welchem sie entdeckt wurden, so Germanium, Gallium u. s. f.

Durch die Symbole wird aber nicht nur der Name der Elemente ausgedrückt, sondern sie geben auch gleichzeitig die relativen Gewichtsmengen an, mit welchen sie untereinander in

Verbindung treten. So bedeutet z. B. das Symbol O ein Atom oder 15·96 Theile Sauerstoff, N 14·01 Theile Stickstoff u. s. f.

Wir erwähnten schon, daß sich die Elemente im Verhältnisse ihrer Verbindungsgewichte, oder einfacher Multipla derselben verbinden. In Folge dessen läßt sich mit Hilfe der Symbole auch die Zusammensetzung der Verbindungen in einfacher Weise ausdrücken. Wasserstoff und Chlor z. B. verbinden sich im Verhältnisse ihrer Verbindungsgewichte, und die entstehende Verbindung, Chlorwasserstoff oder Salzsäure genannt, wird durch das Symbol H Cl bezeichnet. Dasselbe bedeutet somit die Vereinigung je eines Atomes Wasserstoff mit einem Atome Chlor zu einem Moleküle Chlorwasserstoff, und besagt uns ferner, daß diese Verbindung aus 1 Gewichtstheile Wasserstoff und 35·37 Gewichtstheilen Chlor besteht. Das Symbol Zn O besagt uns, daß sich 64·88 Gewichtstheile Zink mit 15·96 Gewichtstheilen Sauerstoff zu Zinkoxyd verbunden haben.

Sind in einer Verbindung mehr als ein Atom eines Elementes vorhanden, so wird dies durch eine, dem betreffenden Elemente als Index oder Exponent beigelegte Zahl angegeben. Das Symbol eines Moleküles Wassers, welches aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atome Sauerstoff besteht, wird daher H_2O geschrieben. Das Eisen verbindet sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen, welche durch die Formeln FeS , Fe_2S_3 und FeS_2 ausgedrückt werden. Das erste dieser Symbole bedeutet eine Verbindung, in welcher die Elemente einfach im Verhältnisse ihrer Verbindungsgewichte, also im Verhältnisse von 55·88 Theilen Eisen zu 31·98 Theilen Schwefel verbunden sind. Im zweiten Falle haben sich die Elemente im Verhältnisse des doppelten Verbindungsgewichtes des Eisens ($2 \times 55·88 = 111·96$), zum dreifachen Verbindungsgewichte des Schwefels ($3 \times 31·98 = 95·94$) verbunden u. s. f. Durch die Symbole werden also einerseits jene Elemente bezeichnet, welche zu einer Verbindung zusammengetreten sind, und ferner die Mengen welche sich vereinigt haben.

Da wir die relativen Verbindungsgewichte aller Elemente kennen, so läßt sich aus der Formel eine Verbindung, wenn nur das wirkliche Gewicht eines Bestandtheiles bestimmt wurde, das Gewicht der anderen Bestandtheile berechnen. Haben wir beispielsweise in einem abgemessenen Volumen einer Lösung von Chlorkalium (K Cl) die Menge des Chlors bestimmt, so können wir durch eine einfache Rechnung erfahren, wie viel Chlorkalium in einem Liter enthalten ist oder auch wie viel Kalium zugegen ist, denn wir wissen, daß sich im Sinne der Formel K Cl stets 39.03 Theile Kalium mit 35.37 Theilen Chlor verbinden.

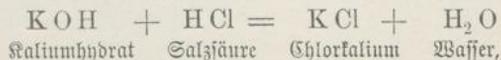
Fanden wir in 10 Cbcm. 0.25 Gr. Chlor, so ergibt sich aus der Gleichung

$$0.25 : 35.37 = x : 74.4; x = 0.5259,$$

daß 0.25 Theilen Chlor 0.5259 Theilen Chlorkalium entsprechen, in 100 Cbcm. der Lösung sind daher 5.259 Gr., in einem Liter 52.59 Gr. Chlorkalium enthalten.

Mit Hilfe der Symbole können aber nicht nur Formeln einzelner Verbindungen zur Darstellung gebracht werden, vielmehr können sie auch dazu dienen, chemische Vorgänge überhaupt zum Ausdruck zu bringen. Und da die Symbole stets auch relative Gewichtsmengen bedeuten, geben derartige Reaktionsgleichungen auch über die quantitative Seite einer Reaction erschöpfende Auskunft.

Die Gleichung:



besagt uns nicht bloß, daß durch Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumhydrat, Chlorkalium und Wasser entstehen, sondern auch, daß je 55.99 Gewichtstheile Kaliumhydroxyd und 36.37 Gewichtstheile Salzsäure auf einander wirken, und daß hierbei 74.40 Gewichtstheile Chlorkalium und 17.96 Gewichtstheile Wasser entstehen.

In analoger Weise kann jeder chemische Vorgang durch eine Gleichung mit Hilfe der Symbole ausgedrückt werden, und wir können daraus einerseits sowohl die relativen Mengen der mit einander in Reaction tretenden Körper, als auch andererseits die Menge des oder der Reactionproducte berechnen. Derartige Rechnungen bilden die Grundlage der Maßanalyse.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen wenden wir uns nunmehr unserem eigentlichen Thema zu, wobei wir noch wiederholt Gelegenheit haben werden, auf das in dieser Einleitung Gesagte zu verweisen, oder aber dasselbe in entsprechender Weise zu ergänzen.

Erster Abschnitt.

Die maſſanalytiſchen Geräthe.

Zur Ausführung maſſanalytiſcher Operationen iſt eine Reihe von Geräthſchaften erforderlich, welche verſchiedenen Zwecken zu dienen haben. Wir benöthigen einer Waage mit entſprechender Empfindlichkeit, um die zur Bereitung der Löſungen erforderlichen Subſtanzen mit genügender Genauigkeit, ſowie auch die zu beſtimmenden Körper abzuwägen zu können, ferner ſind Vorrichtungen erforderlich, welche uns in die Lage verſetzen, das Volumengewicht von Flüſſigkeiten in raſcher Weiſe zu beſtimmen. Deſgleichen müſſen wir auch beliebige Mengen von Flüſſigkeiten mit großer Genauigkeit abmeſſen können und endlich müſſen wir auch uns in einfacher Weiſe die Ueberzeugung von der Richtigkeit unſerer Meßgeräthſchaften zu verſchaffen in der Lage ſein.

Wir wollen nun dieſe Geräthſchaften, und zwar die Waagen, Aräometer und Pyknometer, Meßkolben, Meßcylinder, Pipetten und Büretten, ſowie die Nichtvorrichtungen der Reihe nach beſprechen.

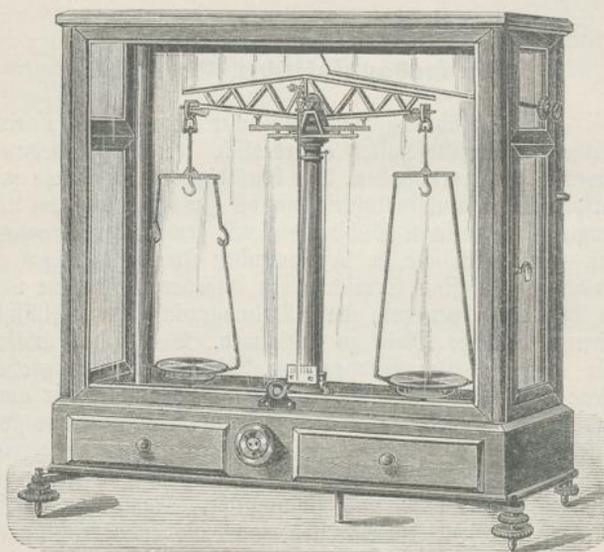
1. Waage und Gewichte.

Für die Zwecke der Maſſanalyſe benötigt man keiner Waage, welche allen berechtigten Anforderungen, die man heute an ein derartiges Inſtrument zu ſtellen berechtigt iſt, vollauf entſpricht, doch thut man immerhin gut, ein Inſtrument anzuschaffen, welches bei guter Conſtruction

und solider Ausführung eine Tragfähigkeit von mindestens 50 Gr. für jede Waagschale besitzt, und bei dieser Belastung noch 0.5 bis 0.1 Mgr. mit Sicherheit anzeigt.

Eine derartige analytische Waage ist in Fig. 1 abgebildet. Sie besteht aus einer aus Messing verfertigten Trag-

Fig. 1.



säule, welche oben eine kleine Achat- oder Stahlplatte trägt, auf welcher die Mittelschneide des Waagebalkens aufruht. Diese ist bei den besseren Waagen stets aus Achat verfertigt, sie besitzt die Gestalt eines dreikantigen Prismas, und ist mit dem Waagebalken innig verbunden, während sie mit einer Schneide auf der Platte aufruht. Diese Einrichtung hat den Zweck, die Reibung auf das unvermeidliche Minimum herabzudrücken.

Der Waagbalken der modernen Waagen iſt in der Regel ziemlich kurz, um die Dauer einer Schwingung zu vermindern, und aus Meſſing verfertigt. Um demſelben eine größere Tragfähigkeit zu verleihen, iſt er mehrfach verſteift; in der Mitte iſt eine lange nadelſörmige Spitze, die Zunge, befeſtigt, welche auf einer am unteren Ende der Tragsäule befeſtigten Scala ſpielt, und die Beobachtung auch kleiner Ausſchläge der Waage geſtattet. An beiden Enden des Waagebalkens ſind die Schalen aufgehangen, und zwar ebenfalls in ſolcher Weiſe, daß Achatplatten, welche in den Gehängen befeſtigt ſind, auf kleinen Achatprismen an beiden Enden des Waagebalkens ſpielen.

Durch die Tragsäule läuft eine Stange, welche durch Drehung des zwiſchen den Läden befindlichen Knopfes gehoben und geſenkt werden kann, dieſelbe dient zur Arretirung der Waage. Wird nämlich der erwähnte Knopf nach rechts gedreht, ſo wird die Stange gehoben, an ihrem oberen Ende theilt ſie ſich in zwei Arme, welche dann den Waagebalken heben, und denſelben auf dieſe Weiſe fixiren. Gleichzeitig erheben ſich unterhalb der Waagschalen Teller, oder Pinſel, welche auch die Waagschalen verhindern zu ſchwingen, und ſie bei der richtigen Schalenarretirung ſo weit heben, daß ſie keinen Zug mehr auf den Waagebalken ausüben, in dieſem Falle wird daher auch die Aufhängevorrichtung der Schalen ſelbſt geſchont.

Um die Waage vor Staub zu bewahren, und ſie bei der Ausföhrung von Wägungen vor ſtörenden Luftſtrömungen zu ſchützen, wird ſie mit einem aus Glas und Holzleiſten verfertigten Gehäule umgeben. Die vordere Wand des Gehäules iſt entweder im Ganzen, oder was weniger zweckmäßig erſcheint, in zwei Theilen in Schubleiſten nach aufwärts verſchiebbar, die Fixirung in jeder Lage erfolgt entweder in der Weiſe, daß ſie durch Gegengewichte ausbalancirt wird, oder daß eine Feder in Einkerbungen der Föhrung einſpringt.

Durch die rechte Wand des Gehäules läuft ein Metallſtab, welcher am Ende ein kurzes Hölzchen trägt; derſelbe

dient dazu, den Milligrammreiter auf jede beliebige Stelle des rechten Waagebalkens aufsetzen zu können.

An der Tragsäule ist ein kleines Senkblei befestigt, und das Gehäuse der Waage ruht rückwärts auf einem festen Fuße, während die beiden vorderen Füße durch Stellschrauben gebildet werden. Mittelst derselben wird die Waage vor dem Gebrauche vollkommen horizontal gestellt, was man daran erkennt, daß das erwähnte Senkblei genau auf die Marke einspielt.

Wird die Waage im unbelasteten Zustande desarretirt, was durch Linksdrehung des Knopfes erreicht wird, so soll die Zunge auf den Nullpunkt der Scala einspielen. Ist dies nicht der Fall, so kann es durch leichte Verschiebung an dem Fährchen bewirkt werden, welches sich am Waagebalken oberhalb der Zunge befindet.

Vor der Benützung sind beide Waageschalen stets mittelst eines weichen Haarpinzels vom Staube rein zu fegen. Das Arretiren und Desarretiren darf niemals schnell und ruckweise erfolgen, sondern muß leicht und langsam vorgenommen werden. Auch darf die für jede Waage vorgeschriebene Maximalbelastung niemals überschritten werden, sonst tritt die Gefahr einer Durchbiegung der Waagebalken ein, wodurch die Waage ungenau, wenn nicht ganz unbrauchbar würde.

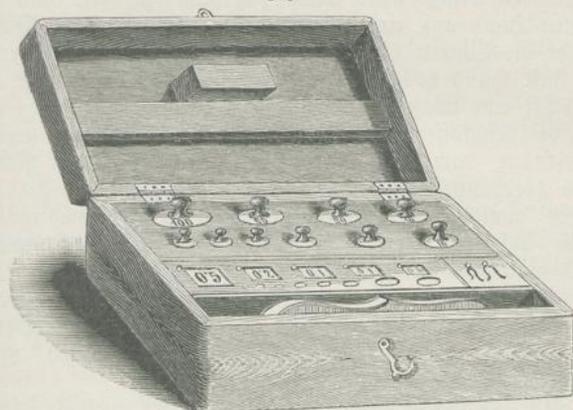
Die Gewichte, welche für derartige Waagen Verwendung finden, müssen mit großer Genauigkeit gearbeitet sein. Um sie nach Möglichkeit gegen Veränderungen widerstandsfähig zu machen, werden die größeren Stücke, bis zu einem Gramm herab aus Messing verfertigt, und vergoldet oder vernickelt, die kleineren Gewichte, welche weniger als ein Gramm wiegen, werden aus Platinblech geschnitten.

Ein derartiger, für eine analytische Waage bestimmter Gewichtssatz ist in Fig. 2 abgebildet. Zur Schonung und zum Schutze gegen Staub sind die einzelnen Gewichtsstücke in einem Holzkästchen untergebracht, die Platingewichte sind außerdem noch mit einer Glasplatte bedeckt. In der Regel enthalten derartige Gewichtssätze Gewichtsstücke zu 100, 50,

20, 10, 5, 2 und 1 Gr. Dieſe ſind aus Meſſing verfertigt. Die Platingewichte wiegen 0·5, 0·2, 0·1, 0·05, 0·02, 0·01 Gr. Alle dieſe Gewichte dürfen niemals mit den Fingern berührt werden, vielmehr nur mittelſt der jedem Gewichtſae beigegebenen Pincette, deren Spitzen am zweckmaigſten aus Elfenbein verfertigt werden.

Zur Beſtimmung der Milligramme verwendet man keine beſonderen Gewichte, da dieſelben zu klein ausfallen

Fig. 2.



würden, ſondern kleine Hatchen, die ſogenannten »Reiter«, welche genau ein Centigramm (0·01 Gr.) wiegen. Dieſe werden mittelſt der ſchon erwähnten Führung auf dem in hundert gleiche Theile getheilten Waagbalken verſchoben. Auf dem Theilſtriche 10, welcher ſich über der Waagschale befindet, wird ein ſolches Hatchen mit ſeinem vollen Gewichte, 0·01 Gr., oder 10 Mgr. zur Geltung kommen, am Theilſtriche 1 aber nur mit dem zehnten Theile ſeines Gewichtes, alſo mit 1 Mgr. Man verſchiebt daher den Reiter ſo lange, bi die Spitze der Zunge auf den Nullpunkt der Scala einſpielt, und liest dann die Milligramme an der

Theilung des Waagebalkens ab. Steht der Reiter z. B. zwischen fünf und sechs, so kann man auch Bruchtheile von Milligrammen ablesen, da bei den meisten Waagen auch die Zwischenräume zwischen den die ganzen Milligramme bedeutenden Zahlen in fünf oder in zehn Theile getheilt sind.

Das Auflegen und Wegnehmen der Gewichte darf immer nur bei arretirter Waage geschehen, man wird am leichtesten arbeiten, wenn man den zu wägenden Körper auf die linke, die Gewichte auf die rechte Waagschale bringt. Den Gewichtssatz stelle man sich nicht zu weit von der rechten Hand auf, und entnehme ihm mit der rechten Hand, welche die Pincette dirigirt, die einzelnen Gewichte, während die linke Hand das Arretiren und Desarretiren besorgt.

Ist eine Wägung beendet, was daran zu erkennen ist, daß bei geschlossener Waage die Spitze der Zunge gleiche Ausschläge nach links und rechts macht (mit dem Reiter wird überhaupt nur bei geschlossener Waage gearbeitet), so erhebe man die Summe der aufgelegten Gewichte in der Weise, daß man die im Gewichtssatze fehlenden zusammenzählt und das Gewicht aufschreibt, beim Einlegen der Gewichte controlirt man dann abermals. Auf diese Weise werden Irrthümer, welche bei Zählung der auf der Schale liegenden Gewichte sonst nur zu leicht eintreten könnten, ohne Mühe vermieden werden.

Die abzuwägenden Substanzen dürfen niemals direct auf die Waagschale aufgelegt werden, da sonst die Schalen zerkrast oder angegriffen würden. Man bringt die Körper entweder auf tarirte Uhrgläser, oder besser auf eigene Wägeschiffchen, für welche man sich ein für allemal eine eigene Tara anfertigt. Zu dieser verwendet man ein Wägegläschen oder ein kleines Fläschchen mit gut schließendem Stöpsel, in welches man Sand, Schrotkörner, Tarirgranaten oder ähnliche Körper bringt, schließlich gleicht man das Gewicht durch Papierstückchen aus. Das Abwägen bestimmter Substanzmengen, wie es besonders in der Maßanalyse häufig nöthig ist, erfolgt am leichtesten, wenn man die Tara auf die linke, das Schiffchen auf die rechte Waagschale giebt,

und mit der rechten Hand den Löffel dirigirt. Vor jeder Einwägung hat man sich zu iberzeugen, ob Wageſchiffchen und Tara sich noch genau entsprechen; es ist zweckmařig, die für die linke Waagschale bestimmte Tara um einige Milligramme schwerer zu machen, als es das Schiffchen erfordern würde, man kann dann das Einspielen der Waage auf den Nullpunkt mit Hilfe des Reiters unschwer herbeiführen. Die Verwendung derartiger Wageſchiffchen besitzt gegenüber jener von Uhrgläsern noch den Vortheil, dař man von ihnen, ihrer Form wegen, die Substanz ohne Mühe verlustlos in Kolben u. s. w. bringt.

Hat man grořere Substanzmengen, welche auf den erwähnten Wageſchiffchen nicht mehr Platz finden würden, abzuwägen, so wendet man mit Vortheil die in Fig. 3 abgebildeten Neusilberschalen an, welche man ebenfalls mit einer entsprechenden Tara versteht.

Sind hygroskopische Substanzen abzuwägen, so wird es in der Regel nicht möglich sein, genau eine bestimmte Menge auf das Schiffchen zu bringen, da sich das Gewicht der Substanz durch Wasseranziehung aus der Luft während der Wägung ändert. Man muř sich dann damit begnügen, annähernd die entsprechende Menge in ein Wageglaschen, Fig. 4, zu bringen, und das Gewicht beider genau zu ermitteln. Das Gewicht der Wageglaschen stellt man ein für allemal fest, und controlirt es nur vor jeder Wägung.

Benöthigt man innerhalb kurzer Zeit annähernd gleiche Mengen ein und derselben Substanz, so ist es unter Umständen zweckmařig, dieselbe in ein Röhrchen zu bringen, welches man mit einem Kork- oder Kautschukstopfel verschlieřt. Man wägt dann das Röhrchen sammt Inhalt und bringt durch Ausleeren Theile der darin befindlichen Substanz in die Schalen, und wägt nach jeder Entleerung das Röhrchen zurück. Die Gewichtsabnahme desselben entspricht der entfernten Substanzmenge.

Zum Erkaltenlassen heiřer Gegenstände, sowie zur Trocknung und Aufbewahrung hygroskopischer Substanzen bedient man sich der Exsiccatoren. Dieselben, siehe Fig. 5,

bestehen aus einem dickwandigen Glasgefäße, auf welches ein halbkugelförmiges zweites Gefäß gut aufgeschliffen ist.

Fig. 3.

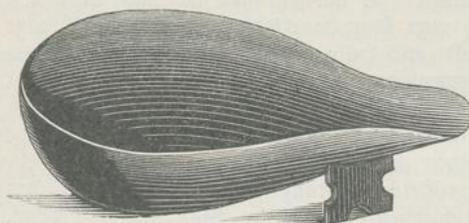
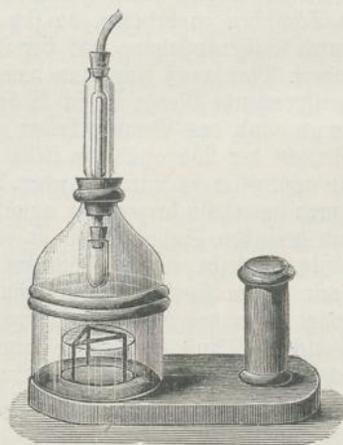


Fig. 4.



Letzteres ist mit einer Oeffnung versehen, in welcher mittelst eines Kautschukstöpfels eine aus Glas gefertigte Vorrich-

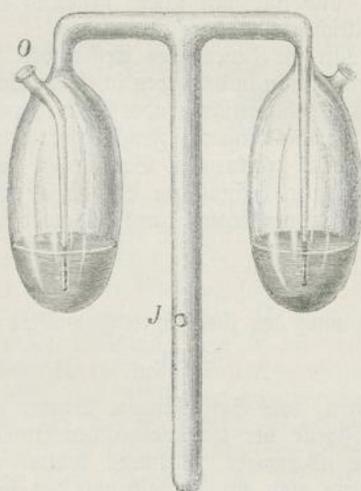
Fig. 5.



tung eingefügt wird, welche der Luft den Ein- und Aus- tritt gestattet, wobei dieselbe jedoch auch gleichzeitig getrocknet

wird, indem die Luft durch Schwefelſäure ſtreichen muſſ. Sehr zweckmäßig ſind die in Fig. 6 abgebildeten Reitzmair'schen Exſiccatorauſſatze. Dieſelben beſtehen aus zwei kleinen eiförmigen Glasgefäßen, welche an ein in der Mitte befindliches längeres Rohr angeſchmolzen ſind. Beide ſind mit kleinen Oeffnungen verſehen, durch welche ſie mit einigen

Fig. 6.



Cubikcentimetern concentrirter Schwefelſäure beſchickt werden. Von dieſer Oeffnung des einen eiförmigen Gefäßes führt ein zu einer Spitze ausgezogenes enges Rohr bis nahe auf den Boden, während ſich in dem anderen ein gleiches Rohr befindet, welches jedoch mit dem Mittelrohre in Verbindung ſteht. Wird dieſe Vorrichtung auf einem Exſiccator befeſtigt, und nun in denſelben ein warmer Gegenſtand, z. B. ein heier Platintiegel gebracht, ſo dehnt ſich die Luft aus, und entweicht durch das eine Röhrchen, welches mit dem Innern

des Exsiccators durch das weite Rohr bei J in Verbindung steht. Nach kurzer Zeit zieht sich die Luft im Innern jedoch wieder zusammen, und durch das mit der Oeffnung O in Verbindung stehende Röhrchen wird Luft eingesaugt, welche, indem sie die concentrirte Schwefelsäure durchstreicht, getrocknet wird. Um für alle Fälle das Hineinreißen von Schwefelsäure in das Innere des Exsiccators zu vermeiden, ist das in diesen einmündende weitere Rohr unten zugeschmolzen, und nur mit einer, beiläufig in der Mitte befindlichen seitlichen Oeffnung J versehen.

Um die Luft im Innern des Exsiccators selbst trocken zu erhalten, bringt man in denselben in einem Schälchen ebenfalls concentrirte Schwefelsäure oder besser scharf getrocknetes Chlorcalcium, welches begierig Feuchtigkeit aufnimmt. Die Gefäße mit den zu trocknenden Substanzen stellt man auf einen im Exsiccator befindlichen kleinen Dreifuß, welchen man durch Zusammenbiegen eines Chamottedreiecks fertigigt.

2. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten.

Flüssigkeiten, wie Salzlösungen, Säuren oder Laugen werden zum Zwecke der maÑanalytischen Untersuchung gewöhnlich nicht abgewogen, vielmehr kommt man rascher zum Ziele, wenn man ein für allemal das specifische Gewicht derselben erhebt, und dann genau bekannte Volumina zur Untersuchung verwendet. Durch Multiplication des Volumens mit dem specifischen Gewichte erfährt man das absolute Gewicht der zur Untersuchung verwendeten Flüssigkeitsmenge.

Das specifische Gewicht eines Körpers oder einer Flüssigkeit ist eine unbenannte Zahl, welche anzeigt, wievielmals schwerer eine Lösung oder ein Körper ist, als ein gleiches Volumen Wasser. Es ist daher auch gleichzeitig das Gewicht der Volumseinheit, also eines Cubikcentimeters in Grammen ausgedrückt. Wenn z. B. angegeben wird, das

ſpecifiche Gewicht des Queckſilbers iſt 13, ſo heißt dies: Queckſilber iſt dreizehnmal ſo ſchwer, als ein gleiches Volumen Waſſer, oder ein Cubikcentimeter Queckſilber wiegt 13 Gr.

Zur Ermittlung des ſpecifichen Gewichtes einer Flüſſigkeit bedient man ſich entweder der Aräometer mit rationeller Scala, welche es geſtatten, direct das ſpecifiche Gewicht abzuleſen, oder der Aräometer mit willkürlich getheilter Scala, wie das häufig verwendete Aräometer von Beaumé, deſſen Angabe man mit Hilfe einer Tabelle in das ſpecifiche Gewicht umwandelt, oder endlich der Pyknometer, welche die genaueſten Reſultate liefern.

Ermittlung des ſpecifichen Gewichtes mittelſt des Aräometers. Wird ein hohler Glaskörper von der in Fig. 7 abgebildeten Form, deſſen unterer Theil B ſo weit beſtattet iſt, daß er in aufrechter Stellung ſchwimmt, in reines, deſtillirtes Waſſer geſenkt, ſo wird er bei entſprechender Beſtattung von B bi nahe zum oberen Ende der Röhre C einſinken. Bringt man ihn nun in eine Flüſſigkeit von höherem ſpecifichen Gewichte, ſo wird er in dieſer weniger tief eintauchen. Das Volumen der von einem ſchwimmenden Körper verdrängten Flüſſigkeit beſitzt nämlich ein Gewicht, welches dem Gewichte des ſchwimmenden Körpers gleich iſt. Da aber nun der Glaskörper A ein unveränderliches Gewicht beſitzt, wird er in Flüſſigkeiten von wechselndem ſpecifichen Gewichte ein verſchieden großes Volumen verdrängen, das verdrängte Volumen wird jedoch immer ſo viel wiegen, wie ſein eigenes Gewicht beträgt. Dieſe Verſchiedenheit in der Größe des verdrängten Flſſigkeitsvolumens giebt ſich dadurch zu erkennen, daß der Körper in Flüſſigkeiten von verſchiedenem ſpecific-

Verſch. Maß-Analyſe.



Fig. 7.

schen Gewichte verschieden tief einsinkt. Läßt man nun einen derartigen Körper in Flüssigkeiten von verschiedenem, aber bekanntem specifischen Gewichte schwimmen und markirt man auf der Röhre C jedesmal die Tiefe des Einsinkens, so läßt sich durch Messung leicht in jedem Einzelfalle die Größe des verdrängten Flüssigkeitsvolumens feststellen und danach eine Scala berechnen, welche die Abstände der Einsinkungspunkte des Instrumentes für Flüssigkeiten jedes beliebigen specifischen Gewichtes anzeigt.

Ist nämlich V das vom Senfkörper A verdrängte Volumen einer Flüssigkeit vom specifischen Gewichte S , ferner V und v das verdrängte Volumen einer Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht um n -mal den Bruchtheil s kleiner als das des ersteren ist, also gleich $S - ns$, so hat man die Volumendifferenz zwischen dem ersten Punkte S und dem zweiten Punkt $S - ns$:

$$v = V \frac{ns}{S - ns}$$

und man kann hiernach die Scala bilden. Wird aber die Tiefe des Einsinkens des Körpers A in zwei Flüssigkeiten von verschiedenem specifischen Gewichte bestimmt, so braucht der Werth von V nicht bekannt zu sein, um die Größe des Abstandes der Scala für die Werthe v zu berechnen. Sind z. B. die Punkte S und S' an der Röhre markirt, und ist A der Abstand dieser beiden, so ist

$$v = A \frac{S'ns}{(S - ns)(S - S')}$$

Für Bestimmungen, bei welchen eine geringere Genauigkeit ausreichend ist, kann man auch Aräometer mit willkürlicher Scala verwenden. Sehr häufig benützt man zu diesem Zwecke die Aräometer nach Beaumé, welche Grade Beaumé angeben und in der Praxis sehr häufig verwendet werden. Aus geeigneten Tabellen (siehe Tabelle I

im Anhang) kann das, den Graden Beaumé entſprechende ſpecificiſche Gewicht entnommen werden. Da die Handhabung dieſer Instrumente jedoch genau die gleiche iſt, wie die der Aräometer mit rationeller Scala, und auch die Zeit, die zur Ausführung einer Beſtimmung benöthigt wird, ganz die gleiche iſt, ſind die rationell getheilten Spindeln jenen nach Beaumé entſchieden vorzuziehen.

Wollte man eine und dieſelbe Spindel für Flüſſigkeiten mit geringem und mit hohem ſpecificiſchen Gewichte anwenden, ſo würde entweder die Scala ungemein lang werden, oder die Abſtände zwiſchen den Scalentheilen müßten ſo klein werden, daß ſie mit freiem Auge kaum ausnehmbar wären. Um dieſe Uebelſtände zu vermeiden, ordnet man die Spindeln in Säzen an, welche mehrere Spindeln enthalten, auf welchen die Geſammtſcala vertheilt iſt. Ein jedem Saſe beigegebenes größeres Aräometer, dient zur oberflächlichen Ermittlung des ſpecificiſchen Gewichtes, iſt dieſes erhoben, ſo wird jene Spindel eingesenkt, in deren Scalentheil das betreffende ſpecificiſche Gewicht fällt. Bei dieſer Eintheilung läßt ſich jedem Aräometer des Saſes noch die dritte bis vierte Decimalſtelle mit hinreichender Genauigkeit entnehmen.

Gebrauch der Aräometer. Bevor ein Aräometer in Verwendung genommen wird, ſoll man dasſelbe ſtets mit einem genauen Instrumente vergleichen, um ſeine Richtigkeit zu controliren und nur genügend genaue Instrumente verwenden.

Zur Aufnahme der zu ſpindelnden Flüſſigkeit dienen hohe Standcylinder (Fig. 8), welche entweder ſchon auf einem mit Stellſchrauben verſehenen Fuße montirt ſind, oder auf ein, vorher mit der Waſſerwaage horizontal geſtelltes Tiſchchen geſetzt werden. Sie werden bis nahe zum oberen Rande mit Flüſſigkeit gefüllt und das Aräometer, indem man es mit Daumen und Zeigefinger an der Spitze hält, langſam und vorſichtig in dasſelbe einſinken geſtaßt, bis es in der Flüſſigkeit ſchwebt. Da nach dem Auslaſſen das Aräometer ſtets ein wenig in die Flüſſigkeit eintaucht, um

dann wieder emporzusteigen und die oberhalb des Meniscus anhaftende Flüssigkeit sein absolutes Gewicht vermehren würde, ist es, nachdem man die beiläufige Tiefe der Einsenkung abgelesen, aus der Flüssigkeit zu nehmen, von dieser oberhalb des Punktes, bis zu welchem der Meniscus stand,

Fig. 8.

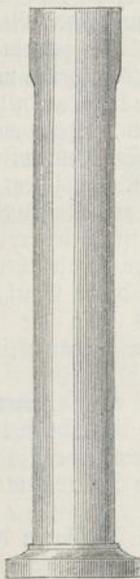
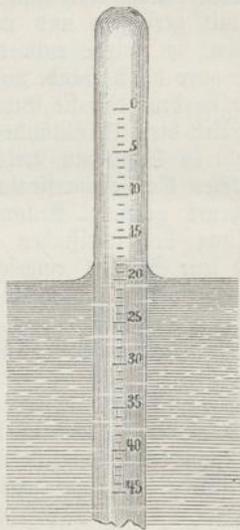


Fig. 9.



durch Abtrocknen zu befreien und nun abermals vorsichtig bis zu diesem Punkte einsinken zu lassen. Sobald das Aräometer ruhig schwimmt, bemerkt man, daß an jener Stelle, an welcher dasselbe aus der Flüssigkeit ragt, letztere etwas in die Höhe gezogen ist. Diese Erscheinung (siehe Fig. 9) ist eine Folge der Capillarität und wird Meniscus genannt. Die Ablesung der Aräometer hat in der Regel im Niveau

der Flüſſigkeit zu erfolgen, und nicht an dem höchſten Punkte, welchen die Flüſſigkeit an der Spindel einnimmt. Manche Aräometer ſind jedoch für eine andere Art der Ablesung getheilt, doch iſt dies dann meiſt auf dem Instrumente oder den Nichteſcheinen vermerkt.

Die Angaben ſammtlicher Aräometer beziehen ſich auf die Normaltemperaturen von 17.5 oder 15 Grad Celſius, und iſt daher die Beſtimmung des ſpecificiſchen Gewichtes ſtets bei einer dieſer Temperaturen, je nach der Conſtruction des Instrumentes, oder doch bei einer dieſer ſehr naheliegenden vorzunehmen. Die für das Instrument geltende Temperature iſt meiſt auf der Scala vermerkt. Bei vielen Arometern iſt mit dieſen ſelbſt ein Thermometer verbunden.

Ermittlung des ſpecificiſchen Gewichtes mittelſt des Pyknometers. Nachdem das ſpecificiſche Gewicht einer Lösung oder eines Körpers jenes der Volumeinheit iſt, genügt es, um daſſelbe zu erfahren, das absolute Gewicht eines Theiles durch das entſprechende Volumen zu dividiren. Das ſpecificiſche Gewicht iſt dann gleich

$$\frac{p}{v}$$

worin p das Gewicht von v Cubiccentimetern der Lösung bei 17.5 Grad C. angiebt.

Zur Ausführung dieſer Beſtimmung kann jedes, am Halse mit einer Marke verſehene Kölbchen dienen, zweckmäßiger iſt es jedoch, hierzu beſondere Vorrichtungen, die Pyknometer, zu verwenden, welche wir später beſprechen werden.

Will man zur Beſtimmung des ſpecificiſchen Gewichtes einer Lösung ein gewöhnliches Kölbchen verwenden, ſo wird man ein ſolches wählen, deſſen Hals nicht zu weit iſt, da ſonſt die Einſtellung der Flüſſigkeit ungenau wird, und welches etwa 50 oder 100 Ccm. fat. Zunächſt wird das Kölbchen trocken und leer gewogen und hierauf mit deſtillirtem Waſſer von 17.5 Grad C. gefüllt, abermals zur Wägung ge-

iſcus
ehren
Ein-
dieſer
ſtand,

ſichtig
Aro-
ſtelle,
etwas
9) iſt
annt.
niveau

bracht. Die Differenz beider Wägungen giebt den Inhalt des Kölbchens bis zur Marke in Cubikcentimetern an. Nun spült man das Kölbchen mehrere Male mit der Lösung, deren specifisches Gewicht man bestimmen will, aus, füllt es mit der Lösung bis zur Marke an und bestimmt abermals das Gewicht. Dividirt man nun das Gewicht der Lösung durch die Anzahl der Cubikcentimeter, welche das Kölbchen bis zur Marke faßt, so ergiebt die erhaltene Zahl das specifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit.

Es ist einleuchtend, daß man, um genaue Resultate zu erhalten, das Einstellen der Flüssigkeit auf die Marke stets in gleicher Weise vornehmen muß. Wenn wir die Oberfläche der Flüssigkeit in dem engen Halse eines derartigen Kölbchens beobachten, so sehen wir, daß sie keine Ebene bildet, sondern an den Rändern in die Höhe gezogen ist. Es ist dies die gleiche Erscheinung, welche an jedem Aräometer beobachtet werden kann und welche als Meniscus bezeichnet wird. Man führt daher die Einstellung der Flüssigkeit stets in der Weise durch, daß der Meniscus auf der Marke aufsitzt (siehe Fig. 10); fehlerhaft wäre es, die Einstellung in der in Fig. 11 dargestellten Weise vorzunehmen.

Zur Vornahme sehr genauer Bestimmungen des specifischen Gewichtes reichen derartige Kölbchen nicht aus, und man verwendet dann eines der in folgenden Figuren abgebildeten eigentlichen Pyknometer.

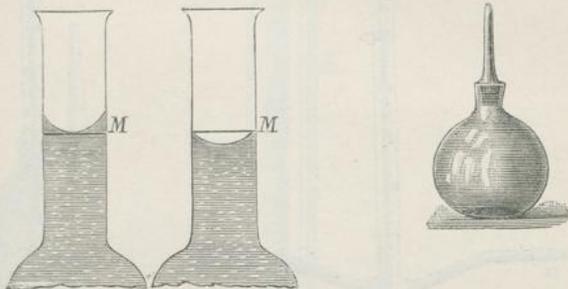
Ein einfaches Pyknometer ist in Fig. 12 dargestellt, dasselbe besteht aus einem kleinen Kölbchen, in dessen Hals ein Glasstöpsel gut eingeschliffen ist, welcher der Länge nach mit einer Durchbohrung versehen ist. Der Gebrauch dieser Vorrichtung geschieht in der Weise, daß man, nachdem das Kölbchen gefüllt wurde, und der Inhalt auf 17.5 Grad gebracht ist, schnell den Glasstöpsel einsetzt, so daß die Flüssigkeit am Ende der Capillare heraustritt. Das Pyknometer wird nun vollständig abgetrocknet, der auf der Capillare sitzende Flüssigkeitstropfen entfernt, indem man denselben von Löschpapier auffangen läßt, und gewogen.

Noch genauere Reſultate liefern die in Fig. 13 und 14 abgebildeten Pyknometer. Das erſtere derſelben, von Sprengel conſtruirt, iſt mit einem Thermometer zur genauen Beſtimmung der Temperatur der Flüſſigkeit verſehen. Es wird gefüllt, indem man die Verſchlüſſe a und b entfernt, an einer Seite einen Kautſchuchſchlauch befeſtigt, welcher in die zu unterſuchende Flüſſigkeit taucht und nun durch Saugen an dem anderen Ende das Pyknometer füllt. Dann wird dasſelbe geſchloſſen, abgetrocknet und gewogen; mittelſt des Ringes c kann es bequem an der Waage aufgehangen

Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 12.



werden. Das in Fig. 14 abgebildete Pyknometer iſt gleich dem in Fig. 12 abgebildeten conſtruirt, nur iſt es ebenfalls mit einem Thermometer verſehen.

Für eine größere Anzahl von Beſtimmungen eignet ſich inſonderere das von Sprengel conſtruirte und von W. Ostwald verbesserte Pyknometer (Fig. 15). Daſſelbe beſteht aus einem hohlen Glaskörper G, an welchem die beiden Capillarröhren K und P angeſchmolzen ſind. P iſt zu einer Spitze ausgezogen, K bei M mit einer Marke verſehen. Um das Pyknometer zu füllen, wird durch Saugen bei K durch P Flüſſigkeit in das Innere befördert. Hierauf hängt man das Pyknometer durch einige Zeit in Waſſer von 17,5 Grad C. Die Capillare P bleibt immer gefüllt,

die Einstellung der Flüssigkeit bis zur Marke M in der Capillare K erfolgt in der Weise, daß man an die Spitze von P ein kleines Stückchen Löschpapier hält. In dem Maße, als dasselbe Flüssigkeit aufsaugt, tritt dieselbe in K zurück.

Fig. 13.

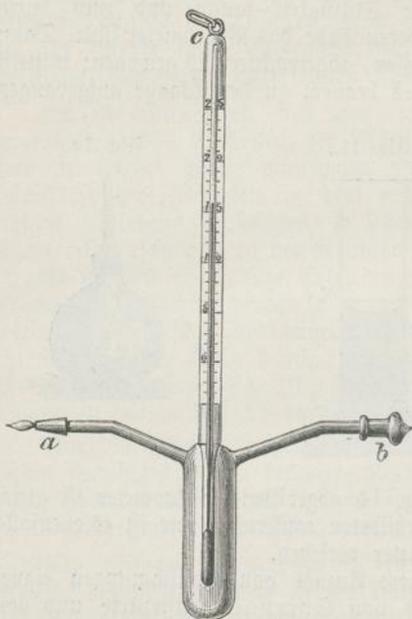
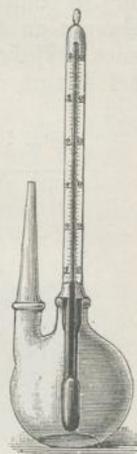


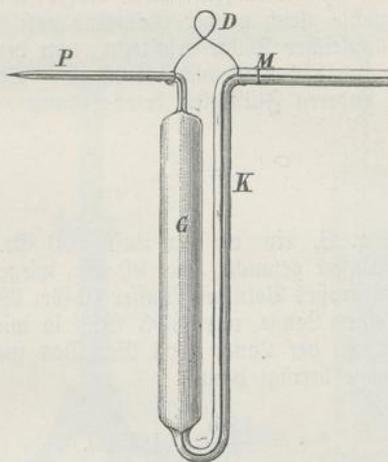
Fig. 14.



Man entfernt das Löschpapier, sobald der Meniscus M erreicht hat. Hat sich die Flüssigkeit beim Abkühlen auf die Normaltemperatur bis unter M zusammengezogen, so bringt man neue Flüssigkeit in der Weise in das Pyknometer, daß man an die Spitze P einen an einem Glasstabe hängenden Tropfen der Flüssigkeit hält. Derselbe wird sogleich durch die Capillarität in die Röhre gezogen und in K tritt die

Flüssigkeit bis über die Marke M hinaus, worauf man dann den Ueberschuß, wie oben angegeben, entfernt. Will man mit diesem Pyknometer das specifische Gewicht mehrerer Lösungen unmittelbar hintereinander bestimmen, so genügt es, daselbe, anstatt es zu trocknen, mit jeder Lösung drei- bis viermal gründlich auszuspülen.

Fig. 15.



Bestimmung des specifischen Gewichtes mittelst der hydrostatischen Waage. Außer in der angegebenen Weise mittelst der Aräometer oder mittelst der Pyknometer kann das specifische Gewicht von Lösungen auch in der Weise rasch und für die meisten Zwecke genügend genau bestimmt werden, daß man einen in der Flüssigkeit in der Gleichgewichtslage schwimmenden Körper wiegt.

Besitzt nämlich ein Körper das Gewicht G , so wird derselbe, wenn er freischwebend im Wasser gewogen wird, das Gewicht $G - g$ haben, denn er verliert nach dem archimedischen Principe scheinbar so viel an seinem Gewichte,

als das von ihm verdrängte Flüssigkeitsvolumen wiegt. Wird derselbe Körper dann in einer Flüssigkeit gewogen, welche ein höheres specifisches Gewicht, als Wasser, besitzt, so wird er nicht mehr das Gewicht $G - g$, sondern jenes $G - g^1$ besitzen, worin g^1 größer ist, als g . Da aber g das Gewicht eines, dem Volumen des Körpers gleich großen Wasservolumens ist, so ist g^1 das Gewicht des gleichen Volumens der schwereren Flüssigkeit. Auf diese Weise lassen sich die Gewichte gleich großer Volumina von zwei Flüssigkeiten von ungleicher Dichte ermitteln, von denen die eine Wasser vom specifischen Gewichte 1.00 ist. Das specifische Gewicht der anderen Flüssigkeit beträgt dann

$$s = \frac{g^1}{g}.$$

Würde z. B. ein an der Luft 100 Gr. wiegender Körper, in Wasser getaucht, nur 90 Gr. wiegen, so wiegt ein ihm gleich großes Volumen Wasser 10 Gr. Wiegt derselbe Körper in einer Lauge nur 87.5 Gr., so wiegt ein ihm gleiches Volumen der Lauge 12.5 Gr. Das specifische Gewicht der Lauge beträgt dann

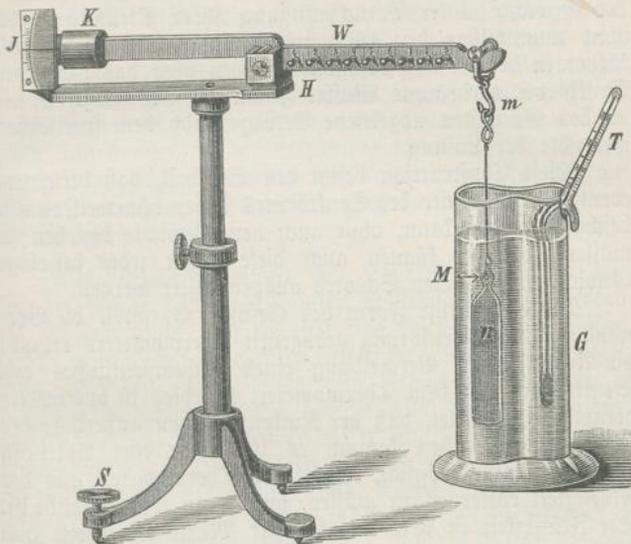
$$s = \frac{12.5}{10} = 1.2500.$$

Auf diesem Principe beruhen die hydrostatischen Waagen. Während jedoch bei den älteren Constructionen dieser Waagen Senfkörper von beliebigem Gewichte und Volumen angewendet wurden, und demnach die zu diesen Waagen gehörigen Gewichte immer nur einem Senfkörper entsprachen und für diesen genau justirt werden mußten, verwendet man jetzt Senfkörper, welche bei 15 Grad C. genau 10 Cbm. Wasser verdrängen.

Eine derartige Waage, Construction von J. Nemež, Wien, ist in Fig. 16 abgebildet. Dieselbe ruht auf einem Stative, dessen Höhe verstellbar ist, mittelst der Schraube S

wird demſelben eine verticale Stellung ertheilt. Der Senkforper *n* iſt mittelſt eines dünnen Platindrahtes an dem Waagebalken *W* befeſtigt, welcher um die Achſe *H* drehbar iſt. Der andere Arm der Waage iſt durch das Gegengewicht *K* derart beſt, daſ der Senkforper, wenn derſelbe

Fig. 16.



frei ſchwebt, genau im Gleichgewichte gehalten wird. Wird nun der Senkforper in das mit Waſſer gefüllte Gefäß *G* getaucht, ſo wird das Gleichgewicht geſtört, daſſelbe wird jedoch wieder hergeſtellt, ſobald bei *m* ein Gewicht von 10 Gr. befeſtigt wird. Daſſelbe entſpricht genau dem Gewichte des durch den Senkforper verdrängten Volumens Waſſer, welches 10 Cbcm. beträgt. Die übrigen Gewichte wiegen 1.0, 0.1 und 0.01 Gr. Der Arm der Waage, welcher den Senkforper trägt, iſt in zehn gleiche Theile ge-

theilt; in den diesen entsprechenden gleichen Abständen sind Stifte befestigt, welche zur Aufhängung der Gewichte dienen. Wird nun das Gefäß G bis zur Marke M mit einer Lösung gefüllt und der Senkkörper eingehängt, so wird n abermals leichter erscheinen. Man hängt nun die Gewichte derart an den Stiften der Waagebalkens auf, daß die Zunge J auf den Nullpunkt der Theilung einspielt. Durch Addition der Gewichte unter Berücksichtigung ihrer Stellung findet man unmittelbar den Gewichtsverlust, welchen der Senkkörper in der Lösung erfährt. Da nun aber das durch den Senkkörper verdrängte Wasser genau 10 Gr. wiegt, ist der an den Gewichten abgelesene Betrag gleich dem specifischen Gewichte der Lösung.

Diese Construction besitzt den Vortheil, daß bei einem eventuellen Verluste des Senkkörpers dieser ohne weiters neu beschafft werden kann, ohne auch neue Gewichte beziehen zu müssen, überdies können auch diese gegen jedes beliebige Gewicht von gleicher Schwere ausgetauscht werden.

Die eigenartige Form des Gefäßes G, sowie die Verwendung des hafenförmig gebogenen Thermometers erlaubt die Arbeit unter Vermeidung eines Zusammenstoßes des Senkkörpers mit dem Thermometer, überdies ist das letztere derartig eingerichtet, daß der Nullpunkt schon außerhalb der Flüssigkeit zu stehen kommt, es ist daher eine Ablesung der Temperatur möglich, ohne das Thermometer aus der Flüssigkeit entfernen zu müssen, auch wenn letztere trübe ist. Die Flüssigkeit ist stets nur bis zur Marke M, jedoch auch nicht unterhalb derselben vor Einsenkung des Körpers einzufüllen, damit das ebenfalls in die Flüssigkeit eintauchende Stück des Platindrahtes stets die gleiche Länge besitzt.

3. Die Meßgefäße.

Zur Ausführung maßanalytischer Operationen benötigt man eine Anzahl verschiedenartig construirter Meßgefäße, welche je nach ihrer Bestimmung auf Einguß oder auf

Ausguř geaicht sind. Die ersteren, zu welchen die Meřfolben, Meřcylinder, Meřflaschen u. s. w. gehören, fassen thatsächlich soviel Flüssigkeit, als ihre Marke angiebt. Dieselbe flieřt jedoch bei der Entleerung nicht vollständig aus, da ein Theil der Flüssigkeit an den Wänden haften bleibt. Eine vollständige Entleerung der darin abgemessenen Flüssigkeit kann also nur in der Weise erfolgen, dař man den an den Wänden adhärirenden Rest mittelst Wasser nachspult. Bei den auf Ausguř geaichten Meřvorrichtungen wird dagegen schon bei der Herstellung das an den Wandungen haften bleibende Flüssigkeitsquantum mit berücksichtigt, sie fassen daher um diesen Betrag mehr als die Marke angiebt, lassen aber bei der Entleerung die durch die Neigung angegebene Flüssigkeitsmenge voll austreten. Zu den auf Ausguř geaichten Meřgefařen gehören die Pipetten und die Büretten.

Alle Meřgefaře müssen im Innern vollkommen rein sein, so dař sie von der Flüssigkeit vollständig benetzt werden. Es ist daher von Zeit zu Zeit eine Reinigung nöthig, welche man durch Ausspülen mit nicht zu verdünnter Kalilauge oder mit einer Lösung von chromsaurem Kalium in concentrirter Schwefelsäure, welche also freie Chromsäure enthält, erreicht. Desgleichen wirkt eine Lösung von ubermangan-saurem Kalium günstig, wenn man dieselbe in die zu reinigenden Gefaře füllt und mehrere Tage darin belařt. Pipetten bringt man zum Zwecke der Reinigung in ein mit der Chromsäurelösung oder mit der Kaliumpermanganatlösung gefülltes Standgefař.

Sämmtliche Meřgefaře werden mit Wasser von 17.5 Grad Celsius, entsprechend 14 Grad Reaumur geaicht. Strenge genommen ist dies nicht zutreffend, da sich das gesammte metrische Gewichtssystem auf das Volumen eines Kilogrammes Wasser bei der Temperatur von 4 Grad C. bezieht, bei welcher Temperatur das Wasser die grořte Dichte besiezt. Da jedoch die Temperatur von 17.5 Grad C. leichter einzuhalten ist, und überdies diese Abweichung nur

kleine Differenzen verursacht, wurden nach dem Vorschlage von Mohr alle Meßgefäße bei dieser Temperatur geacht.

a) Auf Einguß geachtete Meßgefäße.

Die Meßkolben besitzen die Gestalt langhalsiger Kochflaschen und dienen zur Herstellung von Lösungen, zum

Fig. 17.



Fig. 18.



Verdünnen von Normallösungen u. s. w. Sie werden mit verschiedenem Fassungsvermögen angefertigt, am häufigsten werden Meßkolben mit einem Inhalte von 50, 100, 200, 250, 1000, 2000 und 5000 Cbcm. verwendet.

Fig. 17 zeigt einen gewöhnlichen Meßkolben zu 100 Cbcm., Fig. 18 einen solchen zu einem Liter.

Für manche Zwecke, insbesondere wenn in einem derartigen Meßkolben Lösungen hergestellt werden sollen oder

Flüssigkeiten zu miſchen ſind, iſt eſ angezeigt, wenn ſie durch einen eingeriebenen Glasſtopſel verſchloſſen werden können (Fig. 19).

Bei der Anſchaffung derartiger Meſkolben iſt darauf zu ſehen, daſ die Marke nicht zu nahe der Oeffnung liegt, da eſ in ſolchen Kolben ſchwierig iſt, Flüssigkeiten innig zu miſchen. Um die Miſchung zu erleichtern, wendet man

Fig. 19.



Fig. 20.



Fig. 21.



manchmal auch Kolben an, deren Hals ſich über der Marke erweitert (Fig. 20), eſ ſind dieſ die ſogenannten Roh-
r a u ſ c h k o l b e n. Für manche Zwecke bedient man ſich ſolcher Meſkolben, welche mit zwei Marken verſehen ſind, wie in Fig. 21 dargeſtellt, ſie geſtatten eſ in einfacher Weiſe, ein beſtimmtes Flüssigkeitsvolumen um einen ge-
wiſſen Betrag zu verdünnen, z. B. von 100 auf 110 Cbcm.

Die geaichteten Cylinder, Fig. 22, werden häufig an Stelle der Maſſflaſchen verwendet, wenn eſ ſich um Abmeſſung ſolcher Volumina handelt, für welche keine Maſſflaſche vorräthig iſt, und wenn eſ auf geringere Ge-

nauigkeit nicht ankommt. Sie besitzen eine der ganzen Länge des Cylinders nach herunterlaufende Theilung von je fünf zu fünf Cubikcentimeter, oder bei engeren geäicheten Cylindern

Fig. 22.

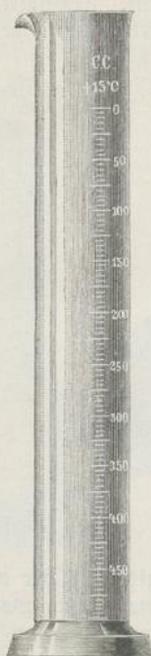
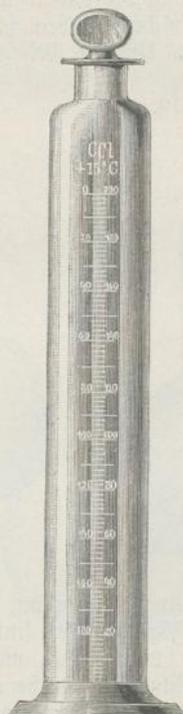


Fig. 23.



ern von je ein zu einem Cubikcentimeter. Da man derartige Cylinder vielfach auch zum Verdünnen von Säuren und Laugen oder anderen Flüssigkeiten verwendet, ist es wünschenswerth, die im Cylinder enthaltene Flüssigkeit ohne Verlust umschütteln zu können, was bei den gewöhnlichen Cylindern nicht möglich ist, da dieselben wegen der Aus-

gußschnauze nicht mit der Hand verschlossen werden können. Man verwendet deshalb auch vielfach flaschenförmig geformte Mischcylinder (Fig. 23), deren eingezogener Hals durch einen eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen ist. Diese Form wird als Mischcylinder bezeichnet; man verwendet derartige Cylinder mit oder ohne Stöpsel mit einem Fassungsvermögen von 1000, 500, 250, 200 und 100 Cbcm.

Bei der Auswahl solcher Mischcylinder, wie der geachteten Cylinder überhaupt, sehe man darauf, daß der Durchmesser im Verhältnisse zum Inhalte kein zu großer sei, denn je größer der Durchmesser ist, desto ungenauer wird die Einstellung auf eine bestimmte Marke. Aus diesem Grunde sind auch die bauchigen, sich mehr der eigentlichen Flaschenform nähernden Mischflaschen nicht zu empfehlen.

b) Auf Ausguß geachtete Meßgefäße.

Zu den auf Ausguß geachteten Meßvorrichtungen, welche in der Maßanalyse Verwendung finden, gehören die Pipetten und die Büretten. Die ersteren dienen dazu, bestimmte Volumina mit großer Genauigkeit abzumessen, die Büretten dagegen gestatten die genaue Abmessung jedes beliebigen Flüssigkeitsquantums innerhalb ihres Fassungsvermögens. Da diese Meßgeräthe auf Ausguß geacht sind, müssen bei der Nüchlung die an den Wandungen vermöge der Adhäsion hängen bleibenden Flüssigkeitsantheile berücksichtigt werden, sie fassen daher mehr Flüssigkeit als sie austreten lassen. Demnach ist auch ihre Herstellung eine andere, als jene der auf Einguß geachteten Geräthschaften.

Die Pipetten sind aus Glas gefertigte, in der Mitte erweiterte Röhre, welche behufs genauer Einstellung der Flüssigkeit mit einer oder zwei Marken versehen sind. Je nachdem sie nur die Abmessung einer bestimmten Flüssigkeitsmenge gestatten, oder ähnlich wie die Büretten zur Abmessung beliebiger Flüssigkeitsmengen verwendet werden können, werden sie als Vollpipetten oder als Meßpipetten bezeichnet.

Die Vollpipetten werden mit einem Fassungsvermögen von 5, 10, 20, 25, 50, 100 und 200 Cbcm. angewendet, überdies gebraucht man für bestimmte Zwecke Pipetten mit gewisser, der jeweiligen Verwendung angepaßten Capacität. In Fig. 24 ist eine Vollpipette zur Abmessung von je 10 Cbcm. abgebildet. Die Pipetten werden mit einer oder mit zwei Marken angefertigt, Pipetten mit nur einer Marke werden auf freies Auslaufen, auf Abstrich oder auf Ausblasen geacht. Die Verwendung aller Pipetten erfolgt in gleicher Weise derart, daß man das untere Ende derselben in die Flüssigkeit taucht, und nun durch mäßiges Saugen mit dem Munde die Flüssigkeit in die Höhe zieht, bis sie oberhalb der Marke zu stehen kommt. Hierauf entfernt man die Pipette aus dem Munde, verschließt die obere Oeffnung rasch mit dem Zeigefinger der rechten Hand, und läßt nun durch vorsichtiges Lüften des Fingers soviel Luft Zutreten, daß Flüssigkeit abtropft; in dem Augenblicke, in welchem der Meniscus genau auf der Marke aufsitzt, wird durch stärkeres Andrücken des Fingers das Abtropfen vollständig unterbrochen. Man bringt nun die gefüllte Pipette über das Gefäß, in welches man sie entleeren will, entfernt den Zeigefinger und läßt nun die Flüssigkeit ohne durch Blasen nachzuhelfen, ruhig ausfließen. Pipetten, welche auf freies Auslaufen geacht sind, werden vertical gehalten und entfernt, sobald der letzte Tropfen abgelassen ist. Ist eine Pipette auf Abstrich geacht, so wird der an der Spitze hängende Tropfen durch Abstreichen auf der benetzten Gefäßwand entfernt. Bei solchen Pipetten, welche auf Ausblasen geacht sind, wird der letzte Antheil durch einmaliges, mäßig starkes, kurzes Durchblasen zum Aus-treten gebracht. Es ist einleuchtend, daß derartige Pipetten stets in der gleichen Weise behandelt werden müssen, um gleiche Volumina Flüssigkeit zu erhalten. Dann gestatten sie aber ein sehr genaues Abmessen des Flüssigkeitsvolumens, für welches sie geacht sind. Verhältnißmäßig einfacher ist die Behandlung solcher Pipetten, welche mit zwei Marken versehen sind, man unterbricht das Auslaufen der

Flüssigkeit, sobald der Meniscus auf der unteren Marke aufsit.

Wie wir schon sagten, sind bei gleicher Behandlung die von den einzelnen Pipetten ausfließenden Flüssigkeitsmengen stets die gleichen, eine auf Abstrich oder auf Ausblasen geaichete Pipette wird daher immer in der Hand jenes, der sie nachgeaicht hat, also weiß, wie sie zu behandeln ist, die gleichen Mengen Flüssigkeit liefern. Pipetten mit zwei Marken dagegen können mit gleicher Sicherheit von Jedem gehandhabt werden. Ihre Handhabung erfordert aber mehr Aufmerksamkeit, und ist daher bei einer größeren Anzahl von Pipettirungen ermüdender, als jene der auf Abstrich oder freies Auslaufen, beziehungsweise Ausblasen geaichten Pipetten und wird sich daher vornehmlich nur zu solchen Zwecken empfehlen, bei denen keine größere Anzahl von Pipettirungen hintereinander vorzunehmen ist.

Bei der Anschaffung von Pipetten sind verschiedene Umstände zu beachten. Der Rand der oberen Oeffnung der Pipette muß glatt und gleichmäßig sein, sonst ist es nicht möglich, einen dichten Verschlus mit dem Finger zu erzielen. Ist die Oberfläche des Fingers durch Säuren rissig geworden, so genügt mäßiges Anfeuchten, indem man den Finger über die

Fig. 24.



Fig. 25.



feuchte Lippe zieht und dann an der Daumensfläche abreibt, um gerade soviel Feuchtigkeit daran zu lassen, daß die Oeffnung der Pipette gut abgedichtet wird. Ist jedoch der Finger zu naß, so gelingt es nicht oder nur schwierig, mit Sicherheit den Meniscus auf die Marke einzustellen.

Die obere Marke einer Pipette soll nicht zu weit von der Erweiterung liegen, damit man sie während des Aufsaugens im Auge behalten kann und mit dem Saugen aufhört, sobald die Flüssigkeit oberhalb der Marke steht. Desgleichen soll aber auch der über der Marke gelegene Theil des Saugrohres nicht zu kurz sein, da sonst die Gefahr besteht, daß Theile der Flüssigkeit in den Mund gelangen. Um dieses sicher zu vermeiden, wendet man für manche Zwecke Pipetten an, welche sich über der Marke kugelförmig erweitern (siehe Fig. 25).

Auch die untere Marke solcher Pipetten, welche mit zwei Marken versehen sind, soll nicht zu nahe dem unteren Ende und auch nicht zu nahe der Erweiterung liegen, da sonst ein genaues Einstellen sehr schwer ist und es häufig vorkommt, daß die Flüssigkeit ausrutscht.

Um die Flüssigkeit mit Sicherheit in der Pipette halten zu können, wird das Ausfließende zu einer Spitze ausgezogen. Dieselbe soll nicht zu enge sein, da sonst die Auslaufzeit eine unnöthig lange wird, sie soll aber auch nicht zu weit sein, da sonst die Genauigkeit der Pipette darunter leidet. Um Beschädigungen der Pipette zu vermeiden, soll diese Spitze auch nicht zu lang sein. Bei jenen Pipetten, welche nicht mit zwei Marken versehen sind, hängt das gleichmäßige Ausfließen auch sehr von der regelmäßigen Beschaffenheit der Spitze ab, dieselbe soll glatt abschneiden und keine Wülste und Vorsprünge besitzen. Derartige Unebenheiten können leicht in der Weise entfernt werden, daß man die Spitze der Pipette auf einem feinkörnigem Schleifsteine sorgfältig abschleift.

Das untere Rohr der Pipetten darf nicht zu kurz sein, denn sonst ist es schwierig, aus enghalsigen Flaschen oder

aus Literkolben u. mittelſt derſelben Flüſſigkeit zu entnehmen.

Bei dem Gebrauche der Pipetten ſehe man ſtets darauf, daß die Spitze genügend tief in die abzupipettirende Flüſſigkeit taucht. Iſt dies nicht der Fall, ſo wird Luft in die Pipette geſogen, welche Theile der Flüſſigkeit unfehlbar in den Mund des Saugenden ſchleudert.

Hat man Flüſſigkeiten abzupipettiren, welche ſchädliche oder beſtändigende Dämpfe abgeben, wie concentrirte Salzfäure, Ammoniak u. ſ. w., ſo bewirkt man das Aufſaugen entweder mit Hilfe einer Waſſerſtrahlſtumpfe, indem man den zu dieſer führenden Kautſchſchlauch an die Pipette anſteckt und einen Quetschhahn aufſchiebt, um das Saugen jederzeit unterbrechen zu können, oder man ſchaltet, wenn keine Luftpumpe zur Verfügung ſteht, zwiſchen Mund und Pipette ein Abſorptionsgefäß ein, welches mit einer entſprechenden abſorbirend wirkenden Subſtanz beſchickt iſt. Für rauchende Säuren würde man mit Natronlauge geſtränkten Bimſtein, für Ammoniak mit Schwefelſäure geſtränkten Bimſtein oder Waſſer verwenden.

Um ganz ſicher zu gehen, daß während des Aufſaugens durch die bei demſelben eintretende Luftverdünnung oberhalb der Flüſſigkeit in der Pipette keine Verluſte eintreten, wird man jedoch gut thun, ſolche Flüſſigkeiten, welche leicht in den gaſförmigen Zuſtand übergehen, wie beſpielsweiſe concentrirtes Ammoniak, überhaupt nicht abzumefſen, ſondern abzuwägen, eventuell nimmt man dann auch eine Beſtimmung des ſpecificiſchen Gewichtes vor, um das Reſultat auf ein gewiſſes Volumen beziehen zu können.

Wenn es ſich darum handelt, von einer und derſelben Flüſſigkeit fortlaufend die gleichen Mengen abzupipettiren, wie z. B. titrirte Schwefelſäure bei der Beſtimmung des Stickſtoffes nach Kjeldahl, ſo iſt die Verwendung von Pipetten mit automatiſcher Nullpunkteinſtellung zu empfehlen. Eine derartige Pipette iſt in Fig. 26 abgebildet. Dieſelbe beſteht aus einer gewöhnlichen Pipette, welche am oberen Ende in eine Capillare C ausgezogen iſt, unterhalb

der Marke befindet sich der Zulauf Z für die Flüssigkeit. Diese wird am besten in einem etwas höher gelegenen Be-

Fig. 26.

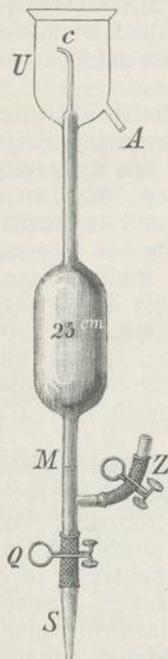
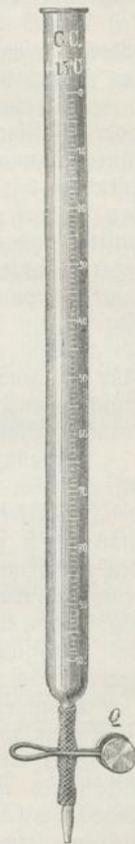


Fig. 27.



Fig. 28.



hälter untergebracht, diesen verbindet man mit Z durch einen Kautschukschlauch, welcher durch einen Quetschhahn

abgeſperrt werden kann. Am unteren Ende iſt die Pipette nicht zu einer Spitze ausgezogen, vielmehr ſetzt man dieſe mittelſt eines Kautſchukſchlauches an, an welchem ſich der Quetschhahn Q befindet. Der obere Theil der Pipette und die Capillare wird von dem angeſchmolzenen Becher U umfangen. Deffnet man nun den Quetschhahn bei Z, ſo tritt Flüſſigkeit in die Pipette ein, ſteigt in dieſer empor und ſpricht ſchließlich bei C heraus. Wird nun der Quetschhahn bei Z geſchloſſen, ſo bleibt die Capillare vollkommen von der Flüſſigkeit erfüllt. Läßt man nun durch Deffnen des Quetschhahnes Q die Pipette biß zur Marke M ausfließen, ſo tritt immer das gleiche Flüſſigkeitsquantum aus. Die Spitze S muß ſtets gefüllt gehalten werden. Der Rohransaß A an dem Becher U dient dazu, die ſich in U anſammelnde Flüſſigkeit in ein Gefäß ableiten zu können.

Derartige Pipetten liefern ſehr genaue, übereinſtimmende Flüſſigkeitsmengen, ihre Anwendung iſt jedoch nur dann zu empfehlen, wenn es ſich um Abmeſſung derſelben Flüſſigkeit in ſtets der gleichen Menge handelt. An Stelle der Kautſchukſchläuche und Quetschhähne kann auch ein Zweiveghahn aus Glas zur Anwendung kommen, bei deſſen einer Stellung die Pipette mit dem Flüſſigkeitsbehälter in Verbindung ſteht, während bei der anderen Stellung die Pipette ausfließt und eine dritte die vollſtändige Abſperrung ermöglicht.

Die Meßpipetten ſind cylindriſche Glasröhren, welche mit einer fortlaufenden Theilung in Cubikcentimeter und Unterabtheilungen derſelben verſehen ſind, ſie dienen zum Abmeſſen kleinerer und beliebiger Flüſſigkeitsmengen (ſiehe Fig. 27). Sie werden in der Weiſe angewendet, daß man ſie wie die gewöhnlichen Pipetten vollſaugt, mit dem Finger die obere Deffnung verſchließt und nun durch vorſichtiges Lüften des Fingers ſoviel Flüſſigkeit abtropfen läßt, daß der Meniscus auf der Nullmarke auſſitzt. Hierauf läßt man die gewünschte Flüſſigkeitsmenge abfließen. Wenn es ſich darum handelt, ſehr kleine Flüſſigkeitsmengen, etwa Zehntel Cubikcentimeter abzumieſſen, ſo verwendet man Meß-

pipetten, welche aus dickwandigem Glase verfertigt sind und ein sehr enges Lumen besitzen. Eine derartige Pipette faßt dann allerdings nur 2 oder 3 Cbcm., doch kann der verticale Abstand eines solchen leicht in Zehntel oder Hundertel getheilt werden, ohne daß die Genauigkeit leidet, da der Zwischenraum zwischen zwei Theilstrichen immer noch genügend groß ausfällt, um ein genaues Einstellen zu gestatten.

Die B ü r e t t e n sind cylindrische Glasröhren von nicht zu großem Querschnitte, welche ihrer Länge nach in Cubiccentimeter und Unterabtheilungen derselben getheilt sind. Wohl bei keinem anderen Geräthe, welches in der chemischen Analyse Verwendung findet, begegnen wir einer solchen Zahl von mehr oder minder von einander abweichenden Modificationen als bei den B ü r e t t e n. Es wäre daher auch zwecklos, dieselben alle anzuführen oder zu besprechen, es wird vielmehr genügen, wenn wir die gebräuchlichsten und zweckmäßigsten Formen derselben in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen.

Wenn wir eine Eintheilung der verschiedenen Arten von B ü r e t t e n versuchen, so wird dieselbe am besten nach der Art der Entleerung und des Verschlusses erfolgen können, und demnach können wir die B ü r e t t e n in

Quetschhahnbüretten,
Glashahnbüretten,
Gießbüretten und
Ventilbüretten

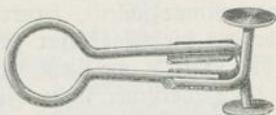
eintheilen.

Die Quetschhahnbüretten (Fig. 28, S. 54) verzüngen sich an ihrem unteren Ende auf etwa ein Viertel ihrer Weite, ohne jedoch in eine richtige Spitze ausgezogen zu sein, die Verzüngung ist vielmehr wulstförmig gestaltet, um dem darüber gezogenen Stücke Kautschukschlauch, welches die Verbindung mit der aus einem Stückchen Glasrohr hergestellten Spitze vermittelt, einen Halt zu bieten. Die Spitze und das Ende der Bürette dürfen sich jedoch innerhalb des Kautschukschlauches nicht berühren, vielmehr muß hier soviel Raum

verbleiben, daſ der Quetschhahn Q eingreifen kann und einen ſicheren Abſchluſ herbeiführt.

Die Quetschhähne (ſiehe Fig. 29) ſind durch Zusammenbiegen eines elastiſchen Drahtes verfertigt, die Enden des Drahtes ſind mit Metallknopfen verſehen, welche ein bequemes Anfaſſen und Handhaben geſtatten. Damit durch den Druck, welchen die Drahnte, des Quetschhahnes auf das Stückchen Kautſchukſchlauch ausüben, dieſer nicht aus ſeiner verticalen Lage gebracht wird, verſieht man die Quetschhähne mit innen angelötheten Blechſtreifen, welche auch gleichzeitig den Schlauch an einer größeren Fläche zuſammendrucken, ſo daß ein vollkommen ſicherer Abſchlu erzielt wird. So einfach dieſe Vorrichtung iſt, ſo leiſtet ſie

Fig. 29.



doch vorzügliche Dienſte und geſtattet hauptſächlich ein ſicheres und zuverläßiges Arbeiten. Bei dem Gebrauche der Bitretten kommt es nämlich in der Regel darauf an, nur ganz kleine Flüſſigkeitsmengen, Tropfen nach Tropfen auszutreten zu laſſen. Dieſes lat ſich mit vollkommener Sicherheit mittelſt des Quetschhahnes erreichen, da man durch ſtärkeren oder ſchwächeren Druck auf die beiden Metallknopfe es vollkommen in der Gewalt hat, die Oeffnung des Kautſchukſchlauches größer oder kleiner zu machen. Dieſes Gefühl der Sicherheit wird nach ganz kurzer Zeit erreicht, weſentlich iſt es jedoch hierbei, daß der Quetschhahn leicht federt. Giebt er nämlich nicht ſchon einem ganz leiſen Drucke nach, ſo iſt es bei weitem ſchwieriger, denſelben nur ſo weit zu öffnen, als es die Umſtände erfordern, ferner ermüden auch die Finger ſehr bald, und dann wird es nur zu leicht geſchehen, daß ein zu ſtarker Druck ausgeübt wird

und die Flüssigkeit in einem Strahle, statt als Tropfen austritt. Auch ein leicht zu öffnender Quetschhahn schließt die Bürette vollkommen ab, da der Druck, welcher auf ihm lastet, nur ein sehr geringer ist.

An Stelle des Verschlusses durch den Quetschhahn werden, insbesondere für solche Lösungen, welche den Kautschuk rasch zerstören würden, Büretten angewendet, welche mit einem Glashahne versehen sind. Eine derartige Bürette, welche den entschiedenen Vortheil besitzt, daß sie aus einem Stücke besteht und bei welcher man sich durch einen Blick überzeugen kann, ob alle Theile von der Flüssigkeit ausgefüllt werden, was bei den Quetschhahnbüretten nicht der Fall ist, besitzt jedoch ebenfalls gewisse Nachtheile. So wird der Glashahn leicht undicht, indem die Bohrung des Hahnkörpers in der Führung mit der Zeit eine kreisförmig verlaufende Rinne schleift, ferner fallen manchmal während des Arbeitens die Glaskörper ganz aus der Führung, wodurch die Bürette ausfließt, und endlich kommt es vor, daß sich der Hahnkörper in der Führung festklemmt. Gewaltsame Versuche zur Deffnung führen dann gewöhnlich zu einer vollständigen Zertrümmerung des Hahnes oder der Bürette.

Durch gewisse Abänderungen an der Construction derartiger Büretten gelingt es jedoch, wenigstens einige dieser Nachtheile zu beseitigen, oder doch sehr einzuschränken. So läßt sich z. B. das Ausschleifen der Führung allerdings nicht verhindern, doch kann die Folge desselben, nämlich das Undichtwerden der Bürette, in der Weise umgangen werden, daß der Hahn nicht senkrecht zur Bürette, sondern schräge zu derselben (Fig. 30) eingeschliffen wird.

Dem freiwilligen Herausfallen der Hähne suchte man auf verschiedene Weise zu begegnen. So z. B., daß man die Bürette in ihrem unteren Theile zweimal rechtwinklig abbog, und in den horizontalen Theil den Hahn einschliß, so daß derselbe vertical steht. Derartige Büretten sind jedoch ihrer Form wegen sehr leicht zerbrechlich, auch besteht die

Gefahr, daß durch eine unvorsichtige Handbewegung der Hahn gehoben wird.

Eine andere Construction besteht darin (Fig. 31), daß die Führung des Hahnes nicht beiderseits offen ist, sondern auf einer Seite in eine allseits geschlossene Kugel ausläuft.

Fig. 30.

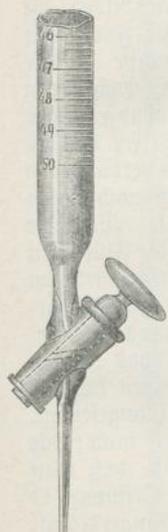


Fig. 31.

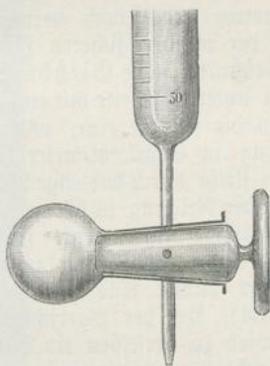
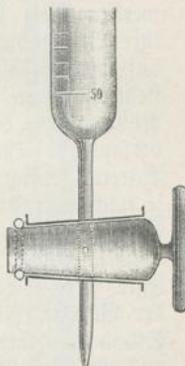


Fig. 32.



Vor dem Einsetzen des Hahnes wird in dieser Kugel durch Erwärmen die Luft verdünnt, wird nun der Hahnkorper eingesetzt, so treibt nach dem Erkalten der Kugel der äußere Luftdruck den Hahnkorper in die Führung und verhindert einige Zeit das Herausfallen desselben. Gewöhnlich springt aber nach einer Weile der Hahn plötzlich aus der Führung.

Am glücklichsten ist die Hahnsicherung wohl in der, in Fig. 32 dargestellten Weise gelöst. Hier ragt der Hahnkorper etwas über die Bohrung heraus, und dieser heraus-

ragende Theil ist mit einer kreisförmig verlaufenden Rinne versehen. In diese wird, nachdem der Hahn in die Führung eingeschoben wurde, ein kleiner Kautschukring eingelegt, welcher, vermöge seiner Elasticität, sich festklemmt und das Herausfallen des Hahnes verhindert. Eine derartige Sicherung kann unschwer auch an schräge eingefügten Hähnen angebracht werden.

Eine weitere Modification der Büretten bilden die Gießbüretten, deren einfachste und älteste Form von Gay-Lussac angegeben wurde. Für gewisse Zwecke werden diese Büretten heute noch verwendet, doch bleibt ihre Verwendung der minder sicheren Handhabung wegen auf wenige Fälle beschränkt. Die Gießbürette (Fig. 33) besteht aus zwei, im unteren Theile mit einander verbundenen Röhren, von denen die weitere eine, von oben nach unten verlaufende Theilung in Cubiccentimeter besitzt. Wird die Bürette geneigt, so fließt durch das enge Rohr die Flüssigkeit je nach dem Grade der Neigung in dünnerem oder stärkerem Strahle aus. Derartige Instrumente sind jedoch sehr gebrechlich, und um diesen Uebelstand zu vermindern, verlegte Geißler das dünne Ausflußrohr in das Innere der Bürette (Fig. 34). Um der Vorrichtung einen sicheren Stand zu geben, wird zu derselben ein Holzfuß angefertigt, aus welchem sie leicht herausgenommen werden kann; die Regelung des Ausflusses geschieht in der Weise, daß man mit dem Zeigefinger der rechten Hand die Oeffnung O verschließt und durch vorsichtiges Lüften des Fingers Luft in die Bürette eintreten läßt. Es wurde auch empfohlen, die Hauptmenge der Flüssigkeit durch die weitere Oeffnung O auszugießen und nur gegen Schluß der Titrirung die die Reaction abschließende Flüssigkeitsmenge tropfenweise durch das enge Rohr austreten zu lassen.

Aus der Gießbürette ging die Blasebürette (Fig. 35) hervor. Sie besteht aus einem, mit einer Theilung versehenen weitem Rohre, welches durch einen Kork luftdicht abgeschlossen ist. Durch diesen Kork führen zwei Rohre, von denen das eine bis nahe an das zugeschmolzene Ende der

Röhre reicht, während das andere kurz unterhalb des Korkes endet. Wird nun durch das, in der Abbildung mit B be-

Fig. 33.

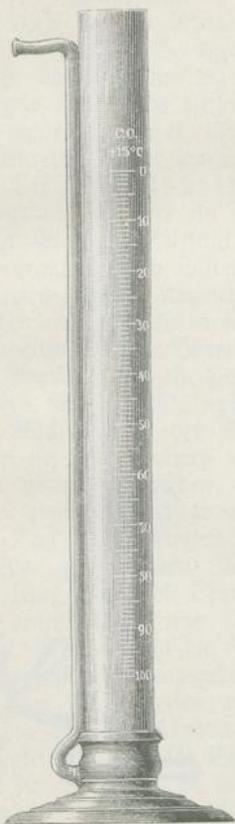
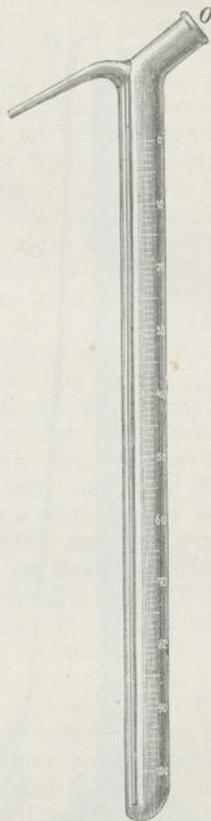


Fig. 34.



zeichnete Rohr, dem man zu dieſem Zwecke eine vortheilhaftere Geſtalt giebt, Luſt in die Burette gedrückt, ſo wird

die Flüssigkeit durch das Rohr A austreten, und zwar je nach der Stärke des Blasens im dünnen Strahle oder in

Fig. 35.

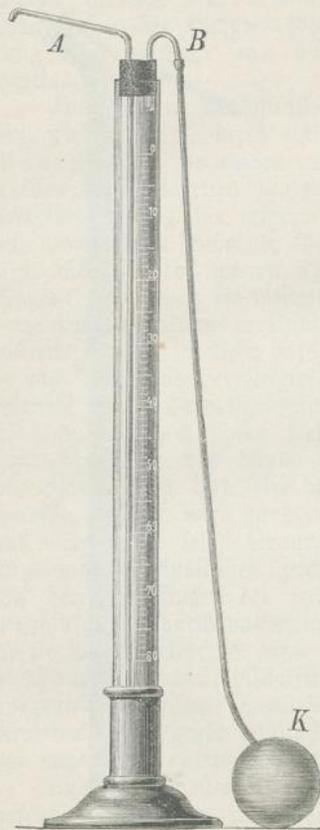
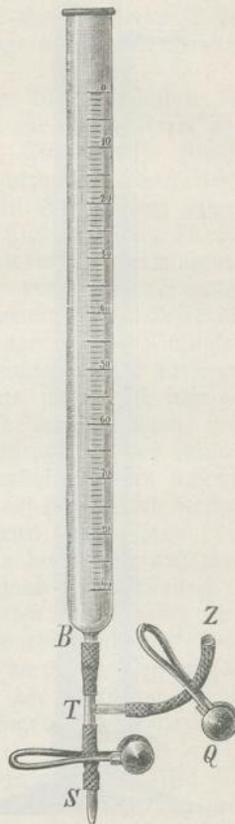


Fig. 36.



einzelnen Tropfen. Um nicht mit dem Munde blasen zu müssen, was auf die Dauer ermüdend wirkt, kann man die

Bürette auch in der, in unserer Abbildung dargestellten Weise mit einem kleinen Kautschukgebläse K verbinden. Indem auf dieses ein schwächerer oder stärkerer Druck ausgeübt wird, bringt man die Flüssigkeit bei A zum Austreten.

Diese Bürette besitzt den Vortheil, daß die Lösungen nur mit Glas in Berührung kommen. Ein Nachtheil ist es jedoch, daß die Theilung nur richtig ist, wenn das Ausflußrohr A dasselbe bleibt, durch Anwendung eines engeren oder weiteren Rohres, als jenes ist, mit dessen Verwendung die Bürette getheilt wurde, wird die Theilung unrichtig.

Die Ventilbüretten besitzen am unteren Ende der getheilten Röhre ein eingeschliffenes Ventil, welches an einem Glasstabe befestigt ist, der oben aus der Bürette herausragt. Durch Lüften dieses Ventiles wird Flüssigkeit austreten gelassen. Abgesehen von der unbequemen Stellung, welche man einnehmen muß, um mit dieser Vorrichtung zu arbeiten, sind die Büretten auch deshalb nicht praktisch, da das Ventil häufig in Folge irgend eines kleinen Fremdkörpers nicht schließt, und da ferner die Kalibrirung auch mit Rücksicht auf den Stab, an welchem das Ventil befestigt ist, vorgenommen werden muß. Der Stab darf daher nicht gewechselt werden, denn es wäre wohl sehr schwer, einen zweiten Glasstab von gleichem Volumen zu finden.

Von den Büretten gilt dasselbe, was wir von den Pipetten gesagt haben: sie müssen im Innern vollkommen rein sein, so daß die Oberfläche gleichmäßig von der Flüssigkeit benetzt wird, und nicht in einzelnen Tropfen hängen bleibt. Man erreicht die Reinigung in analoger Weise, wie bei den Pipetten angegeben.

Um die Büretten zu füllen, setzt man einen kleinen Trichter auf die Mündung und gießt nun so viel der Maßflüssigkeit zu, daß die Bürette bis über den Nullpunkt gefüllt ist. Dabei ist es vortheilhaft, die Flüssigkeit an der Wandung der Bürette entlang laufen zu lassen, damit sich keine Luftblasen bilden, welche in der Regel nur schwierig wegzubringen sind. Auch darf man nicht vergessen, den Trichter nach jeder Füllung zu entfernen, da sich an der

Spitze desselben stets noch ein Tropfen ansammelt, welcher schließlich in die Bürette fallen und so das Volumen der darin befindlichen Flüssigkeit vermehren würde. Schließlich hat man auch darauf zu sehen, daß der die Bürette mit der Spitze verbindende Kautschukschlauch vollkommen mit Flüssigkeit gefüllt ist, daß somit in demselben keine Luftblase haften bleibt. Dieselbe würde zu falschen Ablesungen an der Bürette Veranlassung geben. Man entfernt diese Luftblase, indem man wiederholt durch rasches Deffnen des Quetschhahnes Flüssigkeit in einem starken Strahle austreten läßt und indem man gleichzeitig den Kautschukschlauch mit den Fingern drückt.

Wenn man viel mit einer und derselben Maßflüssigkeit zu arbeiten hat, ist das fortwährende Nachfüllen mit Hilfe des Trichters sehr lästig und zeitraubend. Man verwendet dann mit großem Vortheile die Zulaufbüretten, welche in geeigneter Weise mit der die Maßflüssigkeit enthaltenden Flasche verbunden sind, so daß das Deffnen eines Quetschhahnes genügt, um Flüssigkeit in die Bürette treten zu lassen.

Eine derartige Zulaufbürette kann ohne Mühe aus jeder Quetschhahnbürette gefertigt werden, wenn man sie in der in Fig. 36, S. 62 angegebenen Weise mit einem kurzen T-rohre verbindet. Man schaltet das kurze T-rohr T mittelst eines Stückchen Kautschukschlauchs in der Weise zwischen dem Ende der Bürette B und der Ausflußspitze S ein, daß sich T-rohr und Bürette berühren, durch Anlegung einer Drahtligatur sorgt man für eine innige Verbindung beider. An das T-rohr fügt man dann in bekannter Weise die Spitze S an. Die nach der Seite gerichtete Deffnung des T-rohres wird mittelst eines Glasrohres mit der Vorrathsfiasche verbunden, der Quetschhahn Q gestattet, durch Deffnen desselben aus der höher liegenden Flasche Flüssigkeit in die Bürette treten zu lassen.

Als Vorrathsfiasche kann jede beliebige Flasche dienen, man fügt in den Hals derselben einen doppelt durchbohrten

Kautſchukſtöpsel ein, durch deſſen eine Bohrung man ein Glasrohr bis nahe auf den Boden der Flaſche reichen läßt, welches mit dem Zulaufe Z der Bürette in Verbindung ſteht, durch die andere Bohrung führt man ein kurzes Rohr, welches nicht in die Flüſſigkeit taucht und zur Zuführung der Luſt dient. Damit nicht Staub zu der Maßflüſſigkeit gelangt, ſetzt man an dieſes Rohr noch ein etwas weiteres an, in welches man lockere Baumwolle ſteckt, durch welche die Luſt filtrirt wird. Bei Maßflüſſigkeiten, welche durch die Kohlenſäure der Luſt nachtheilig verändert würden, wie bei Kali- oder Natronlauge, Barytwaffer ꝛc. bringt man an Stelle der Baumwolle in das weite Rohr eine, die Kohlenſäure abſorbirende Subſtanz, wie Natronkalk.

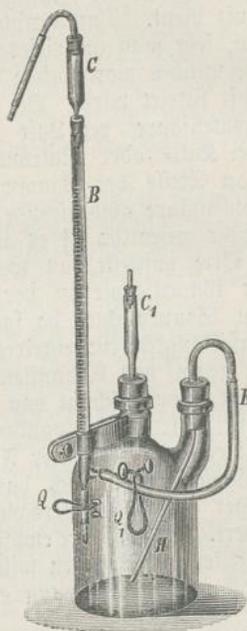
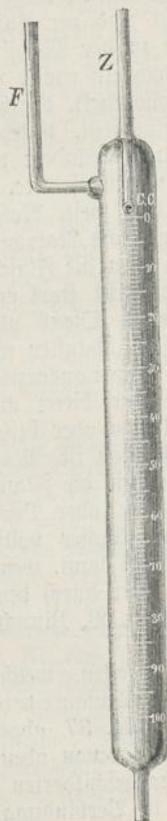
Sehr weſentlich iſt es auch, daß man die Flaſchen an einem Orte aufſtellt, an welchem ſie nicht ſtark erwärmt werden können, wie in der Nähe eines Ofens oder im directen Sonnenlichte, da ſonſt Waſſer abdunſten und ſich die Maßflüſſigkeit concentriren würde. Einen ausgezeichneten Schutz gegen das Abdunſten von Waſſer bietet übrigens auch eine dünne Schicht von Petroleum oder beſſer von Paraffinöl, welches vollkommen geruchlos iſt. Man gießt einige Tropfen einer dieſer Flüſſigkeiten in die Flaſche auf die Lösung, worauf ſich das Petroleum oder Paraffinöl ausbreitet und das Verdampfen von Waſſer vollſtändig verhindert. Inſbeſondere empfiehlt ſich dieſes dann, wenn man Flüſſigkeiten aufbewahren will, deren Titer durch den Luſtſauerſtoff eine Veränderung erfährt, ſo z. B. Zinnchlorür-
Lösung.

Eine andere Form der Zulaufbüretten, welche ſich hauptſächlich für die genannten, durch Kohlenſäure veränderlichen Maßflüſſigkeiten eignet, iſt in Fig. 37 abgebildet. Der Zulauf der Maßflüſſigkeit erfolgt, hier von oben durch das Rohr Z, welches mit dem, in der geſchilderten Weiſe in die Maßflüſſigkeit reichenden Heber in Verbindung ſteht; zur Abſperrung des Zulaufes ſchaltet man in die Zuleitung ein Stückchen Kautſchukſchlauch mit einem Quetschhahne ein. Das Rohr F wird ebenfalls mit der Vorrathſ Flaſche ver-

bunden, so daß die bei jeder Füllung der Bürette verdrängte Luft in die Vorrathsf flasche gelangt und auch aus

Fig. 37.

Fig. 38.



derselben bei der Entleerung der Bürette Luft nachgesaugt wird. In einer dritten Bohrung des die Vorrathsf flasche

verschließenden Kautschukstöpfels befindet sich ebenfalls ein Rohr mit Natronkalk, so daß also die sowohl in die Vorrathsf Flasche, als auch in die Bürette gelangende Luft stets frei von Kohlensaure erhalten wird.

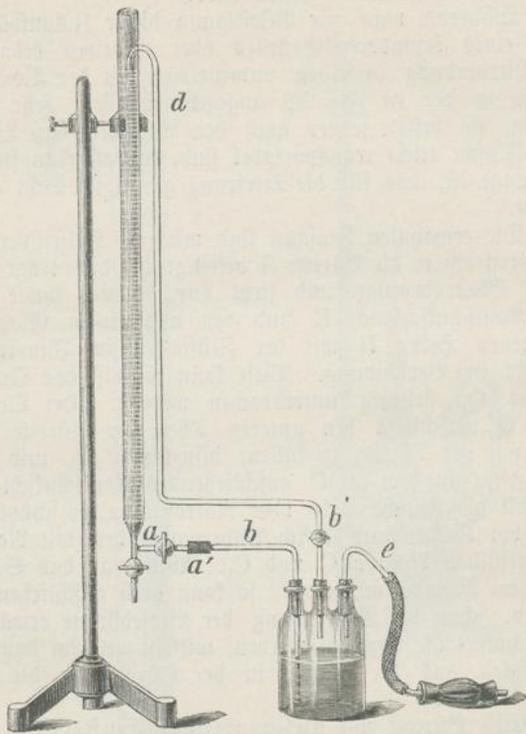
Während man zur Befestigung dieser Zulaufburretten stets eines besonderen Gestelles oder Statives bedarf, ist die Verbindung derselben unmittelbar mit der Vorrathsf Flasche in der in Fig. 38 angegebenen Weise sehr zweckmäßig, sie besitzt ferner auch den Vortheil, daß Bürette und Flasche leicht transportabel sind, so daß man stets in der Lage ist, daß für die Titrirung günstigste Licht aufzusuchen.

Die erwähnten Flaschen sind mit zwei Hälsen versehen, an deren einem die Bürette B befestigt ist, diese trägt unten einen Glasrohrsansatz und steht durch diesen, sowie durch den Kautschukschlauch K und den aus einem Glasrohre gebogenen Heber H mit der Flüssigkeit im Innern der Flasche in Verbindung. Diese kann mittelst des Quetschhahnes Q_1 beliebig unterbrochen werden. Der Quetschhahn Q verschließt den unteren Theil der Bürette. Um diese mit der Lösung zu füllen, öffnet man Q_1 und saugt gleichzeitig an dem an C anschließenden Kautschukschlauche. Enthält die Flasche Kali- oder Natronlauge, so schützt man diese vor Kohlensaure durch Anbringung der mit Natronkalk gefüllten Röhren C und C_1 . Will man das Saugen mit dem Munde vermeiden, so kann auch anschließend an C_1 ein, schon bei Besprechung der Blasebürette erwähntes Kautschukgebläse angefezt werden, mittelst welchem dann die Flüssigkeit aus der Flasche in der Bürette in die Höhe gedrückt wird.

Eine Bürette mit automatischer Einstellung des Nullpunktes ist in Fig. 39 abgebildet. Dieselbe (Chemiker-Ztg. 1893, Nr. 82) ist mit einer dreihalsigen Woulff'schen Flasche in der Weise verbunden, daß das untere Zulaufrohr a, welches mit Hahn a^1 versehen ist, in Verbindung mit dem Rohr b steht, welches bis auf den Boden der Flasche reicht. Das rechtwinklig gebogene Rohr b mit

Hahn *b'* reicht eben durch den Kork und ist durch ein Stückchen Kautschukschlauch mit dem Ueberlaufrohr *d* ver-

Fig. 39.



bunden. An dem Röhrchen *e* ist ein Kautschukgebläse befestigt, um die Luft in der Flasche comprimiren zu können. Oeffnet man nun den Hahn *a'*, während *b'* geschlossen bleibt, und drückt das Gebläse, so steigt die Flüssigkeit in die Bürette. Ist dieselbe bis oben gefüllt, was sehr leicht

und rasch geht, so schlieÑt man a^1 und 6ffnet b^1 . Es tritt nun der kleine Heber in Wirkung und die Fl6ssigkeit stellt sich auf Null ein. Da man die Rohrleitung von der Woulffschen Flasche aus beliebig lang machen kann, so ist dieselbe während des Arbeitens in keiner Weise im Wege. Hat man viel zu titriren, so ist diese B6urette, weil sehr bequem und rasch zu f6llen, sehr zu empfehlen. Dieselbe wird von der Firma Alt, Eberhardt und Fager in Ilmenau (Th6ringen) verfertigt.

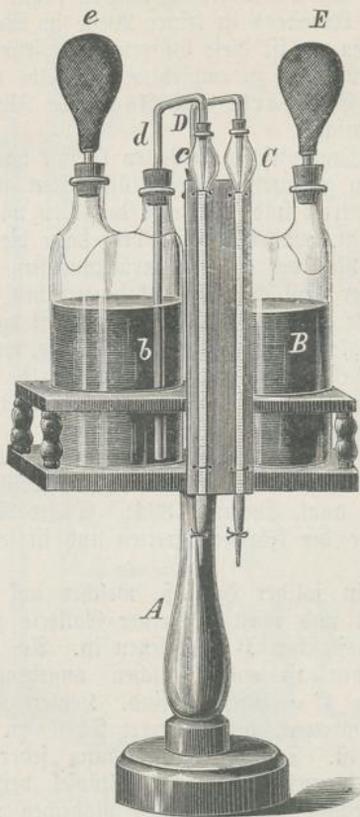
Bei maÑanalytischen Arbeiten kommt häufig der Fall vor, daÑ man gleichzeitig zwei Fl6ssigkeiten anwendet, von denen beide titriert sind. Die eine derselben wird im Ueberschusse zugef6gt, während die andere dazu dient, den nicht verbrauchten Rest der ersteren zur6ckzumessen. Dies ist beispielsweise der Fall bei der alkalimetrischen Untersuchung der Carbonate u. s. w. Im Allgemeinen ist die Anwendung zweier Fl6ssigkeiten von bekanntem Gehalte, wenn auch nicht immer unentbehrlich, so doch empfehlenswerth, da man dann leicht eine Titration richtigstellen kann, falls der Endpunkt durch ein Versehen 6berschritten wurde.

Diesen Vortheil bietet der in Fig. 40 abgebildete Apparat, welcher von D. Sidersky konstruirt wurde (Zeitschr. f6r anal. Chemie. 1894). Dieser Apparat besitzt alle Vortheile der Flaschenb6urretten und ist sehr bequem zu handhaben.

A ist ein solider HolzfuÑ, welcher auf einer runden Scheibe ruht und oben mit einer Gallerie zum Einsetzen der Vorrathsf Flaschen B b versehen ist. An dem Vordertheile derselben ist ein Brettchen angebracht, an dem die B6urretten C c befestigt sind. Letztere sind einfache Quetschhahnb6urretten, deren oberer Theil zu einer Kugel aufgeblasen ist. Die obere M6undung jeder B6urette ist mit einem doppeltdurchbohrten St6psel verschlossen und durch ein rechtwinklig gebogenes R6hrchen und Gummischlauch mit der R6hre D, beziehungsweise d, und dadurch mit der Vorrathsf Flasche verbunden, während die zweite Bohrung zum Lufteintritte dient. Jede Vorrathsf=

flasche B, b ist zweimal tubulirt, jeder Hals mit durchbohrtem Kautschukstopfen versehen, wovon der eine E e eine

Fig. 40.



Kautschukbirne trägt, während der andere Stopfen den Durchgang der Heberöhre D, d gestattet. Zum Anfüllen der

Vorrathsf laschen B, b werden die Stopfen E, e weggenommen und durch einen Trichter ersetzt. Ist die Vorrathsf lasche voll, so werden sie luftdicht aufgesetzt; nie darf der andere Stopfen weggenommen werden.

Die Handhabung des Apparates ist  auerst einfach. Pret man die Birne E, e, so steigt die Flüssigkeit in der Röhre D, d und gelangt in die entsprechende Büretten C, c bis über den Nullpunkt derselben. Last man nun die Birne frei, so nimmt dieselbe ihre ursprüngliche Form wieder an und erzeugt eine Luftverdunnung in der Flasche B, b, wodurch D, d als Heber functionirt und die über dem Nullpunkt der Bürette stehende Flüssigkeit aufsaugt, da das kleine Einfuhrungsrohrchen gerade am Nullpunkte mündet. Um beim Drücken auf die Birne E, e das Heraussturzen der Flüssigkeit zu vermeiden, ist der obere Theil der Bürette zu einer Kugel aufgeblasen.

Wie oben gesagt, giebt es nur eine einzige Oeffnung für den Eintritt und den Austritt der Luft, nämlich die weite Bohrung des die obere Mündung der Bürette schließenden Stopfens. Zum Aufbewahren von caustischen Alkalien, Kalilauge oder Barytwasser wird die betreffende Oeffnung mit einem gebogenen Röhrchen versehen, welches mittelst Gummischlauches mit einer, auf der Rückseite des die Büretten tragenden Bretchens befestigten, mit Natronkalk gefüllten U-förmigen Röhre in Verbindung gebracht worden ist, so daß die in den Apparat eintretende atmosphärische Luft zuerst über Natronkalk streicht und von Kohlen-säure befreit wird.

Für Kalipermanganatlosungen wird der Quetschhahn durch einen Glashahn ersetzt. Zum Aufbewahren von Zinkchlorur ist es empfehlenswerth, die Flüssigkeit in der Vorrathsf lasche B, b mit einer dünnen Schicht Petroleum zu bedecken, um sie vor der oxydirenden Wirkung der eintretenden Luft zu schützen.

Für den speciellen Gebrauch des Apparates in den Zuckerfabriken hat Sidersky ein besonderes Modell herstellen lassen, das im Aueren genau denselben Apparat

Fig. 41.



darstellt, sich aber in der Eintheilung der Büretten unterscheidet. Der Apparat bezweckt die gleichzeitige Bestimmung der Alkalinität eines Saftes, sowie den Gesamtkalkgehalt desselben mittelst der üblichen Seifenlösung von Boutron und Boudet. Die Eintheilung dieser Büretten gestattet die directe Ableseung der in einem Hektoliter Saft enthaltenen Gramme Kalk (CaO). C ist die alkalimetrische Bürette, während c die Seifenlösung enthält. Selbstverständlich werden die Versuche in der üblichen Weise ausgeführt; nämlich die Bestimmung der Alkalinität in 25 Cbcm., die des Gesamtkalkgehaltes in 40 Cbcm. der Flüssigkeit.

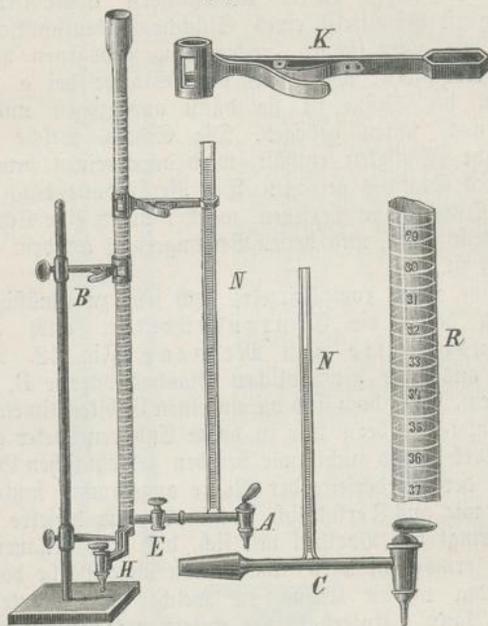
Bei verschiedenen Bestimmungen durch Maßflüssigkeiten müssen die zu titirenden Lösungen erhitzt werden. Verwendet man hierzu die gewöhnlichen Büretten, so ergibt sich der, allerdings nicht be-

ſonders ſtorende Uebelſtand, daſ man das Erhitzen während der Titration unterbrechen muſ, da ſich einerſeits Waſſerdampf an der kalten Bürette condensirt und ferner auch eine Ausdehnung der Maſſfluſſigkeit eintreten kann. Durch die in Fig. 41 angegebene Anordnung der Bürette nach Nonius wird dieſen Uebelſtanden abgeholfen. Die Bürette iſt vermittelt eines Stückchens Kautſchulſchlauches bei a mit einer langen, rechtwinklig gebogenen Ausfluſsrohre verbunden, welche an dem Stativ bei e befeſtigt iſt. An der Spitze iſt ſie dünn ausgezogen und abermals nach unten gebogen. Die Schale, welche die zu titrende Flüſſigkeit enthält, wird durch einen beweglichen Arm des Statives getragen. Der Verbindungshahn iſt mit einem Quetschhahn verſehen, welcher durch eine Schraube e feſtgeſtellt wird, und deſſen Verlängerung an dem Stativ befeſtigt iſt.

Eine etwas complicirtere, doch ſehr zweckmaſige Einrichtung beſitzt die Controlburette, auch Ring-Noniusbürette nach Meinecke, Fig. 42. Dieſelbe beſteht aus einer gewöhnlichen Glaſhahnburette B, welche 60 Cbcm. faſt, doch ſind die einzelnen Cubikcentimeter nicht in Zehntel-, ſondern nur in halbe Cubikcentimeter getheilt. Die Marken ſind nicht, wie bei den gewöhnlichen Burretten nur an der Vorderſeite der Röhre angebracht, ſondern ſie laufen, wie aus R erſichtlich, vollſtändig um dieſelbe herum. Dies bringt den Vortheil mit ſich, daſ eine genauere Einſtellung ermöglicht wird, indem man ohne Mühe das Auge vollſtändig in die Ebene, in welcher die Marke liegt, bringen kann. Unterhalb des unterſten Theilſtriches trägt die Bürette B einen ſeitlichen Anſatz, der durch einen Hahn E verſchlieſſbar iſt und ſich am Ende etwas erweitert. In dieſe Erweiterung iſt das conische Ende einer zweiten Vorrichtung eingechliffen, welche in C vergroſert dargeſtellt iſt. Dieſelbe endet in einen gewöhnlichen Glaſhahn, ſenkrecht iſt ein enges Rohr N aufgeſetzt, welches nur einige Cubikcentimeter faſt, jedoch eine Theilung in Hundertstel-Cubikcentimeter trägt; der Nullpunkt dieſer Theilung liegt

hier unten. Um zu verhüten, daß diese Noniusbürette N während der Arbeit aus dem Einschliffe bei E herausfällt, wird sie mittelst der Klemme K in innige Verbindung mit der Bürette B gebracht und sanft an diese angedrückt.

Fig. 42.



Mit dieser Bürette wird in folgender Weise gearbeitet: Zunächst füllt man dieselbe bis über den Nullpunkt mit der Titerflüssigkeit an und läßt durch Oeffnen des Hahnes E Flüssigkeit in die Noniusbürette N treten. In dieser stellt man dann durch Oeffnen des Hahnes A die Flüssigkeit genau auf den Nullpunkt ein. Das gleiche geschieht nun mit der Bürette B, indem man bei H Flüssigkeit austreten

läst. Nimmt man nun mittelst der Bürette eine Bestimmung vor, so wird nach Beendigung derselben die Flüssigkeit in der Regel zwischen zwei Theilstrichen stehen. Angenommen, sie stände zwischen den beiden Theilstrichen 40·0 und 40·5, so öffnet man nun den Hahn E und läst vorsichtig eine solche Flüssigkeitsmenge nach N übertreten, daÑ in B der Meniscus scharf auf dem Theilstriche 40·5 aufliegt. Nun liest man in N den Stand der Flüssigkeit, und zwar auf Hundertstel-Cubikcentimeter genau, ab. Angenommen wir fänden dort 0·35 Cbcm. Diese sind nun von 40·5 abzuziehen, wir haben demnach zur Titration thatsächlich verbraucht 40·15 Cbcm. Diese Einrichtung gestattet somit ein auÑerst genaues Ablesen und ergiebt weitaus schärfere Resultate, als sie unter Verwendung der gewöhnlichen Burretten, selbst wenn dieselben mit einem Schwimmer (siehe weiter unten) versehen sind, erhalten werden können. Für die gewöhnlichen Zwecke ist aber die mit den einfachen Burretten erzielbare Genauigkeit vollkommen ausreichend.

In manchen Fälle ist es angezeigt, die zu einer Titration verbrauchte Flüssigkeitsmenge nicht zu messen, sondern zu wägen. Für diese Zwecke hat M. Ripper eine Wägebürette (Fig. 43) construirt. Dieselbe besteht aus einem Glaskörper, welcher unten in eine rechtwinkelig abgekrpfte, mit einem Glashahne versehene Spitze ausläuft, während er sich oben zu einem kurzen Halse verjüngt, der durch einen hohlen Glasstpfel verschlieÑbar ist. Durch den Hals des Glaskörpers führt an einer Stelle eine Oeffnung, welche bei einer gewissen Stellung des Stpfels mit einem kleinen Loche in diesem communicirt. Bei dieser Stellung des Stpfels kann somit Luft in die Bürette eintreten, während sie bei jeder anderen vollständig abgeschlossen ist. Ueber die Spitze kann eine Glaskappe gezogen werden, welche es verhindert, daÑ in die mit Flüssigkeit gefüllte Spitze Luft eintritt und Tropfen der Lösung ausflieÑen. Vor jeder Bestimmung wird der mit Flüssigkeit, beziehungsweise Lösung gefüllte Glaskörper gewogen, zu diesem Zwecke wird er in einer Aufhängevorrichtung aus

Aluminiumdraht befestigt und mittelst dieser an der Wage aufgehängt. Dann bringt man denselben in das Stativ, welches in der Abbildung dargestellt ist, entfernt die Kappe a, stellt den Stöpsel derart, daß Luft eindringen kann und läßt nun durch Risten des Hahnes Flüssigkeit aus-

Fig. 43.

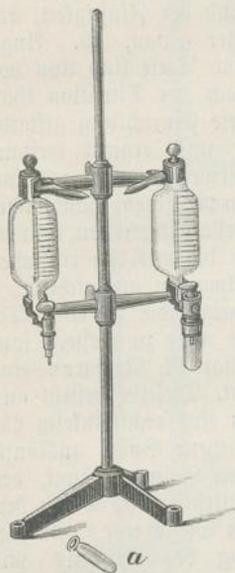
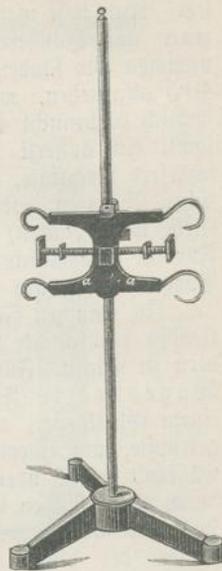


Fig. 44.



treten. Um über die Menge der entleerten Flüssigkeit nicht vollständig im Unklaren zu sein, ist der Glaskörper mit einer, jedoch nur annähernd richtigen, Theilung versehen. Nach erfolgter Bestimmung dreht man den Stöpsel, verschließt die Spitze mittelst der Kappe und wägt abermals. Die Differenz entspricht der verbrauchten Flüssigkeitsmenge. Zur Fixirung der Büretten dienen verschiedene Stative und Vorrichtungen, welche es gestatten, die Bürette in jeder

beliebigen Höhe zu befeſtigen und in verticaler Richtung verſchieben zu können. In Fig. 44 iſt ein derartiges Stativ abgebildet, die Befefigung der Bürette erfolgt in der Weiſe, daß ſie durch Drehung der Schraube a gegen die beiden, zu Dreiviertelkreiſen gebogenen Drahtſtücke gepreßt wird. Die Klammern ſelbſt ſind an dem Stativ in verticaler Richtung verſtellbar. Derartiger Bürettenklemmen giebt es eine große Anzahl, welche alle in mehr oder minder befriedigender Art ihren Zweck erfüllen. Nachdem aber deren Conſtruction ohnweiters verſtändlich iſt, ſehen wir von einer Beſprechung derſelben ab.

Auch zur Aufbewahrung der Pipetten verwendet man eigene Stativ e. Dieſelben beſtehen gewöhnlich aus zwei mit einander verbundenen und auf einem Stativ loſe aufgeſteckten Holzſcheiben (Fig. 45), welche mit correſpondirenden Deffnungen, durch welche die Pipetten geſteckt werden, verſehen ſind. Die Holzſcheiben ſind ſowohl um das Stativ drehbar, als auch in verticaler Richtung mittelſt einer Schraube in jeder Höhe zu fixiren. Die Verwendung eines derartigen Geſtelles bietet den Vortheil, daß man jede Pipette leicht zur Hand hat, und daß, vermöge der verticalen Stellung das nach dem Reinigen derſelben verbleibende Waſſer abtropft.

Von größter Wichtigkeit für die Richtigkeit der Arbeit mit einer Bürette iſt die Art und Weiſe der Ableſung an derſelben. Als Hauptregel hat es auch hier zu gelten, daß ſtets in gleicher Weiſe abgeleſen wird, d. h. daß man alſo nicht einmal den oberen und dann wieder den unteren Rand des Meniſcus benützen darf. Man mache es ſich zur Gewohnheit, ſtets den unteren Rand des Meniſcus zur Ableſung zu verwenden. Je nach der Stellung der Bürette, nach der Belichtung derſelben, ſowie nach der Natur der Gegenſtände, welche ſich an der Oberfläche der Flüſſigkeit ſpiegeln, wird dieſe Begrenzungslinie aber mit größerer oder geringerer Deutlichkeit wahrnehmbar ſein. Um ſie deutlicher hervortreten zu laſſen, verfährt man am beſten in der Weiſe, daß man ein Stück Carton, z. B. eine Wiſt-

karte, zur Hälfte mit einem scharf abschneidenden Streifen schwarzen Papiers überklebt und den Carton, die schwarze Seite nach unten, derart hinter den Meniscus hält, daß die Berührungsstelle von Schwarz und Weiß etwa 2 bis 3 Mm. unterhalb des tiefsten Punktes des Meniscus liegt. Es wird sich dann der schwarze Hintergrund an der Unter-

Fig. 45.

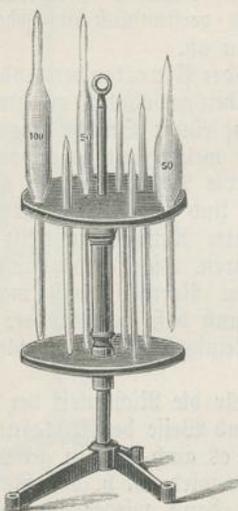
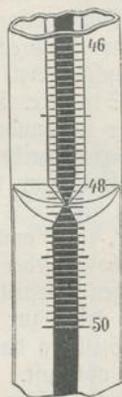


Fig. 46.



seite des Meniscus spiegeln, und diese Grenzlinie hebt sich scharf von dem weißen Hintergrunde ab.

Sehr zweckmäßig ist auch die Verwendung der Schellbach'schen Büretten, an deren Rückwand sich ein schmaler Emailstreifen von blauer oder rother Farbe befindet. Derselbe, siehe Fig. 46, bewirkt, daß sich ein Punkt des Meniscus sehr scharf von dem Hintergrunde abhebt, wodurch eine sehr genaue Ableseung ermöglicht wird.

Bei allen Ableſungen muß das Auge genau in die gleiche Ebene mit jener Stelle, an welcher die Ableſung vorzunehmen iſt, gebracht werden.

Sehr viel zur Erleichterung und Verſchärfung der Ableſung trägt die Anwendung des Erdmann'schen Schwimmers bei. Derſelbe, Fig. 47, beſteht aus einem cylindriſchen Röhrchen von etwas geringerm Durchmeſſer als jener der zugehörigen Bürette, welches beiderſeits zugeſchmolzen iſt, und eine zarte, rings um das Röhrchen laufende Marke trägt. Damit der Schwimmer in der Bürette aufrecht ſchwimmt, befindet ſich am unteren Theile deſſelben eine kleine Kugel, welche jedoch mit dem Innenraume des eigentlichen Schwimmers nicht in Verbindung ſteht, und mit Queckſilber gefüllt iſt. Jene Schwimmer, bei welchen ſich das Queckſilber im eigentlichen Körper des Schwimmers befindet, bei welchem alſo die erwähnte kleine Kugel fehlt, ſind nicht zu empfehlen, da ſich das Queckſilber nach einiger Zeit oxydirt, die Innenwand überzieht, und die Marke nicht mehr mit Sicherheit erkennen läßt. Am oberen Theile beſitzt der Schwimmer einen kleinen angeſchmolzenen Ring, welcher es geſtattet, denſelben mittelſt eines Drahthäkchens aus der Bürette zu ziehen.

Wird ein derartiger Schwimmer in eine gefüllte Bürette gebracht, ſo wird er in die Flüssigkeit eintauchen, und, vorausgeſetzt, daß er gut gearbeitet iſt, aufrecht in derſelben ſchwimmen. Die Flüssigkeit ſteht dann über der Marke des Schwimmers, die Ableſung erfolgt jedoch an jener Stelle der Bürettentheilung, mit welcher die Marke des Schwimmers correſpondirt. Wird nun Flüssigkeit aus der Bürette austreten gelaffen, ſo ſinkt der Schwimmer in demſelben Maße, und wird immer gleich tief in die Flüssigkeit eintauchen, ſo daß, wenn nun abermals nach der Marke des Schwimmers abgeleſen wird, die Differenz zwischen der erſten und der zweiten Ableſung dem aus der Bürette entleerten Volumen Flüssigkeit entſpricht.

Da die Reibung bei derartigen Schwimmern, vermöge ihrer großen Oberfläche in der gefüllten Bürette eine ziem-

lich bedeutende ist, so daß es vorkommen kann, daß der Schwimmer nicht genau und immer gleichmäßig der Flüssigkeit folgt, empfiehlt A. Beutell die Anwendung von Schwimmern, welche die in Fig. 48 wiedergegebene Form besitzen. Bei derartigen Schwimmern ist die Reibung eine sehr geringe, ferner steht auch die Marke M stets zur Theilung der Bürette parallel, was bei den Mohr'schen Schwimmern nicht immer der Fall ist.

Fig. 47.



Fig. 48.



Für undurchsichtige Maßflüssigkeiten, wie Permanganat- oder Jodlösung, kann man dem Beutell'schen Schwimmer gleich geformte anwenden, welche jedoch über der Kugel noch eine zweite kleinere tragen, die Marke befindet sich dann an der Verbindungsstelle beider Kugeln. Der Schwimmer wird so weit belastet, daß sich die Marke noch außerhalb der Flüssigkeit befindet.

4. Die Nachaidung der Meßgefäße.

Zur exacten Ausführung maßanalytischer Bestimmungen ist die genaue Ermittlung der verbrauchten Volumina Flüssigkeit unerlässlich. Man muß daher über richtige Meßgefäße verfügen, denn nur dann ist man in der Lage, die Volumina der Maßflüssigkeiten richtig zu bestimmen. Auf die Genauigkeit der im Handel zu habenden Meßgefäße kann und soll man sich niemals blindlings verlassen, vielmehr sich in jedem Falle der kleinen Mühe unterziehen, sich selbst von der Richtigkeit der Meßapparate zu überzeugen, und dieselben eventuell mit der entsprechenden Correctur zu versehen. Wir wollen nun die Art und Weise der Ueberprüfung besprechen.

Wie wir schon erwähnten, dient, abweichend von der eigentlichen, Norm in der Maßanalyse das Volumen eines Grammes

Waffer bei 17.5 Grad C. als Volumseinheit, da dieſe Temperatur im Sommer wie im Winter gleich leicht zu beſchaffen iſt und beiläufig der mittleren Temperatur der Arbeitsräume entſpricht. Man benützt daher nicht das Volumen eines Grammes Waſſer bei 4 Grad C., wie es eigentlich der Fall ſein ſollte, als Volumseinheit. Für die Zwecke der Maſſanalyſe iſt dieſes ſchon aus dem Grunde nicht nöthig, da es genügt, wenn die Meſſapparate untereinander übereinstimmen. Es könnte daher in dieſem Falle auch eine ganz willkürlich gewählte Größe als Volumseinheit dienen, doch verwendet man der Gleichmäßigkeit wegen das metriſche System, nimmt aber, wie ſchon erwähnt, das Volumen eines Grammes Waſſer bei 17.5 Grad C. als Grundlage an.

Die Genauigkeit erfährt jedoch keine irgendwie bemerkbare Einbuße, wenn eine Mithung anſtatt mit Waſſer von genau 17.5 Grad C. mit ſolchem vorgenommen wird, deſſen Temperatur etwas höher oder tiefer liegt. Denn wenn wir die nachſtehend mitgetheilte Tabelle über die wahren Volumina des Waſſers bei verſchiedenen Temperaturen betrachten, welche von Roſetti aufgeſtellt wurde, ſo ſehen wir, daß z. B. das Volumen des Waſſers, bei 17 Graden 1.001031, bei 20 Graden C. dagegen 1.001615 beträgt, die Differenz iſt alſo ſehr klein, und entſpricht beiläufig einem Plus von etwa 1/1700. Dies bedeutet alſo, daß 1700 Cbcm. Waſſer, bei 17 Grad C. gemefſen, bei 20 Grad C. ein Volumen von 1701 Cbcm. einnehmen würden. Dies iſt an und für ſich ſchon eine Abweichung, welche von keinem Belange iſt, ſie wird aber noch geringfügiger, wenn man bedenkt, daß das in Frage bei den meiſten Operationen kommende Volumen unter 100 Cbcm. beträgt.

Die Mithung der auf Einguß getheilten Meſſgefäße geſchieht in der Weiſe, daß man dieſelben im vollkommen trockenen Zuſtande auf eine Waage von genügender Tragfähigkeit und Empfindlichkeit ſetzt, die Waage durch Auſtariren ins Gleichgewicht bringt, und nun den Meſſkolben oder den Meſſcylinder bis zur oberſten Marke in correcter Weiſe mit Waſſer von circa 17.5 Grad C. füllt. Dann

legt man soviel Gewichte auf, als nöthig sind, um die Waage wieder in das Gleichgewicht zu bringen, die Summe der Gewichte in Grammen ausgedrückt entspricht dem Inhalte der Meßgefäße in Cubikcentimetern. Die zulässigen Abweichungen von dem wahren Fassungsvermögen theilen wir an späterer Stelle mit, hier wollen wir nur das Verfahren besprechen, welches einzuschlagen ist, um falsch geaichte Meßgefäße mit einer richtigen Marke zu versehen.

Grade Celsius	Volumen	Grade Celsius	Volumen	Grade Celsius	Volumen
0	1.000000	9	1.000047	18	1.001219
1	0.999943	10	1.000124	19	1.001413
2	0.999902	11	1.000216	20	1.001615
3	0.999880	12	1.000322	21	1.001828
4	0.999871	13	1.000441	22	1.002094
5	9.999881	14	1.000572	23	1.002276
6	0.999901	15	1.000712	24	1.002511
7	0.999938	16	1.000870	25	1.002759
8	0.999985	17	1.001031		

Angenommen, ein Literkolben würde nicht 1000, sondern 1002 Cbcm. fassen. Wir entnehmen demselben zunächst mit einer Pipette soviel Wasser, daß die mit einem Kilogramme belastete Waage im Gleichgewichte steht. Wir haben nun genau 1000 Cbcm. Wasser im Kolben, der Meniscus der Flüssigkeit wird unterhalb der ursprünglichen, falschen Marke stehen. Wir kleben nun an die Stelle der neuen Marke ein kleines Papierstreifen, und markiren auf demselben mittelst eines scharfen Striches den richtigen Stand der Flüssigkeit. Ist dies erfolgt, so entleeren wir den Kolben abermals, trocknen denselben, tariren ihn aus, füllen genau bis zu der neuen provisorischen Marke auf, und überzeugen uns durch eine neuerliche Wägung des gefüllten Kolbens, ob nun der Inhalt genau 1000 Gr.

wiegt. Ist dies nicht der Fall, so wiederholen wir den beschriebenen Vorgang von neuem, stimmt das Gewicht, so gehen wir daran, die Marke unveränderlich auf dem Glase anzubringen. Zu diesem Zwecke spannen wir den Kolben vollkommen centrisch in einer Drehbank ein, und ziehen die Marke mittelst eines in einer sicheren Führung befindlichen Schreibdiamanten, indem wir den Kolben rotiren lassen, rings um den Hals desselben. Ist keine Drehbank vorhanden, so kann man auch in der Weise verfahren, dař man ober- und unterhalb der neuen Marke vollkommen gerade abgeschnittene Streifen starken Papierses oder Carton klebt, so dař zwischen beiden Streifen ein schmaler Raum verbleibt, innerhalb welchem die neue Marke fallen soll. Und nun führt man aus freier Hand in diesen Zwischenraum den Schreibdiamant, bis die Marke die nöthige Tiefe erhalten hat, worauf die Papierstreifen durch Abwaschen entfernt werden.

Bei Meřcylindern wird man in der Regel keine Correctur anbringen, vielmehr solche, welche wesentliche Abweichungen zeigen, zurückweisen. Kleinere Abweichungen sind hier ohne Belang, da mit Hilfe der graduirten Cylinder zc. nur aproximative Messungen vorgenommen werden sollen.

Um Pipetten zu achen, geht man in der Weise vor, dař man das aus denselben ausflieřende Wasser in einem trockenen Wageglaschen, dessen genaues Gewicht bekannt ist, zur Wägung bringt, und dies einigemal wiederholt. Hierbei hat man stets in gleicher Weise zu verfahren, und ferner zu beruckichtigen, in welcher Weise die Pipette zu verwenden ist, ob auf freies Ausflieřen, Ausblasen u. s. w. Hat man nun beispielsweise gefunden, dař die Pipette weniger als ihrem Sollgehalte entspricht, ausflieřen läst, so befestigt man oberhalb der ursprünglichen Marke abermals ein Papierstreifen, und bringt auf demselben mittelst Bleistift eine provisorische Marke an, wobei man nach dem Querschnitte des Saugrohres beiläufig das fehlende Volumen schätzt. Nun bestimmt man abermals durch Wägung die aus der Pipette ausflieřende Wasser-

menge, wenn die Pipette bis zur neuen Marke gefüllt wird. Man verändert nun solange die Höhenlage der Marke, bis die richtige Stelle derselben gefunden ist, worauf man sich noch durch einige Wägungen von der absoluten Richtigkeit der neuen Marke zu überzeugen hat. Dann wird in gleicher Weise, wie wir es bei der Nachaichung des Literkolbens besprochen haben, mittelst eines Schreibdiamanten dieselbe auf das Glas übertragen.

Steht zur Auswägung größerer Meßgefäße keine Waage von entsprechender Tragfähigkeit zur Verfügung, so kann man sich auch gegebenen Falles in der Weise behelfen, daß man die Nachaichung mit Hilfe einer Pipette, deren Richtigkeit bekannt ist, vornimmt. Dieser Vorgang ist jedoch schon aus dem Grunde minder genau und empfehlenswerth, da sich der nothwendiger Weise bei jeder Pipettirung gemachte Fehler summiren kann und dann, wenn beispielsweise ein Literkolben mittelst einer 100 Cbcm. fassenden Pipette nachgeaicht wird, die Differenz eine große wird.

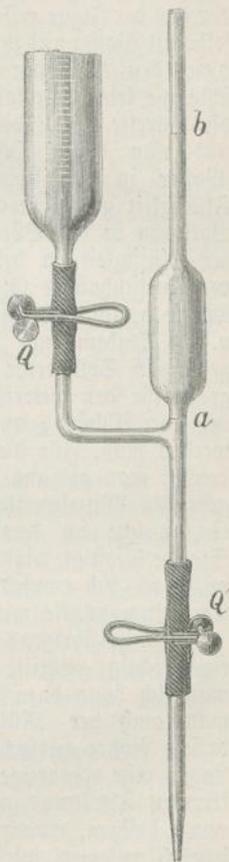
Um Büretten nachzuzeichnen, können verschiedene Wege eingeschlagen werden. Man kann sie in analoger Weise wie Pipetten auswägen, indem man je 5 Cbcm. in ein Wäagegläschen fließen läßt, und das Gewicht bestimmt. Die Abweichungen werden aufgeschrieben, und dann zu einer Correctionstabelle zusammengestellt. Indem man zunächst bei dem Theilstriche Null beginnt, und je 5 Cbcm. zur Wägung bringt, und dann bei dem Theilstriche eins, zwei u. s. w. fortfährt, indem man jedesmal 5 Cbcm. abfließen läßt, erfährt man die Abweichung, welche die Bürette an den einzelnen Stellen zeigt, und welche wohl in der Regel weniger durch die Ungenauigkeit der Theilung, als vielmehr dadurch zu Stande kommen, daß das Bürettenrohr nicht an allen Stellen genau die gleiche Weite besitzt.

Ein anderer Vorgang, um sich von der Richtigkeit einer Bürette zu überzeugen, besteht darin, daß man die Bürette a u s t i r i r t. Das Princip dieser etwas umständlichen Methode besteht darin, daß man zwei Lösungen, welche sich ganz genau entsprechen, also z. B. eine Lauge

und eine Säure, von welchem ſich gleiche Volumina eben neutraliſiren, verwendet. Die eine Lösung wird in die Bürette gefüllt und mit derſelben genau abgemessene Volumina der anderen Lösung ſo lange verſetzt, biſ der Punkt der vollständigen Neutralität erreicht iſt. Die Art und Weiſe dieſes Vorganges, inſbeſondere die Mittel welche die Erkennung der Neutralität geſtatten, werden wir ſpäter kennen lernen. Wenn wir wiſſen, daſ gleiche Volumina beider Lösungen ſich vollkommen neutraliſiren, ſo iſt eſ einleuchtend, daſ, vorausgeſetzt, daſ die Bürette richtig iſt, zur Neutraliſirung von je 10 Cbcm. Säure ſtets genau 10 Cbcm. Lauge aus der Bürette ausflieſen müſſen. Daſ von der in der Bürette befindlichen Flüſſigkeit verbrauchte Volumen wird alſo, exacte Arbeit vorausgeſetzt, immer gleich 10 Cbcm. ſein und die Abweichungen von den Theilſtrichen der Bürette zeigen unſ an, daſ, und um welche Groſe die Bürette an der entſprechenden Stelle ungenau iſt. Indem man die Abweichungen dann in einer Tabelle zuſammengestellt, und dieſe bei jeder Ableſung verwendet, wird der oder die Fehler der Bürette eliminiert.

Am einfachſten erfolgt aber die Nachai chung einer Bürette in der Weiſe, daſ man mit Hilfe eines genauen Meſſapparateſ daſ richtige Volumen von Cubikcentimeter zu Cubikcentimeter ermittelt.

Fig. 49.



Dies geschieht am schnellsten unter Anwendung des von W. Ostwald angegebenen Apparates Fig. 49; derselbe faßt zwischen den beiden Marken a und b genau 2 Cbcm. und wird durch wiederholtes Auswägen auf seine absolute Richtigkeit geprüft. Man befestigt die Vorrichtung in der aus der Figur ersichtlichen Weise an der Bürette, füllt dieselbe mit Wasser und sorgt durch wiederholtes Durchlaufenlassen durch den Nüchapparat, daß sich innerhalb der Kautschukschläuche keine Luftblasen befinden. Ist dies erreicht, so wird die Bürette genau bis zum Nullpunkte mit Wasser gefüllt, und nun durch Oeffnen des Quetschhahnes Q solange Wasser in den kleinen Apparat treten gelassen, bis die Flüssigkeit genau bei der Marke b steht. Hierauf wird das Volumen in der Bürette abgelesen und der wahre Stand der Flüssigkeit in derselben aufgeschrieben. Durch Oeffnen des Quetschhahnes Q' entleert man den Nüchapparat bis zur Marke a, läßt abermals aus der Bürette Wasser zufließen, u. s. w. Indem man jeden abgelesenen Werth von dem zugehörigen Sollwerthe abzieht, erhält man die Correctionsgröße für den betreffenden Theilstrich der Bürette, welche bei jeder Ableseung an dieser Stelle zugesügt oder abgezogen werden muß. Für die zwischenliegenden Stellen der Bürette benützt man die aus den angrenzenden Correcturen sich ergebenden Mittelwerthe. Diese trägt man in eine Tabelle ein, welche an dem die betreffende Bürette tragenden Stative befestigt wird. Um jeder Verwechslung vorzubeugen, wird es sich empfehlen, jede Bürette und die zugehörige Correctionstabelle mit einer Nummer zu versehen.

Es ist übrigens auch durchaus nicht sehr schwer, sich eine richtig getheilte Bürette selbst anzufertigen, entwirft man sich dann dazu die erwähnte Correctionstabelle, so ist man auch der Mühe überhoben, eine vollkommen cylindrische Röhre ausfinden zu müssen. Auch ist man in der Lage, eine derartige selbstverfertigte Bürette mit einer feineren Theilung zu versehen, als sie die käuflichen Büretten besitzen, wodurch die Genauigkeit der Ableseung wesentlich gesteigert wird.

In Folgendem geben wir ein Beispiel für eine derartige Correctionstabelle.

Bei der Prüfung		Beim Gebrauche ist anzubringen	
an der Bürette abgelesene Cbcm.	durch die Pipette entleerte Cbcm.	Correctur in Cbcm.	bei Ableitung zwischen den Scalentheilen
—	—	+ 0·01	0—1
1·97	2	+ 0·03	1—2
—	—	+ 0·03	2—3
3·96	4	+ 0·04	3—4
—	—	+ 0·02	4—5
5·99	6	+ 0·01	5—6
—	—	— 0·01	6—7
8·03	8	— 0·03	7—8
u. f. w.	u. f. w.	u. f. w.	u. f. w.

Die Selbstanfertigung der Büretten geschieht nach W. Ostwald in folgender Weise:

Eine geeignete Glasröhre wird am Ende in zweckentsprechender Weise ausgezogen, mit Kautschuschlauch und Quetschhahn versehen, und nach sorgfältiger Reinigung mit Wasser gefüllt. An die Stelle des künftigen Nullstriches klebt man ein Streifen Papier, und stellt das Wasser auf den oberen Rand desselben ein. Darauf läßt man das Wasser in ein enghalsiges Meßkölbchen von 25 Cbcm. bis zur Marke einfließen, wartet einige Minuten, und markirt jetzt den Wasserstand im Rohre durch ein zweites Papierstreifen.

Um die durch die beiden Marken begrenzte Strecke in 250 gleiche Theile zu theilen, benützt man nach Ostwald eine Spiegelglasplatte, in welche 251 parallele Striche von mindestens 20 Cm. Länge und 1 Mm. Entfernung mit Flußsäure geätzt sind. Die zu theilende Länge wird in den

Circle genommen, eine Spitze in den ersten Strich gesetzt und die andere derart bewegt, daß sie den letzten trifft. Legt man an beide Spitzen ein Lineal, so sind die Punkte, in denen die Striche das Lineal schneiden, die gesuchten Theilpunkte der Bürette.

Man fixirt jetzt das Lineal durch einige Schrauben, legt die mit Wachs überzogene Bürette in die Verlängerung des Lineales und überträgt die Theilung mittelst des Stangenzirkels auf dieselbe. Die Feinheit der Theilung hängt hierbei natürlich ganz von der Schärfe der Radir- nadel ab.

Die Aetzung der in das Wachs gravirten Theilung geschieht derart, daß man die Bürette drei- oder viermal mit einem an einem Drahte befestigten, in Flußsäure getauchten Wattebäuschchen überstreicht, und nach einer Dauer der Einwirkung von einer bis zwei Minuten die Säure wegwäscht.

Die verschiedenen Menggeräthe lassen sich mit Leichtigkeit bis auf folgende Werthe richtigstellen.

Pipette zu 10 Cbcm.	0.010 Cbcm.
» 50 »	0.040 »
Meßkolben zu 1000 »	0.100 »
» » 500 »	0.070 »
» » 250 »	0.050 »

Bezüglich der zulässigen Fehlergrenzen bei Meßgeräthen mit und ohne Eintheilung sagt die »Bekanntmachung, betreffend die Aichung von chemischen Meßgeräthen vom 26. August 1893« für das Deutsche Reich folgendes:

1. Meßgeräthe ohne Eintheilung.

Die im Mehr oder Minder zuzulassenden Fehler dürfen höchstens betragen:

bei Kolben von 2 Litern Sollgehalt auf Ausguß 1 Cbcm.
 » » » 1 » » » » 0.6 »

bei Kolben von 0.5 Litern Sollgehalt auf Ausguß 0.3 Cbcm.				
> > > 0.2 > > > > 0.2 >				
> > > 0.1 > > > > 0.2 >				
> > > 0.05 > > > > 0.1 >				

bei Kolben auf Einguß die Hälfte dieser Werthe;

bei Vollpipetten von 1 bis einschließlich 2 Cbcm 0.01 Cbcm.				
von mehr als 2 > > 10 > 0.02 >				
> > > 10 > > 30 > 0.03 >				
> > > 30 > > 75 > 0.05 >				
> > > 75 > > 200 > 0.1 >				

2. Meßgeräte mit Eintheilung.

Die im Mehr oder Minder zuzulassenden Fehler des gesammten Raumgehaltes dürfen an Büretten und Meßpipetten höchstens betragen:

bei 1 bis einschließlich 2 Cbcm.	0.01 Cbcm.
> 2 > > 10 >	0.02 >
> 10 > > 30 >	0.03 >
> 30 > > 50 >	0.05 >
> 50 > > 100 >	0.1 >

bei Meßgläsern gleicher Größe auf Einguß das Doppelte, auf Ausguß das Vierfache; ferner bei Meßgläsern auf Einguß:

bei mehr als 100 bis einschließlich 200 Cbcm.	0.5 Cbcm.
> > > 200 > > 500 >	1.0 >
> > > 500 >	— 2.0 >

bei Meßgläsern gleicher Größe auf Ausguß das Doppelte.

Sodann darf bei Meßgläsern auf Einguß der Fehler desjenigen Raumes, welcher in zehn aufeinander folgenden kleinsten Theilabschnitten enthalten ist, im Mehr oder Minder an keiner Stelle der Eintheilung mehr betragen als:

1 Cbcm. bei Eintheilung in 10 und 5 Cbcm.	
0.4 » » » » 2 »	
0.2 » » » » 1 und 0.2 »	
0.1 » » » » 0.2 » 0.1 »	

bei Meßgläsern auf Ausguß das Doppelte dieser Beträge; bei den Büretten und Meßpipetten mit Eintheilung in 0.01 bis einschließlich 0.2 Cbcm. nicht mehr als ein Drittel eines kleinsten Theilabschnittes, bei den anderen nicht mehr als ein Viertel.

Die von der deutschen Normal-Michungscommission geachteten und als den Anforderungen entsprechend gefundenen Meßgeräthe werden durch Anbringung des Präcisionsaichstempels kenntlich gemacht. Die Stempelung erfolgt durch Aufsetzen dieses Präcisionsaichstempels bei Kolben unmittelbar über der Strichmarke und über der Bezeichnung, bei Vollpipetten unmittelbar über dem oberen Strich, und wenn der Meßraum auch nach unten durch einen Strich abgegrenzt ist, unmittelbar unter diesem, bei den übrigen Geräthen dicht oberhalb des obersten und unterhalb des untersten Striches. Außerdem erhalten die Ablassspitzen einen Stempel dicht an der Mündung.

Der genaue Wortlaut dieser Bestimmungen der kaiserlichen Normal-Michungscommission Berlin ist im Jahrgange 1894 der »Zeitschrift für anal. Chemie« im Anhang enthalten.

Ein großer Nachtheil ist es, daß sich sämtliche Miehungen der genannten Stelle auf das Volumen des Wassers bei 15 Grad C. beziehen, so daß dieselben nicht im Einklange mit der bisher geübten Gepflogenheit, für mañanalytische Zwecke bestimmte Meßgeräthe bei 17.5 Grad C. zu aichen, stehen. Da aber diese Temperatur unseren Verhältnissen bei Weitem besser entspricht und da ferner gewissermaßen das ganze System mit derselben innig verknüpft ist, wird man gut thun, dieselbe beizubehalten und sich die Meßgefäße selbst bei 17.5 Grad C. zu aichen. Wie wir gesehen haben, ist dies eine höchst einfache Manipulation, die sonder Mühe von Fall zu Fall selbst vorgenommen werden kann.

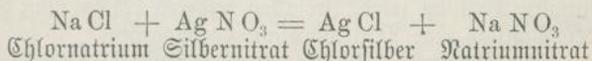
Zweiter Abschnitt.

Das maßanalytische System.

Die Ausführung maßanalytischer Operationen beruht auf der Anwendung solcher Lösungen, welche eine bekannte Menge des wirksamen Körpers enthalten. Führen wir nun mit Hilfe einer derartigen Lösung eine Operation durch und kennen wir die Gleichung, nach welcher die Reaction verläuft, welche bei dem Zusammenbringen des gelösten Körpers mit dem zu untersuchenden stattfindet, so können wir, da wir die Menge der in jedem Cubiccentimeter der Lösung vorhandenen wirksamen Substanz kennen, daraus berechnen, welche Menge des maßanalytisch zu bestimmenden Körpers vorhanden war.

Ein Beispiel wird das Gesagte erläutern.

Angenommen wir wollten den Gehalt einer Lösung an Silber bestimmen, das Silber ist in der Lösung als Silbernitrat vorhanden. Wir wissen nun, daß eine Lösung von Chlornatrium, Kochsalz, in einer derartigen Lösung eine Fällung hervorruft, welche aus Chlor Silber besteht. Nach der Gleichung:



wissen wir ferner, daß 58.36 Chlornatrium 169.55 Silbernitrat, oder, da 169.55 Silbernitrat 107.66 Silber enthalten, 107.66 Silber entsprechen. Wir werden also eine bekannte Menge vollkommen reines Chlornatrium zu einem

Liter Wasser lösen, von dieser Lösung in eine Bürette füllen und aus dieser zu der zu prüfenden Silberlösung so lange zufließen lassen, als noch ein Niederschlag entsteht. Sobald wir wahrnehmen, daß alles Silber ausgefällt ist, daß also auf Zusatz eines Tropfens der Chlornatriumlösung kein Niederschlag mehr entsteht, hören wir mit dem weiteren Zusatz auf und lesen an der Bürette die verbrauchten Cubiccentimeter ab.

Wir nehmen nun ferner an, daß wir 50 Gr. Chlornatrium zu einem Liter gelöst haben, und von dieser Lösung zur vollständigen Ausfällung des Silbers genau 20 Cbcm. verbrauchten. In 20 Cbcm. sind, da in 1000 Cbcm. 50 Gr. enthalten sind, 1 Gr. Chlornatrium enthalten. Die untersuchte Lösung enthielt daher so viel Silber, als einem Gramm Chlornatrium entspricht. Nach der oben angeführten Gleichung, beziehungsweise nach dem Ansatz:

$$1 : 58.36 = x : 169.55$$

berechnet sich x zu 2905 Gr. Silbernitrat; die Menge des Silbers finden wir nach dem Ansatz:

$$1 : 58.36 = x : 107.66$$

x ist dann gleich 1.810 Gr. Silber.

Die Verwendung einer derartigen empirischen Lösung bietet jedoch den Nachtheil, daß die Berechnung des Resultates etwas mehr Zeit in Anspruch nimmt, denn in den meisten Fällen wird es sich nicht so günstig treffen, wie in dem angeführten Beispiele, daß die Menge der verbrauchten Substanz genau 1 Gr. ist, wodurch die Berechnung eine einfache Division wird. In allen anderen Fällen muß dann der Division eine Multiplication vorausgehen.

Die Rechnung läßt sich jedoch wesentlich vereinfachen, wenn man überlegt, daß, da 58.36 Gr. Chlornatrium 107.66 Gr. Silber entsprechen, 50 Gr. Chlornatrium

$$50 \times 107.66$$

$$\begin{array}{r} 50 \times 107.66 \\ \hline 5383.00 \\ \hline 5383.00 \end{array}$$

also 92.237 Gr. Silber entſprechen werden. Da nun die 50 Gr. Chlornatrium in 1000 Cbcm. gelöſt ſind, wird jedes Cubikcentimeter dieſer Löſung 0.092237 Gr. Silber ausfallen. Wir brauchen ſonach die verbrauchten Cubikcentimeter nur mit dieſer Zahl zu multipliciren, um das Reſultat zu erhalten.

Da wir die erwähnte Chlornatriumlöſung überhaupt nur zur Beſtimmung des Silbers verwenden können, wird uns eine derartige Löſung genau den gleichen Dienſt erweiſen, wie jede andere, nach ſpäter zu erörternden Grundſätzen bereitete. Die Nachtheile einer ſolchen empiriſchen Löſung würden jedoch deutlich zu Tage treten, wenn wir uns nach dem mitgetheilten Principe etwa eine verdünnte Säure bereiten würden, um mit Hilfe derſelben verſchiedene alkaliſch reagirende Körper zu beſtimmen. Dann müßte für jeden Einzelfall die erwähnte Rechnung durchgeführt werden, was ebenſo umſtändlich als zeitraubend wäre.

Die empiriſchen Löſungen finden vornehmlich dann Anwendung, wenn ſie aus Körpern bereitet werden, welche ſchwer genau abzuwägen ſind, oder welche in wäſſeriger Löſung raſch Veränderungen unterworfen ſind. Man muß jedoch dann nach einer der an ſpäterer Stelle zu beſprechenden Methoden den Wirkungswert h ſolcher Löſungen wiederholt feſtſtellen.

Den Wirkungswert h bezeichnet man auch kurz als »Titer«, und nennt derartige Löſungen dann titrirte Löſungen. Der Titer iſt ſelbſtverſtändlich verſchieden, nach der Natur der zu beſtimmenden Subſtanz, eine empiriſche Salzsäure hat einen anderen Titer, wenn mittelſt derſelben der Gehalt einer Natronlauge ermittelt werden ſoll, als wenn es ſich um Beſtimmung des Gehaltes einer Kalilauge handelt, da das Molekulargewicht des Natrium- und des Kaliumhydrates ein verſchiedenes iſt.

Wo es die Umſtände erlauben, wendet man daher ſogenannte Normallöſungen an.

Unter einer Normallöſung verſteht man eine Löſung, welche das in Grammen ausgedrückte Äqui-

valentgewicht des wirksamen Körpers zu einem Liter gelöst enthält.

Den Begriff des Äquivalentes haben wir schon in der Einleitung erörtert und gefunden, daß unter einem Äquivalent eines Elementes oder einer Verbindung jene Menge derselben zu verstehen ist, welche einem Atome Wasserstoff entspricht. Man erhält das Äquivalentgewicht, wenn man das Molekulargewicht der Verbindungen, bei Elementen das Atomgewicht derselben durch die Werthigkeit dividirt.

So enthält eine Normalsalzsäure 36·37 Gr. HCl im Liter, da die Salzsäure einbasisch ist, d. h. sie besitzt nur ein gegen ein Metall austauschbares Wasserstoffatom. Das Äquivalentgewicht fällt daher hier mit dem Molekulargewichte zusammen. Die Schwefelsäure dagegen, deren Formel H_2SO_4 lautet, besitzt zwei gegen Metalle austauschbare Wasserstoffatome, eine Normalschwefelsäure wird daher im Liter nur

$$\frac{97\cdot82}{2}$$

2

also 48·91 Gr. H_2SO_4 enthalten.

Um das Äquivalentgewicht von Salzen zu erfahren, brauchen wir nur zu überlegen, welche Werthigkeit die Säure, von welcher das betreffende Salz stammt, besitzt. Das Äquivalentgewicht des kohlensauren Natriums, dessen Formel Na_2CO_3 lautet und welches von der zweibasischen Kohlenensäure H_2CO_3 stammt, indem die beiden Wasserstoffatome derselben durch zwei einwerthige Atome Natrium ersetzt wurden, ist daher nicht 105·83, sondern nur die Hälfte, also 52·915.

Der Kalk, dessen Formel CaO lautet ist zweibasisch, denn zu seiner Ueberführung in Chlorcalcium $CaCl_2$ brauchen wir zwei Moleküle Salzsäure, daher ist das Äquivalentgewicht auch nur die Hälfte des Molekulargewichtes.

Wie man ſieht, iſt ſtets nur eine einfache Ueberlegung nöthig, um das Aequivalentgewicht einer Verbindung zu erfahren.

Bemerkt muß ferner noch werden, daß bei Subſtanzen, welche mit Kryſtallwaſſer kryſtalliſiren, bei der Beſtimmung des Aequivalentgewichtes, beziehungsweiſe bei der Abwägung deſſelben, wenn man eine Normallöſung bereiten will, ſtets der Gehalt an Kryſtallwaſſer mit in Rechnung gezogen werden muß.

Die Oxalſäure z. B. iſt eine organiſche Säure von der Formel $C_2O_4H_2$, ſie wird in der Maſſanalyſe vielfach angewendet und kryſtalliſirt mit zwei Molekülen Kryſtallwaſſer, ſo daß ihre Formel richtig lautet $C_2O_4H_2 + 2H_2O$. Nachdem ſie zwei durch Metalle vertretbare Waſſerſtoffatome beſitzt, beträgt das Aequivalentgewicht nur die Hälfte des Molekulargewichtes, dieſes iſt aber hier nicht 89.78, ſondern $89.78 + 2H_2O$, alſo 125.70 und das Aequivalentgewicht iſt daher gleich 62.85 Gr.

Normallöſungen werden nur in wenigen Fällen angewendet, vielmehr gebraucht man in der Regel Löſungen, welche nur die Hälfte, den zehnten oder den hundertſten Theil des Normalgewichtes, wie in dieſem Falle das Aequivalentgewicht auch genannt wird, enthalten. Derartige Löſungen werden als halb-, zehntel oder hundertſtelnormal bezeichnet.

Da alſo eine Normalſalzsäure 36.37 Gr. HCl im Liter enthält, enthält eine halbnormale Salzsäure nur 18.185, eine zehntelnormale Salzsäure nur 3.637 und eine hundertſtelnormale Salzsäure nur 0.3637 Gr. HCl im Liter.

Zur Herſtellung derartiger Normallöſungen iſt allerdings eine etwas größere Mühe erforderlich, als wenn man nur eine empiriſche Löſung bereitet, doch bietet die Arbeit mit einer normalen, beziehungsweiſe zehntel- oder hundertſtelnormalen Löſung viele Vortheile, ſo daß es angezeigt iſt, ſich ſoviel als möglich der normalen Löſungen

zu bedienen, oder doch solche zu verwenden, welche zu dem Äquivalentgewichte in einem einfachen Verhältnisse stehen.

Wir haben schon wiederholt darauf hingewiesen, daß die Äquivalentgewichte die Verbindungsgewichte der Elemente sind, d. h. jene einfachen Verhältnisse ausdrücken, in welchen sie sich untereinander verbinden. Das Gleiche gilt von den Äquivalentgewichten der Verbindungen, und zwar derart, daß die Äquivalentgewichte aller Verbindungen einander entsprechen. Da wir nun in einem Liter Normallösung stets das Äquivalentgewicht des wirksamen Körpers besitzen, so müssen sich auch gleiche Volumina der Normallösungen verhalten wie die Äquivalentgewichte, d. h. sie müssen sich auch untereinander entsprechen.

Da wir z. B. wissen, daß 36.37 Gr. Salzsäure äquivalent sind 39.95 Gr. Natriumhydrat NaOH , so müssen sich auch gleiche Volumina derartiger Normallösungen vollständig neutralisiren, d. h. zusammen eine Verbindung bilden, welche weder den sauren Charakter der Salzsäure, noch den basischen der Natronlauge erkennen läßt, welche also neutral ist. Ein Cubikcentimeter Normal Salzsäure entspricht daher genau einem Cubikcentimeter Natronlauge, und umgekehrt, ein Cubikcentimeter Normal Salzsäure ist daher auch gleich 0.03995 Gr. der Verbindung NaOH , und ein Cubikcentimeter Natronlauge gleich 0.03637 Gramm der Verbindung HCl .

Würde z. B. mit einer genau normalen Salzsäure eine abgemessene Menge einer Natronlauge, deren Gehalt an der Verbindung NaOH uns nicht bekannt ist, titrirt, d. h. so lange mit der Normal Salzsäure versetzt, bis die Flüssigkeit neutral war, und verbrauchten wir hierzu 67.85 Ccm., so können wir nach dem Gesagten den Gehalt der Natronlauge an der Verbindung NaOH leicht berechnen, indem wir einfach die verbrauchten Cubikcentimeter HCl mit dem in Milligrammen ausgedrückten Äquivalentgewichte des Natriumhydrates, also mit 39.95 multiplisiren, und wir

finden, daß die unterſuchte Lauge in der zur Titrirung gebrachten Menge

$$67.85 \times 39.95 = 2710.60 \text{ Milligramm,}$$

alſo 2.710 Gr. Natriumhydrat enthielt.

Führt man alſo eine Titrirung mit einer Normallöſung aus, ſo hat man nur, um die Menge des geſuchten Körpers zu erfahren, die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Löſung mit dem in Milligrammen ausgedrückten Aequivalentgewichte des geſuchten Körpers zu multipliciren.

Außer den beiden erwähnten Löſungen, den empiriſchen und den Normallöſungen, finden zu maſanalytiſchen Beſtimmungen auch ſolche Löſungen Anwendung, welche derart geſtellt ſind, daß die verbrauchten Cubikcentimeter direct Procenten der geſuchten Subſtanz entsprechen, wenn ein gewiſſes Gewicht des zu unterſuchenden Körpers, in der Regel werden 10 Gr. verwendet, titrirt wird, es ſind dieſe dann ebenfallſ empiriſche Löſungen. Das Gleiche kann man aber mit jeder Normallöſung erreichen, wenn man zu jeder Titrirung den zehnten Theil des Aequivalentgewichtes der geſuchten Subſtanz anwendet. Dieſes Verfahren ſteht inſbeſondere im Fabriksbetriebe häufig im Gebrauche, da es in der That die einfachſte Methode iſt, und hierdurch jede Berechnung eliminirt wird. Das Princip dieſes Verfahrens reſultirt aus folgender Betrachtung:

Das Aequivalentgewicht des kohlenſauren Natriums, Na_2CO_3 , gewöhnlich Soda genannt, iſt 52.925, und dieſe Menge würde zur Neutraliſirung ein Liter Normalſalzsäure erfordern, 5.2925 Gr. daher nur 100 Cbcm. Dieſe wird aber nur der Fall ſein, wenn die zur Titrirung gebrachte Soda vollkommen wasserfrei und chemiſch rein iſt. Iſt ſie dagegen mit anderen Subſtanzen, wie ſchwefelſaures Natrium u. ſ. w. verunreinigt, oder aber iſt ſie nicht wasserfrei, ſo kann die

zur Titrirung verwendete Säure nur auf weniger kohlen-
saurer Natrium einwirken, und es wird in Folge dessen
auch weniger von der Säure zur Neutralisation verbraucht
werden. Da aber 100 Cbcm. der Säure 100 Procent der
Soda entsprechen, wird jeder Cubikcentimeter Salzsäure ein
Procent kohlen-saurer Natrium anzeigen, und die verbrauchten
ganzen Cubikcentimeter Normalsalzsäure entsprechen daher
ganzen, die Zehntelcubikcentimeter Zehntelprocenten reinem,
wasserfreiem kohlen-sauren Natrium.

Für manche Bestimmungen wählt man solche Lö-
sungen, bei welchen dann die verbrauchten Cubikcentimeter
direct Procente angeben, wenn eine bestimmte Menge, z. B.
10 Gr., damit titirt wurden. Den Gehalt einer derartigen
Lösung erfahren wir nach folgender Ueberlegung:

Wir wissen, daß 52.925 Gr. reines kohlen-saurer Na-
trium 36.37 Gr. H Cl entsprechen. 10 Gr. Soda entsprechen
daher 6.86226 Gr. H Cl. Wir werden uns nun eine Salz-
säure bereiten, welche in 1000 Cbcm. 68.6226 Gr. H Cl
enthält, zur Neutralisation von 10 Gr. reiner wasserfreier
Soda werden dann von dieser Säure genau 100 Cbcm.
erforderlich sein. Titiren wir nun mit dieser Säure eine
unreine Soda, und zwar 10 Gr. derselben, und verbrauchen
wir beispielsweise 85.3 Cbcm., so wissen wir, daß die Soda
nur 85.3 Procent reines kohlen-saurer Natrium enthält.

Worin bestehen nun die Vortheile der Anwendung
genau normaler Lösungen und solcher mit einem empirischen
Titer?

Die Anwendung genau normaler Lösungen bringt vor
allem den Vortheil, daß man mit einer Normal-säure alle
Basen, und mit einer normalen Alkali-lösung alle Säuren
titiren kann, und die Berechnung eine höchst einfache ist.
Dieselbe besteht nur in einer Multiplication, und auch
diese kann unschwer in eine Addition verwandelt werden.
Zu diesem Zwecke ist es nur nöthig, sich vor Augen zu halten,
daß, wenn z. B. 1000 Cbcm. einer normalen Salzsäure
52.925 Gr. kohlen-sauren Natrium entsprechen, ein Cubik-
centimeter Salzsäure 0.052925 Gr. Soda entsprechen wird.

Indem wir uns nun ein= für allemal berechnen, wie viel Gramm Soda 2, 3, u. s. w. Cubikcentimeter Salzsäure entsprechen, und diese Zahlen in übersichtlicher Weise aufschreiben, gelangen wir zu folgender Tabelle:

1 Cbcm.	=	0.052925	Gr. Natriumcarbonat
2 »	=	0.105850	»
3 »	=	0.158775	»
4 »	=	0.211700	»
5 »	=	0.264625	»
6 »	=	0.317550	»
7 »	=	0.370475	»
8 »	=	0.423400	»
9 »	=	0.476325	»

Haben wir z. B. zur Titration einer beliebigen, aber bekannten Menge Soda 54.5 Cbcm. Normalsalzsäure verbraucht, so entsprechen diese

$$54.5 \times 0.052925 = 2.8844125 \text{ Gr. Soda.}$$

Das gleiche Resultat erhalten wir jedoch auch, wenn wir mit Hilfe der oben mitgetheilten Tabelle folgende Addition ausführen.

50 Cbcm.	2.64625	(der Punkt bei der Zahl für 5 Cbcm. eine Stelle nach rechts)
4 »	0.211700	(der Punkt bei der Zahl für 4 Cbcm. bleibt)
0.5 »	0.0264625	(der Punkt bei der Zahl für 5 Cbcm. eine Stelle nach links)
<hr/>		
54.5 Cbcm.	2.8844125	

Bei Anwendung dieser Tabellen, welche sich leicht für jede Basis berechnen lassen, ist daher immer eine, wenn auch nur kleine Rechnung erforderlich. Wie wir gesehen haben, kann diese vollständig umgangen werden, wenn wir, so ferne wir mit genau normalen oder zehntelnormalen Lösungen arbeiten, von der zu untersuchenden Substanz das Zehntel-, beziehungsweise Hundertstel-Äquivalentgewicht ab-

wägen und titriren. Wir wissen, daß dann die verbrauchten Cubikcentimeter und deren Unterabtheilungen direct Procenten und Zehntelprocenten entsprechen.

Dieses Verfahren bietet auch noch den Vortheil, daß wir die einzuwägende Menge der Substanz derart verändern können, daß uns die verbrauchten Cubikcentimeter gleich den Gehalt derselben an einer anderen Substanz anzeigen. Hierzu brauchen wir nur anzunehmen, die zu untersuchende Substanz bestehe ausschließlich aus der gesuchten, und deshalb das Zehntel-, beziehungsweise Hundertstel-Äquivalentgewicht von dieser abzuwägen.

Wollten wir, um ein Beispiel zu geben, direct durch Titration mit Normal säure erfahren, welche Menge Kohlen säure eine bestimmte Soda enthält, so würden wir das Zehntel-Äquivalentgewicht der Kohlen säure, als $43.89 : 2$, das sind 2.1945 Gr. Soda abwägen und titriren.

Wie man sieht, sind also genau normale Lösungen weitaus und leichter verwendbar, als Lösungen mit empirischem Titer, und als einziger Uebelstand wäre es anzuführen, daß die Abwägung der Substanz insoferne viele Schwierigkeiten bereitet und umständlich ist, als man stets außer den ganzen Grammen auch Zehntel, Hundertstel und Tausendstel derselben auf die Wagschale legen muß, wobei ein Irrthum leicht vorkommen kann. Dies wird verhindert, indem man Lösungen anwendet, welche derart gestellt sind, daß die verbrauchten Cubikcentimeter Procente der gesuchten Substanz anzeigen, wenn 10 Gr. des Untersuchungsobjectes eingewogen werden. — Er läßt sich jedoch auch bei den Normal- und Zehntelnormallösungen in der einfachsten Weise beseitigen, wenn die entsprechenden Taragewichte aus einem Stücke angefertigt werden. Dies wird sich insbesondere für solche Untersuchungen empfehlen, welche sich regelmäßig in einem Laboratorium wiederholen.

Arbeitet man also mit Normallösungen, so hat man den großen Vortheil, daß dieselben für verschiedene Zwecke angewendet werden können; man kann an der Bürette auch

direct Procente ablesen, wenn man das Zehntel-Äquivalentsgewicht des gesuchten Körpers zur Einwage bringt.

Empirische Lösungen mit ganz willkürlich gewähltem Titer können ebenfalls zu allen Bestimmungen verwendet werden, doch ist dann stets eine Berechnung erforderlich, die allerdings auch nach dem oben gegebenen Schema durch Anfertigung einer Tabelle in eine Addition umgewandelt werden kann. Das Gleiche gilt von solchen Lösungen, die Procente angeben, wenn ein bestimmtes Gewicht, z. B. 10 Gr., der zu untersuchenden Substanz eingewogen wird.

Die Herstellung aller dieser Lösungen erfolgt so ziemlich in gleicher Weise, die Anfertigung genauer normaler Lösungen verursacht wohl die meiste Mühe, doch macht sich dieselbe durch die vielseitige, leichte Anwendbarkeit der Normallösungen reichlich belohnt. Es empfiehlt sich daher, wo es von Werth ist, genau normale Lösungen anzufertigen. Für den Fabriksbetrieb sind dagegen, wenn stets nur immer dieselbe Bestimmung vorzunehmen ist, empirische Lösungen am meisten angezeigt. Sie ersparen jede Berechnung und können auch von Solchen, welche mit den Grundlagen der Maßanalyse nicht vertraut sind, ohne Weiteres angewendet werden, da das Titriren selbst keine Kunst ist, und nur genügende Beobachtungsgabe und Aufmerksamkeit voraussetzt.

Vor der Anwendung einer Maßlösung muß stets durch einzelne Bestimmungen der Titer derselben auf das Genaueste festgestellt werden, beziehungsweise man muß sich absolute Gewißheit verschaffen, daß die Lösung wirklich genau normal, zehntelnormal u. s. w. ist. Diese Ueberzeugung verschafft man sich durch die sogenannte *Urprüfung*, welche jedoch in solcher Weise durchgeführt werden muß, daß die hierbei auszuführenden Operationen jenen entsprechen, welche bei der Bestimmung der betreffenden Substanzen, für welche die Maßlösung dienen soll, vorgenommen werden.

Ueber die Ausführung dieser höchst wichtigen Urprüfung werden wir noch ausführlich bei den einzelnen Methoden sprechen.

Dritter Abschnitt.

Die maÑanalytischen Methoden.

Nach der Natur der Reactionen, auf welche sich die Ausführung maÑanalytischer Operationen gründet, lassen sich dieselben in verschiedene Arten eintheilen, und zwar können wir drei große Gruppen unterscheiden. Es sind dies:

1. die Sättigungsanalysen,
2. die Oxydations- und Reductionsanalysen, und
3. die Fällungsanalysen.

Zu den Sättigungsanalysen gehören alle jene Methoden der MaÑanalyse, welche auf einer Sättigung der Basen durch eine Säure, oder umgekehrt auf der Sättigung einer Säure durch eine Base beruhen. Dementsprechend werden sie auch als Alkalimetrie und Acidimetrie bezeichnet.

Da die zur Verwendung gelangenden Säuren und Alkalien ungefärbte Lösungen und auch farblose Salze bilden, bedarf es eines Erkennungszeichens, welches es gestattet, mit Bestimmtheit jenen Punkt zu erkennen, bei welchem die Sättigung eben beendet ist. Man bedient sich hierzu der Indicatoren, das sind Körper, welche mit Säuren und Basen verschieden gefärbte Lösungen bilden, so daß an dem Umschlage der Färbung das Vorwalten der zur Sättigung verwendeten Flüssigkeit erkannt werden kann. Selbstverständlich eignen sich als Indicator nur solche Körper, welche eine genügende Empfindlichkeit besitzen, so daß schon ein ganz geringer Ueberschuß der Säure oder

der Baſis den Umſchlag der Färbung hervorruft. Da die Zahl der Indicatoren eine ſehr bedeutende iſt, und da ferner die Eigenſchaften derſelben verſchiedene ſind, werden wir dieſe Subſtanzen in einem eigenen Abſchnitte beſprechen.

Die zu dieſer Art der Maſſanalyſe verwendeten Säuren und Laugen können nicht durch genaue Einwage hergeſtellt werden, vielmehr iſt hier ſtets eine Urprüfung vorzunehmen, nach deren Ergebniſſe die Löſung geſtellt wird. Hierzu verfährt man in der Weiſe, daß entweder die Säure gegen ein reines kohlenſaures Salz geſtellt wird, worauf man dann die Lauge auf die Säure ſtellt, oder man ſtellt die Lauge auf eine chemiſch reine, kryſtalliſirte, daher genau abwägbar Säure, und ſtellt dann die Normalſäure auf dieſe Lauge ein. Im erſteren Falle iſt daher zur Hervorbringung des Farbumſchlages des Indicators ein kleiner Ueberſchuß der Säure, im anderen ein ſolcher des Alkalis erforderlich. Welche dieſer beiden Arten der Urprüfung man vornehmen wird, hängt vornehmlich von dem Zwecke ab, dem die Löſung dienen ſoll. Sind häufiger Säuren zu beſtimmen, ſo wird man am beſten die Lauge gegen eine Säure einſtellen, alſo die Reaction in alkalischer Löſung beenden; umgekehrt wird man vorgehen, wenn häufiger Alkalien zu beſtimmen ſind.

Die Sättigungsmethoden werden hauptſächlich zur Beſtimmung freier Säuren und Alkalien, ferner zur Ermittlung des Gehaltes einzelner Carbonate und des Ammoniakſ in den meiſten Ammoniumverbindungen verwendet. Alles Weitere hierüber werden wir in den betreffenden Abſchnitten beſprechen.

Oxydations- und Reductionsanalyſen werden jene Arten der Maſſanalyſe genannt, welche darauf beruhen, daß durch Verbindungen, welche leicht Sauerſtoff aufzunehmen vermögen, andere Verbindungen, welche leicht Sauerſtoff abgeben, reducirt werden. Es findet daher ſtets eine Reduction und eine Oxydation gleichzeitig ſtatt. Hierbei muß nun der Gehalt der oxydirenden oder der reducirenden

Flüssigkeit bekannt sein, und nach der verbrauchten Menge kann die Menge der reducirten oder der oxydirten Substanz in einfacher Weise berechnet werden.

Die Oxydations- und Reductionsmethoden gestatten es, eine sehr große Zahl von Körpern maÑanalytisch zu bestimmen, in Folge dessen ist auch die Zahl der hierzu verwendbaren Maßflüssigkeiten eine sehr große. Die meisten dieser Methoden beruhen entweder auf der Verwendung einer Permanganatlösung oder einer Jodlösung als oxydirende Flüssigkeit, man bezeichnet die erstere Art daher auch als Oxydometrie, die zweite dagegen als Jodometrie.

Wird eine Lösung von Kaliumpermanganat als Maßflüssigkeit angewendet, so bildet diese selbst den Indicator, da ein Ueberschuß derselben in der zu titirenden Flüssigkeit sich durch eine rothe Färbung bemerkbar macht. Zu den jodometrischen Bestimmungen verwendet man Stärkelösung als Indicator, welche mit Jod eine intensiv blau gefärbte Verbindung bildet.

Die Wirkung des Kaliumpermanganates, auch übermanganäures Kalium genannt, beruht darauf, daß dasselbe in saurer Lösung seinen Theil des Sauerstoffes sehr leicht abgibt, und dabei zu Manganoxydul reducirt wird. Hierbei wird eine Anzahl organischer Verbindungen, wie beispielsweise Oxalsäure, zu Kohlensäure oxydirt, oder es werden niedere Oxydationsstufen der Metalle in höhere Oxydationsstufen übergeführt. So dient eine Lösung von Kaliumpermanganat zur maÑanalytischen Bestimmung des Eisens, indem dasselbe, so ferne es als Oxydul vorhanden ist, in Oxydsalz übergeführt wird, wobei der geringste Ueberschuß der Permanganatlösung, welcher nur bestehen kann, wenn die Oxydation vollkommen beendet ist, sich durch die dieser Lösung charakteristische rothe Färbung bemerkbar macht, so daß also ein besonderer Indicator nicht erforderlich ist. Liegt das zu bestimmende Eisen in Form eines Oxydsalzes vor, so kann es durch Reduction leicht in ein Oxydulsalz übergeführt werden, worauf dann die maÑanalytische Be-

stimmung, wie angegeben, ausgeführt wird. Da man in schwefelsaurer Lösung arbeitet, löst sich das Manganoxydul im Momente seiner Entstehung auf, die Lösung von schwefelsaurem Mangan ist farblos und behindert somit die Erkennung der Endreaction in keiner Weise. Doch muß die Schwefelsäure im Ueberschusse vorhanden sein, da sonst Manganoxydul ungelöst bleibt.

Die Urprüfung der Kaliumpermanganatlösungen erfolgt entweder gegen metallisches Eisen, welches man unter Ausfluß des Luftsaurestoffes in Schwefelsäure zu Oxydulsalz löst, oder aber gegen krystallisirte, chemisch reine Oxyalsäure, beziehungsweise gegen Kaliumtetraoxalat, welches sich aus verschiedenen Gründen vorzüglich zur Titerstellung eignet. Dieses Salz kann auch an Stelle der Oxyalsäure zur Titerstellung in der Alkalimetrie angewendet werden.

Die jodometrischen Methoden beruhen darauf, daß eine große Zahl von Substanzen freies Jod zu binden, oder aber gebundenes auszuscheiden vermögen, sie sind daher in sehr vielen Fällen anwendbar, und gestatten es, die schärfsten Resultate zu erlangen.

Das freie Jod wird entweder mit unterschwefligsaurem Natrium, oder in alkalischer Lösung mit arseniger Säure bestimmt. Zur Urprüfung verwendet man krystallisirtes unterschwefligsaures Natrium, auch kann man, wenn man vollkommen reines Jod besitzt, dasselbe direct abwägen. Jodlösungen werden immer nur zehntelnormal gemacht, man bringt das Jod mittelst Jodkalium in Lösung. Da Licht verändernd einwirkt, müssen Jodlösungen im Dunkeln aufbewahrt werden, überdies muß eine häufige Controle des Titers vorgenommen werden.

Jod- und Permanganatlösungen greifen Kautschuk an, man kann deshalb hier nicht die gewöhnlichen Quetschhahnbüretten anwenden, sondern gebraucht die schon besprochenen Glashahnbüretten.

Die Fällungsanalysen beruhen darauf, daß durch Zusammenbringen der Maßflüssigkeit mit der zu untersuchenden Lösung der zu bestimmende Körper in Form einer unlöslichen

Verbindung ausgeschieden wird. Beobachtet man nun jenen Punkt, an welchem der weitere Zusatz der Maßflüssigkeit keine Fällung mehr hervorbringt, so kann man aus der bis dahin verbrauchten Menge der Maßflüssigkeit die Menge des ausgefallten Körpers berechnen. Eine solche Methode haben wir schon kurz angedeutet, es war dies die maßanalytische Bestimmung des Silbers mittelst einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalte. Dies ist einer der wenigen Fälle, wo der Punkt ziemlich scharf beobachtet werden kann, an welchem alles Silber als unlösliches Chlorsilber ausgefällt ist. Will man jedoch umgekehrt mittelst einer Silberlösung von bekanntem Gehalte ein Chlorid, Bromid oder Jodid bestimmen, so läßt sich dieser Punkt nicht mehr mit genügender Schärfe beobachten, und es muß dann ein Indicator zu Hilfe genommen werden. Als solchen verwendet man das gelbe chromsaure Kalium, welches mit Silberlösung einen deutlich erkennbaren, morgenroth gefärbten Niederschlag von Silberchromat liefert. Dieser Niederschlag entsteht jedoch erst dann, wenn die Gesamtmenge des Chlors, Broms oder Jods ausgefällt wurde. Das Silberchromat ist jedoch sowohl in saurer, als auch in alkalischer Flüssigkeit löslich, die Bestimmung kann daher nur in einer vollkommen neutralen Lösung vorgenommen werden. Auch sind die Salze des Baryums ausgeschlossen, da diese mit chromsaurem Kalium einen Niederschlag liefern.

Andere, in diese Gruppe gehörige Methoden werden wir in dem betreffenden Abschnitte kennen lernen.

Wie wir gesehen haben, wird das Ende der Reaction bei den verschiedenen Methoden entweder durch das Auftreten oder Verschwinden einer Färbung, oder dadurch erkannt, daß auf weiteren Zusatz der Lösung kein Niederschlag mehr entsteht. Bei gewissen maßanalytischen Bestimmungen ist es jedoch nicht möglich, das Ende der Reaction in einer dieser Arten, also in der Flüssigkeit selbst zu erkennen, man muß dann in der Weise vorgehen, daß man einen Tropfen der Flüssigkeit mittelst eines Glasstabes entnimmt, denselben auf einen weißen Porzellanteller bringt und nun durch

Zusatz einer anderen Lösung zusieht, ob noch ein Niederschlag entsteht oder nicht, wonach das Ende der Reaction beurtheilt werden kann. Eine derartige Feststellung des Endpunktes, welche selbstredend an Genauigkeit stets hinter jener der Anwendung der Indicatoren zurückbleiben wird, pflegt man als Tüpfelprobe zu bezeichnen.

Je nach der Art und Weise, in welcher man zu dem Endresultate gelangt, unterscheidet man directe und indirecte oder Restmethoden.

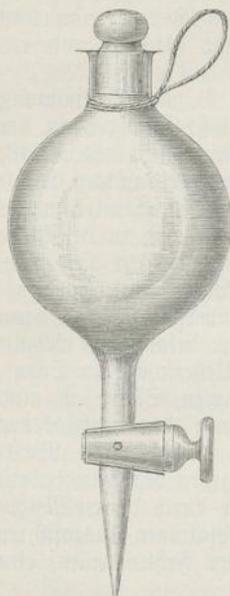
Eine directe Methode ist z. B. die Bestimmung einer Lauge mit einer Säure, man läßt solange von der Säure zufließen, bis der Neutralisationspunkt erreicht ist, worauf man direct aus der Anzahl der verbrauchten Cubiccentimeter Säure den Gehalt der Lauge berechnen kann.

Man könnte jedoch die Bestimmung auch in der Weise vornehmen, und bei manchen Methoden geschieht dies auch, daß man beispielsweise zunächst die Lauge mit einer bekannten Menge überschüssiger Säure übersättigt, und dann den Ueberschuß mit einer Lauge von bekanntem Gehalte zurücktitrirt. Man bestimmt also den Ueberschuß der Säure, zieht diesen von dem zugelegten Volumen Säure ab, und berechnet aus der Differenz die Menge des vorhandenen Alkalis. Eine solche Bestimmung wird eine Restmethode genannt, Restmethoden ergeben begreiflicherweise stets minder genaue Resultate, als sie durch directe Methoden erhalten werden, da mehr Manipulationen auszuführen sind und daher auch die Anzahl der Fehlerquellen eine größere ist.

Ueberhaupt hat man sich stets zu vergegenwärtigen, daß bei jeder Bestimmung zwei Fehler gemacht werden, selbst wenn die Methode zu den schärfsten gehört, welche bekannt sind. Der erste Fehler ist durch die Methode bedingt, da es keine absolut genaue Methode giebt, der zweite Fehler ist dagegen ein rein subjectiver, und wird durch die nicht ganz genau durchzuführende Beobachtung des Endpunktes, durch die nicht ganz genaue Ablesung, sowie endlich durch kleine Ungenauigkeiten der Meßgefäße bedingt. Durch ent-

sprechende Uebung wird allerdings der subjective Fehler auf das kleinste mögliche Maß gebracht. Die maÑanalytischen Methoden gestatten aber trotzdem eine weitaus schärfere Bestimmung, als sie durch die Gewichtsanalyse möglich ist.

Fig. 50.



Scheidetrichter, Fig. 50, bringen, welcher unten zu einer kurzen, engen Spitze ausgezogen ist, aus welcher man die Lösung tropfenweise austreten läßt. Mittelft einer Drahtschlinge wird der Scheidetrichter an der Waage aufgehängt.

Diese Art der Durchführung maÑanalytischer Arbeiten ist zwar sehr exact, da man mittelft der Wägung im Stande ist, die verbrauchte Flüssigkeitsmenge genau festzustellen,

Schließlich wollen wir noch erwähnen, daß man maÑanalytische Methoden ohne Büretten, oder aber auch ohne Gewichte ausführen kann.

Will man ohne Bürette arbeiten, so bringt man die Lösung von bekanntem Gehalte in ein Gefäß von entsprechender Form, z. B. in eine der Tropfbürette (s. Fig. 35 auf S. 62) ähnlich eingerichtete Flasche und bestimmt deren Gewicht vor und nach Ausführung jeder Bestimmung. Die Urprüfung der Lösung muß dann natürlich auch in gleicher Weise vorgenommen werden, indem man bestimmt, wie viel Gram Lösung zur Herbeiführung einer bestimmten Reaction erforderlich sind. Aus der Gewichts-differenz kann man dann das Resultat berechnen. An Stelle der Flasche kann man auch die schon auf Seite 75 besprochene Ripper'sche Wägebürette verwenden, oder die Lösung in einen kleinen

doch iſt ſie bedeutend zeitraubender, da an Stelle zweier Ableſungen zwei Wägungen treten. Man wird dieſes Verfahren daher beſpielsweiſe nur zu ſehr genau auszuführenden Titerſtellungen verwenden, denn für die gewöhnlichen Arbeiten iſt die Ableſung an der Bürette auf Zehntel, wobei noch Hundertſtel geſchätzt werden können, von vollkommen ausreichender Genauigkeit. Die Genauigkeit der Wägung iſt deshalb größer, da man hier Tauſendſtel, ja bei beſonders empfindlichen Wagen auch zehntauſendſtel Gramm noch mit Sicherheit beſtimmen kann. Nehmen wir an, daß das ſpecifiſche Gewicht der Löſungen nur wenig von dem des Waſſers verſchieden iſt, ſo wird ein Gramm Löſung beiſtäufig einem Cubiccentimeter entſprechen, und wir ſind dann durch die Wägung im Stande, tauſendſtel und zehntauſendſtel Cubiccentimeter zu beſtimmen. Auch ſind wir unabhängig von der durch Temperaturunterſchiede bewirkten Veränderung des Flüſſigkeitsvolumens. Dies iſt jedoch ebenfalls eine Fehlerquelle, welche, ſofern man nur immer bei gewöhnlicher Zimmertemperatur arbeitet, vollſtändig vernachläſſigt werden kann, ſo daß alſo für alle Fälle, wo eben keine außergewöhnliche Genauigkeit nöthig iſt, die Beſtimmung der verbrauchten Flüſſigkeitsmenge dem Volumen nach vollkommen genügt.

Will man eine maſſanalytiſche Beſtimmung ohne Anwendung von Gewichten ausführen, ſo benöthigt man hierzu nur einer Waage von genügender Empfindlichkeit, und vollkommen reiner Subſtanzen, welche zur Titerſtellung verwendet werden können.

Man verfährt dann in der Weiſe, daß man auf die eine Schale einer Wage eine beliebige Menge der Titerſubſtanz, und auf die andere ſoviel der zu unterſuchenden Subſtanz bringt, daß die Wage im Gleichgewichte ſteht. Dann ſtellt man mit der Menge der Titerſubſtanz eine Maßflüſſigkeit von beliebiger Stärke, und titirt hierauf mit derſelben den zu unterſuchenden Körper. Dividirt man nun die für die zu unterſuchende Subſtanz verbrauchten Cubic-

centimeter durch jene, welche man für die gleiche Menge der reinen Substanz verbraucht hat, so giebt der Quotient den Gehalt der untersuchten Substanz an reiner Titersubstanz in Procenten an.

Wollte man beispielsweise auf diesem Wege den Gehalt einer Potasche an reinem kohlensauren Kalium erfahren, so würde man auf die eine Waagschale ein beliebiges Quantum chemisch reines kohlensaures Kalium, auf die andere die gleiche Menge der zu untersuchenden Potasche bringen. Hierauf titriren wir mit einer Salzsäure von beliebiger Stärke das reine Kaliumcarbonat, und verbrauchen hierfür z. B. 52 Cbcm. Mit derselben Säure titriren wir nun, unter Verwendung der gleichen Bürette die Potasche, und verbrauchen 46 Cbcm. Dieselbe enthält dann $46 : 52 = 88.46$ Procent reines kohlensaures Kalium.

Die Erklärung dieser Methode ist höchst einfach, wenn wir uns auch hier, ähnlich wie bei den empirischen Maßflüssigkeiten denken, daß die Anzahl der für die chemisch reine Substanz verbrauchten Cubikcentimeter hundert Procent vorstellt, daß somit der Minderverbrauch an Maßflüssigkeit für die unreine Substanz proportional ist deren geringerem Gehalte an der gesuchten Substanz, in unserem Beispiele an kohlensaurem Kalium.

Die jedesmalige Titerstellung kann umgangen werden, wenn man an Stelle der beliebigen Menge der Substanz, welche natürlich gleich sein muß der zur Titerstellung angewendeten Substanzmenge, stets die gleiche Menge zur Abwage bringt, indem man z. B. einen beliebigen Gegenstand, doch immer denselben, auf die eine Waagschale legt.

Dieses Verfahren kann also auch angewendet werden in demselben Sinne, wie wir uns Maßflüssigkeiten bereiten können, von denen, bei Einwage von 10 Gr. Substanz die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter direct Procente angeibt. Nur ist hier eine kleine Rechnung durchzuführen, indem man die Anzahl der für die zu bestimmende Substanz

verbrauchten Cubikcentimeter durch die der gleichen Gewichtsmenge reine Substanz entsprechenden dividirt.

An Stelle der Bürette könnte man auch jede beliebige, in gleiche Theile getheilte Röhre anwenden.

In manchen Fällen bildet diese Art der Ausführung maßanalytischer Operationen ein einfaches Mittel, um rasch zuverlässige Resultate zu erhalten, insbesondere, wenn man gerade keine entsprechende Titerflüssigkeit bei der Hand hat, und es einer einzelnen Bestimmung wegen nicht dafür steht, eine genau normale Lösung anzufertigen.

Vierter Abschnitt.

Die Indicatoren.

Bei Besprechung der maſſanalytiſchen Methoden haben wir geſehen, daß nur wenige derſelben durch einen Farbumſchlag oder ſonſt eine deutlich ſichtbare Erſcheinung, welche zur Erkennung des Endpunktes der Reaction dienen kann, ſcharf begrenzt ſind. Um daher jenen Moment mit Sicherheit und voller Schärfe zu erkennen, in welchem man mit der weiteren Zugabe der Maßflüſſigkeit aufhören muß, iſt es bei den meiſten maſſanalytiſchen Operationen nöthig, einen Indicator zuzugeben, welcher die Beſtimmung und Erkennung dieſes Endpunktes mit voller Sicherheit geſtattet.

Nur bei einer verhältnißmäßig kleinen Anzahl maſſanalytiſcher Operationen kann man eines Indicators entbehren. Unbedingt nothwendig iſt ein ſolcher bei allen jenen Beſtimmungen, welche auf der Neutraliſation einer Säure oder einer Baſe beruhen, alſo bei der Alkaliſmetrie und der Acidimetrie, denn die Sättigung von Säuren oder Baſen iſt mit keiner ſichtbaren Erſcheinung verbunden. Ferner wird auch die Jodometrie unter Verwendung eines Indicators ausgeführt, obwohl im Grunde genommen hier ein ſolcher entbehrt werden könnte, da der Endpunkt jodometriſcher Operationen ſchon durch eine deutliche Farbenveränderung kenntlich iſt. Wir beſitzen jedoch für jodometriſche Operationen in der Stärke einen Indicator von ſolcher Schärfe und Eleganz, daß man von demſelben ſtets Gebrauch macht.

Auch zur Ausführung vieler Fällungsanalyſen wäre die Verwendung eines Indicators nicht unbedingt nöthig,

da man bei der Fällung der Halogene — Chlor, Brom und Jod — mittelst Silberlösung leicht jenen Punkt beobachten kann, an welchem die Ausfällung eben beendet ist. Es wird dies durch den Umstand erleichtert, daß frisch gefälltes Chlor-, Brom- oder Jodsilber durch Schütteln un schwer zusammenballt, so daß sich die Flüssigkeit rasch klärt und man das Einfallen der einzelnen Tropfen beobachten kann. Doch bedient man sich auch hier immer eines Indicators, und zwar des chromsauren Kaliums, da dasselbe den Endpunkt noch schärfer erkennen läßt, und somit auch ein rascheres Arbeiten gestattet, ohne selbstverständlich die Genauigkeit der Bestimmung im Geringssten zu beeinträchtigen.

Nicht in allen Fällen ist es jedoch möglich, den Indicator der zu titirenden Flüssigkeit selbst zuzusetzen, man muß dann zu dem Hilfsmittel greifen, daß man außerhalb der Probe kleine Mengen derselben mit dem Indicator zusammenbringt und den Farbenumschlag beobachtet. Diese Art der Beobachtung des Endpunktes wird nach Mohr als Tüpfelprobe bezeichnet. Ihre Ausführung geschieht in der Weise, daß man kleine Proben der Flüssigkeit mittelst eines dünnen Glasstabes oder mittelst eines, zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasrohres entnimmt, sie auf eine weiße Porzellanplatte bringt, und nun eine ebenfalls kleine Menge des Indicators zugiebt. In gewissen Fällen verwendet man an Stelle des flüssigen Indicators auch mit einer Lösung desselben getränktes Papier, sogenanntes Reagenzpapier, auf welches man einzelne Tropfen der Flüssigkeit bringt und den Farbenwechsel beobachtet, welchen sie hervorruft.

Begreiflicher Weise ist diese Art der Bestimmung des Endpunktes sehr mangelhaft. Denn einerseits wird durch die Entnahme der Proben die Menge der zu titirenden Flüssigkeit verringert, die Reaction wird also in weniger Flüssigkeit zu Ende geführt, als ursprünglich abgemessen wurde, andererseits ist diese Operation zeitraubend, und dies besonders in jenen Fällen, in welchen es nöthig ist, vorher

stets einen kleinen Theil der Flüssigkeit durch Filtration zu klären, mit welchem man dann, beziehungsweise einem kleinen Theile desselben, die Tüpfelprobe ausführen kann. In jedem Falle, in welchem man die Tüpfelprobe zur Anwendung bringt, sind stets mehrere Bestimmungen erforderlich, um den Endpunkt scharf zu erfassen, man wird daher diese Methode nur in jenen wenigen Fällen zur Anwendung bringen, wo sie das einzige Auskunftsmittel bildet.

Bevor wir zur Besprechung der einzelnen Indicatoren und deren Eigenschaften übergehen, ist ferner noch zu bemerken, daß durch die Indicatoren nicht der Neutralisationspunkt als solcher, oder überhaupt das wirkliche Ende der Reaction angezeigt wird, sondern wir können mittelst der Indicatoren immer nur jenen Punkt feststellen, an welchem eben ein Körper im Ueberschusse vorhanden ist. Wenn wir z. B. den Gehalt einer Natronlauge durch Titration feststellen wollen, so benützen wir Lackmustrinctur als Indicator. Diese wird durch Alkalien blau, durch Säuren roth gefärbt. Lassen wir nun in die blaue Flüssigkeit Säure fließen, so wird die blaue Farbe so lange stehen bleiben, als noch freies Natriumhydrat vorhanden ist. Erst bis alles Natriumhydrat durch die Säure abgesättigt wurde, wird der erste Tropfen Säure, welcher zur Neutralisation nicht mehr erforderlich war, den Farbumschlag von blau in roth bewirken, woran wir erkennen, daß nun die Reaction beendet, in Wirklichkeit der Neutralisationspunkt aber schon überschritten ist.

Da dieser, zur Hervorrufung des Farbumschlages erforderliche Ueberschuß der Flüssigkeitsmenge nicht bei allen Indicatoren gleich groß ist — einzelne sind empfindlicher und brauchen einen geringeren Ueberschuß, andere sind wieder trägerer Natur und geben einen deutlichen Umschlag erst, wenn schon eine größere Menge der Maßflüssigkeit im Ueberschusse zugesetzt wurde — muß auf denselben in einzelnen Fällen bei Berechnung der Analyse Rücksicht genommen werden, andererseits darf man einen Indicator nur dann verwenden, wenn die Ueberprüfung der Lösung mit dem-

selben vorgenommen worden ist, und endlich muß der Indicator stets in annähernd derselben Menge zu jeder Einzelbestimmung zugegeben werden. Nur unter Beobachtung aller dieser Umstände wird es möglich sein, den Farbumschlag, welcher den Eintritt der Endreaction anzeigt, stets in derselben Nuance zu erhalten, woraus sich dann weiter ergibt, daß nur dann die verbrauchten Mengen Normallösung bei Wiederholung einzelner Bestimmungen, correctes Arbeiten natürlich vorausgesetzt, stets die gleichen sein werden.

Ferner ist noch zu bemerken, daß nicht jedes Auge in gleicher Weise für Farbenveränderungen empfindlich ist, so daß sich mit Bezug auf die scharfe Erkennung eines Farbumschlages bei verschiedenen Personen mitunter bedeutende Abweichungen ergeben. Außerdem ist der Fall nicht ausgeschlossen, daß in Folge vollständiger Farbenblindheit einzelne Menschen zur Ausführung maßanalytischer Bestimmungen überhaupt nicht geeignet sind.

Für die verschiedenen maßanalytischen Operationen steht uns eine sehr große Anzahl von Indicatoren zur Verfügung, welche sich jedoch durchaus nicht in gleicher Weise verhalten. Daß einzelne derselben eine größere, andere wieder eine geringere Empfindlichkeit zeigen, haben wir schon angedeutet, hier müssen wir noch hinzufügen, daß durchaus nicht alle Indicatoren, abgesehen von ihrer verschiedenen Empfindlichkeit, den gleichen Zwecken dienen können. Die größte Zahl der Indicatoren ist zur Verwendung in der Sättigungsanalyse, also in der Acidimetrie und in der Alkalimetrie bestimmt, und ihre Aufgabe besteht darin, durch einen scharfen Umschlag der Farbe den Uebergang von sauer in alkalisch, oder umgekehrt zu signalisiren. Je nach der Natur des zu titirenden Körpers muß aber auch hier eine Auswahl unter den Indicatoren getroffen werden, da einzelne derselben z. B. nur für starke Säuren geeignet sind, während andere gegenüber schwachen Basen vollständig versagen u. s. w.

Manche Indicatoren sind nur in alkalischer Lösung gefärbt, in saurer dagegen farblos, wie z. B. das Phenolphthalein, welches mit Alkali dunkelroth gefärbt ist, während es mit Säuren keine Färbung zeigt. Wollte man unter Verwendung dieses Indicators eine alkalische Flüssigkeit titriren, so wäre als Endpunkt jener Moment zu betrachten, in welchem durch den geringsten Ueberschuß zur Neutralisation nicht mehr erforderlicher Säure die Farbe von roth in farblos übergeht. Ein derartiger Uebergang ist jedoch sehr schwer mit Schärfe zu beobachten, und insbesondere, wenn man eine Reihe von Titrationen in der angegebenen Weise durchführen würde, würde bald die Müdigkeit des Auges so groß werden, daß dieser Punkt nur mehr mit sehr geringer Sicherheit getroffen werden könnte. In solchen Fällen trifft man daher den Ausweg, daß man die alkalische Lösung mit einer genau gemessenen Menge überschüssiger Normalsäure übersättigt und nun auf roth mit Normallauge zurücktitrirt. Der Uebergang von farblos in roth kann sehr scharf wahrgenommen werden und ermöglicht eine sehr genaue Feststellung des Endpunktes. Allerdings wird hierdurch die directe Methode in eine indirecte verwandelt, doch ist dieser Nachtheil, soferne nur mit entsprechender Sorgfalt gearbeitet wird, immer noch kleiner, als die mangelhafte Beobachtung des Endpunktes selbst.

Wir erwähnten schon, daß die einzelnen Indicatoren (wir haben hier selbstverständlich nur jene im Auge, welche für die Sättigungsanalyse bestimmt sind) ein verschiedenes Verhalten gegen starke und schwache Säuren, sowie gegenüber den verschiedenen Arten der Alkalien zeigen. So werden einzelne Indicatoren, wie insbesondere Methyloorange und Cochenille durch Kohlensäure überhaupt nicht alterirt, dagegen sind Lackmustrinctur oder Rosolsäure gegen dieselbe sehr empfindlich, so daß sie in bestimmten Fällen entweder nicht, oder nur unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln verwendet werden können. Das schon erwähnte Phenolphthalein ist für gewisse Alkalien, wie Natrium- oder Kalium-

hydrat ein vortrefflicher Indicator, gegenüber Ammoniak ist es dagegen nicht zu verwenden, da es bei Gegenwart von Ammonsalzen nicht in normaler Weise den Farbumschlag zeigt. Einzelne Indicatoren wieder zeigen ein verschiedenes Verhalten, je nachdem sie in der Wärme, also in erhitzter Lösung, oder in einer solchen von gewöhnlicher Temperatur gebraucht werden. Alle diese Umstände müssen bei Auswahl eines Indicators berücksichtigt werden.

Als Indicatoren werden sich am besten jene Körper eignen, welche ohne Uebergangsstöne den Farbenwechsel scharf erkennen lassen, so daß also über den Moment des Umschlages kein Zweifel herrschen kann. Uebrigens ist es auch sehr wesentlich, in welcher Weise der Farbumschlag selbst beobachtet wird. Wollte man beispielsweise in einem Gefäße von dunkler Farbe titriren oder auf einem dunklen Tische, so würde dies die Schärfe der Beobachtung in hohem Maße beeinträchtigen. Es ist vielmehr angezeigt, eine helle Unterlage zu wählen und in weißen Porzellanschalen oder in Bechergläsern auf weißem Grunde die Beobachtung vorzunehmen.

Auch die Art der Beleuchtung ist durchaus nicht ohne Einfluß auf die Schärfe der Beobachtung des Farbumschlages. Am besten ist es, in zerstreutem Tageslichte zu arbeiten, also an einem Fenster, welches nicht direct von der Sonne beschienen wird. Falsche Beobachtungen des Farbumschlages werden sehr häufig und leicht eintreten, wenn bei beginnender Dämmerung titrimetrische Bestimmungen gemacht werden. Auch bei künstlichem Lichte zeigen die meisten Indicatoren ein anderes Verhalten als bei Tageslicht. In der Regel wird durch künstliches Licht der Farbumschlag schwerer wahrnehmbar sein, als bei Tage, doch giebt es auch hier einzelne Ausnahmen. Cochenilletinctur zum Beispiel, welche aus gelbroth in violett übergeht, zeigt diesen Uebergang bei künstlicher Beleuchtung schärfer, als bei Tageslicht.

Wir erwähnten schon, daß nicht jedes Auge in gleichem Maße für jeden Farbenübergang empfindlich ist, doch kann

durch andauernde Uebung die Empfindlichkeit bedeutend gesteigert werden. Man wird daher mit jenem Indicator die schärfsten Resultate erhalten, welchen man am häufigsten anzuwenden pflegt und aus diesem Grunde ist es angezeigt, sich womöglich für einen oder, da ein Indicator nicht für alle Bestimmungen ausreichend ist, für einige wenige Indicatoren zu entscheiden und mit diesen dauernd zu arbeiten. Im Wechsel fortwährend die verschiedensten Indicatoren zu verwenden, ist für die Genauigkeit der Beobachtung aus den mitgetheilten Gründen durchaus verwerflich.

Um stets annähernd die gleichen Mengen der Indicatoren zu jeder Bestimmung zu verwenden, ist es gut, immer die gleiche Anzahl Tropfen zuzugeben. Um dies leicht zu ermöglichen, füllt man die Indicatorlösungen entweder in sogenannte Tropffläschchen, welche die Entnahme einzelner Tropfen gestatten, oder man entnimmt den Indicator mittelst einer, zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhre, welche man wie eine Pipette handhabt. In diesem Falle ist es nicht nöthig, den Indicator mit dem Munde aufzufangen, wenn das Gefäß mit einer entsprechenden Flüssigkeitsmenge gefüllt ist, so daß das Glasrohr genügend tief eintaucht.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen gehen wir nun zur Besprechung der einzelnen Indicatoren über. Wir werden dieselben in drei Gruppen eintheilen, und zwar nach jenen maßanalytischen Methoden, bei welchen sie Anwendung finden. Demnach unterscheiden wir:

- A. Indicatoren für die Sättigungsanalyse,
- B. Indicatoren für die Oxydometrie,
- C. Indicatoren für die Fällungsanalyse.

A. Indicatoren für die Sättigungsanalyse.

Die Indicatoren, welche in der Acidimetrie und in der Alkalimetrie Anwendung finden, sind ausschließlich organischer Natur, und zwar gehören sie mit einer einzigen

Ausnahme dem Pflanzenreiche an, die Ausnahme bildet nur der Farbstoff der Cochenille, welcher aus dem Thierreiche stammt. Außer diesen Pigmenten finden noch verschiedene Anwendung, welche zur Gruppe der Theerfarbstoffe gehören und also künstlich dargestellt werden. Am häufigsten sind jedoch im Gebrauche der Lackmusfarbstoff, Methylorange und Phenolphthalein.

1. Der Lackmus.

Der Lackmus, welcher durch Gay-Lussac zuerst angewendet wurde, ist ein blauer Farbstoff, welcher aus verschiedenen Flechten, insbesondere aus *Lecanora tartarea*, vornehmlich in Holland dargestellt wird. Zu diesem Zwecke überläßt man die stark zerkleinerten Flechten unter Zusatz von Kalk, Potasche oder Ammoniak durch beiläufig vier Wochen der Gährung, verdickt dann die Masse, in welcher sich der blaue Farbstoff entwickelt hat, mit Kreide und Gyps, und formt aus der nun plastischen Masse kleine Würfel, welche im getrockneten Zustande in den Handel gebracht werden. Werden diese Würfel mit Wasser behandelt, so erhält man eine tief blau gefärbte, stark alkalische Flüssigkeit, welche jedoch nicht aus der Lösung eines einzelnen Farbstoffes besteht, sondern vielmehr ein Gemisch verschiedener Farbstoffe, welche von sehr verschiedener Empfindlichkeit sind, enthält. Die Hauptmenge dieser Farbstoffe besteht aus zwei Verbindungen, welche als Cythrolitmin und Azolitmin bezeichnet werden.

Der wichtigste und empfindlichste Farbstoff des Lackmus ist das Azolitmin, auch Lackmusblau genannt, welches vielfach seiner großen Empfindlichkeit wegen aus dem Lackmus isolirt und allein verwendet wird. Man kann jedoch auch durch Behandeln mit Wasser aus dem Lackmus ein Gemisch von Farbstoffen extrahiren — dasselbe wird als Lackmussinctur bezeichnet — welches eine für die meisten Fälle vollkommen ausreichende Empfindlichkeit besitzt.

a) Das Azolitmin.

Die Darstellung des Azolitmins geschieht auf folgende Weise:

Zunächst wird der Lackmus mit kaltem Alkohol extrahirt, wodurch ein rother Farbstoff entfernt wird, welcher gegen Säuren nicht reagirt. Hierauf wird die mit Alkohol erschöpfte Masse mit Wasser ausgezogen, wodurch das Azolitmin und noch ein anderer Körper in Lösung geht. Der wässerige Auszug wird nun zur Trockene verdampft und mit absolutem Alkohol und etwas Essigsäure behandelt, wodurch sich ein scharlachrother Farbstoff, das Erythrolein, löst, durch Ammoniak wird dasselbe purpurroth gefärbt. Das Azolitmin, welches sowohl gegen Säuren, als auch gegen Alkalien sehr empfindlich ist, bleibt als braunroth gefärbtes, leicht in Wasser lösliches Pulver zurück. Die wässerige, vollkommen neutrale Lösung, welche mit einer ganz geringen Menge Carbonsäure desinfectirt wird, findet als Indicator Anwendung.

Die Ausbeute an Azolitmin ist im Verhältniß zur erforderlichen Menge Lackmus, welcher ziemlich hoch im Preise steht, eine sehr geringe, in Folge dessen wird es seitens der Händler auch zu einem sehr hohen Preise ausgeben.

In den meisten Fällen ist jedoch die Anwendung dieses sehr theueren, wenn auch sehr empfindlichen Indicators überflüssig, und man erzielt mit einer auf gewöhnliche Weise bereiteten Lackmustinctur die gleichen Resultate.

Seine Anwendung besitzt nur den Vortheil, daß die Darstellung der als Indicator dienenden Lösung weitaus einfacher ist, als jene der eigentlichen Lackmustinctur.

b) Die Lackmustinctur.

Zur Darstellung der Lackmustinctur, welche eine wässerige Lösung gewisser Farbstoffe des Lackmus bildet,

giebt es eine Zahl vor Vorschriften, welche eine mehr oder minder empfindliche und haltbare Lackmustinctur liefern.

Das einfachste Verfahren zur Bereitung einer Lackmustinctur besteht darin, daß man den käuflichen würfelförmigen Lackmus, welcher, wie wir gesehen haben, die Farbstoffe im Gemische mit kohlensaurem Kalium oder Kreide enthält, mit destillirtem Wasser auszieht, indem man ihn stets mit neuen Wassermengen längere Zeit in Berührung läßt. Die wässerigen Auszüge werden dann vereinigt und auf dem Wasserbade auf Syrupconsistenz eingedampft. Nun versetzt man mit einer solchen Menge einer nicht zu concentrirten Säure, gewöhnlich wird hierzu Essigsäure oder Schwefelsäure verwendet, bis die ursprünglich dunkelblaue Farbe in violett übergegangen ist. Dann erwärmt man nochmals einige Zeit, um die Kohlenensäure vollständig zu entfernen, da diese den Lackmus minder empfindlich macht, und überzeugt sich nun in der Weise von der Empfindlichkeit der Lackmustinctur, daß man eine kleine Menge derselben in eine Eprovette bringt und einen Tropfen Normal-säure zufließen läßt. Derselbe soll sogleich den Umschlag der violetten Farbe in eine hellrothe bewirken; desgleichen muß eine weitere Probe durch einen Tropfen Normalalkali sofort intensiv blau gefärbt werden.

Häufig bewirkt man die Neutralisation des ursprünglich alkalischen Auszuges in der Weise, daß man denselben zunächst mit Säure übersättigt, durch Erwärmen die Kohlen-säure verjagt und nun durch Zugabe geringer Mengen eines Alkalis, um nicht wieder Kohlenensäure in die Lösung zu bringen, wird man Kali- oder Natronlauge verwenden, den gewünschten violetten Farbenton erzeugt.

Eine empfindlichere Lackmustinctur wird nach der Vorschrift von Mohr erhalten. Nach derselben werden die Lackmuskuchen mehrmals mit heißem destillirtem Wasser ausgezogen, die vereinigten Auszüge eingedampft, mit Essigsäure übersättigt, wobei Kohlenensäure entweicht und dann auf Syrupconsistenz eingeengt. Dieser Syrup wird dann in einem Glase mit einer größeren Menge Alkohol von

90 Procent übergossen, hierdurch wird der blaue Farbstoff gefällt und ein rother bleibt in Lösung, auch das essigsaure Kalium geht in den Alkohol über. Durch Filtration und Waschen mit Alkohol trennt man nun den gefällten Farbstoff von der Lösung, löst den Farbstoff in 6 Theilen warmem Wasser und filtrirt die Lösung abermals.

Eine weitere Vorschrift zur Darstellung einer sehr empfindlichen Lackmustrinctur hat Stücker angegeben. Nach derselben wird künstlicher Lackmus getrocknet, fein gepulvert und mit kaltem Wasser extrahirt. Das Extrahiren wird mehrmals wiederholt, dann dampft man die vereinigten Auszüge auf dem Wasserbade auf beiläufig ein Viertel ihres ursprünglichen Volumens ein, nachdem dieselben vorher filtrirt wurden. Nun versetzt man mit einer geringen Menge reinem, fein gesiebttem Sand, gießt soviel Salzsäure zu, daß die Flüssigkeit schwach sauer reagirt und dampft vollständig zur Trockene ein. Den trockenen Rückstand digerirt man wiederholt mit Alkohol von 80—85 Procent, bis der Alkohol keine nennenswerthen Farbstoffe mehr löst, entfernt die alkoholischen Auszüge und trocknet den aus Sand und Lackmus bestehenden Rückstand vollständig auf dem Wasserbade ein. Zum Gebrauche werden kleinere Mengen desselben mit wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak heiß extrahirt. Dann gießt man die Flüssigkeit von dem Sande ab und bringt sie in hohe cylindrische Gläser, in welchen sich alle suspendirten Bestandtheile binnen 24 Stunden vollständig absetzen. Auf diese Weise wird die immerhin sehr zeitraubende Filtration der concentrirten Lackmuslösung vollkommen umgangen. Vor dem Gebrauche sind diese Auszüge mit ganz verdünnter Schwefelsäure zu neutralisiren.

Eine weitere Methode zur Darstellung der Lackmustrinctur besteht darin, daß man den wässerigen Extract, welchen man durch Auskochen der Lackmuskwürfel erhält, der Dialyse unterwirft. Zu diesem Zwecke überzieht man einen niederen Cylinder aus Porzellan oder Glas auf einer Seite mit Pergamentpapier,

füllt ihn mit der Lackmusböschung, welche man mit Schwefelsäure ansäuert, und stellt ihn in fließendes Wasser oder in Ermangelung dessen in ein Gefäß, welches man mit Wasser füllt; das Wasser muß oft erneuert werden. Es wandern nun die Salze durch das Pergamentpapier in das Wasser, während Wasser zu dem Farbstoffe gelangt. Wird dieser Proceß längere Zeit, mindestens einige Tage fortgesetzt, so befindet sich endlich im Innern des Dialysators eine sehr reine Lackmusböschung, welche nach dem Neutralisiren und eventuellem Eindampfen den Farbumschlag sehr schön und scharf giebt. Diese Darstellung der Lackmusböschung hat den Vortheil, daß sie verhältnißmäßig wenig Mühe bereitet.

Von den weiteren Vorschlägen zur Darstellung der Lackmusböschung wollen wir noch der Vorschrift von Stolba gedenken, welche ebenfalls auf die Isolirung des blauen Farbstoffes hinausgeht. Man bereitet sich zunächst eine wässrige Lösung der Lackmusböschung, und tränkt mittelst derselben reine Leinwand, welche man dann in fünf- bis zehnprocentige Schwefelsäure taucht. Diese fixirt den blauen Farbstoff auf der Leinwand, der rothe Farbstoff wird dagegen durch Waschen mit destillirtem Wasser entfernt. Um nun den blauen Farbstoff zu gewinnen, taucht man die Leinwand in Wasser, welches durch einige Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht wurde, er löst sich in dieser auf und die Lösung wird nach vorhergehender Neutralisation mit Schwefelsäure oder Salzsäure als Indicator verwendet.

Aus dem Gesagten ergibt sich auch, daß alkoholische Lösungen des Lackmusböschunges nicht als Indicator geeignet sind, denn abgesehen davon, daß sie sehr leicht sauer werden, ist der in Alkohol lösliche Farbstoff sehr wenig empfindlich, er wird durch Säuren wohl röther, ist aber gegen Alkalien nahezu indifferent.

Lackmusböschung, welche in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird, schimmelt sehr leicht und entmischt sich, wobei die blaue Farbe verschwindet und die Flüssigkeit einen unangenehmen Geruch bekommt. Dagegen ist sie sehr lange

haltbar, wenn sie in Gefäßen aufbewahrt wird, welche einen nicht zu engen Hals besitzen und unverschlossen bleiben. Als Schutz gegen Staub verschließt man sie durch einen Baumwollpfropf oder mit einer Papierkappe. Lackmüslösungen, welche der erwähnten Veränderung anheimgefallen sind, lassen sich jedoch sehr leicht regeneriren, wenn man sie auf einem Teller dem ungehinderten Zutritte der Luft aussetzt. Die Veränderung des Farbstoffes ist nämlich nur auf eine Reduction desselben zurückzuführen, durch die oxydierende Wirkung des Luftsaurestoffes wird dagegen der blaue Farbstoff wieder regenerirt.

Häufig gebraucht man Lackmüstinctur als Indicator in der Weise, daß man mittelst derselben schon die Normalsäure wie die Normallauge färbt, erstere ist dann roth, letztere blau. Man braucht dann bei der Titration keinen Indicator mehr zuzugeben, und ferner ist eine Verwechslung der beiden Titrirflüssigkeiten durch deren Färbung ausgeschlossen.

c) Das Lackmuspapier.

Um bei stark gefärbten Flüssigkeiten den Farbenumschlag scharf beobachten zu können, wird die schon an früherer Stelle besprochene Tüpfelprobe angewendet. Zur Vornahme derselben wird das Lackmuspapier gebraucht. Man verwendet sowohl rothes als auch blaues Lackmuspapier.

Um blaues Lackmuspapier zu bereiten, verfährt man in der Weise, daß man sich zunächst durch Extraction von würfelförmigem Lackmus eine Lackmüstinctur bereitet, diese in zwei gleiche Theile theilt und den einen Theil durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gerade sauer macht. Dann setzt man die zweite Hälfte zu, in dieser hat man vorher durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure den größten Theil des freien Alkalis abgestumpft, die Flüssigkeit ist daher noch etwas alkalisch. Indem nun beide Flüssigkeiten vereint wurden, erhält man eine nahezu

neutrale blaue Flüssigkeit, welche nur so wenig freies Alkali enthält, daß dieses der Empfindlichkeit keinen Abbruch thut. Durch diese Lackmüstinctur wird nun ungeleimtes Papier oder gewöhnliches Filtrirpapier gezogen, welches man nach dem Abtropfen an Fäden oder Glasstäben zur Trocknung aufhängt. Dann wird es in Streifen von ungefähr einem Centimeter Breite geschnitten, die man an einem trockenen Orte aufbewahrt.

Um rothes Lackmuspapier zu bereiten, zieht man ungeleimtes oder Filtrirpapier durch eine mit Schwefelsäure eben roth gemachte Lackmüstinctur und behandelt dasselbe wie eben angegeben.

Lackmuspapier muß vor Sonnenlicht geschützt aufbewahrt werden, da sonst seine Farbe sehr rasch verblaßt und dasselbe dann unbrauchbar wird.

Wird Lackmuspapier zu einer Tüpfelprobe verwendet, so wird der Endpunkt, d. h. der Punkt, an welchem die Flüssigkeit eben neutral ist, daran erkannt, daß ein Tropfen derselben weder auf blauem Lackmuspapier eine Röthung, noch auf rothem eine Blaufärbung hervorruft.

Lackmus ist ein in hohem Grade empfindlicher Indicator, und es ist von großem Vortheile, daß derselbe sowohl in kalten als auch in heißen Flüssigkeiten gleich scharfe Resultate liefert. Doch ist derselbe nicht in allen Fällen anwendbar. So giebt er mit starken Mineralsäuren, wie auch mit Kalium- und Natriumhydroxyd, als auch mit Ammoniak einen sehr scharfen Farbenumschlag, dagegen ist er minder empfindlich gegen schwache organische Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure oder Citronensäure. Durch Kohlensäure wird seine Empfindlichkeit ebenfalls herabgesetzt, doch kann man sich in einem solchen Falle, wenn z. B. Alkalicarbonate zu titriren sind, in der Weise helfen, daß man dieselben zunächst durch einen gemessenen Ueberschuß der Säure zersetzt, durch Kochen die Kohlensäure vollständig vertreibt und nun mit einer alkalischen Flüssigkeit zurücktitriert.

Um Ammoniak in der Hitze zu titriren, ist Lackmus nicht anzuzufempfehlen, da heiße Lösungen von Ammonsalzen, insbesondere das Ammoniumsulphat, Lackmustinctur röthen, und somit zu Fehlerquellen Veranlassung geben.

2. Das Lackmoid.

Das Lackmoid, welches manchmal an Stelle der Lackmustinctur angewendet wird, ist ein auf künstlichem Wege hergestellter Farbstoff und wird erhalten, indem man 100 Theile Resorcin, 5 Theile Natriumnitrit und 5 Theile Wasser auf 110 Grad erhitzt. Um die Erhitzung gleichmäßig vorzunehmen, bedient man sich eines Delbades, in welches man das Gefäß mit den erwähnten Substanzen einstellt. Die Einwirkung der Hitze bewirkt zunächst, daß das Gemisch eine rothe Färbung annimmt, nun wird die Temperatur langsam auf 120 Grad gesteigert, und bei dieser so lange weiter erhitzt, bis das Gemisch eine blaue Farbe angenommen hat. Hierauf nimmt man den Kolben aus dem Delbade heraus, läßt den Inhalt etwas abkühlen und setzt eine kleine Menge Wasser und Salzsäure zu. Sobald die Flüssigkeit vollständig erkaltet ist, wird sie filtrirt, der auf dem Filter verbleibende Farbstoff wird bei 90 Grad getrocknet. Er bildet rothbraune, glänzende Blättchen und Schuppen, welche in Alkohol löslich sind. Um denselben als Indicator zu gebrauchen, stellt man eine Lösung von einem halben Gramm in 100 Cbcm. einer zu gleichen Theilen aus Alkohol und Wasser bestehenden Mischung dar, von welcher man zu jeder Titration wenige Tropfen verwendet.

3. Das Phenolphthalein.

Das Phenolphthalein bildet einen sehr empfindlichen Indicator, welcher jedoch nicht für alle Operationen anwendbar ist, da Kohlensäure und Ammonsalze den

Farbenumschlag beeinträchtigen. Derselbe erfolgt von farblos in roth, sobald Alkali im Ueberschusse vorhanden ist. In saurer Lösung ist Phenolphthalein farblos. Dieser Farbenumschlag ist im höchsten Maße empfindlich, und selbst in sehr verdünnten Lösungen noch mit vollster Schärfe wahrnehmbar, so daß durch diesen Umstand das Phenolphthalein sich auch dann als Indicator eignet, wenn trübe Flüssigkeiten zu titriren sind. Vorher müssen diese jedoch verdünnt werden.

Die durch den Ueberschuß eines Alkalis hervorgerufene Färbung verschwindet sehr bald, da sich kohlensaures Alkali bildet, welches auf das Phenolphthalein nicht einwirkt. In gleicher Weise bringen auch Ammonsalze, sowie Alkaloide die rothe Färbung der alkalischen Lösung zum Verschwinden. In vielen Fällen kann jedoch Phenolphthalein verwendet werden, wo Lackmüstinctur nicht brauchbar ist, so zur Titration der Fettsäuren in alkoholischer Lösung; überdies ist es zur maßanalytischen Bestimmung schwacher Säuren, wie Citronensäure u. s. w. weitaus besser geeignet als die Lackmüstinctur.

Phenolphthalein ist nur in Alkohol löslich, man verwendet als Indicator Lösungen, welche 1 Theil Phenolphthalein in 30 Theilen nicht zu starkem Alkohole gelöst enthalten. Werden große Mengen einer solchen Lösung in Wasser oder in eine andere indifferente Flüssigkeit gebracht, so scheidet sich das Phenolphthalein wieder aus, man muß daher nur mit sehr geringen Mengen arbeiten, oder aber der zu titirenden Flüssigkeit Alkohol zusetzen.

4. Die Rosolsäure.

Die Rosolsäure, auch Coralin genannt, bildet einen sehr brauchbaren Indicator, der jedoch gegen Kohlensäure etwas weniger empfindlich ist, als Phenolphthalein. Man verwendet alkoholische Lösungen, diese sind tief dunkelroth gefärbt. Die geringen Mengen, in welchen die Rosolsäure als In-

indicator angewendet wird, färben die zu titirende Flüssigkeit, wenn dieselbe sauer reagirt, entweder nicht, oder, soferne eine etwas größere Menge Rosolsäure genommen wurde, schwach gelblich. Der geringste Ueberschuß eines Alkalis bewirkt jedoch einen deutlich wahrnehmbaren und sehr scharfen Farbumschlag in rothviolett.

Die Rosolsäure wird dargestellt, indem man gleiche Mengen krystallisirter Oxalsäure, Carbonsäure und concentrirter Schwefelsäure durch längere Zeit auf 150 Grad erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt, die Schwefelsäure mit Kreidepulver neutralisirt, und zur Trockne eingedampft. Aus der festen Masse wird dann die Rosolsäure durch Behandeln mit Alkohol ausgezogen. Um diese dunkelroth gefärbte Lösung als Indicator zu gebrauchen, muß sie neutral sein, man prüft deshalb mittelst eines Stückchens Lackmuspapier, welches man in die Lösung eintaucht, und dann mit destillirtem Wasser abspült, um die Färbung zu erkennen. Reagirt die Lösung alkalisch, so wird sie durch Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure neutralisirt.

Stellt man die als Indicator zu verwendende Lösung aus käuflicher Rosolsäure dar, so löst man einen Theil in 20 bis 30 Theilen verdünntem Alkohol.

5. Die Cochenille.

Eine als Indicator verwendbare Lösung des in den Cochenillen enthaltenen Farbstoffes wird dargestellt, indem man ca. 3 Gr. Cochenille mit 250 Cbcm. eines Gemisches von 3 bis 4 Theilen Wasser und einem Theile Alkohol auszieht und filtrirt. Man erhält auf diese Weise eine rothgelbe Lösung, welche deutlich sauer reagirt, das färbende Princip ist eine Säure, die Carminsäure. Durch Alkalien und alkalische Erden wird ein violetter Farbenton hervorgerufen, durch Säuren geht die Farbe wieder in gelbroth über. Dieser Uebergang ist besonders bei künstlicher Beleuchtung sehr deutlich wahrnehmbar, so daß die Cochenilletinctur

auch zur Ausführung maßanalytischer Operationen bei künstlichem Lichte sehr gut geeignet ist. Da die Lösung schon sauer reagirt, wird hierdurch bei der Titration alkalischer Flüssigkeiten der unvermeidliche Fehler vermieden, andererseits kann man, wenn man unter Verwendung von Cochenilletinctur als Indicator Säuren titriren will, die Cochenilletinctur durch Eintauchen eines mit Ammoniak befeuchteten Glasstabes alkalisch machen, so daß sie eine violett-rothe Farbe besitzt.

Gegenüber Lactmüstinctur besitzt die Cochenille den großen Vortheil, daß freie Kohlensäure den Farbumschlag weit aus weniger stört, sie kann daher mit Erfolg zur maßanalytischen Bestimmung kohlenaurer Alkalien und Erden angewendet werden, auch kann man die Titration gleich gut in kalten, wie in erwärmten Flüssigkeiten vornehmen, in letzteren ist sogar der Einfluß der freien Kohlensäure noch geringer als in der Kälte. Als Nachtheile sind dagegen anzuführen, daß Cochenilletinctur zur Titration schwacher Säuren nicht angewendet werden kann, so wird sie beispielsweise durch die Alkalisalze der Essigsäure ebenfalls violett-roth gefärbt, ferner treten bei Gegenwart gewisser Metallsalze, so insbesondere von Eisen und Thonerde anormale Farbenübergänge auf, und diese verschleiern das Ende der Reaction.

Die Cochenilletinctur wird am besten in kleinen, gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt, wässrige Lösungen faulen sehr leicht und entmischen sich vollständig, wobei der Farbstoff zerstört wird. Alkoholische Lösungen sind dagegen weitaus haltbarer, doch wäre es nicht angezeigt, die Extraction der Cochenille mit einem stärkeren Alkohol vorzunehmen, als oben angegeben wurde, da sonst auch eine fettartige Substanz mit in Lösung geht, welche sich als Trübung wieder ausscheidet, wenn die Lösung mit Wasser verdünnt wird.

Unter dem oxydirenden Einflusse des Sauerstoffes werden alkalische Cochenillelösungen sehr bald zerstört, wobei sie mißfarbig werden und endlich ganz die Farbe ver-

lieren. Man mache es sich daher zur Regel, zu titrende alkalische Flüssigkeiten immer erst unmittelbar vor der Titration mit dem Indicator zu versetzen.

6. Die Curcuma.

Der in dem Rhizome einer in Indien und Java heimischen Pflanze, *Curcuma longa* und *viridiflora* enthaltene Farbstoff, das *Curcumin*, wird nur selten in der Analyse verwendet, und zwar nur in Form von *Curcumapapier*, welches man zur Löffelprobe bei der acidimetrischen Bestimmung stark gefärbter Flüssigkeiten gebraucht. Das *Curcumin* reagirt nur gegen Alkalien, gegen Säuren verhält es sich indifferent.

In der *Curcumawurzel* sind zwei Farbstoffe enthalten, der eine ist nur in Wasser, der andere nur in Alkohol löslich. Der erstere ist als Indicator nicht zu verwenden, da er gegen Alkalien ganz unempfindlich ist, dagegen zeichnet sich der in Alkohol lösliche durch eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Alkalien und Vorsäure aus. Um eine sehr empfindliche *Curcumatinctur* zu erhalten, ist es angezeigt, zunächst durch Behandlung mit Wasser den in diesem löslichen Farbstoff zu entfernen, dann übergießt man die Knollen mit Alkohol und läßt sie einige Zeit an einem warmen Orte stehen. Mit dieser Lösung tränkt man weißes weiches Filtrirpapier und trocknet dasselbe an einem dunklen Orte, worauf man es in schmale Streifen zerschneidet. Diese müssen ebenfalls im Dunkeln aufbewahrt werden.

Gegen kohlenjaure Alkalien oder Erden ist *Curcumapapier* unempfindlich, dagegen bewirken ätzende Alkalien oder Erden eine selbst in verdünnten Lösungen noch deutlich wahrnehmbare Braunfärbung. Vorsäure bewirkt einen besonders nach dem Trocknen deutlich hervortretenden rothbraunen Farbenton.

7. Das Methylorange.

Einen für gewisse Zwecke sehr brauchbaren Indicator bildet das *Methylorange*, auch *Orange III*, *Helian-*

thin, Goldorange, Tropäolin D oder Dimethylorange genannt. Dasselbe bildet ein rothgelbes Pulver und wird als Indicator in wässriger Lösung 1:1000 angewendet. Die Lösung ist rothgelb gefärbt, durch Alkalien wird sie goldgelb, durch Säuren roth. Der Punkt der Neutralität wird durch den Uebergangston, eine zwiebelrothe Färbung, gekennzeichnet.

Durch Kohlensäure wird die Schärfe des Farbumschlages in keiner Weise beeinflusst, doch ist es ein Nachtheil dieses Indicators, daß derselbe nur in der Kälte Verwendung finden kann, und daß er ferner bei schwachen Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure und auch bei Essigsäure versagt. Gegen Schwefelwasserstoff ist derselbe ebenfalls unempfindlich. Methyloorange ist daher ein sehr guter Indicator zur titrimetrischen Bestimmung kohlensaurer Alkalien, auch Alkalisulfide lassen sich unter Anwendung desselben bei gewöhnlicher Temperatur glatt titriren, da, wie schon erwähnt, der Schwefelwasserstoff den Farbumschlag nicht beeinträchtigt.

Erwähnt sei ferner noch, daß Gavalovski als Indicator für die Alkalimetrie ein Gemisch von Methyloorange und Phenolphthalein in alkalischer Lösung vorschlug, dasselbe wird durch einen geringen Ueberschuß von Säure hellroth, durch einen geringen Ueberschuß von Alkali dunkelroth gefärbt, den Neutralisationspunkt bezeichnet eine hellcitronengelbe Färbung.

8. Das Tropäolin.

In seiner Eigenschaft als Indicator zeigt das Tropäolin, im Handel unter der Marke 000 bekannt, manche Aehnlichkeit mit dem Methyloorange. Es ist sowohl in Alkohol, als auch in Wasser löslich, und wird durch Kohlensäure nicht beeinflusst, die Titration muß bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden.

Man verwendet kalt gesättigte Lösungen dieses Farbstoffes als Indicator, in saurer Lösung ist der Indicator

ganz schwach gelblich gefärbt, ein Ueberschuß von Alkali bewirkt das plötzliche Auftreten einer rothen Färbung.

9. Das Phenacetolin.

Das von Degener empfohlene Phenacetolin wird dargestellt, indem molekulare Mengen Carbonsäure, Eisessig und concentrirte Schwefelsäure längere Zeit hindurch am Rückflußkühler erhitzt werden, die hinterbleibende Masse wird mit kaltem Wasser extrahirt, um alle freie Säure zu entfernen, das Phenacetolin hinterbleibt dann im Gemenge mit einer grauen, schwer löslichen Substanz. Durch Behandeln mit heißem Wasser wird nun das Phenacetolin in Lösung gebracht, die Lösung zur Trockne verdampft und der Farbstoff abermals in Wasser aufgenommen.

In ägenden Alkalien löst sich das Phenacetolin mit blaßgelber Farbe, durch kohlen saure Alkalien, Schwefelalkalien und Ammoniak wird es tiefroth gefärbt. Durch eine Spur freier Säure schlägt die Farbe in Goldgelb um. Die Anwesenheit von Nitraten, Chloriden und Sulfaten der Alkalien beeinflusst den Farbenschlag nicht, ein gleiches Verhalten zeigt er gegenüber den analogen Verbindungen der Erdalkalien. Doch kann gleich dem Methylorange das Phenacetolin nicht zur maßanalytischen Bestimmung organischer Säuren verwendet werden.

Wie von Lunge ausgeführte Versuche gezeigt haben, kann das Phenacetolin sowohl zur Bestimmung von Natrium neben kohlen saurem Kalk, als auch von Natrium neben kohlen sauren Alkalien dienen, wenn die Menge des freien Alkalis gegenüber jener des an Kohlen säure gebundenen nicht zu gering ist. Diese Bestimmung gründet sich darauf, daß das Phenacetolin jenen Punkt, an welchem das Natrium eben neutralisirt ist, durch eine lichtrothe Färbung anzeigt, die bis dahin verbrauchten Cubikcentimeter Säure entsprechen also den Mengen freien Alkalis. Wird nun das Zusießelassen von Säure fortgesetzt, so geht zunächst die Farbe der

Flüssigkeit in ein dunkleres Roth über, dieses wird jedoch, je mehr von dem noch vorhandenen kohlenfauren Alkali zersezt wird, immer heller und geht durch Gelbroth in Goldgelb über. Dieser Farbenton zeigt das Ende der Reaction an, und die nun verbrauchten Cubikcentimeter Säure entsprechen der zersezten Menge von Alkalicarbonat.

10. Das Luteol.

Mit diesem Namen bezeichnet W. Autenrieth einen neuen Farbstoff, welcher seiner chemischen Zusammensetzung nach Dymchlordiphenylchinogalin ist. Er wird dargestellt, indem man 1 Molekül Aethoxyphenylendiamin mit 1 Molekül Benzil in alkoholischer Lösung zum Sieden erhitzt. Man gewinnt hierdurch einen krystallinischen Niederschlag von Aethoxyphenylchinogalin. Dieses, ein bei 150 Grad schmelzender Körper, wird aus Alkohol umkrystallisirt, und im Paraffinbade bei 70 bis 90 Grad mit Phosphorpentachlorid erhitzt, wobei ein Atom Chlor in die Verbindung geht und Phosphortrichlorid und Salzsäure abdestilliren. Das Aethoxychloridiphenylchinogalin wird dann in geschlossenem Rohre mit Salzsäure bei 180 bis 200 Grad erhitzt, wobei Methyl in Form von Aethylchlorid abgespalten wird. Der auf diese Weise gewonnene Körper wird wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt.

Die feinen wolligen und gelblich gefärbten Nadelchen schmelzen bei 246 Grad; bei höherer Temperatur sublimiren sie unzersezt. Im Wasser ist Luteol unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in heißem Alkohol und in Aether leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst Luteol mit rother Farbe. Wasser scheidet diesen Körper wieder aus. In concentrirter Salzsäure ist es wenig löslich, in verdünnter vollkommen unlöslich. Alkalien lösen es leicht und mit gelber Farbe. Luteol treibt aus Carbonaten Kohlenensäure aus, der saure Charakter des Phenols ist durch den Eintritt eines Chloratoms bedeutend erhöht. Die Empfindlichkeit des

Umschlages ist eine sehr große. Bringt man einen Tropfen verdünnter Natronlauge zu einem Liter Wasser und nimmt hiervon 5 bis 10 Cbcm., so werden dieselben durch einige Tropfen alkoholischer Luteollösung noch sehr deutlich gelb gefärbt. Die Empfindlichkeit ist demnach wesentlich größer, als bei Phenolphthaleïn und Lackmus; vor dem ersteren hat es auch den Vorzug, daß man es auch bei Ammoniak anwenden kann, vor dem letzteren jenen, daß es einen sehr scharfen Umschlag ohne Zwischenfarben zeigt. Zur Bereitung der Luteollösung wird ein Gramm in 300 Cbcm. reinem Alkohol aufgelöst.

11. Das Congoroth.

Das Congoroth ist ein Theerfarbstoff, welcher nur sehr selten in der Maß-Analyse Anwendung findet. Es löst sich in Wasser mit braunrother Farbe, die gegenüber Säuren und Alkalien das umgekehrte Verhalten zeigt wie Lackmus, denn durch Mineralsäuren wird es blau, durch Alkalien roth gefärbt. In der Regel wird jedoch der Farbstoff nicht als solcher, sondern in Form von Congopapier, welches eine rothe Farbe besitzt, verwendet. Das Congopapier wird in gleicher Weise wie das Lackmuspapier bereitet.

Mit dieser Zusammenstellung ist die Reihe der zur Verwendung in der Alkalimetrie und Acidimetrie vorgeschlagenen Indicatoren noch lange nicht erschöpft, doch sind die besprochenen Indicatoren jene, welche am häufigsten Anwendung finden. Wir werden bei Besprechung des praktischen Theiles noch Gelegenheit haben auf einen oder den anderen hier nicht erwähnten Indicator hinzuweisen, wenn dessen Verwendung durch specielle Eigenschaften angezeigt ist.

Für die gewöhnlichen Zwecke findet man mit den Indicatoren Lackmus, Methylorange, Phenolphthaleïn, und eventuell Azolitmin an Stelle der Lackmüstinctur das Aus-

langen. Die anderen hier besprochenen Indicatoren werden nur seltener zur Anwendung gebracht.

Im Allgemeinen empfiehlt sich die Anwendung von Methyloorange für starke Säuren, Alkalien, Carbonate und Schwefelalkalien, von Phenolphthaleïn für die Bestimmung schwacher Säuren und von Cochenille für Ammon.

Die Empfindlichkeit der verschiedenen, in der Acidimetrie und in der Alkalimetrie angewendeten Indicatoren geht aus folgender, von Trommsdorff zusammengestellten Tabelle hervor. (Siehe Seite 136.)

B. Indicatoren für die Oxydimetrie.

Unter der Bezeichnung Oxydimetrie faßt man in der Regel alle jene zur Bestimmung auf maÑanalytischem Wege geeigneten Vorgänge zusammen, bei welchen Körper oxydirt, oder reducirt werden. Soferne man mit Lösungen von Kaliumpermanganat arbeitet, ist ein Indicator überflüssig, da sich der geringste Ueberschuß der Permanganatlösung durch die ihr eigene rothe Färbung verräth. Auch bei der Jodometrie benöthigt man eigentlich keinen Indicator, da auch hier der Endpunkt ziemlich scharf zu erkennen wäre, doch wird man in der Regel sich des Indicators bedienen, da derselbe das Arbeiten wesentlich erleichtert, und sicherer macht.

Als Indicator in der Jodometrie dient auf besondere Weise hergestellte Stärkelösung, welche mit Jod eine charakteristische dunkelblaue Färbung liefert. Wird zu viel Stärkelösung zugegeben, so wird die Färbung zu dunkel und nahezu schwarz. Auch ist dieselbe in hohem Maße von der Beschaffenheit der Stärkelösung abhängig, eine verdorbene Stärkelösung liefert nur einen schmutziggrünen Farbenton, welcher zur scharfen Erkennung des Endpunktes nicht geeignet ist.

Indicator	Lösungsverhältnis	Von der Lösung berechnete Verbrauchsmenge zu titrierender Flüssigkeit	Verbrauchte Substanzmengen titrirte Lösungen
Phenolphthalein . . .	1 : 100 Alkohol	0·5	Zur deutlichen Stofffärbung 0·5 Cbcm. $\frac{1}{100}$ KOH. Verbraucht 1 Cbcm. $\frac{1}{100}$ HCl, zurück 0·9 Cbcm. $\frac{1}{100}$ NH ₃ , wieder sauer 1 Cbcm. $\frac{1}{100}$ KOH. Die Menge des Substrators erscheint ohne Einfluß. 2·5 Cbcm. $\frac{1}{10}$ HCl. 0·1 > $\frac{1}{10}$ KOH. 0·05 > $\frac{1}{10}$ HCl, 0·1 Cbcm. $\frac{1}{10}$ KOH 1·2 > $\frac{1}{100}$ HCl, 3 > $\frac{1}{100}$ KOH 0·1 > $\frac{1}{10}$ KOH 0·7 > $\frac{1}{100}$ HCl, 0·6 Cbcm. $\frac{1}{100}$ NH ₃ , 2·5 > $\frac{1}{100}$ KOH 0·7 > $\frac{1}{100}$ HCl 0·8 > $\frac{1}{100}$ NH ₃ 0·6 > $\frac{1}{100}$ HCl 4·1 > $\frac{1}{100}$ KOH 0·6 > $\frac{1}{100}$ HCl 0·8 > $\frac{1}{100}$ NH ₃ 0·7 > $\frac{1}{100}$ HCl 2·8 > $\frac{1}{100}$ NaOH 0·7 > $\frac{1}{100}$ HCl 0·8 > $\frac{1}{100}$ NH ₃ 3·0 > $\frac{1}{100}$ HCl, 2·8 > $\frac{1}{100}$ NaOH
Methylorange . . .	1 : 200 Wasser	0·10	
Tropäolin 00 . . .	1 : 400, 30% Spirit.	0·20	
Phenacetolin . . .	1 : 200 Alkohol	0·2	
Zacmus, gereinigt . . .	1 : 10 Wasser	0·2	
Azofitmin . . .	1 : 100 Wasser	0·5	
Apfelsäuretinctur . . .	1 : 5	1·0	
Congoroth . . .	1 : 100 30% Spirit.	0·1	
Mosofäure . . .	1 : 100 60% >	0·5	
Corallin . . .	1 : 100 Wasser	0·5	
Carminsäure . . .	1 : 100 >	0·5	
Cochinillectinctur . . .	1 : 80 >	0·5	

Die blaue Färbung der Jodstärke tritt nur bei gewöhnlicher Temperatur ein, durch Erhitzen wird sie zum Verschwinden gebracht, die maſſanalytiſchen Beſtimmungen müſſen deſhalb bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden.

Je nach der Art der Beſtimmung wird entweder auf das Auftreten, oder das Verſchwinden der Blaufärbung titirt, in beiden Fällen iſt der Endpunkt der Reaction mit gleicher Schärfe wahrnehmbar. Es iſt angezeigt, die Stärkelöſung immer erſt gegen Ende der Reaction zuzuſetzen; unter Umſtänden wendet man auch die Tüpfelprobe an, indem man kleine Tropfen der zu titirenden Flüſſigkeit auf ein mit Stärkelöſung getränktes Filtrirpapier bringt und dann beobachtet, ob noch eine Farbenveränderung eintritt, oder nicht.

Zur Bereitung der Stärkelöſung bringt man ein kleines Stückchen Stärke in eine Reibſchale, zerdrückt es zu einem feinen Pulver und ſpült daſſelbe mit Waſſer in einen Kolben, worauf man durch ſtarke Umrühren die Stärke ſuspendirt. Dann läßt man in dünnem Strahle Kalilauge zufließen, biſ die Stärke verkleiſtert iſt. Iſt dieſer Punkt erreicht, welchen man daran erkennt, daß die Flüſſigkeit durchſcheinend wird, ſo verdünnt man raſch mit Waſſer auf 500 biſ 750 Cbcm., ſetzt einen Tropfen Phenolphthalein zu, und läßt nun ſolange Salzfäure zufließen, biſ eben die rothe Färbung verſchwunden iſt, die Flüſſigkeit iſt dann neutral. Um die Löſung, welche ſehr leicht zu ſchimmeln beginnt, haltbarer zu machen, werden nun noch drei biſ vier Tropfen Queckſilberchloridlöſung (Sublimat) zugeſetzt, ein Ueberſchuß iſt jedoch zu vermeiden, da ſonſt bei der Verwendung dieſer Stärkelöſung Jodqueckſilber gefällt wird. Zur Titration ſind immer annähernd gleiche Mengen der Stärkelöſung, ca. 2 Cbcm., zu verwenden.

An Stelle der Kalilauge kann die Verkleiſterung auch durch Erhitzen geſchehen, worauf man die Flüſſigkeit, nachdem ſie erkaltet iſt, und ſich die ſuspendirten Stoffe abge-

setzt haben, durch ein Faltenfilter filtrirt. Ueberhaupt soll man nur vollkommen klare Stärkelösungen verwenden, denn nur diese geben eine reine Blaufärbung, trübe Lösungen färben sich mit Jod nur grünlich, während die Flocken eine schwarze Färbung zeigen, welche nur sehr schwer zum Verschwinden gebracht werden kann.

Zur Bereitung der Stärkelösung eignet sich sehr gut die Arrow-Wootstärke.

Jodzinkstärkelösung wird dargestellt, indem 4 Gr. Stärke, 20 Gr. Zinkchlorid und 100 Cbcm. Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange gekocht werden, bis das Stärkemehl nahe vollständig gelöst ist. Dann werden noch 2 Gr. trockenes Jodzink zugegeben, die Flüssigkeit auf ein Liter ergänzt und filtrirt.

Eine auch im Lichte sich nicht verändernde Jodkaliumstärkelösung wird erhalten, indem man 5 Gr. Stärkemehl in einem ein Liter fassenden Erlenneyer-Kolben abwägt, beiläufig 50 Cbcm. Wasser zufügt und gut durchschüttelt. Das an den Wänden haftende wird mittelst der Spritzflasche abgespült und nun aus einer Pipette im dünnen Strahle 25 Cbcm. Kalilauge (1 Theil mit Alkohol gereinigtes Natriumkalium, zwei Theile Wasser) zuzießen gelassen. Sobald die Stärke vollständig verkleistert ist, fügt man 500 Cbcm. Wasser und 2 Gr. Jodkalium zu und erhitzt unter häufigem Umschütteln den Kolbeninhalt auf einer Asbestplatte zum Kochen, worauf sich die Lösung vollständig klärt. Nach dem vollständigen Erkalten bringt man die Flüssigkeit auf ein Liter und filtrirt dieselbe. Eine nach dieser Vorschrift bereitete Lösung ist jahrelang haltbar.

C. Indicatoren für die Fällungsanalyse.

Zur Fällungsanalyse werden nur sehr wenige Indicatoren verwendet, die am häufigsten gebrauchten sind gelbes

chromsaures Kalium, ferner Eisenalaun und Ferrocyankalium in essigsaurer Lösung.

Die Verwendung des gelben chromsauren Kaliums gründet sich darauf, daß erst dann ein Niederschlag von morgenroth gefärbtem, chromsaurem Silber auf Zusatz von Silbernitratlösung entsteht, nachdem alle anderen in der Lösung vorhandenen Halogene (Chlor, Brom und Jod) an Silber gebunden sind. Diese Reaction tritt aber nur dann scharf und deutlich ein, wenn die zu titrende Lösung vollkommen neutral ist. Man verwendet als Indicator Lösungen von gelbem, chromsaurem Kalium, welche in 100 Cubiccentimetern 10 Gr. des Salzes gelöst enthalten.

In sauren Lösungen kann chromsaures Kalium nicht verwendet werden, man verfährt dann in der Weise, daß man die Halogene durch eine im Ueberschusse zugesetzte, gemessene Menge von Silbernitratlösung ausfällt und dann den Ueberschuß der zugesetzten Silberlösung durch Rhodanammionlösung zurücktitrirt. Um den Endpunkt der Reaction zu erkennen, verwendet man als Indicator eine in der Kälte gesättigte Lösung von Eisenammoniumalaun; sobald Rhodanammion im Ueberschusse vorhanden ist, giebt sich derselbe durch das Auftreten einer röthlichbraunen Färbung, herrührend von Eisenrhodanid, zu erkennen. Das Verschwinden dieser Färbung ist weniger deutlich wahrnehmbar, man setzt deshalb stets Silberlösung im Ueberschusse zu und titrirt mit Rhodanammionlösung zurück, bis die erwähnte Färbung eintritt.

Eine Lösung von Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) in essigsaurer Lösung wird zur mañanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure verwendet, dieselbe erfolgt, indem die Phosphorsäure durch Zusatz gemessener Mengen Uranlösung von bekanntem Gehalte ausgefällt wird. Man kann jedoch hier den Indicator nicht der zu titrenden Flüssigkeit zusetzen, vielmehr muß die Tüpfelprobe gemacht werden. Der Ueberschuß der Uranlösung giebt sich dadurch zu erkennen, daß ein Tropfen der Flüssigkeit mit einem

Tropfen der essigsauren Lösung von Ferrocyankalium auf einer weißen Porzellanplatte zusammengebracht, eine bleibend dunkelrothbraune Färbung hervorruft. Dieselbe tritt erst dann dauernd auf, wenn alle Phosphorsäure ausgefällt wurde.

Auch zur Titrirung des Zuckers nach der Methode von Fehling wird eine Lösung von Ferrocyankalium in Essigsäure als Indicator verwendet.

Fünfter Abschnitt.

Alkalimetrie und Acidimetrie.

In den vorhergehenden Abschnitten haben wir gesehen, daß sich der Zusammentritt der Säuren und Basen zu neutralen Salzen stets nach ganz bestimmten und genau erforschten Gewichtsverhältnissen vollzieht, und daß wir mit Hilfe der Indicatoren im Stande sind, den Punkt der Neutralität bei solchen Vorgängen, welcher direct dem Auge nicht wahrnehmbar ist, sichtbar zu machen. Es ist daher möglich, durch Messung der zur Neutralisirung einer Base erforderlichen Säuremenge, soferne wir den Gehalt derselben kennen, die Menge der Base zu bestimmen und umgekehrt vermögen wir durch Messung der zur Neutralisation einer Säure erforderlichen Base von bekanntem Gehalte die Menge der Säure zu ermitteln. Auf diese Thatfachen gründet sich jener Zweig der Maßanalyse, welchen man als Acidimetrie und Alkalimetrie, mit einem Worte als Sättigungsanalyse bezeichnet, welcher ausgedehnte Anwendung findet und die directe Bestimmung der Basen und Säuren gestattet. Mit Hilfe dieser Methoden ist aber auch die Bestimmung einer großen Reihe anderer Substanzen möglich, welche nicht unmittelbar auf den Indicator einwirken, wenn hierzu indirecte Wege eingeschlagen werden.

Im Nachstehenden werden wir uns nun einerseits mit der Herstellung der für die Sättigungsanalyse erforderlichen normalen Lösungen und deren Urprüfung befassen, andererseits aber auch vom allgemeinen Standpunkte aus die ver-

schiedenen Methoden besprechen, welche auf acidimetrische oder alkalimetrische Vorgänge gegründet sind.

1. Die Darstellung der Normallösungen.

Unter einer Normallösung haben wir eine solche Flüssigkeit zu verstehen, welche das in Grammen ausgedrückte Äquivalentgewicht des wirksamen Körpers zu einem Liter gelöst enthält.

Um nun eine solche Lösung zu bereiten, sind verschiedene Momente zu beachten. Als oberster Grundsatz ist festzuhalten, daß die Ausführung stets mit der größten Sorgfalt zu geschehen hat, und daß eine solche Lösung nur dann den Namen einer Normallösung verdient, wenn man sich wirklich die unumstößliche Ueberzeugung verschafft hat, daß sie im Liter genau die erforderliche Menge der wirksamen Substanz gelöst enthält. Wie dies zu geschehen hat, werden wir an einer späteren Stelle ausführlich behandeln.

Ein weiterer Punkt von großer Wichtigkeit ist der, daß man nur solche Reagenzien verwendet, welche als rein zu bezeichnen sind; jene Substanzen, welche zur Titerstellung (Urprüfung) verwendet werden, müssen vollkommen rein sein, oder zum mindesten muß der Gehalt derselben an der wirksamen Substanz ganz genau bekannt sein.

Ferner dürfen nur solche Meßgefäße verwendet werden, von deren Richtigkeit man sich überzeugt hat, auch ist die Normaltemperatur so genau wie möglich einzuhalten. Geringe Abweichungen von derselben sind ohne Belang, doch würden zu große Abweichungen immerhin einen merklichen Fehler bedingen. Ganz besonders gilt dies von solchen Titerflüssigkeiten, welche sich schon bei geringen Temperaturschwankungen merklich ausdehnen, oder zusammenziehen, wie alkoholische Kalilauge.

Die Herstellung einer Normallösung geschieht in der einfachsten Weise, wenn man eine vollkommen reine Titer-

Substanz zur Verfügung hat. Es genügt dann auf einer Waage von genügender Empfindlichkeit das betreffende Normalgewicht abzuwägen, in Lösung zu bringen, und auf ein Liter zu ergänzen. Das Gleiche gilt auch, wenn man eine Substanz zur Verfügung hat, welche wohl nicht vollkommen rein ist, deren Gehalt an wirksamer Substanz man aber ganz genau kennt. Dann ist so viel abzuwägen, daß in der abgewogenen Menge genau das Normalgewicht der wirksamen Substanz enthalten ist.

Ist man dagegen über den Gehalt der Titersubstanz im Unklaren, oder ist deren Gehalt nur annähernd bekannt, so geht man in der Weise vor, daß man zunächst eine Lösung bereitet, welche stärker ist als die normale Lösung des betreffenden Körpers. Durch die in geeigneter Weise auszuführende Urprüfung bestimmt man dann den Gehalt an wirksamer Substanz und verdünnt die Lösung auf Grund dieses Befundes so weit, daß dann eine Lösung von richtigem Gehalte resultirt. In solchen Fällen ist es ferner immer angezeigt, mehr als ein Liter, etwa 1200 Cbcm., zu bereiten. Nach durchgeführter Urprüfung verbleibt dann immer mindestens noch ein Liter Flüssigkeit, man füllt mit dieser einen Literkolben bis zur Marke, und läßt dann die erforderliche Menge Wasser aus einer Bürette oder einer Pipette zufließen, sorgt durch kräftiges Umschütteln für eine innige Mischung und nimmt nun abermals die Urprüfung vor. Nun darf sich, soferne man sorgfältig gearbeitet hat, nicht die geringste Abweichung mehr ergeben; ist die Lösung wider Erwarten doch nicht normal, so wird es in der Regel am besten sein, dieselbe ganz zu verlassen und von neuem mit der Bereitung zu beginnen, dies wird hauptsächlich dann am Platze sein, wenn sich die Lösung nach der Verdünnung als zu schwach, d. h. zu verdünnt erweist.

Um sich von der Richtigkeit einer Lösung zu überzeugen, können zwei Wege eingeschlagen werden. Entweder man stellt die neue Lösung auf eine schon vorhandene von bekanntem Gehalte, oder aber man nimmt die sogenannte U r p r ü f u n g vor, indem man ihren Wirkungs-

werth auf eine zu diesem Zwecke eigens abgewogene Menge eines Körpers von vollkommener Reinheit und genau bekannter Zusammensetzung bezieht.

Die Vornahme einer Urprüfung wird immer dann nothwendig, wenn die bereitete Lösung die erste ist, also noch keine andere, deren Gehalt bekannt ist, zur Verfügung steht. Ferner ist es überhaupt angezeigt, bei jeder Lösung von Zeit zu Zeit in geeigneter Weise den Titer zu controliren. Von den verschiedenen Substanzen, welche als derartige Urmaße in Vorschlag gebracht wurden, wird später die Rede sein. Wir wenden uns nun der Darstellung der Lösungen selbst zu.

Die in der Acidimetrie und Alkalimetrie am häufigsten verwendeten Normal Säuren sind die Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure und manchmal auch Salpetersäure. Die gebräuchlichsten normalen und verdünnteren Laugen werden aus den Hydraten von Kalium, Natrium, Ammonium, Barium und Calcium bereitet. Von manchen Substanzen sind ihrer geringen Löslichkeit wegen überhaupt keine Lösungen von der Stärke der Normallösungen darstellbar, so sind gesättigte Lösungen von Calciumhydrat überhaupt nur etwa $\frac{1}{30}$ normal, auch von Barythydrat ist die Normallösung nicht, wohl aber eine $\frac{1}{5}$ normale Lösung darstellbar.

a) Darstellung der Normal Salzsäure.

Um Normal Salzsäure zu bereiten, geht man von der käuflichen, chemisch reinen concentrirten Salzsäure aus. Zunächst ermittelt man mittelst des Aräometers deren specifisches Gewicht, um einen Anhaltspunkt für jene Säuremenge zu bekommen, welche auf 1 Liter verdünnt wird.

Hat die Salzsäure z. B. ein specifisches Gewicht von 1.190, so ersehen wir aus der im Anhange mitgetheilten Tabelle II über das specifische Gewicht und den Gehalt der Salzsäure bei 15 Grad C., daß eine derartige Säure 37.9 Procente Chlorwasserstoffgas HCl enthält. Normale

Salzsäure enthält im Liter, da das Molekulargewicht des Chlornasserstoffes 36.37 ist, 36.37 Gr. HCl. Zunächst stellen wir uns aber durch geeignete Verdünnung der concentrirten Säure eine stärkere als normale Säure her, und zwar werden wir die Concentration derselben derart wählen, daß sie etwa 3.7 bis 3.8 Procente Chlornasserstoffgas enthält. Wir werden also von unserer concentrirten Säure, welche 37.9 Procente HCl enthält, ca. 100 Cbcm. auf 1000 Cbcm. verdünnen. Um jedoch nach vorgenommener Überprüfung noch ein Liter verdünnter Säure zur Verfügung zu haben, bereiten wir uns 1200 Cbcm. verdünnter Säure, indem wir ca. 120 Cbcm. der concentrirten in einem Meßcylinder abmessen, bis zur Marke 1200 destillirtes Wasser zufügen, und nun den Meßcylinder in einen Kolben von entsprechendem Fassungsraume entleeren. Durch kräftiges Umschütteln sorgen wir für eine innige Mischung der concentrirten Säure mit dem zugesetzten Wasser.

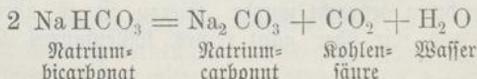
Nun müssen wir die Stärke dieser Säure, welche stärker als normal sein muß, bestimmen. In der einfachsten Weise würde dies erfolgen, wenn wir abgemessene Mengen derselben mit einer Lauge von bekanntem Gehalte unter Verwendung eines geeigneten Indicators titriren würden. Steht jedoch keine solche Lauge zur Verfügung, so erfolgt die Titerstellung am zweckmäßigsten derart, daß wir unsere zu starke Säure gegen genau abgewogene Mengen chemisch reines kohlensaures Natrium stellen. Es ist dies wohl die älteste Art der Titerstellung, welche schon von Gay-Lussac in Anwendung gebracht wurde. Hierzu ist es aber nothwendig, daß wir über ganz reines kohlensaures Natrium verfügen.

Das im Handel vorkommende krystallisirte kohlensaure Natrium ist zwar vollkommen rein zu erhalten, doch sind gewöhnlich noch Antheile der Mutterlauge eingeschlossen, so daß dieses Salz nicht zur Titerstellung geeignet ist, da man über den Gehalt desselben an Mutterlauge stets im Unklaren bleibt. Ferner besitzt das Salz große Neigung zur freiwilligen Verwitterung, so daß man vor jeder Verwen-

dung den Gehalt desselben an Krystallwasser, welcher normal 10 Moleküle $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ beträgt, bestimmen müßte, eine Operation, die nicht leicht mit absoluter Genauigkeit durchzuführen ist.

Will man also vom chemisch reinen krystallisirten kohlen-sauren Natrium ausgehen, so verfährt man in der Weise, daß man eine nicht zu geringe Menge desselben durch Liegen-lassen an der Luft oder bei mäßiger Wärme verwittern läßt, wobei es den größten Theil seines Krystallwassers verliert — im frischen Zustande enthält es 10 Moleküle Krystallwasser — und nun das verwitterte Salz in einer Porzellan- oder besser einer Platinschale durch mäßiges Glühen vollkommen entwässert. Das entwässerte Salz wird in einem gut schließenden Stöpselglase aufbewahrt, vor jeder Verwendung ist es jedoch durch nochmaliges kurzes Glühen vollkommen wasserfrei zu machen.

Besser ist es und führt auch rascher zum Ziele, wenn man von dem ohne Krystallwasser krystallisirenden, eben-falls in vorzüglicher Reinheit im Handel vorkommenden doppelkohlen-sauren Natrium, Natriumbicarbonat, ausgeht. Falls Zweifel über dessen Reinheit herrschen, so wird das Salz aus Wasser ein oder mehrmals umkrystallisirt und gut getrocknet. Um nun aus dem doppelkohlen-saurem Natrium einfach kohlen-saures Salz herzustellen, genügt es, wenn dasselbe einige Zeit in einem Platintiegel bei mäßiger Rothgluth erhalten wird. Es zerfällt dann nach folgender Gleichung:



Aus zwei Molekülen Bicarbonat entsteht sonach ein Molekül einfach kohlen-saures Natrium, oder aus 167.68 Gr. 105.83 Gr. Dies kann benützt werden, um sich von der Reinheit des Bicarbonates zu überzeugen, indem man die in den Platintiegel gebrachte Menge Bicarbonat wägt und das Gewicht der nach dem Glühen hinterbleibenden Sub-

stanz abermals bestimmt. Die Gewichtsmengen müssen dann annähernd in dem oben angegebenen Verhältnisse stehen. Auf jeden Fall ist es aber angezeigt, sich durch einige Wägungen zu überzeugen, daß die im Tiegel befindliche Substanz nicht mehr an Gewicht verliert, denn nur dies ist ein sicheres Zeichen, daß die Umwandlung eine vollständige ist. Zu heftiges Glühen ist unter allen Umständen zu vermeiden.

Hat man nun auf diese Weise chemisch reines, wasserfreies kohlensaures Natrium bereitet, so bringt man etwa 10 Gr. desselben in ein kurzes, an einer Seite zugeschmolzenes Röhrchen, welches man mit einem Kork- oder Kautschukstößel verschließt, und bestimmt das Gewicht des Röhrchens sammt Inhalt. Dann öffnet man dasselbe vorsichtig und bringt ohne Verlust beiläufig 1 Gr. kohlensaures Natrium in eine Porzellanschale, verschließt das Röhrchen wieder, indem man gleichzeitig das am Rande hängende Salz über der Schale mit dem Stößel vorsichtig abstreicht und bestimmt abermals das Gewicht. Die Differenz gegenüber der ersten Wägung entspricht der in die Schale entleerten Menge kohlensaures Natrium. In der gleichen Weise wird noch zweimal verfahren, so daß man also drei verschiedene Mengen kohlensaures Natrium zur Verfügung hat.

Nun füllt man eine Bürette mit der Salzsäure, deren Bereitung wir früher besprachen, füllt die Spitze der Bürette vollkommen an, stellt die Flüssigkeit genau auf den Nullpunkt ein, und bringt nun die eine der Porzellanschalen, nachdem man etwa 50 Cbcm. destillirtes Wasser in dieselbe gegeben, unter die Spitze der Bürette und stellt letztere so tief, daß das Ende der Spitze etwa 5 Cm. sich über der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Dann bringt man 1 Tropfen Methylnorangefärbung in die Porzellanschale, in welcher sich die abgewogene Menge kohlensaures Natrium befindet und läßt, ohne Rücksicht darauf, ob das Salz vollständig gelöst ist oder nicht, langsam von der Säure zufließen, während man fortwährend mittelst eines Glasstabes die Flüssigkeit umrührt. Das kohlen-saure Natrium geht nach und nach in Lösung, und die anfangs durch jeden einfallenden Tropfen

hervorgerufene, rasch verschwindende rothe locale Färbung verschwindet immer langsamer. Dies ist ein Zeichen, daß man sich nun jenem Punkte nähert, an welchem alles kohlenjaure Natrium durch die Säure zersetzt ist. Man läßt nun die Säure immer vorsichtiger, endlich nur mehr in einzelnen Tropfen zufließen, rührt nach jedem Zusatze gut um und beobachtet scharf die Färbung der Flüssigkeit. Endlich verschwindet die durch einen Tropfen Säure hervorgerufene rothe Färbung nicht mehr, die ganze Flüssigkeit ist gleichmäßig zwiebelroth gefärbt, und dies ist das Zeichen, daß nunmehr die Titration beendet ist. Man liest den Stand der Säure in der Bürette ab und notirt die gefundene Zahl auf einem Blatte Papier neben der titrirten Menge kohlenjauren Natriums.

In gleicher Weise verfährt man mit den beiden anderen Proben, zu deren Neutralisirung verschiedene Mengen Säure erforderlich sein werden.

Wir haben 3. B. gefunden:

		Salzsäure
Abgewogen 1.200 Gr. Na_2CO_3 ,	verbraucht	21.54 Cbcm.
» 0.911 »	»	16.35 »
» 1.150 »	»	20.65 »

Da 52.915 Gr. der Verbindung Na_2CO_3 1000 Cbcm. normaler Säure entsprechen, finden wir die den titrirten Mengen kohlenjauren Natriums entsprechenden Cubikcentimeter normaler Salzsäure nach der Gleichung

$$1.200 : 52.915 = X : 100$$

$$X = 22.67 \text{ Cbcm.}$$

Führen wir nun die gleiche Rechnung mit den Werthen 16.35 und 20.65 durch, so finden wir, daß

1.200 Gr. Na_2CO_3 entsprechen	22.67 Cbcm. Normal- salzsäure
0.911 »	17.22 »
1.150 »	21.73 »

Da unsere Säure aber stärker ist als normal, haben wir zur vollständigen Neutralisation obiger Mengen kohlen-saures Natrium weniger Säure verbraucht, und zwar:

anstatt 22·67 Cbcm.	nur 21·54 Cbcm.
» 17·21 » »	16·35 »
» 21·73 » »	20·65 »

Dies besagt uns, daß je 21·51 Cbcm. u. s. w. unserer Säure auf 22·67 Cbcm. u. s. w. zu verdünnen wären, um eine normale Säure zu erhalten.

Es wäre jedoch sehr unbequem, die Verdünnung in dieser Weise durchzuführen, und überdies sagen uns diese Zahlen noch nicht, ob die drei Titrations genügen untereinander übereinstimmen, um auf Grund derselben eine wirklich normale Säure zu erhalten.

Wir berechnen uns daher, auf wieviel Cubikcentimeter auf Grund obiger Zahlen je 1000 Cbcm. der zu starken Säure zu verdünnen sind, um eine genau normale Säure zu erhalten. Die Berechnung geschieht nach der Gleichung

$$1000 : 21·54 = X : 22·67$$

$$X = 1052·4.$$

Führen wir diese Rechnung auf Grund der thatsächlich verbrauchten Cubikcentimeter Säure und jener Menge, welche wir hätten verbrauchen sollen, wenn die Säure genau normal wäre, durch, so erhalten wir:

je 1000 Cbcm. Säure sind zu verdünnen auf 1052·4 Cbcm.
» 1000 » » » » » » 1052·6 »
» 1000 » » » » » » 1052·3 »

Da diese Zahlen untereinander sehr gut übereinstimmen, können wir nun auf Grund derselben die Verdünnung vornehmen, und zwar werden wir zu je 1000 Cbcm. der zu starken Säure 52·43 Cbcm. (das Mittel aus obigen drei Zahlen) Wasser zugeben.

Dies führen wir in der Weise aus, daß wir einen trockenen oder vorher mit der Säure ausgespülten, nassen Literkolben bis zur Marke mit der Säure anfüllen, und nun mittelst einer 50 Cbcm. fassenden Pipette zunächst genau 50 Cbcm. Wasser zufließen lassen, die restlichen 243 Cbcm. geben wir aus einer Bürette oder einer Meßpipette zu. Dann verschließen wir den Hals des Literkolbens und mischen die Flüssigkeit durch kräftiges Umschütteln derselben.

Faßt der in Verwendung stehende Literkolben in dem Raume oberhalb der Marke nicht die zuzufügende Wassermenge, so geht man in der Weise vor, daß man diese in einen etwa 1250—1500 Cbcm. fassenden, vollkommen trockenen Kolben bringt, und nun aus dem einen Liter fassenden Kolben die zu verdünnende Säure zugießt. Man mischt durch kräftiges Umschütteln, wobei man vorsichtig zu Werke gehen muß, um keine Flüssigkeit zu verspritzen, füllt neuerdings den Literkolben mit der verdünnten Säure an, entleert ihn abermals in den andern Kolben, und wiederholt diese Operation so oft, bis man sicher sein kann, daß auch die im Literkolben hinterbleibende Flüssigkeit die gleiche Concentration besitzt, wie jene, welche sich in dem größeren Kolben befindet.

Auf Grund der Titerstellung kann man natürlich auch größere Mengen der zu starken Säure auf den richtigen Titer bringen, indem man zu je einem Liter die berechnete Menge Wasser zufügt.

Wenn wir richtig gearbeitet haben, muß nun die Säure genau normal sein. Diese Gewißheit verschaffen wir uns in der Weise, daß wir abermals eine oder mehrere Portionen kohlen-saures Natrium in der angegebenen Weise abwägen, und dieselben mit der nun richtiggestellten Säure titriren. Dann berechnen wir uns nach der oben angeführten Gleichung jene Mengen Normalsäure, welche den zur Titration gebrachten Grammten Natriumcarbonat entsprechen, und sehen, wie weit nunmehr unsere Titrationen mit diesen Zahlen übereinstimmen. Beträgt die Differenz

nur einige Hundertstel oder im Maximum ein Zehntel Cubiccentimeter, so können wir die Säure als ganz normal ansehen.

Will man die Säure gleich mit dem Indicator versehen, so muß der Zusatz desselben natürlich schon zu allem Anfange gemacht werden, also bevor wir noch mit der Titerstellung beginnen.

An Stelle des Natriumcarbonates kann auch Kaliumcarbonat zur Titerstellung verwendet werden, dasselbe wird ebenfalls aus dem entsprechenden doppeltkohlsauren Salze, dem Kaliumbicarbonat KHCO_3 bereitet. Bei der Berechnung haben wir jedoch dann das Molekulargewicht dieses Salzes, welches 137.91 (wasserfrei) beträgt, beziehungsweise die Hälfte desselben, also 68.955, zu verwenden.

Auch ist es mitunter empfehlenswerth, reinen Weinstein $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_5\text{K}$ in der Weise als Ursubstanz zu verwenden, daß man eine gewogene Menge desselben verkohlt und das hinterbleibende Kaliumcarbonat titriert.

An Stelle von Methylorange als Indicator kann auch Lackmustinctur oder eine Lösung von Azolitmin verwendet werden. Da diese Indicatoren aber, wie wir schon an einer früheren Stelle dargelegt haben, nicht, wie das Methylorange, gegen Kohlensäure unempfindlich sind, ist dann in der Weise vorzugehen, daß man die abgewogenen Mengen des Natriumcarbonates in Bechergläser oder Kolben bringt, Wasser zugebt, und nach Zusatz des Indicators so lange Säure zufließen läßt, bis die ursprüngliche blaue Färbung violettroth wurde. Dann bringt man den Kolbeninhalt behufs Austreibung der Kohlensäure zum Kochen, bis die Flüssigkeit wieder rein blau wurde, fügt abermals Säure zu, und so fort, bis endlich jener Punkt erreicht wurde, an welchen ein Tropfen Säure die auch nach dem Kochen bleibende Röthung des Kolbeninhaltes bewirkt hat.

Da die Salzsäure jedoch flüchtig ist, ist die Art der Titerstellung mit Lackmus nicht mehr empfehlenswerth.

Anstatt die zu jeder Titration nöthige Menge des kohlsauren Salzes eigens abzuwägen, kann man auch in

der Weise verfahren, daß man genau 52.951 Gr. Natriumcarbonat oder 68.955 Gr. Kaliumcarbonat abwägt und dieselben zu einem Liter löst. Mit anderen Worten: man bereitet sich durch Einwage eine normale Lösung des betreffenden Salzes und entnimmt von derselben mittelst einer Pipette aliquote Theile, je 10, 20 oder 25 Cbcm., welche mit der zu stellenden Säure titrirte werden.

Verbraucht man dann für je 20 Cbcm. Natriumcarbonatlösung nur 18 Cbcm. Säure, so besagt dies gleich, da sich gleiche Volumina normaler Säuren und Basen untereinander entsprechen, daß je 18 Cbcm. unserer zu starken Säure auf 20 Cbcm. zu verdünnen sind.

Dieser Vorgang hat jedoch den Nachtheil, daß ein eventueller Fehler bei der Abwägung des Carbonates nicht bemerkt wird, während, wenn, wie oben angegeben, mehrere Wägungen gemacht werden, sich eventuelle Differenzen ohne weiteres bemerkbar machen.

Wird die Titerstellung der Säure gegen eine schon vorhandene, auf andere Weise richtig gestellte Lauge vorgenommen, so ergibt sich die Berechnung aus dem über die Titerstellung gegenüber einer Lösung von kohlensaurem Natrium Gesagten.

b) Darstellung der Normalschwefelsäure.

Die Schwefelsäure mit der Formel H_2SO_4 ist eine zweibasische Säure, denn sie besitzt zwei durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome. In einem Liter Normalschwefelsäure ist daher nicht das in Grammen ausgedrückte Molekulargewicht der Verbindung H_2SO_4 enthalten, sondern das Äquivalentgewicht, welches in diesem Falle, da eben die Schwefelsäure zweibasisch ist, die Hälfte des Molekulargewichtes beträgt. Das Molekulargewicht ist 97.82, im Liter Normalschwefelsäure müssen daher 48.91 Gr. H_2SO_4 enthalten sein.

Zur Bereitung titrirter Schwefelsäure geht man von der reinen concentrirten Schwefelsäure aus, und bestimmt

zunächst mittelst des Kräometers das specifische Gewicht derselben. Aus der im Anhange mitgetheilten Tabelle III über das specifische Gewicht und den Gehalt der Schwefelsäure entnehmen wir den Gehalt der betreffenden Säure an der Verbindung H_2SO_4 und gehen nun wieder in ganz analoger Weise vor, wie es bei der Darstellung der Normal-salzsäure beschrieben wurde. Wir verdünnen also eine solche Menge der concentrirten Säure auf etwa 1200 Cbcm., daß die resultirende Säure stärker ist als normal, bestimmen genau den Liter derselben durch Titration gewogener Mengen wasserfreien, reinen kohlen-sauren Natriums, und berechnen aus den gefundenen, übereinstimmenden Zahlen, welche Wassermenge zuzusetzen ist, um eine normale Säure mit dem Gehalte von 48.91 Gr. Schwefelsäurehydrat im Liter zu erhalten.

Da sich concentrirte Schwefelsäure beim Mischen mit Wasser bedeutend erwärmt, kann die Titerstellung erst nach erfolgter Abkühlung der Flüssigkeit auf gewöhnliche Temperatur vorgenommen werden. Ferner hat das Verdünnen der concentrirten Säure mit Vorsicht zu geschehen, insbesondere ist es zu vermeiden, Wasser in die concentrirte Säure zu gießen, da sonst durch die eintretende locale Dampfbildung leicht Theile der Säure umhergeschleudert werden können. Vielmehr geht man derart vor, daß man die Säure in dünnem Strahle in das Wasser gießt und durch Umrühren für eine rasche und gründliche Mischung sorgt.

e) Darstellung der Normal-salpetersäure.

Normal-salpetersäure enthält 62.89 Gr. HNO_3 im Liter und wird ebenfalls aus der reinen concentrirten Säure bereitet. Der Gehalt derartiger Säure ist aus Tabelle IV zu entnehmen. Die Titerstellung geschieht in gleicher Weise wie früher angegeben.

d) Darstellung von Zehntel-Normaloxalsäurelösung.

Die Oxalsäure ist eine organische, zweibasische Säure von der Formel $C_2O_4H_2$, welche weiße glänzende Krystalle bildet und mit zwei Molekülen Krystallwasser krystallisirt. Das Molekulargewicht der krystallisirten Verbindung beträgt 125.70, zur Darstellung eines Liters Normallösung sind daher, da die Säure zweibasisch ist, 62.85 Gr., für ein Liter Zehntelnormallösung 6.285 Gr. Oxalsäure erforderlich.

Da die Oxalsäure leicht rein darzustellen ist, kann man die Lösungen unmittelbar durch genaue Abwägung der erforderlichen Menge und Lösung derselben zu einem Liter Wasser bereiten, der Titer wird dann gegen eine genaue Lauge, z. B. gegen Zehntel-Normalkalilauge, oder gegen Kaliumpermanganatlösung controlirt. Von letzterem Verfahren wird bei Besprechung der Oxydimetrie noch ausführlicher die Rede sein.

Will man eine Normaloxalsäurelösung unmittelbar durch Einwage bereiten, oder will man krystallisirte Oxalsäure zur Titerstellung alkalischer Flüssigkeiten verwenden, so ist hierzu unbedingt erforderlich, daß die verwendete Säure vollkommen rein ist und auch den richtigen Wassergehalt besitzt.

Da die Oxalsäure des Handels in der Regel nicht genügend rein ist, um direct zu dem erwähnten Zwecke verwendet werden zu können, ist es nöthig, sie durch ein geeignetes Verfahren zu reinigen. Am besten wird dies durch Umkrystallisiren erreicht.

Wird die käufliche Oxalsäure in Wasser gelöst, so hinterbleibt in der Regel ein sehr schwer, und nur bei gesteigerter Temperatur löslicher Antheil, welcher aus verschiedenen schwer löslichen Salzen der Oxalsäure besteht, ein geringer Antheil bleibt gewöhnlich ganz ungelöst, derselbe ist oxalsaurer Kalk.

Man geht deshalb in der Weise vor, daß man ein Quantum Oxalsäure nur mit einer solchen Wassermenge behandelt, daß beiläufig ein Drittel ungelöst bleibt, die Lösung wird von dem ungelösten Rückstande abgegossen und zur Krystallisation gebracht. Durch fleißiges Umrühren während der Krystallisation sorgt man dafür, daß keine großen Krystalle entstehen, sondern daß man ein feinpulveriges Krystallmehl erhält. Große Krystalle schließen nämlich stets namhafte Mengen von Mutterlauge ein, was bei kleinen Krystallen nicht der Fall ist.

Das Krystallmehl sammelt man auf einem Witt'schen Filter, d. i. einer siebartig durchlochtem, in einen Trichter eingelegten Platte, welche mit einer Scheibe Filtrirpapier bedeckt ist. Der Trichter wird auf einer, mit einer Luftpumpe verbundenen Flasche angebracht, und nun wird dieser Krystallbrei abgezogen. Schließlich wäscht man noch ein- oder zweimal mit sehr kaltem Wasser durch, saugt so weit als möglich ab und breitet die Krystalle auf Filtrirpapier aus, indem man sie noch mehrmals mit immer neuen Lagen Filtrirpapier abtrocknet. Schließlich läßt man sie bei gewöhnlicher Temperatur so lange auf dem Filtrirpapier liegen, bis sie von demselben, ohne mehr an dem Papiere zu haften, ablaufen, sie sind dann vollkommen trocken geworden.

Die auf die angegebene Weise bereitete reine Oxalsäure wird in gut schließenden Stöpselgläsern an einem nicht zu warmen Orte aufbewahrt, sie besitzt ziemlich genau die Zusammensetzung $C_2O_4H_2 + 2H_2O$.

Eine Oxalsäure von noch größerer Reinheit wird nach Winkler erhalten, wenn man die käufliche Waare nicht aus Wasser, sondern aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Dann gehen die oxalsauren Salze in die leicht löslichen Chloride über, welche in der Mutterlauge verbleiben; diese Art der Reinigung darf nur in nicht zu kleinem Maßstabe vorgenommen werden.

Winkler empfiehlt folgende Ausführung:

Etwa 500 Gr. gewöhnlicher, käuflicher Oxalsäure werden in gleichen Gewichte siedender Salzsäure von 10 Grad B.

gelöst und sodann die Porzellanschale, in welcher die Lösung vorgenommen wurde, in Eiswasser gestellt, hier überläßt man den Inhalt unter fortwährendem Umrühren der Erkal tung. Das erhaltene feine Krystallmehl bringt man auf einen Glasrichter und läßt es auf einer lockeren Unterlage von Glaswolle vollkommen abtropfen, worauf man es durch wiederholte kleine Aufgüsse von Salzsäure deckt. Sodann löst man es neuerdings in siedender reiner Salzsäure, kühlt abermals unter fortwährendem Umrühren ab, deckt das Krystallmehl nach dem Abtropfen mit wenig kaltem Wasser und bewirkt nun zum dritten Male seine Auflösung, diesmal jedoch unter Anwendung einer eben ausreichenden Menge siedenden Wassers. Auch jetzt wird wieder bis zum Erkalten umgerührt, das abgetropfte und gedeckte Krystallmehl aber noch zwei- bis dreimal der gleichen Behandlung unterworfen. Sämmtliche Mutterlaugen und Waschwässer vereinigt man, concentrirt sie durch Abdampfen und gewinnt auf solche Weise die darin enthaltene Oxal säure, deren Menge übrigens keine beträchtliche ist, zurück, um sie einer späteren Verarbeitung zuzugeben.

Die auf diese Weise gereinigte Oxalsäure bildet, nachdem man sie in einem kühlen Raume auf einer wiederholt gewechselten Unterlage von Filtrirpapier der freiwilligen Trocknung überlassen hat, ein zartes, schimmerndes Krystallpulver. Dasselbe giebt mit Silberlösung keine Reaction auf Chlor und hinterläßt, wenn man 10—12 Gr. davon in einem Platintiegel verflüchtigt, keine Spur von Rückstand, ein Beweis, daß nunmehr keine Salze der Oxalsäure vorhanden sind.

Für die allermeisten Zwecke ist derartige Oxalsäure genügend rein und sie besitzt auch nur solch geringe Neigung zum Verwittern, daß man, soferne sie nur an einem nicht zu warmen Orte aufbewahrt wird, eine Verwitterung nicht zu fürchten braucht. Will man jedoch jeden Zweifel ausschließen, so kann man die Oxalsäure vor der Verwendung entwässern, indem man sie in flacher Schicht durch mehrere Stunden einer Temperatur von ungefähr 60—65 Graden

aussetzt. Die entwässerte Säure wird dann an einem trockenen Orte aufbewahrt. Vor der Verwendung trocknet man sie abermals und wiegt von der nun vollkommen trockenen Säure die zur Anfertigung der Lösung oder zu jeder einzelnen Titerstellung erforderliche Menge in einem Wäagegläschen ab.

Von W. H a m p e rührt der Vorschlag her, die Oxalsäure in der Weise zu reinigen, daß man dieselbe nach der Entwässerung der Sublimation unterwirft, wobei dann die Salze, welche in dem käuflichen Producte enthalten sind, als nicht flüchtig hinterbleiben. Diese Methode ist jedoch nicht eben leicht auszuführen, sie liefert nur eine geringe Ausbeute, und endlich tritt bei der Sublimation stets eine Zersetzung ein, so daß die sublimirte Oxalsäure auch nicht als vollkommen rein angesehen werden kann.

Von der wasserfreien Säure wären zur Darstellung einer Normallösung nur 44.89 Gr. erforderlich.

Da Oxalsäure auf Methyloorange nur wenig einwirkt, müssen alle acidimetrischen, beziehungsweise alkalimetrischen Bestimmungen mit Oxalsäurelösungen unter Verwendung von Lackmustrinctur oder besser Phenolphthalein als Indicator erfolgen.

Die Oxalsäure besitzt zwar nur sehr geringe Neigung zum Schimmeln, doch zerlegen sich ihre Lösungen, insbesondere, wenn dieselben verdünnt sind, im Lichte, wobei Kohlensäure abgespalten wird. Sie sind daher im Dunkeln aufzubewahren, ferner thut man gut, den Titer von Zeit zu Zeit zu controliren.

e) Darstellung von Normal-Sodalösung.

Eine normale Sodalösung enthält im Liter 52.915 Gr. wasserfreies Natriumcarbonat gelöst, und wird entweder durch Einwägung des chemisch reinen Salzes, dessen Darstellung aus Natriumcarbonat wir schon besprochen haben, bereitet, oder man stellt sich zunächst aus einer nicht voll-

kommen reinen Soda, welche dann auch nicht vollständig wasserfrei zu sein braucht, eine stärkere Lösung als normal her, welche man nach vorhergehender Titerstellung verdünnt.

Die Titerstellung geschieht hier am besten gegen eine Säure von genau bekanntem Gehalte, unter Verwendung von Methyloorange als Indicator. Will man Lackmustrinctur als Indicator verwenden, so muß die Lösung wiederholt gefocht werden, um alle Kohlensäure zu vertreiben.

Besser ist es dann, wenn man eine abgemessene Menge der Sodablösung mit einer zur vollständigen Zersetzung mehr als ausreichenden Menge gemessener, genau normaler Schwefelsäure versetzt, durch Kochen alle Kohlensäure verjagt, und nun mit genau normaler Kalilauge den Ueberschuß an Schwefelsäure zurücktitrirt.

Haben wir uns beispielsweise eine Sodablösung bereitet, und wollen in der zuletzt angegebenen Weise deren Titer feststellen, so lassen wir zu je 25 Cbcm. der Lösung genau 30 Cbcm. Normal-Schwefelsäure zufließen, und verjagen durch Kochen die freigewordene Kohlensäure. Die zugesetzte Lackmustrinctur wird nun hellroth gefärbt sein, da ein Ueberschuß von Schwefelsäure vorhanden ist. Diesen messen wir nun, indem wir unter den erforderlichen Vorsichtsmaßregeln so viel Normal-Kalilauge zugeben, bis sich eben der Uebergangston von roth in blau zeigt. Wir verbrauchten

25 Cbcm. Sodablösung,	30 Cbcm. Normal-Schwefelsäure,	3.25 KOH,
25 „ „	30 „ „	3.30 „
25 „ „	30 „ „	3.20 „

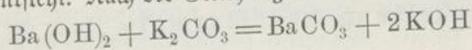
Zur genauen Neutralisation von je 25 Cbcm. Sodablösung waren also 30 Cbcm. Normal-Schwefelsäure weniger (im Mittel) 3.25 Cbcm. Normal-Kalilauge erforderlich, also 26.75 Cbcm. Mit anderen Worten, 25 Cbcm. unserer Sodablösung entsprechen also 26.75 Cbcm. Normalensäure, und um eine normale Sodablösung zu erhalten, müssen wir zu je 25 Cbcm. der zu starken Lösung 1.75, zu

1000 Cbcm. Sodaaösung also 70.00 Cbcm. Wasser zuzufügen.

f) Darstellung von Normal-Kalilauge.

Zur Darstellung titrirter Lösungen von Aetzkali (Kaliumhydroxyd) geht man von dem käuflichen Aetzkali aus. Das mit Alkohol gereinigte Präparat, welches in Form dünner Stangen in den Handel gebracht wird, ist ziemlich rein, doch enthält es stets auch Wasser und mehr oder weniger kohlensaures Kalium. Man kann daher, abgesehen von dem Umstande, daß es aus der Luft begierig Kohlensäure und Feuchtigkeit anzieht, nicht die Lösung durch directes Abwägen darstellen. Vielmehr geht man derart vor, daß man eine, um beiläufig 10 Procent größere als erforderliche Menge — die Lösung soll 55.99 Gr. KOH im Liter enthalten — abwägt und dieselbe zu 1100 bis 1200 Cbcm. löst. Man wird dann, soferne das verwendete Präparat nicht von zu geringer Qualität war, eine Lösung erhalten, welche etwas stärker als normal ist.

Um die in Form von kohlensaurem Kalium in der Lösung vorhandene Kohlensäure zu entfernen, verfährt man derart, daß man einige Tropfen einer Baryumhydrat-(Aetzbaryt)-Lösung zufügt, so lange, als noch ein weißer Niederschlag entsteht. Nach der Gleichung:



setzt sich der Aetzbaryt mit dem kohlensauren Kalium unter Abscheidung von unlöslichem kohlensauren Baryt und Kaliumhydroxyd um. Der kohlensaure Baryt setzt sich sehr rasch zu Boden, worauf man die klare und kohlensäurefreie Lösung von Kaliumhydroxyd abhebern kann.

Die Lösung von Aetzbaryt bereitet man in der Weise, daß man Baryumhydroxyd mit warmem Wasser digerirt, das Ungelöste absetzen läßt und, ohne es aufzurühren, die klare Lösung abgießt. Dieselbe muß gegen Kohlensäure geschützt aufbewahrt werden.

Die Titerstellung der Kalilauge nimmt man gegen titrirte Säure, unter Verwendung von Lackmus oder Methylorange, oder gegen krystallisirte Oxalsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator vor. Im letzteren Falle verfährt man in bekannter Weise, indem man kleine Portionen abwägt und dieselben bis zur bleibenden Rothfärbung mit der in eine Bürette gefüllten Lauge versetzt. Man kann auch wasserfreie Oxalsäure verwenden, indem man von der schon entwässerten Menge von beiläufig einem Gramm in vorher gewogene Wägefläschchen bringt, nochmals trocknet und dann endgiltig das Gewicht der trockenen Säure in den verschlossenen Wägefläschchen ermittelt.

Die Berechnung der zuzusetzenden Wassermenge geschieht in bekannter Weise unter Zugrundelegung der Zahl 62.85 für Oxalsäure mit zwei Molekülen Krystallwasser, oder von 44.89 für wasserfreie Säure.

Kalilauge zieht rasch Kohlensäure aus der Luft an, wodurch sich der Titer ändert, sie muß deshalb vor Luftzutritt geschützt aufbewahrt werden. Man erreicht dies, indem man die schon auf Seite 66 besprochenen Flaschen und Zulaufbüretten anwendet, in welche die Luft nur nach Passirung einer Schichte Natronalkali und Chlorcalcium gelangen kann.

g) Darstellung von Normal-Natronlauge.

Normal-Natronlauge enthält im Liter 39.95 Gr. der Verbindung NaOH (Natron oder Natriumhydrat) gelöst. Sie wird in gleicher Weise, wie Kalilauge, aus dem käuflichen Natron bereitet, in gleicher Weise von Kohlensäure befreit, und auch, wie oben beschrieben, gegen eine Säure oder gegen feste Oxalsäure gestellt.

Will man eine Natronlauge von besonderer Reinheit darstellen, so kann man auch von metallischem Natrium ausgehen, welches dank der Darstellung durch Elektrolyse zu sehr billigem Preise zu haben ist. Das metallische Natrium

wird in Form rechteckiger Barren in den Handel gebracht, welche ihrer leichten Drydbarkeit wegen unter Petroleum aufbewahrt werden. Die Oberfläche der Barren ist mit einer braunen Kruste bedeckt. Nachdem man einen derselben aus dem Petroleum gehoben, trocknet man ihn zunächst gut zwischen Filtrirpapier ab und entfernt dann mittelst eines Messers die Drydschichte, so daß das blanke Metall zu Tage tritt. Von diesem bringt man für 1200 Cbcm. Normalnatronlauge beiläufig 30 Gr. in eine geräumige Platinische, welche man auf Wasser schwimmen läßt, und fügt nun tropfenweise aus einer Pipette Wasser zu, bis alles gelöst oder doch zu einer krystallinischen Masse von Natrium erstarrt ist. Dieses, oder die Lösung spült man dann aus der Schale in einen Meßcylinder über, verdünnt auf 1200 Cbcm., mischt gründlich und bestimmt, wie bei der Bereitung der Kalilauge angegeben, den Titer, worauf man die erforderliche Menge Wasser zugebt.

h) Darstellung von Normal-Ammoniak.

Eine normale Lösung von Ammoniak enthält im Liter 17.01 Gr. der Verbindung NH_3 gelöst, sie wird durch entsprechende Verdünnung des käuflichen concentrirten Ammoniaks nach vorhergehender Titerstellung, wozu man eine approximativ verdünnte Lösung verwendet, bereitet.

Das käufliche, reine, concentrirte Ammoniak ist in der Regel rein genug, um zur Bereitung der Titerflüssigkeit verwendet werden zu können. Man bestimmt dann mittelst des Aräometers das specifische Gewicht und entnimmt den Gehalt an Ammoniak aus der Tabelle V. Alle weiteren Operationen werden in der gleichen Weise, wie schon wiederholt besprochen, ausgeführt. Zur Titerstellung verwendet man eine Säure von genau bekanntem Gehalte.

Hat man kein reines, kohlenäurefreies Ammoniak zur Verfügung, so kann man dasselbe selbst leicht in der Weise darstellen, daß man die unreine Ammoniakflüssigkeit

in eine Retorte bringt, sie mit Kalkmilch versetzt und nun in eine, mit Wasser gefüllte Vorlage etwa die Hälfte der in der Retorte befindlichen Flüssigkeit abdestillirt. Mit dieser Flüssigkeit verfährt man dann wie oben angegeben.

Normale Ammoniakflüssigkeit zieht leicht aus der Luft Kohlensäure an, der Titer muß daher wiederholt controlirt werden. Verdünntere Lösungen, z. B. Zehntelnormallösungen, sind dagegen weit haltbarer. Ammoniaklösungen werden als Titerflüssigkeiten verhältnißmäßig selten angewendet, gewöhnlich zieht man Kali- oder Natronlauge vor, da diese auch einen deutlicheren Farbenumschlag geben.

i) Darstellung von titrirter Barytlauge.

Die Barytlauge bildet, insbesondere wenn es sich um Titration von Schwefelsäure oder Oxalsäure handelt, eine äußerst brauchbare Titerflüssigkeit, da sich von dem ausfallenden schwefelsauren, beziehungsweise oxalsauren Baryt, welcher eine reinweiße Farbe besitzt, der Farbenumschlag des Indicators sehr deutlich abhebt. Da das Carbonat des Baryts nahezu unlöslich ist, wird Barytlauge auch verwendet, um in Gasen die Kohlensäure zu bestimmen, indem man diese durch eine gemessene Menge titrirter Barytlauge streichen läßt. Der kohlen saure Baryt scheidet sich ab, und aus der Verminderung des Titers der Lauge kann dann die Menge der zurückgehaltenen Kohlensäure berechnet werden.

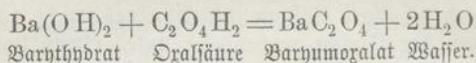
Wir erwähnten schon an einer früheren Stelle, daß es wegen der geringen Löslichkeit des Neßbarytes in Wasser nicht möglich ist, normale Lösungen herzustellen. Die größte erreichbare Concentration entspricht etwa einer Fünftelnormallösung. Auch ist es hier der Raschheit wegen, mit welcher die Barytlauge Kohlensäure aus der Luft anzieht, nicht möglich, sie auf einen genauen Titer durch Verdünnung einzustellen. Man begnügt sich daher, nach einer, als gut befundenen Vorschrift, eine Lauge von zweckentsprechender Concentration zu bereiten und den Titer derselben genau festzustellen.

Eine, für die meisten Zwecke verwendbare Barytlauge wird erhalten, indem man beiläufig je 35—40 Gr. Aetzbaryt und 4—5 Gr. Chlorbaryum längere Zeit mit ca. 1 L. heißem Wasser digerirt und die erhaltene Lösung in eine mit einem gut schließenden Stöpsel versehene Flasche füllt. Diese läßt man einige Zeit ruhig stehen, während welcher sich der juspendirte, unlösliche, kohlensaure Baryt zu Boden setzt. Dann wird die klare Lösung mittelst eines, nicht ganz auf den Boden der Flasche reichenden, unten etwas nach aufwärts umgebogenen Heber in die Borrathsf flasche abgezogen. Diese besitzt die auf Seite 66 besprochene Einrichtung, so daß die Barytlösung unmittelbar aus derselben in die Bürette gelangt und hierbei nur mit kohlensäurefreier Luft zusammenströmt. Die Titerstellung erfolgt gegen titrirte Schwefelsäure, oder gegen gewogene Mengen Oxalsäure, unter Verwendung von Lackmüstinctor, beziehungsweise von Rosolsäure als Indicator. Auf der Flasche notirt man dann den Titer, indem man angiebt, wie viel Milligrammen Kohlenäure, Stickstoff u. s. w. 1 Cbcm. der Lauge entspricht. Der Titer einer Barytlösung ändert sich verhältnißmäßig leicht, es ist daher erforderlich, denselben von Zeit zu Zeit zu controliren.

Bei dem erwähnten Abhebern der Lauge ist es unvermeidlich, daß sich noch etwas kohlensaurer Baryt abscheidet, man kann daher die Titerstellung erst vornehmen, nachdem sich die Lösung in der Borrathsf flasche vollkommen geklärt hat. Dieser kohlensaure Baryt setzt sich auf dem Boden der Flasche ab; um denselben nicht aufzurühren, muß die Flasche ruhig an ein und demselben Orte stehen bleiben, auch darf das Heberrohr, durch welches die Lösung in die Bürette gelangt, nicht ganz bis auf den Boden der Flasche reichen.

Wird die Barytlösung, wie es beispielsweise bei der Bestimmung der Kohlenäure in Gasen der Fall ist, mit Oxalsäurelösung unter Verwendung von Rosolsäure als Indicator titrirte, so ist die Titration beendet, sobald zum ersten Male die rothe Färbung der Rosolsäure in der ganzen Flüssigkeit verschwindet, und diese für einen Augenblick gelb oder, wenn man nur sehr wenig Indicator verwendet hat,

farblos erscheint. Nach kurzer Zeit tritt gewöhnlich wieder Rothfärbung ein, und diese kommt dadurch zu Stande, daß in der Regel die zu titrirende Barytlauge Spuren von kohlen-saurem Baryt suspendirt enthält. Dann wird zunächst durch die Oxalsäure der Aetzbaryt in oxalsauren Baryt, welcher sich ausscheidet, übergeführt, nach der Gleichung:



Ein kleiner Ueberschuß an Oxalsäure bringt dann die rothe Farbe der Rosolsäure zum Verschwinden. Ist aber nun suspendirter kohlen-saurer Baryt vorhanden, so wirkt auf diesen dieser kleine Ueberschuß von Oxalsäure in der Weise ein, daß neutraler oxalsaurer Baryt entsteht und Kohlen-säure frei wird. Diese freie Kohlen-säure löst nun ihrerseits wieder kleine Mengen des suspendirten Baryum-carbonates zu alkalisch reagirendem, in Wasser löslichem Baryumbicarbonat, welches das neuerliche Auftreten der rothen Färbung bedingt.

Der Zusatz von Chlorbaryum zur Barytlauge nach der *Pettencoferschen* Vorschrift wird aus folgendem Grunde gemacht: Neben Baryumhydroxyd, welches die Hauptmenge bildet und neben kohlen-saurem Baryt enthält der käufliche Aetzbaryt stets noch Natrium- und Kaliumhydroxyd, durch Zugabe von Chlorbaryum setzen sich diese mit demselben zu Chlornatrium und Chlorkalium um, wobei Aetzbaryt entsteht. Würde das Natrium- und Kaliumhydroxyd in der Lösung verbleiben, so würden diese dadurch Fehler bedingen, daß das bei der Neutralisation der Barytlauge mit Oxalsäurelösung entstehende Natrium-, beziehungsweise Kaliumoxalat sich mit dem Baryumcarbonat, welches suspendirt ist, zu Baryumoxalat und Natriumcarbonat umsetzt. Letzteres sättigt dann sofort den geringen Ueberschuß von Oxalsäure, worauf die Flüssigkeit neuerdings alkalisch reagirt. Wird nun abermals Oxalsäure zugegeben, so wird das Natriumcarbonat wieder in Natriumoxalat verwandelt,

dieses wirkt wieder auf eine weitere Menge suspendirten kohlenfauren Baryts ein, u. s. f., mit anderen Worten, die alkalische Reaction würde solange immer wieder auftreten, als noch suspendirtes Baryumcarbonat vorhanden ist. Man würde also das suspendirte Baryumcarbonat mittitriren, was nicht beabsichtigt ist, und indem man durch die Zugabe von Chlorbaryum das Natrium und Natrium zerstört, wird diese Fehlerquelle beseitigt. Uebrigens gelingt es auch, wie wir an späterer Stelle zeigen werden, bei der nöthigen Vorsicht die zu titrirende Barytflauge ganz frei von suspendirtem kohlenfauren Baryt zu erhalten, so daß diese Fehlerquelle nicht in Betracht käme. Der Vorsicht halber und da ein derartiger Zusatz durchaus keine Mühe verursacht, unterläßt man denselben jedoch nie.

2. Die Urprüfung der Lösungen.

Im vorhergehenden Abschnitte haben wir bei Besprechung der Bereitung der gebräuchlichsten Lösungen kurz angegeben, in welcher Weise man den Titer derselben auf seine Richtigkeit controlirt. Außer den dort angegebenen Verfahren und besprochenen Substanzen zur Vornahme der Urprüfung, wie diese genaue Feststellung des Titers genannt wird, giebt es jedoch noch verschiedene andere Methoden und hierzu verwendbare Substanzen, welche wir nun etwas ausführlicher besprechen wollen, da von der Richtigkeit der Urprüfung überhaupt die Genauigkeit der später zu erwartenden Resultate abhängt.

Die Urprüfung kann sowohl durch Gewichtsanalyse, als auch auf maßanalytischem Wege geschehen, einzelne Verfahren der letzteren Art haben wir schon kennen gelernt. An dieser Stelle wollen wir gleich erwähnen, daß man bestrebt war, solche Verbindungen zur Urprüfung heranzuziehen, welche gleichzeitig zur Prüfung saurer und alkalischer Lösungen verwendet werden können, oder welche sowohl für die acidimetrische, als auch für die oxydime-

trische Analyse zu gebrauchen sind. Zunächst wollen wir jedoch die Urprüfung mittelst der Gewichtsanalyse kurz besprechen.

Die Gewichtsanalyse beruht darauf, daß die Verbindungen, oder Componenten derselben in Form neuer Verbindungen, welche unlöslich sind, abgetrennt und zur Wägung gebracht werden. Da diese Verbindungen nur dann zu dem erwähnten Zweck brauchbar sind, wenn sie eine constante Zusammensetzung besitzen, so läßt sich aus dem Gewichte derselben der Gehalt an der gesuchten Substanz leicht berechnen.

Um den Gehalt einer Salzsäure auf gewichtsanalytischem Wege zu controliren, benützt man die Unlöslichkeit des Niederschlages von Chlor Silber, welcher entsteht, wenn die Salzsäure mit einer Lösung von Silbernitrat im Ueberschusse versetzt wird. Man verfährt in der Weise, daß man eine genau abgemessene Menge der Säure (Normalsäuren sind vorher entsprechend zu verdünnen) mit Wasser auf ein Volumen von beiläufig 100 Cbcm. bringt, zum Kochen erhitzt und nun im dünnen Strahle eine Lösung von Silbernitrat zufließen läßt, bis auf neuerlichen Zusatz keine Fällung mehr erfolgt. Durch fortwährendes Umrühren sorgt man dafür, daß sich der Niederschlag von Chlor Silber zusammenballt, nachdem die Operation beendet ist, muß sich der Niederschlag rasch zu Boden setzen und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheinen.

Nun filtrirt man den Niederschlag durch ein getrocknetes und gewogenes Filter ab, wäscht mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat auf Zusatz von Salzsäure keine Trübung mehr zeigt, trocknet das Filter sammt Inhalt und wägt abermals. Die Gewichts Differenz zwischen der ersten und zweiten Wägung entspricht der gefundenen Menge Chlor Silber. Durch Multiplication mit dem Factor 0.2543 berechnet man die entsprechende Menge Salzsäure, welche in dem untersuchten Volumen enthalten ist.*)

*) Die Berechnung derartiger Factoren, welche das chemische Rechnen in mancher Hinsicht wesentlich zu vereinfachen vermögen,

Wenn wir z. B. eine angeblich normale Salzsäure nach dieser Methode auf ihre Richtigkeit prüfen wollen, so verdünnen wir zunächst 100 Cbcm. derselben auf 1000 (oder 10 Cbcm. auf 100), mischen gut durch und entnehmen nun 20 Cbcm., in welchen wir, wie oben angegeben, die Fällung mit Silbernitrat vornehmen.

Wir haben erhalten 0.2861 Gr. Chlor Silber,
 $0.2861 \times 0.2543 = 0.07275$ Gr. Salzsäure in 20 Cbcm.

In 1000 Cbcm. sind daher enthalten:

$$0.07275 \times 50 = 3.637 \text{ Gr. Salzsäure.}$$

Da die zur Untersuchung verwendete Lösung, welche wir durch Verdünnung hergestellt haben, zehntelnormal war, so ist die ursprüngliche Salzsäure wirklich normal, denn sie enthält dann 36.37 Gr. Salzsäure im Liter.

Die gewichtsanalytische Prüfung einer Schwefelsäure geschieht derart, daß die Schwefelsäure an Baryum gebunden als unlöslicher schwefelsaurer Baryt (BaSO_4) gewogen wird. Die Fällung geschieht, indem man zu der kochenden, und eventuell entsprechend verdünnten Schwefelsäure die Chlorbaryumlösung aus einer zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhre in Tropfen zufügt, so lange, als noch ein Nieder-

geschieht in der Weise, daß man aus der Reaktionsgleichung feststellt, welche Mengen der betreffenden Substanzen überhaupt in Reaction treten und dann nach der Gleichung die der Einheit der gefundenen Substanz entsprechende Menge der gesuchten Substanz ermittelt.

Im Verlage der Firma Lenoir & Forster in Wien ist eine vom Verfasser dieses Buches berechnete, auf Pappendeckel aufgezeichnete Tabelle erschienen, welche auf Grund der Atomgewichte von L. Meyer und K. Seubert, die auch in diesem Buche durchwegs angewendet wurden, die Molekulargewichte anorganischer Verbindungen, sowie die gebräuchlichsten Umrechnungsfactoren enthält. Dieselbe ist zur Anwendung bei maßanalytischen Arbeiten sehr geeignet, da sie manche Rechnung entweder ganz erspart oder dieselbe doch sehr vereinfacht.

schlag entsteht. Dieser wird dann abgigen gelassen, und von der Flüssigkeit durch Filtration durch ein sehr dichtes Filter getrennt; man wäscht mit heißem Wasser solange, bis das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure sich nicht mehr trübt. Dann wird das Filter getrocknet, in einen gewogenen Platintiegel gebracht und verascht. Die Gewichtszunahme des Tiegels entspricht der gefundenen Menge schwefelsauren Baryts, welchen man durch Multiplication mit dem Factor 0.4204 auf Schwefelsäure umrechnet.

Die gewichtsanalytische Urprüfung von Salpetersäure ist minder einfach, als die beiden besprochenen Methoden, so daß hier die acidimetrische Prüfung auf jeden Fall angezeigt ist. Wir sehen deshalb auch von der Besprechung des eventuell einzuschlagenden Weges ab.

Um auf gewichtsanalytischem Wege sich von der Richtigkeit einer Oxalsäurelösung zu überzeugen, benützt man die Eigenschaft der Oxalsäure mit Kalk unlösliche Verbindungen zu bilden.

Zu diesem Zwecke versetzt man ein abgemessenes Volumen der Oxalsäurelösung mit einem geringen Ueberschusse von Ammoniak und fügt solange zur kochenden Lösung in kleinen Mengen von einer neutralen Chlorcalciumlösung, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird in bekannter Weise abfiltrirt, gegläht und gewogen. Durch Multiplication mit dem Factor 1.6069 erhält man die entsprechende Menge Oxalsäure.

Auf die genaue Beschreibung der gewichtsanalytischen Bestimmung des Gehaltes der verschiedenen Laugen einzugehen würde uns hier zu weit führen, es sei nur erwähnt, daß man den Gehalt von Kali , beziehungsweise Natrium Laugen gewichtsanalytisch in der Weise ermitteln kann, daß man eine gemessene Menge mit einem Ueberschuß von Salzsäure zur Trockene verdampft, den Ueberschuß der Salzsäure vorsichtig abraucht und das hinterbleibende Kalium, beziehungsweise Natriumchlorid zur Wägung bringt, aus dessen Gewicht sich dann der Gehalt an Kalium, beziehungsweise Natriumhydrat berechnen läßt.

Ammonlösungen würde man mit Platinchlorid eindampfen und das nach dem Auswaschen mit Alkohol hinterbleibende Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) zur Wägung bringen.

Baryt- und Kalkwasser würde man in der Weise untersuchen, daß man den Gehalt an Baryt durch Fällen mit Schwefelsäure, den Gehalt an Kalk durch Fällen mit Oxalsäure ermittelt, und aus den gewogenen Mengen von schwefelsaurem Baryt, beziehungsweise Aetzkalk (der oxalsaure Kalk geht durch anhaltendes Glühen vollständig in Aetzkalk über) den Gehalt der Lösung berechnet.

Wie man sieht, haften naturgemäß allen diesen Methoden die Uebelstände an, welchen man durch Anwendung der Maßanalyse eben vermeiden will. Sie sind schwierig auszuführen, benöthigen längere Zeit zur Durchführung und sind schließlich durchaus nicht genauer, als eine mit Exactheit ausgeführte Titration. Deshalb wird man nur unter ganz besonderen Umständen die Urprüfung einer Lösung auf gewichtsanalytischem Wege vornehmen und sich sonst immer maßanalytischer Methoden bedienen. Wenn man, wie es der Fall sein soll, die zur Urprüfung erforderlichen Substanzen von entsprechender Beschaffenheit vorrätzig hat, braucht man von diesen nur die entsprechende Menge abzuwägen und zu titriren. Man hat dann in kürzester Zeit ein Urtheil über die Beschaffenheit einer Lösung, und kann in weitaus kürzerer Zeit, als zur Ausführung nur einer gewichtsanalytischen Bestimmung nöthig ist, drei und auch mehr Controlbestimmungen durchführen. Mißlingt eine derselben, so ist der Zeitverlust nicht eben groß, verunglückt dagegen die gewichtsanalytische Bestimmung, so muß die ganze Arbeit neuerdings von vorne begonnen werden.

Welche Beschaffenheit soll nun eine zur Ausführung von Urprüfungen geeignete Substanz besitzen?

Zunächst ist zu fordern, daß die betreffende Substanz leicht vollkommen rein darstellbar ist.

Ferner muß dieselbe unbegrenzt haltbar sein, ohne ihre Zusammensetzung zu verändern, sie darf weder verwittern, noch sonst irgend welche Veränderungen erfahren.

Endlich darf sie nicht hygroskopisch sein, so daß man sie mit Ruhe abwägen kann, ohne fürchten zu müssen durch die während der Wägung erfolgende Wasseranziehung einen Fehler zu begehen.

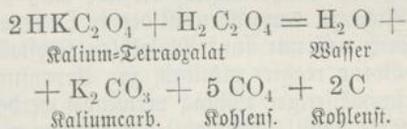
Substanzen, welche in höherem oder geringerem Grade die angegebenen Eigenschaften besitzen, wurden nun in großer Zahl angegeben und unter denselben befinden sich mehrere, welche vollkommen allen Anforderungen entsprechen. Wir wollen nun die wichtigeren unter denselben einer kurzen Betrachtung unterziehen.

Zwei sehr häufig als Urmaß angewendete Substanzen haben wir schon kennen gelernt. Es sind dies das kohlen-saure Natrium und die Oxalsäure. Die Reindarstellung und die Anwendung dieser beiden Verbindungen haben wir ebenfalls schon erörtert. Während aber das kohlen-saure Natrium im wasserfreien Zustande, in welchem es leicht zu erhalten ist, allen Anforderungen vollkommen genügt, ist dies bei der Oxalsäure, welche zwei Moleküle Krystallwasser enthält, nicht ganz der Fall, wenigstens ist es Thatsache, daß der Wassergehalt nie ganz auf die Formel stimmt, da selbst das unter fortwährendem Umrühren erhaltene Krystallmehl noch Mutterlauge eingeschlossen enthält. Auch neigt die krystallisirte Oxalsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas zur Verwitterung. Für sehr genaue Bestimmungen empfiehlt es sich daher mit entwässertem Oxalsäure zu operiren, oder aber eine andere Artiter-substanz anzuwenden.

Als solche eignet sich in ganz ausgezeichnete Weise das Kalium-Tetraoxalat, welches durch Meißel und Ulbricht in Vorschlag gebracht wurde. Dieses Salz, welches die Formel $\text{HKC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ besitzt, wird erhalten, indem man Kaliumbioxalat HKC_2O_4 und Oxalsäure und zwar Mengen im Verhältnisse der Molekulargewichte in Wasser löst und die Lösung unter fort-

währendem Umrühren zur Krystallisation bringt, wobei man nur einen Theil des Salzes aus der Lösung gewinnt. Das Salz wird dann abgeseigt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Dasselbe ist nicht hygroskopisch, verwittert nicht und kann sehr leicht in reinem Zustande erhalten werden. Für die Titerstellung von Laugen ist zu beachten, daß es drei vertretbare Wasserstoffatome besitzt, die Normallösung würde daher nur den dritten Theil des Molekulargewichtes enthalten. In kaltem Wasser ist das Kalium-Tetraoxalat nicht leicht löslich, sehr leicht dagegen in warmem Wasser. Diese Verbindung kann auch sehr gut als Urmaß für die Oxydimetrie verwendet werden, da Kaliumpermanganatlösung Oxalsäure und deren Salze in saurer Lösung glatt zu Kohlenäure und Wasser oxydirt. Wir werden daher an einer späteren Stelle nochmals auf diese Verbindung zurückkommen.

Das Kaliumtetraoxalat kann jedoch auch zur Titerstellung der Säuren dienen. Zu diesem Zwecke wird eine gewogene Menge in einen Platintiegel gebracht, und bei niedriger Temperatur calcinirt. Schließlich hinterbleibt kohlen-saures Kalium, welches sammt der Kohle in ein Becherglas gespült und titrirt wird. Hierzu ist zu bemerken, daß aus zwei Molekülen Tetraoxalat ein Molekül Kaliumcarbonat entsteht:



Eine sehr brauchbare Titer-substanz zur Controle der Salpetersäure und der Salzsäure, weniger der Schwefelsäure, ist der reine krystallisirte Kalkspath, sogenannter isländischer Doppelspath, welcher reiner kohlen-saurer Kalk ist. Derselbe wird gepulvert und bei 100 Grad getrocknet, da er nicht hygroskopisch ist, kann er unbegrenzt lange aufbewahrt werden. 49.88 Gr. entsprechen einem Liter Normal-Säure.

Zur Titrierstellung der Laugen wurde von Bornträger das Kaliumbitartrat, saures weinsaures Kalium, in Vorschlag gebracht und auch von den landwirthschaftlichen Versuchstationen Italiens als Urmaß gewählt.

Das genannte Salz, welches entsprechend der Formel $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ zusammengesetzt ist und gewöhnlich als Weinstein bezeichnet wird, ist in reinem Zustande fast nicht hygroskopisch und demnach sehr haltbar. Es wird dargestellt, indem weißer Cremor tartari mehrere Stunden mit 1 Theil Wasser und $\frac{1}{10}$ Theil Salzsäure vom spec. Gewicht 1.13 erhitzt wird. Hierauf läßt man unter Umrühren erkalten, wäscht den Niederschlag vollkommen aus, krystallisirt ihn aus Wasser um und trocknet bei 100 Grad. Auch der Weinstein kann sowohl als acidimetrisches, als auch als alkalimetrisches Urmaß verwendet werden, indem nach dem Verkohlen ebenfalls kohlensaures Kalium hinterbleibt.

Von Kimbach und Salzer wurde der Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ vorgeschlagen, welcher sehr leicht rein darzustellen ist, keine Mutterlaugen einschließt, nicht Feuchtigkeit anzieht, und auch in wässriger Lösung sehr lange haltbar ist. Wesentlich ist es jedoch, daß man Borax mit dem richtigen Wassergehalte, also mit 10 Molekülen Krystallwasser, verwendet, man überzeugt sich hiervon durch Bestimmung des Glühverlustes, derselbe muß 47.1 Procent betragen. Nicht zu verwenden ist der in Octaedern krystallisirende Borax mit nur fünf Molekülen Krystallwasser.

Der Borax reagirt alkalisch, zur Urprüfung soll derselbe nur in wässriger Lösung verwendet werden und zwar in der Stärke von $\frac{1}{2}$ normal; als Indicator ist bei concentrirten organischen Säuren Methylorlauge zu verwenden, während sonst Lackmus vorzuziehen ist.

Ein anderes Urmaß, welches insbesondere für Säure-, Alkali- und Chlormessung geeignet ist, ist nach B. Reinißer (Z. f. angew. Chem. 1894) das Chlorammon, Salmiak NH_4Cl . Reinißer führt als Vortheile dieser Verbindung an, daß das Salz auf die einfachste Art und in kürzester Zeit in chemisch reinem Zustande hergestellt werden

kann, daß daselbe schon in sehr reinem Zustande in den Handel gebracht wird und sich auch sehr leicht auf seine Reinheit untersuchen läßt. Ueberhaupt ist es leicht, es in jenem Zustande zu erhalten, in welchem es zu dem genannten Zweck angewendet werden kann. Ein weiterer Vortheil ist der, daß sein Aequivalentgewicht sehr nahe jenem des Natriumcarbonates kommt, letzteres ist 52.915, das des Chlorammoniums 53.38.

Um ein reines Präparat zu erhalten, wähle man von dem in Handel vorkommenden Salze ein großes, farbloses Stück des sublimirten Salmiaks aus, zerschlage es in einer großen Reibschale, wobei es in Folge seines faserigen Gefüges in stängelige Theile zerfällt, von denen man die aus dem Inneren des Stückes stammenden, nur durch frische Bruchflächen begrenzten auswählt und in einer zweiten Reibschale zu feinen Fasern zerquetscht. Diese werden in ein Wäagegläschen gebracht und im Exsiccator aufbewahrt. Fürchtet man, daß der Salmiak aus irgend einem Grunde Feuchtigkeit angezogen hat, so kann man denselben bei ungefähr 120 Grad trocknen, oder aber vor der Verwendung in einem Porzellantiegel bis zur beginnenden Verflüchtigung erhitzen. Die Reinheit des Salzes erprobt man einerseits durch eine Prüfung seiner wässerigen Lösung mit Schwefelammonium, andererseits durch einen Sublimationsversuch. Hierbei sollen nur ganz kleine Mengen eines Rückstandes verbleiben, welcher jedoch in den allermeisten Fällen derart gering ist, daß er die Verwendung des betreffenden Salzes als Urmaß in keiner Weise beeinträchtigt. Uebrigens kann man sich leicht auch ein ganz reines Chlorammonium in der Weise herstellen, daß man reine Salzsäure mit reiner wässriger Ammoniakflüssigkeit neutralisirt.

Zu diesem Zwecke bringt man etwas concentrirte Salzsäure in einen Kolben und setzt langsam und in kleinen Mengen von der Ammoniakflüssigkeit zu. Vor jedem neuen Zusatz muß der Kolben sammt Inhalt in kaltem Wasser gut gekühlt werden, da sonst, namentlich bei Beginn der Neutralisation die Reaction zu heftig wird. Man setzt eine

solche Menge Ammoniak zu, daß schließlich ein kleiner Ueberschuß verbleibt. Gegen Ende darf jedoch nicht mehr gekühlt werden, da sonst die Masse zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Flüssigkeit wird noch heiß in eine Schale gebracht, wo der Ueberschuß des Ammons, sowie das Wasser verdampft. Der hinterbleibende Krystallkuchen wird zerrieben und wie oben angegeben getrocknet.

Um nun mit Hilfe dieser Substanz, die in gleicher Weise abgewogen werden kann, wie an einer früheren Stelle für Natriumcarbonat angegeben, den Titer einer Säure zu prüfen, wird aus einer abgewogenen Menge des Salzes durch Destillation mit Kalilauge das Ammoniak ausgetrieben, in einer abgemessenen Menge der zu prüfenden Säure aufgefangen und der unverbrauchte Säurerest mit Alkali zurückgemessen.

Zur Vornahme der Destillation empfiehlt Reinitzer den in Fig. 51 abgebildeten Apparat, welcher überhaupt mit Vortheil zur Bestimmung des Ammoniak's verwendet werden kann. Derselbe besteht aus einem kleinen Kolben von beiläufig 300 Cbcm. Inhalt mit nicht zu dünnem Boden, in dessen Oeffnung ein glatter Kautschukstößel fest eingedreht wird. In diesem steckt ein zweimal gebogenes Glasrohr von 6 Mm. lichtigem Durchmesser, welches unterhalb des Stößels schräge abgeschliffen und an dem anderen Ende in eine Spitze von 1.5 bis 1.8 Mm. Oeffnungsweite ausgezogen ist. Das Rohr darf nicht enger sein, als angegeben, da sonst das in dem aufsteigenden Theile desselben verdichtete Wasser nicht in den Destillationskolben zurückfließt, sondern durch den Dampf in die Vorlage gerissen wird, wodurch Theile der Lauge in dieselbe gelangen würden. Auch ist es nicht rathsam, die Spitze des Rohres enger zu machen, als angegeben. Bei zu enger Spitze kann nämlich der Druck im Kolben so hoch steigen, daß der Pfropfen herausgeschleudert, oder der Boden des Kolbens durchgedrückt wird.

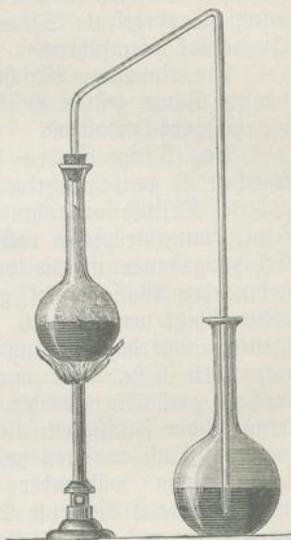
Als Vorlage dient ein Kochkolben aus Jenaer Gerätheglas, welcher beiläufig 800 Cbcm. faßt, und in welchem

man soviel der zu prüfenden Säure einlaufen läßt, daß die Flüssigkeit, nachdem alles Ammon überdestillirt ist, noch sauer reagirt. Nach dem Einfüllen der Säure werden noch beiläufig 300 Cbcm. Wasser und einige Tropfen Lackmus zugegeben.

Mittelst eines Löffels und eines Trichters bringt man nun in den Destillationskolben eine genau abgewogene Menge, beiläufig 26 Gr. von dem reinen Chlorammonium, spült nach und setzt noch beiläufig soviel Wasser zu, daß das Kölbchen bis ungefähr zur Hälfte gefüllt ist. Dann läßt man in dasselbe ein ungefähr 10 Gr.

schweres Stück Kaliumhydroxyd, eine beiläufig 10 Cm. lange Stange, gleiten, verschließt sofort mittelst des bereitgehaltenen Pfropfens, senkt die Spitze des Glasrohres in der aus der Zeichnung ersichtlichen Weise in die Säure ein, so daß sie vom Boden desselben noch etwas absteht, worauf man den Hals des Kolbens in der Klemme eines Gestelles befestigt. Es ist durchaus nicht zu befürchten, daß bei dieser Art der Einführung des Aetzkalis Ammoniak verloren gehen könnte. Das Kali braucht eine gewisse Zeit zur Auflösung und die vorhandene Wassermenge hält die ersten freiverdenden Antheile von Ammoniak sehr fest zurück. Man kann daher die ganze Operation in aller Ruhe ausführen. Man setzt nun einen Bunsenbrenner, der vorher auf 11 Cm. Flammenhöhe aufgedreht wurde, ohne das Kölbchen vorher anzu-

Fig. 51.



wärmen, so unter dasselbe, daß die Mündung des Brenners ganz dicht unter dem Boden desselben steht. Die Flamme breitet sich dadurch ganz flach aus und der Boden des Kölbchens ist durch eine Schichte unverbrannten Gases vor der unmittelbaren Berührung mit der äußeren Verbrennungszone der Flamme so geschützt, daß die Erhitzung gefahrlos, dabei aber doch sehr rasch vor sich geht. Die im Kölbchen eingeschlossene Luft entweicht in großen Blasen durch die vorgelegte Säure, ohne auch nur eine Spur von Ammoniak mitzuführen.

Die einmalige Waschung des Gases durch die verdünnte Säure genügt vollkommen, um jede Spur von Ammoniak zurückzuhalten.

Das heftige Sieden der Flüssigkeit im Destillationskölbchen ist ganz gefahrlos, das schräge nach aufwärts gerichtete Destillationsrohr verhindert das Hinüberspritzen feiner Laugentropfchen vollkommen. Nach dreizehn Minuten Erhitzungsdauer ist die vorgelegte Säure durch den einströmenden Wasserdampf gewöhnlich bis auf Siedetemperatur erhitzt worden und beginnt nun ebenfalls heftig zu wallen, ohne daß sie auch jetzt eine Spur von Ammoniak entweichen ließe. Hat man den vorgelegten Kolben hinreichend geräumig gewählt, so wird trotz der heftigen Bewegung der Flüssigkeit nichts von ihr hinausgeschleudert werden. Nach weiteren zwei Minuten, nach im Ganzen 15 Minuten während der Erhitzungsdauer, ist das Ammoniak bis auf die letzte Spur überdestillirt. Man lüftet die Klemme und schiebt, ohne die Flamme kleiner zu machen, den ganzen Destillationsapparat so weit in die Höhe, daß die Spitze des Glasrohres ein Stück über die Oberfläche der vorgelegten Flüssigkeit zu stehen kommt, und klemmt ihn dann wieder fest. Rückt man nun mit der Flamme nach, so daß das Sieden im Kölbchen wieder beginnt, so kann man sich nunmehr durch den Geruch überzeugen, daß der jetzt frei aus der Mündung des vorgelegten Kolbens entweichende Wasserdampf ganz frei von Ammoniak ist. Man zieht nun die Flamme weg und spült das Glasrohr

außen mit kaltem, destillirtem Wasser nach. Hierbei vollzieht sich ganz von selbst auch eine innere Spülung des Rohres. Die zur Spitze gelangenden Tropfen des Spülwassers werden in Folge der Abkühlung des Kolbens in das Rohr hineingerissen, ohne indessen die obere Biegung desselben zu erreichen. Setzt man dann die Flamme neuerdings unter das Kölbchen, so tritt diese kleine Wassermenge wieder aus der Spitze aus. Man kann diese Spülung nach Belieben wiederholen. Eine andere noch einfachere Art das Rohr innen auszuspielen, besteht darin, daß man bei hochgehobenem Apparat die Destillation mit ganz kleiner Flamme weiterführt. Der Wasserdampf hat dann Zeit, sich in den absteigenden Schenkel des Glasrohres durch Luftkühlung zu Wasser zu verdichten, welches die inneren Wände des Rohres abspült und in die vorgelegte Säure fällt. Um Spritzen zu vermeiden, legt man hierbei die Spitze des Glasrohres an den Kolbenhals an. Nach völligem Hochziehen des Destillationsapparates nimmt man den vorgelegten Kolben weg, setzt ihn ans Feuer, und erhält seinen Inhalt noch 6 bis 8 Minuten im Sieden. Es ist dies durchaus nothwendig, um die in dem vorgelegten Wasser eventuell enthaltene Kohlensäure völlig auszutreiben. Unterläßt man das Auskochen, so erhält man nach dieser Methode höhere Zahlen als mit kohlensaurem Natrium. Man erhält dann scheinbar etwas zu wenig Ammoniak, da die Kohlensäure eben auch als Säure zur Geltung kommt.

Diese Vorsichtsmaßregel ist jedoch nur dann anzuwenden, wenn es sich um Titerstellungen handelt, und auch hier kann sie füglich unterbleiben.

Der Endpunkt einer Titration ist bei Gegenwart von Ammonsalzen für das ungeübte Auge schwerer zu erkennen, als bei Abwesenheit derselben. Die Schärfe und Bestimmtheit des Farbenwechsels ist aber auch hier, wie bei den Alkalien, um so größer, je niedriger die Temperatur der Flüssigkeit ist. Je kälter die Lösung, einen desto deutlicheren Stich ins Blaue nimmt das der alkalischen Endreaction entsprechende Violett an. Der Uebergang ist in Flüssigkeiten

von etwa 15 bis 16 Graden scharf genug, um Titrationsen auch bei Lampenlicht mit voller Sicherheit durchzuführen zu können, selbstverständlich bei angemessener Uebung, dann aber auch unter Verwendung von Zehntel-Normalsäure.

Zu dieser Methode ist noch zu bemerken, daß die zur Zersetzung des Chlorammons dienende Menge Natriumalkali eine gewisse Grenze nicht übersteigen darf, da sonst in der angegebenen Zeit zu wenig Ammoniak ausgetrieben wird. Der Grund dieser Erscheinung dürfte darin gelegen sein, daß die dann im Kolben befindliche concentrirte Kalilauge ihrer Zähflüssigkeit wegen das Entweichen des gasförmigen Ammons verhindert. Die angegebene Menge ist jedoch mehr als ausreichend, um alles Ammon in Freiheit zu setzen.

Schließlich ist noch zu anzuführen, daß die beschriebene Methode auch unmittelbar zur Titerstellung von Laugen verwendet werden kann. Man verfährt dann in der Weise, daß man das zu zersetzende Ammonsalz in einen Kolben bringt, beiläufig 300 Cbcm. Wasser zuzügt, und nun eine gemessene, überschüssige Menge des zu prüfenden Alkalis zuzuließen läßt. Dann kocht man so lange, bis die entweichenden Dämpfe nicht mehr nach Ammoniak riechen, dies wird nach einer Kochdauer von 15 bis 20 Minuten in der Regel der Fall sein. Dann läßt man Säure zuzuließen, kocht und titirt zu Ende.

Außer zu den erwähnten Zwecken kann das reine Chlorammon auch zur Titerstellung von Silberlösungen verwendet werden, wovon noch ausführlich an einer späteren Stelle die Rede sein wird.

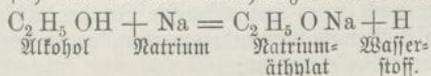
Als Grundlage bei der Titerstellung für Alkalimetrie und Acidimetrie bringen Hart und Croasdale folgendes Princip in Vorschlag. Eine Lösung von reinem aber nicht getrocknetem Kupfervitriol, welcher etwa 0.1 bis 0.2 Gr. des Salzes enthält, wird der Elektrolyse unterworfen und das abgeschiedene Kupfer gewogen. Die Lösung erhält dann für je ein Atom ausgeschiedenen Kupfers ein Molekül freie Schwefelsäure und kann zur Titerstellung von Laugen benützt werden. Da die Leitungsfähigkeit so ver-

dünnter Kupferlösungen zu gering ist, empfehlen die Autoren, der Lösung bei der Elektrolyse eine entsprechende Menge von neutralem Kalium- oder Natriumsulfat zuzusetzen.

E. Neigel schlug vor, das metallische Natrium zur Titerstellung zu verwenden. Dasselbe wird in solcher Reinheit in den Handel gebracht, daß es ohne Weiteres als Titersubstanz verwendet werden kann. Da aber das Natrium nicht luftbeständig ist, und seine Umwandlung in Hydroxyd durch Wasser zu energisch verlaufen würde, so geschieht die Wägung desselben unter Petroleum, die Umwandlung in Hydroxyd mittelst Alkohol. Zur Ausführung empfiehlt der Verfasser (Zeitschrift für analyt. Chemie, 1893) folgendes Verfahren:

Ein kleines Becherglas wird zu einem Drittel mit Petroleum, das über den Siedepunkt des Wassers erhitzt war und durch Papier filtrirt wurde, angefüllt, und auf der Wage tarirt. Aus einer Stange Natrium schneidet man sodann mittelst eines Taschenmessers ein rechteckiges Stück im Gewichte von 0.6 bis 1.0 Gr. heraus, so daß dieses an allen Seiten frische Schnittflächen aufweist, ergreift dasselbe mit einer Pincette und läßt es sodann in das tarirte Becherglas gleiten. Nachdem nun wieder gewogen ist, zeigt die Differenz beider Wägungen das Gewicht des Stückes Natrium an.

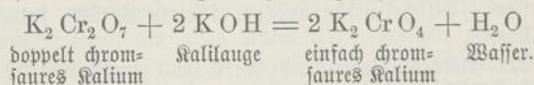
Das gewogene Natrium erfaßt man mit der Pincette und läßt es ohne Beachtung des anhängenden Petroleum's in einen 250 bis 300 Cbcm. fassenden Glaskolben fallen, der mit 75 Cbcm. etwa 90% Alkohol beschickt ist, und verschließt dann den Flaschenhals mit einem durchbohrten Kautschuk- oder Korkstöpsel, in dessen Durchbohrung ein mit Alkohol ausgespültes Glasrohr sich befindet. Das Natrium löst sich nun in dem Alkohol zu Natriumäthylat:



Die Entwicklung des Wasserstoffes verläuft ruhig und ohne Dampfbildung. Nach Beendigung der Operation gießt man

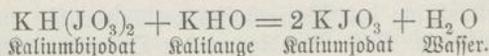
einige Cubikcentimeter Alkohol durch das Kühlrohr in den Kolben, spritzt auch noch den Stöpsel ab und verdünnt den Inhalt der Flasche mit ungefähr 100 Cbcm. destillirtem Wasser. Nach Zusatz von Phenolphthaleïn oder eines andern Indicators kann hierauf gleich die Titration vorgenommen werden.

Auch saures chromsaures Kalium $K_2Cr_2O_7$ wurde zur Titerstellung vorgeschlagen. Nach Richter ist dieses Salz leicht rein darzustellen, seine Anwendbarkeit gründet sich darauf, daß es durch Kalilauge in das einfach chromsaure Kalium, K_2CrO_4 übergeführt wird:

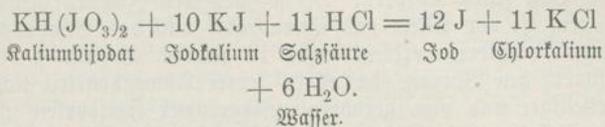


In der gleichen Weise setzt sich dieses Salz auch mit Natronlauge um, dagegen ist es zur Titerstellung von Ammoniak nicht anwendbar.

Ein Urmaß, welches der weitgehendsten Anwendbarkeit in der analytischen Praxis fähig ist, ist das von Thomsen schon im Jahre 1860 dargestellte und beschriebene Kaliumbijdodid, $KH(JO_3)_2$, welches durch Meinelke und Ripper auf seine Brauchbarkeit zu dem genannten Zwecke eingehend studirt wurde. Die genannten Autoren fanden, daß dieses Salz vermöge seiner Haltbarkeit, sowie seiner Darstellbarkeit in vollkommen reinem Zustande in vorzüglicher Weise für die meisten maßanalytischen Zwecke brauchbar ist, es kann sowohl in der Acidimetrie, als auch in der Alkalimetrie, ferner aber auch zu oxydimetrischen und jodometrischen Methoden, und endlich auch bei einigen Fällungsmethoden als Urmaß angewendet werden. Atmosphärischen Einflüssen gegenüber ist es ganz unveränderlich, es erleidet weder eine Zersetzung, noch ist es hygroskopisch. In der Alkalimetrie kann es als Urmaß verwendet werden, da es sich mit Lauge in folgender Weise umsetzt:



In der Acidimetrie kann es verwendet werden, da aus dem Bijodat Säure eine der Säuremenge äquivalente Menge Jod in Freiheit setzt:



Indem man nun in der später, im Abschnitte über Jodometrie zu besprechenden Weise die Menge des in Freiheit gesetzten Jodes maßanalytisch bestimmt, kann man einen Rückschluß auf die Stärke der zugesetzten und genau gemessenen Säure ziehen.

Der Vielsältigkeit ihrer Anwendbarkeit wegen werden wir in den folgenden Abschnitten noch wiederholt auf diese Verbindung zu sprechen kommen.

Wir haben nun eine größere Anzahl von Substanzen besprochen, welche als Urmaße in Vorschlag gebracht wurden, ohne jedoch damit, wie wir gleich bemerken wollen, die Zahl derselben vollständig erschöpft zu haben. Nun ist aber noch die Frage zu beantworten, welcher aller dieser Substanzen man den Vorzug zu geben hat, oder welche überhaupt für den Zweck der Titerstellung die geeignetste ist.

Die Eigenschaften, welche eine als Urmaß verwendbare Substanz haben muß, haben wir schon im Eingange dieses Abschnittes besprochen, es können also überhaupt nur jene Substanzen in Frage kommen, welche diesen Eigenschaften voll und ganz entsprechen, welche also leicht und vollkommen rein darzustellen sind, sich bei längerer Aufbewahrung nicht verändern, nicht aus der Luft Feuchtigkeit anziehen, und endlich nicht zu schwer zu beschaffen sind. Als weiterer Vorteil derartiger Substanzen ist es anzusehen, wenn sie für verschiedene Zweige der Maßanalyse anwendbar sind, wie das Kaliumtetraoxalat und das Bijodat, und wenn sie ferner ein hohes Molekulargewicht besitzen. Im letzteren Falle muß nämlich eine größere Menge zu jeder Titerstellung abge-

wogen werden, und hierdurch wird die Wägung genauer, da der unvermeidliche Wägesehler im Verhältnisse zur abgewogenen Substanzmenge ein geringerer wird.

Von jenen Körpern, welche mehreren Zwecken dienen können, ist vor Allem das Tetraoxalat und das Bijodat zu nennen, letzteres verdient sogar in gewisser Beziehung vor ersterem den Vorzug, da es in seiner Anwendbarkeit noch vielseitiger und von geradezu unbegrenzter Haltbarkeit ist. Ein Uebelstand desselben ist es jedoch, daß dessen Herstellung einige Mühe verursacht, während das Tetraoxalat jederzeit und ohne Mühe selbst bereitet werden kann, ferner ist es, obwohl in absolut reinem Zustande erhältlich, doch als theureres Präparat zu bezeichnen. Wenn man jedoch die nöthigen Titerflüssigkeiten gleich in größerer Menge darstellt, so daß man mit denselben für lange Zeit auskommt, und in dieser Zeit für eine genügende Conservirung derselben sorgt, so fällt wohl, da dann nur eine geringe Zahl von Urprüfungen vorzunehmen ist, der Kostenpunkt nicht sonderlich ins Gewicht.

Zur allgemeinen Titerstellung von Säuren und Laugen ist daher das Tetraoxalat wie auch das Bijodat in erster Linie zu empfehlen.

Anders verhält sich jedoch die Sache, wenn es sich um die Urprüfung einer Maßflüssigkeit handelt, welche ausschließlich einem bestimmten Zwecke dienen soll. Dann liegt es in der Natur der Sache, daß man die genauesten Resultate erhalten wird, wenn man die Urprüfung mit jener Substanz vornimmt, für deren Bestimmung die betreffende Flüssigkeit dient, und nur wenn dies nicht möglich ist, wird man zu einer anderen Substanz greifen. So ist es selbstverständlich, daß man die Urprüfung solcher Säure, welche ausschließlich zur Graduirung von Soda zu dienen hat, gegen chemisch reines Natriumcarbonat vornehmen wird, ganz abgesehen davon, daß man hierzu meist Säuren mit empirischem Titer, von welchen bei Einwage von 10 Gr. jeder Cubikcentimeter gleich einem Procent kohlensaurem Natrium ist, anwenden wird.

Handelt es sich um fortlaufende Bestimmungen von kohlensaurem Kalium, so wird man reines Kaliumcarbonat, welches ebenfalls aus dem Bicarbonat bereitet wird, wählen, und zur Urprüfung solcher empirischer Laugen, welche zur Graduirung von Weinstein dienen sollen, wird man sich des chemisch reinen Weinsteines bedienen. Immer muß jedoch darauf gesehen werden, daß die zur Urprüfung verwendete Substanz vollkommen rein ist, da sonst der Zweck der Urprüfung illusorisch würde.

3. Alkalimetrische Operationen.

Die alkalimetrischen Operationen umfassen alle jene Methoden, bei welchen auf mañanalytischem Wege die Menge einer Basis bestimmt werden soll. Es geschieht dies durch Titration mit einer Säure, unter Verwendung eines geeigneten Indicators. In manchen Fällen ist es jedoch angezeigt, zunächst mit einer gemessenen Menge der Säure zu übersättigen und dann den Ueberschuß derselben mit Lauge zurückzutitriren.

In diese Gruppe von Bestimmungen gehört eine große Zahl von Methoden, welche die Ermittlung des Gehaltes einer namhaften Reihe den verschiedensten Classen angehöriger Verbindungen gestattet. Im Nachstehenden werden wir die wichtigsten dieser Methoden besprechen.

a. Bestimmung der Hydroxyde der Alkalien und alkalischen Erden.

Eine alkalimetrische Bestimmung einfachster Art ist vorzunehmen, wenn Alkalien oder Erdalkalien in Form ihrer Hydroxyde vorliegen.

Alle in diese Gruppe gehörigen Verbindungen — hieher zählen Neskali und =Natron, ferner Ammoniakflüssigkeit, dann Neskalk, Neskbaryt und Neskstrontian — haben die Eigenschaft, daß sie sehr leicht Kohlensäure aus

der Luft anziehen. Das Abwägen der zu titirenden Substanzmenge muß daher sehr rasch erfolgen, und in den meisten Fällen wird man darauf verzichten müssen, das Äquivalent der betreffenden Verbindung abzuwägen, um hierdurch gleich an der Bürette Procente ablesen zu können (siehe Seite 97). Man geht deshalb in der Weise vor, daß man, soferne die zu untersuchende Substanz in fester Form vorliegt, dieselbe nur so weit zerkleinert, als unbedingt nöthig ist, und nun eine Probe derselben in ein Wäagegläschen bringt und genau das Gewicht ermittelt. Sind Lagen zu untersuchen, so wird man nur in Ausnahmefällen die Probe abwägen, vielmehr führt es rascher zum Ziele, wenn mittelst des Aräometers das specifische Gewicht bestimmt wird und mittelst der Pipette aliquote Theile entnommen werden.

Um eine gute Durchschnittsprobe zu erhalten, ist es bei festen Substanzen immer angezeigt, eine größere Menge abzuwägen, in Wasser zu lösen, die Lösung auf 1 Liter zu ergänzen, und nun ebenfalls aliquote Theile der Titrirung zu unterwerfen.

Bezüglich der Berechnung ist zu bemerken, daß man, um das Resultat zu erhalten, nichts weiter zu thun hat, als die Anzahl der verbrauchten Cubiccentimeter mit dem Factor der Säure zu multipliciren, und die erhaltene Zahl in Procenten auszudrücken. Der Factor der Säure wird bei normalen Lösungen in der Weise erhalten, daß man feststellt, wie viel Gramm der gesuchten Substanz 1 Cbcm. ihrer Normallösung enthalten würde. Das Gleiche gilt für zehntelnormale Lösungen, und auch bei solchen Lösungen, welche nicht genau dem titrimetrischen System entsprechen, deren Titer jedoch genau bekannt ist, macht eine solche Rechnung durchaus keine Schwierigkeit. Wissen wir z. B. daß 1 Liter einer Salzsäure nicht 36.37, sondern nur 35 Gr. Chlorwasserstoff enthält, so brauchen wir nur durch eine einfache Proportion die 35 Gr. Chlorwasserstoff äquivalente Menge der gesuchten Substanz zu berechnen, um zu

wissen, wie viel eine unserer Säure entsprechende Lösung derselben im Liter enthalten würde.

Einige Beispiele werden das Gesagte noch näher erläutern.

Bestimmung von Aeznatron. Das Aeznatron kommt in ganz reinem Zustande, in welchem es jedoch immer noch nennenswerthe Mengen von Wasser und bei schlechter Aufbewahrung auch von Carbonat enthält, in Stangenform im Handel vor, minder reine Sorten in Form unregelmäßiger Stücke, das technische Aeznatron in großen eisernen Tonnen, in welche es im geschmolzenen Zustande eingefüllt wird. Um eine dieser Sorten zu untersuchen, wird man zunächst in geeigneter Weise eine Probe entnehmen, von dieser einen Theil genau abwägen, zu 1 Liter lösen und nun aliquote Theile mit einer Zehntelnormal-Säure titriren. Will man Lackmus als Indicator verwenden, und enthält das Aeznatron Kohlensäure, so muß diese durch Kochen vertrieben werden, es empfiehlt sich dann, die Titrirung mit Schwefelsäure auszuführen, da diese nicht flüchtig ist.

Es wurden z. B. abgewogen 10·57 Gr. und zu einem Liter gelöst.

20 Cbcm., entsprechend 0·2114 Gr., verbrauchten im Mittel 46·7 Cbcm. Säure. 1 Cbcm. Zehntelnormal-Schwefelsäure (oder irgend eine andere genau zehntelnormale Säure) entspricht 0·003995 Gr. NaOH.

Die verbrauchten 46·7 Cbcm. daher 0·1868 Gr. NaOH.

Im Liter der Lösung sind daher 9·34 Gr. NaOH enthalten, und da wir 10·57 Gr. Aeznatron zu einem Liter gelöst haben, enthalten diese 9·34 Gr. Aeznatron, das sind 88·36 Procent.

Enthielt das zu untersuchende Aeznatron auch kohlen-saures Natrium, und wollen wir an Stelle von Methylorange mit Lackmus als Indicator arbeiten, so ist es zweckmäßig, den Gehalt durch Rücktitriren festzustellen. Hat man eine Zehntel-Säure und eine gleich starke Lauge

zur Verfügung, so erfolgt die Bestimmung in sehr einfacher Weise.

Wir übersättigen 20 Cbcm. obiger Lösung mit 50 Cbcm. der Säure, verjagen die nun freie Kohlensäure durch Aufkochen und titriren mit Lauge wieder auf blau zurück. Um den Gehalt zu berechnen, brauchen wir bloß die zur Rücktitrirung verbrauchten Cubikcentimeter Lauge von der zugesetzten Menge Säure abzuziehen, die verbleibende Anzahl Cubikcentimeter war genau zur völligen Zersetzung ausreichend und wird, wie oben, auf Natriatron umgerechnet.

Haben wir beispielsweise zugesetzt zu 20 Cbcm. der Lösung 50 Cbcm. zehntelnormale Schwefelsäure und zum Rücktitriren verbraucht 3·3 Cbcm. zehntelnormale Lauge, so entsprechen der in den 20 Cbcm. enthaltenen Menge Natriatron

50·0 Cbcm.

3·3 >

46·7 Cbcm., entsprechend 88·36 Procent Na OH.

Die Zugabe der zur Zersetzung erforderlichen Säuremenge geschieht am zweckmäßigsten mittelst einer Pipette.

Nach dieser Methode wird auch der eventuelle Gehalt des Natriatrons an kohlen-saurem Natrium als Natriatron angegeben. Wie die Bestimmung auszuführen ist, wenn es sich um eine getrennte Bestimmung beider Bestandtheile handelt, werden wir an einer späteren Stelle zeigen.

Hier wollen wir noch bemerken, daß es vielfach üblich ist, den Gehalt eines Natriatrons nicht in Procenten Na OH, sondern in deutschen Graden, d. i. als kohlen-saures Natrium anzugeben. Die Berechnung ist leicht durchzuführen, da 100 Theilen Natriatron 132·5 Theilen kohlen-saures Natrium entsprechen.

Wenn wir auf das gegebene Beispiel zurückgreifen, so berechnet sich der Gehalt dieses Natriatrons mit 88·36 Procenten Na OH zu 117·08 deutschen Graden. Das heißt,

wenn wir die in 100 Theilen Natriumcarbonat enthaltene Menge der Verbindung NaOH in kohlensaures Salz überführen würden, so würde dieses 117.08 Theile betragen.

Die Untersuchung von Natriumalkali, sowie von Natriumammoniak wird in analoger Weise vorgenommen. Will man sehr concentrirte Ammoniaklösungen abpipettiren, so empfiehlt es sich, zwischen die Pipette und dem Munde ein mit schwefelsaurem Kalium gefülltes Rohr einzuschalten, welches das ätzende Ammoniakgas zurückhält. Um Verluste an Ammoniakgas zu vermeiden, wird es in diesem Falle jedoch besser sein, die Flüssigkeit abzuwägen.

Bestimmung von gebranntem Kalk. Bekanntlich erhält man durch Brennen von kohlensaurem Kalk den Natriumkalk, welcher die Formel CaO besitzt und durch Uebergießen mit Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung in das entsprechende Hydroxid Ca(OH)_2 übergeht. Natriumkalk zieht wohl auch aus der Luft Kohlensäure an, doch weit weniger begierig, als Natriumcarbonat; man kann daher von der Durchschnittsprobe eine bestimmte Menge abwägen. Das Molekulargewicht des zweibasischen Natriumkalkes beträgt 55.87, das Äquivalentgewicht ist daher 27.935, und damit die zur Neutralisirung verbrauchten Cubikcentimeter Säure direct Procente angeben, hat man 2.793 Gr. abzuwägen. Um jedoch eine bessere Durchschnittsprobe zu erhalten, verfährt man in folgender Weise:

Von dem zu untersuchenden Kalk werden genau 27.035 Gr. abgewogen, in eine Reibschale gebracht und mit wenig Wasser übergossen. Hierdurch zerfällt der Kalk zunächst, dann wandelt man ihn durch Zusatz weiterer Wassermengen in einen Brei um, den man schließlich in einen, bis zur Marke ein Liter fassenden Kolben spült. Man füllt nun bis nahe zur Marke auf, kühlt den Kolbeninhalt durch Einstellen in kaltes Wasser bis auf beiläufig 17 Grade ab, füllt vollständig zur Marke auf und mischt durch Schütteln. Von der Kalkmilch werden, ohne zu filtriren, mit der Pipette 100 Ccm. entnommen, in einen zweiten Literkolben gebracht und abermals auf ein Liter verdünnt. Man ent-

nimmt nun, nachdem man gut umgeschüttelt hat, mit der Pipette 25 Cbcm. der trüben Flüssigkeit, übersättigt mit titrirter Säure und mißt den Ueberschuß derselben zurück. Indem man die thatsächlich verbrauchten Cubikcentimeter Säure mit vier multiplicirt, erhält man, da das Zehntel-Äquivalentgewicht des Kalkes, beziehungsweise aliquote Theile desselben titirt wurden, direct Procente CaO.

In ganz gleicher Weise werden Kalkmilch, Kalkmörtel u. s. w. untersucht. Für die Richtigkeit der Bestimmung ist es jedoch erforderlich, daß außer Kalk keine andere Basis vorhanden ist. So würde das häufige Vorkommen von Magnesia im Kalk Fehler verursachen.

b. Bestimmung der Carbonate der Alkalien und Erdalkalien.

Da die Carbonate der Alkalien und der Erdalkalien weder hygroskopisch sind, noch sonst während eines kurzen Zeitraumes eine bemerkenswerthe Veränderung an der Luft erfahren, empfiehlt es sich, stets die dem titrimetrischen Systeme entsprechende Menge derselben abzuwägen, so daß die verbrauchten Cubikcentimeter Säure direct Procente angeben.

Während der Neutralisation wird Kohlensäure ausgetrieben, man titirt daher unter Verwendung von Methylorange als Indicator, welches gegen Kohlensäure unempfindlich ist, in der Kälte, oder aber man übersättigt mit einer gemessenen Säuremenge, entfernt die Kohlensäure durch Kochen und titirt unter Verwendung von Lackmus zurück.

Wendet man nicht die dem titrimetrischen Systeme entsprechende Menge an, so geschieht die Berechnung in der gleichen Weise, wie oben angegeben, indem man die verbrauchten Cubikcentimeter mit dem entsprechenden Factor multiplicirt.

Hat man beispielsweise 10 Gr. Soda zu einem Liter gelöst, und verbrauchten je 20 Cbcm. dieser Lösung, ent-

sprechend 0.2 Gr. Substanz, 26.1 Cbcm. zehntelnormale Schwefelsäure, so entsprechen diese, da 1 Cbcm. Normal-säure gleich ist 0.006895 Gr. Soda, 90.00 Procent.

Hat man zunächst das Carbonat durch einen Säure-überschuß zersetzt, und titirt man zurück, so wird das Resultat, wie oben angegeben, berechnet. Verwendet man zum Rücktitiren nicht eine der Säure äquivalente Lauge, so müssen die von dieser verbrauchten Cubikcentimeter zunächst auf normal, beziehungsweise zehntelnormal reducirt werden.

In gleicher Weise erfolgt die Bestimmung des Gehaltes anderer Carbonate, welche in Wasser löslich sind.

Kohlensaurer Kalk muß stets durch Rücktitiren bestimmt werden, da derselbe nicht in Wasser löslich ist. Man geht am besten in der Weise vor, daß man eine größere Menge abwägt, sie in einem bedeckten Becherglase, um Verluste durch Spritzen zu verhüten, mit Säure zersetzt, in einen Maßkolben überspült, zur Marke auffüllt, und nun in aliquoten Theilen mit Lauge zurücktitirt.

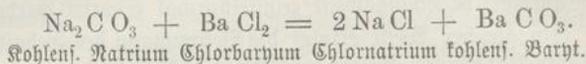
c. Bestimmung der Hydroxyde der Alkalien und Erdalkalien neben deren Carbonaten.

Wenn es sich um die titrimetrische Bestimmung von Alkalkalien oder alkalischen Erden neben deren Carbonaten handelt, so sind hierzu stets zwei Titrationsen nöthig, indem man in einer Portion den Gehalt an Gesamtalkali ermittelt, und in einer zweiten jenen an Gesamtalkaliminus dem kohlen-sauren Alkali. Je nachdem nun die Carbonate löslich oder unlöslich sind, sind hierzu verschiedene Wege nöthig. Immer muß aber die Kohlensäure in Form einer unlöslichen Verbindung ausgefällt werden.

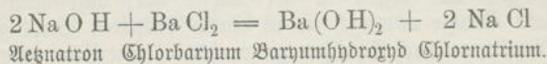
Will man beispielsweise den Gehalt eines Natriumcarbonats, welches auch kohlen-saures Natrium enthält, an beiden Bestandtheilen ermitteln, so bereitet man sich zunächst durch Auflösen einer gewogenen Menge eine Lösung und bestimmt

in einem aliquoten Theile derselben den Gehalt an Gesamtalkali.

Eine zweite abgemessene Menge versetzt man mit Chlorbaryum, dieses bewirkt, daß kohlen-saurer Baryt, welcher unlöslich ist, ausfällt, und das vorher mit Kohlen-säure verbundene Natrium als Chlorid in Lösung bleibt, welches sich gegenüber Säuren und Laugen indifferent verhält. Es findet also folgende Umkehrung statt:



Gleichzeitig wirkt jedoch das vorhandene Natrium auf das Chlorbaryum in folgender Weise ein:



Es wird also alles Natrium an Chlor gebunden, gleichzeitig wird aber eine dem Natrium äquivalente Menge Barythydrat ausgeschieden. Da aber die Menge desselben dem Natrium äquivalent ist, so wird genau nur jene Säuremenge verbraucht werden, welche nöthig wäre, um das Natrium selbst zu neutralisiren.

Wendet man zu concentrirte Lösungen an, so würde sich ein Theil des entstehenden Baryumhydroxydes, welches nur verhältnißmäßig wenig in Wasser löslich ist, abscheiden.

Nachdem nun die Kohlen-säure durch Chlorbaryum ausgefällt wurde, können drei verschiedene Wege eingeschlagen werden, um die Titration der Lösung, welche nunmehr bloß das ätzende Alkali, beziehungsweise eine diesem äquivalente Menge Baryumhydroxyd in Lösung enthält, vorzunehmen.

Hat man die Fällung der Kohlen-säure nur in einer kleinen Menge vorgenommen, so kann man den entstandenen kohlen-sauren Baryt durch Filtration trennen, und das blanke Filtrat titriren. Dies ist aber sehr zeitraubend, da das

Filter gut mit heißem Wasser gewaschen werden muß, um alles Aetzkali in das Filtrat zu bekommen.

Uebrigens erhält man hiernach leicht ungenaue Resultate, da durch die Kohlensäure der Luft stets während des Filtrirens Baryumcarbonat gebildet wird.

Man wird daher besser thun, eine größere Menge der ursprünglichen Lösung in einen Meßkolben zu bringen, sie in diesem mit Chlorbaryum im Ueberschusse zu versetzen, zur Marke aufzufüllen und gut zu mischen. Indem man den ganzen Inhalt des Kolbens auf ein Faltenfilter bringt, erhält man sehr rasch ein klares Filtrat, von welchem man mit der Pipette aliquote Theile entnimmt, die titirt werden. Man erspart hierbei das Auswaschen des Niederschlages und die mehrmalige Fällung verschiedener Portionen mit Chlorbaryum. Allerdings wird auf diese Weise ein Fehler begangen, da das Volumen des Niederschlages von kohlen-saurem Baryt nicht berücksichtigt wird, man also zu wenig Wasser in den Kolben bringt, und somit eine zu concentrirte Lösung titirt. Gewöhnlich ist jedoch dieser Fehler derart klein, daß er das Resultat nicht in bemerkbarer Weise beeinflusst und somit vernachlässigt werden kann.

Die dritte Art der Bestimmung gründet sich auf das schon auf Seite 164 Gesagte, daß nämlich Oxalsäure bei Gegenwart von Chlorbaryum auf suspendirten kohlen-sauren Baryt nicht einwirkt. Man kann also die Bestimmung der Aetzalkalien auch in der Weise vornehmen, daß man zu der mit Chlorbaryum versetzten, und durch den ausgeschiedenen kohlen-sauren Baryt getrübbten Flüssigkeit etwas Phenolphthalein zusetzt und nun mit Oxalsäure bis zum Verschwinden der rothen Färbung titirt.

Ist, wie z. B. bei kohlen-saurem Kalk, im Gemische mit Aetzkalk das Carbonat schon an und für sich unlöslich, so entfällt das Versetzen mit Chlorbaryum, und man kann in der trüben Lösung unmittelbar mit Oxalsäure den Aetzkalk titiren.

Schließlich könnte die Titrirung auch in einer Portion mit dem Indicator Phenacetolin geschehen, doch ergibt

dieser nicht immer genaue Resultate. Die Ausführung einer solchen Bestimmung ist aus dem auf Seite 132 über die Eigenschaften des Phenacetolins Gesagten zu entnehmen.

Die Berechnung solcher Bestimmungen geschieht in der Weise, daß man die Anzahl jener Cubiccentimeter Säure, welche zur Neutralisation der bloß das ägende Alkali enthaltenden Lösung erforderlich waren, von der zur Bestimmung der Gesamttalkalität nöthigen Anzahl Cubiccentimeter abzieht und den Rest auf kohlensaures Salz berechnet. Den Gehalt an Alkali findet man direct aus den verbrauchten Cubiccentimetern (für die kohlensäurefreie Lösung) durch Multiplication mit dem betreffenden Factor.

Hat man diese Bestimmung durch Rücktitriren vorgenommen, so ist natürlich die thatsächlich verbrauchte Säuremenge zunächst zu berechnen.

Die Berechnung kann auch in der Weise geschehen, daß man den Gesamttalkaligehalt als kohlensaures Salz ausdrückt, und von demselben den ebenfalls als kohlensaures Salz berechneten Gehalt an freiem Alkali abzieht.

Bestimmung des Gehaltes an Natrium und kohlensaurem Natrium in Natrium. Man löst eine beliebige Menge, oder im Anschlusse an das titrimetrische System 5.2915 Gr. Natrium in Wasser, verdünnt auf ein Liter und titrirt zur Bestimmung der Gesamttalkalität je 25 Cbcm. bei gewöhnlicher Temperatur unter Verwendung von Methyloorange als Indicator mit zehntelnormaler Schwefelsäure.

Hat man beispielsweise 30.0 Cbcm. verbraucht, so beträgt die Gesamttalkalität 30mal 4, also 120 Procent Na_2CO_3 .

Weitere 25 Cbcm. der Lösung werden mit einem geringen Ueberschusse von Chlorbarium versetzt, und unter Verwendung von Phenolphthalein direct mit Zehntel-Normalität titrirt. Hat man 25.0 Cbcm. verbraucht, so entsprechen diese 25mal 4, also 100 Procent kohlensaurem Natrium, welches jedoch als Natriumhydroxyd vorhanden

ist. Diese entsprechen, da ein Molekul Na_2CO_3 zwei Molekülen NaOH entspricht, nach der Gleichung

$$105.83 : 100 = 79.90 : X$$

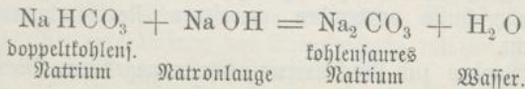
einem Gehalte von 75.49 Procent Natriumcarbonat.

Zieht man nun den als kohlensaures Alkali ausgedrückten Gehalt an Natriumcarbonat von dem ebenfalls als kohlensaures Natrium berechneten Gesammtalkaligehalt ab, so entspricht die Differenz dem thatsächlich vorhandenen kohlenfreien Natrium. Das untersuchte Natriumcarbonat enthält demnach:

120.00	Procent	Gesammtalkali als Na_2CO_3 ,
75.49	»	Natriumhydroxyd,
14.17	»	kohlensaures Natrium.

d) Bestimmung von Bicarbonaten neben Carbonaten.

Die Bestimmung von Bicarbonaten, wie Natrium- oder Kaliumbicarbonat (NaHCO_3 , beziehungsweise KHCO_3) neben Carbonaten beruht auf der Thatsache, daß die Bicarbonate durch Kali- oder Natronlauge in kohlenfreie Alkalien übergeführt werden:



An Stelle der Kali- oder Natronlauge kann auch Ammoniak verwendet werden.

Dann wird die gesammte Menge des neutralen Alkalisalzes durch Zugabe von Chlorbaryum in unlöslichen kohlenfreien Baryt und Chlornatrium verwandelt, und das durch einen eventuellen Ueberschuß von Natronlauge entstehende Baryumhydroxyd wird in bekannter Weise zurücktitrirt.

Diese Art der Bestimmung setzt voraus, daß man die Ueberführung des Bicarbonates in normales Carbonat mit einer kohlenstofffreien Lauge vornimmt, da sonst zu niedere Zahlen gefunden werden. Man kann jedoch auch mit einer carbonathaltigen Lauge arbeiten, wenn man in bekannter Weise den Gehalt derselben an Hydroxyd bestimmt hat.

Um in einem Gemenge von kohlenstoffsaurem Natrium und Bicarbonat den Gehalt beider zu bestimmen, verfährt man in folgender Weise:

Man wägt von der zu untersuchenden Substanz 5.2915 Gr. ab, und löst sie zu einem Liter.

In 25 Cbcm. der Lösung bestimmt man dann unter Anwendung von Methyloorange den Gehalt an Gesamtalkali; hat man beispielsweise 20 Cbcm. zehntelnormale Schwefelsäure verbraucht, so entsprechen diese 20×4 , also 80 Procent Gesamtalkali, ausgedrückt als kohlenstoffsaures Natrium.

Um nun in der Lösung den Gehalt an saurem kohlenstoffsaurem Natrium zu bestimmen, fügt man zu 25 Cbcm. derselben, 25 Cbcm. zehntelnormale Kalilauge und eine überschüssige Menge einer Chlorbaryumlösung, und bestimmt in bekannter Weise, am besten und raschesten wohl ohne zu filtriren durch Titration mit Zehntel-Dyalsäure den Gehalt der Lösung an Baryumhydroxyd, dessen Menge dem im Ueberschusse vorhanden gewesenen Natriumhydroxyd entspricht.

Würden zur Rücktitrirung der angegebenen Mengen 20 Cbcm. Zehntel-Dyalsäure verbraucht, so entsprechen diese 15×4 Cbcm., also 20 Procent kohlenstoffsaurem Natrium, welches jedoch als Bicarbonat vorhanden ist.

Nun entspricht ein Molekül kohlenstoffsaures Natrium Na_2CO_3 zwei Molekülen Bicarbonat NaHCO_3 oder 105.83 kohlenstoffsaures Natrium 167.68 Bicarbonat. Nach der Gleichung:

$$105.83 : 167.68 = 20 : X;$$

$$X = 31.68,$$

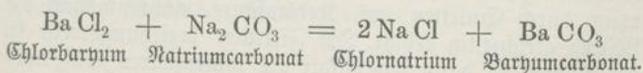
erfahren wir, daß die oben gefundenen 20 Procent kohlen-
saurer Natrium 31.68 Procenten Natriumbicarbonat ent-
sprechen.

Um nun den Gehalt an neutralem kohlen-
saurer Natrium zu ermitteln, subtrahirt man von dem Gesamt-
alkaligehalte den in Procenten ausgedrückten Gehalt an
kohlen-
saurer Natrium, entsprechend dem sauren kohlen-
saurer Natrium, wir finden dann, daß das untersuchte Ge-
mische besteht aus:

48.32 Procent einfach-kohlen-
saurer Natrium, und
31.68 „ doppelt-kohlen-
saurer Natrium.

e. Bestimmung neutraler Salze.

Auf alkalimetrischem Wege kann eine große Reihe
neutraler Salze bestimmt werden, die Bestimmung beruht
auf der That-
sache, daß viele Metall-
salze mit kohlen-
saurer Natrium
oder mit ägenden Alkalien unlösliche Niederschläge liefern.
Nimmt man die vollständige Ausfällung durch Zusatz einer
gemessenen Menge von Soda oder Natronlauge hervor, und
bestimmt man durch Rücktitiren die zur Zerlegung nicht
verbrauchte Menge derselben, so bildet die Differenz zwischen
beiden Titern ein Maß für die ausgefällte Menge des
Metalles, da diese Umsetzungen stets nach den gleichen
stöchiometrischen Verhältnissen verlaufen. So setzt sich bei-
spielsweise eine Lösung von Chlorbarium mit kohlen-
saurer Natrium in folgender Weise um:



Nach diesem Vorgange kann auch der Gehalt von Kupfer-,
Kobalt-, Nickel-, Blei-, Zink-, Magnesium- u. Verbindungen
ermittelt werden, wenn als Säure Schwefelsäure, Salpeter-
säure oder Salzsäure vorhanden ist.

In gleicher Weise kann man auch den Gehalt der Verbindung an gebundener Säure bestimmen, indem man das hundertstel Aequivalentgewicht des jeweilig gesuchten Bestandtheiles der Bestimmung in der angegebenen Weise unterwirft. So würde man beispielsweise, um den Gehalt einer Probe Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$) an Kupfer, Kupferoxyd, Schwefelsäure, wasserfreiem und wasserhaltigem Sulfat in Procenten zu erfahren, folgende Mengen der Titration unterwerfen:

	Gramm
Procente Kupfer Cu	0.3159
> Kupferoxyd Cu O	0.3957
> Schwefelsäure SO_3	0.3993
> Kupfersulfat CuSO_4	0.7930
> Kupfersulfat + $5\text{H}_2\text{O}$ $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	1.2440

Um die Alkalisalze, welche durch Vereinigung eines Alkalimetalles mit Schwefelsäure, oder mit einer flüchtigen Säure entstanden sind, maÑanalytisch zu bestimmen, muß man sie zuerst in schwefel-saures Salz überführen. Dies erreicht man durch Abdampfen mit Schwefelsäure, wobei die erwähnten flüchtigen Säuren vertrieben werden. Solche flüchtige Säuren sind Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Oxalsäure, ausgenommen ist jedoch Bor-säure, Phosphorsäure, Chromsäure u., welche nicht flüchtig sind. Der Ueberschuß der Schwefelsäure wird durch mäßiges Glühen entfernt. Zu der Lösung des Sulfates fügt man dann Barytwasser zu, und fällt das im Ueberschusse vorhandene Baryum durch Einleiten von Kohlensäure, während man die Lösung gleichzeitig erhitzt. Im Filtrate, beziehungsweise in der Lösung, ist dann das Alkali als kohlen-saures Salz vorhanden, welches in bekannter Weise bestimmt wird.

Eine andere Methode besteht darin, daß man das Sulfat längere Zeit in einer Flasche mit kohlen-saurem Baryum digerirt, während gleichzeitig Kohlensäure eingeleitet wird. Es setzt sich dann ebenfalls mit dem kohlen-sauren Baryt zu

schwefelsaurem Baryt und kohlensaurem Salz um, welches titirt werden kann.

Auch die Salze organischer Säuren können maÑanalytisch bestimmt werden und zwar derart, daß man eine gewogene Menge des Salzes im Platintiegel erhitzt, es hinterbleibt dann die Basis in Form des Carbonates. Dieses wird in bekannter Weise titirt.

f) Bestimmung von Ammon in Salzen.

Um den Gehalt von Ammonsalzen an Ammoniak zu bestimmen, kann man auf zweierlei Arten vorgehen. Entweder man treibt das Ammoniak durch Natronlauge aus und fängt es in überschüssiger, titirter Säure auf, deren Ueberschuß dann zurückgemessen wird, oder aber man bewirkt die Austreibung durch Zusatz einer gemessenen Lauge- menge von bekanntem Gehalte, kocht das Ammoniak weg und titirt den Ueberschuß der Lauge zurück. Im ersteren Falle muß die Austreibung in einem Destillationsapparate geschehen. Da wir einen solchen Apparat, sowie die Vorsichtsmaßregeln, welche bei der Ausführung solcher Bestimmungen zu beobachten sind, schon an einer früheren Stelle (siehe Seite 174), bei Beschreibung der Titerstellung mittelst Chlorammon besprochen haben, so genügt es wohl, auf die genannte Stelle zu verweisen.

Wir wollen nur noch erwähnen, daß man an Stelle der Natronlauge zur Austreibung des Ammons, wenn dasselbe durch Destillation bestimmt wird, auch Kalkmilch, oder Magnesia verwenden kann.

g) Bestimmung des Stickstoffgehaltes organischer Substanzen.

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes organischer Substanzen erfolgt in der Weise, daß durch ein geeignetes Ver-

fahren der Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird, welches man dann in bekannter Weise bestimmt. Die ältere Methode nach Will-Barrentrapp besitzt eigentlich nur mehr historisches Interesse, da sie nahezu vollständig durch die ebenso genaue und bei weitem rascher zum Ziele führende Methode von Kjeldahl verdrängt wurde. Der Vollständigkeit halber wollen wir sie jedoch auch, wenn auch nur ganz kurz, besprechen.

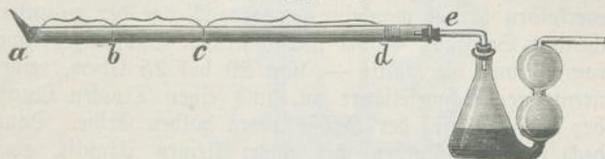
Die Methode von Will-Barrentrapp beruht darauf, daß die meisten organischen Substanzen den in ihnen enthaltenen Stickstoff in Form von Ammoniak abspalten, wenn sie mit Natronkalk, einem Gemische von Natriumkalk und Natriumcarbonat gegliht werden. Das entweichende Ammoniak wird in einer gemessenen Menge titrirter Säure aufgefangen und durch Rücktitrirung der ungesättigt gebliebenen Säuremenge bestimmt.

Die Austreibung des Stickstoffes in Form von Ammoniak wird in der Weise vorgenommen, daß man die Substanz im Gemenge mit Natronkalk in ein auf einer Seite offenes, an der anderen zu einer geschlossenen Spitze ausgezogenes Rohr bringt, welches aus schwer schmelzbarem Glase (Kaliglas) besteht. Das Rohr besitzt die aus Fig. 52 ersichtliche Form. Man wählt Röhren, welche etwa 15 Mm. lichte Weite und beiläufig 50 Cm. Länge besitzen. Das offene Ende des Rohres wird mittelst eines durchbohrten Korkstöpsels, in dessen Durchbohrung ein Glasrohr steckt, mit dem die Säure enthaltenden Absorptionsgefäße in Verbindung gebracht.

In das Rohr bringt man zunächst bei a einen Asbestpfropfen, welcher eine Verstopfung der Spitze zu verhüten hat. Dann füllt man dasselbe von a bis b mit grobkörnigem Natronkalk, und von b bis c mit der gewogenen Menge Substanz im Gemenge mit Natronkalk im gepulverten Zustande. Der Raum zwischen c und d wird abermals mit grobkörnigem Natronkalk gefüllt und schließlich bringt man bei e noch einen Asbestpfropfen an, welcher verhindert, daß Natronkalk in die Vorlage geräth.

Nun bringt man das Rohr mit der mit Säure beschickten Vorlage in Verbindung, und legt dasselbe in einen kurzen Verbrennungssofen. Dort wird zunächst die zwischen c und d gelegene Natronkalkschichte zum lebhaften Glühen gebracht, während man den die Substanz enthaltenden Theil des Rohres noch kühl hält. Erst wenn der Natronkalk die erforderliche Temperatur erreicht hat, beginnt man mit der Erhitzung des hinteren Theiles, und erst wenn dieser glüht, wird jener Theil des Rohres erhitzt, in welchem sich die Substanz befindet. Die Erhitzung wird solange fortgesetzt, bis in der Vorlage keine Gasblasen mehr wahrnehmbar sind und die Säure zurückzusteigen beginnt. Ist alles Am-

Fig. 52.



moniak ausgetrieben, so verbindet man das Absorptionsgefäß mit einem Aspirator, bricht die Spitze a des Rohres ab und saugt nun einen Luftstrom durch Rohr und Vorlage, um sicher alles Ammon in die Vorlage zu bringen.

Bei dieser Methode ist zu beachten, daß der Natronkalk nicht über dunkle Rothgluth erhitzt wird, da sonst das entstehende Ammoniak wieder in Stickstoff und Wasserstoff zerfällt.

Schließlich wird die in der Vorlage befindliche freie Säure zurücktitrirt, und aus der verbrauchten Menge Lösung der Gehalt der untersuchten Verbindung an Stickstoff berechnet.

Hat man beispielsweise 25 Cbcm. Zehntel-Schwefelsäure vorgelegt und zur Titrirung 5 Cbcm. Zehntel-Bariumwasser verbraucht, so wurde eine 20 Cbcm. Zehntel-Stickstofflösung entsprechende Menge Stickstoff gebildet, oder da ein Cubik-

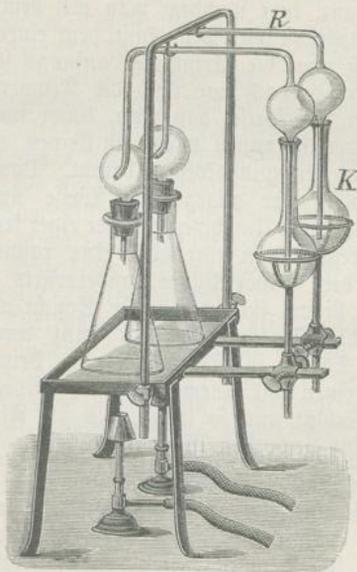
centimeter gleich ist 0.001401 Gr. Stickstoff, 0.02802 Gr. Stickstoff.

Methode von Kjeldahl. Die Methode von Kjeldahl beruht darauf, daß man die stickstoffhaltige organische Substanz bei Gegenwart eines Oxydationsmittels mit concentrirter Schwefelsäure zerlegt und hierdurch in Ammoniak überführt. Ein Verlust an Ammoniak ist ausgeschlossen, da stets eine größere Menge concentrirter Schwefelsäure im Ueberschusse vorhanden ist und das Ammoniak sich mit dieser zu schwefelsaurem Ammon verbindet. Als Oxydationsmittel wendet man metallisches Quecksilber, gelbes Quecksilberoxyd, Kaliumpermanganat, oder saures schwefelsaures Kalium an. Die Ausführung der Methode geschieht in folgender Weise:

In einen kleinen, etwa 300 Cbcm. fassenden Erlensmeyerkolben bringt man eine gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz — bei stickstoffarmen Substanzen zwei Gramm, sonst die Hälfte — fügt 20 bis 25 Cbcm. reiner concentrirter Schwefelsäure zu, und einen Tropfen Quecksilber von beiläufig der Größe einer halben Erbse. Dann bedeckt man den Kolben mit einem kleinen Urglase, oder verschließt ihn lose durch eine aufgelegte, mit zwei Ansätzen versehene Glaskugel, und erhitzt den Inhalt des Kolbens zunächst über einer kleinen Flamme. Die organische Substanz wird sehr bald unter Ausscheidung von Kohle gelöst, wobei ein Theil der Schwefelsäure zu schwefeliger Säure reducirt wird, welche entweicht. Ist das Schäumen der Masse vorbei, so steigert man die Temperatur, so daß die Schwefelsäure mäßig kocht und setzt die Erhitzung so lange fort, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist. Ist dies erreicht, so läßt man abkühlen, spült den Inhalt des Kolbens mit Wasser in einen zweiten größeren Kolben, übersättigt in diesem mit Natronlauge, fügt noch eine kleine Menge einer Lösung von Schwefelnatrium zu, und verbindet ihn mit einem in Fig. 53 abgebildeten einfachen Destillirapparat. Das nun in Freiheit gesetzte Ammoniak wird in dem mit titrirter Schwefelsäure beschickten Kölbchen K aufgefangen. Ist dieses Kölbchen, welches ungefähr 250 Cbcm.

faßt, bis nahe zu einem Drittel gefüllt, so kann man sicher sein, daß nun alles Ammoniak überdestillirt ist. Man stellt den Kolben K nun so weit tiefer, daß das Rohr R nicht mehr in die Flüssigkeit taucht. Der nun ausströmende

Fig. 53.



Wasserdampf reinigt dasselbe von der im unteren Theile haftenden Schwefelsäure. Nach Ablauf von etwa fünf Minuten wird die Destillation ganz unterbrochen, man spült das Rohr R im unteren Theile noch mit Wasser ab, und titirt nach dem Erkalten den Inhalt des Kolbens.

Die Berechnung erfolgt in der gleichen Weise, wie oben bei der Bestimmung des Stickstoffes nach Will-Barrentrapp angegeben.

Der Zusatz von Schwefelnatronlauge nach der Ueberfättigung mit Natronlauge hat den Zweck, die unter Umständen entstehende Quecksilberammoniakverbindung, welche durch Natronlauge allein nicht verändert wird, zu zerlegen.

Bezüglich der Ausführung dieser Bestimmungen ist noch Einiges zu bemerken. So geschieht es z. B. sehr häufig, daß die Substanz, kurz nachdem man mit dem Erhitzen begonnen hat, überschäumt. Man kann dem einerseits dadurch begegnen, daß man die Erhitzung anfangs sehr vorsichtig vornimmt und nur nach und nach die Temperatur steigert, andererseits in der Weise, daß man, bevor noch überhaupt mit dem Erhitzen begonnen wird, ein kleines Stückchen Paraffin in den Zersetzungskolben bringt. Dann verschließt man denselben in der angegebenen Weise und erhitzt ihn direct unter tüchtigem Umschwenken über einer freien Flamme. Hierdurch erreicht man einerseits eine rasche Lösung der Substanz in der Schwefelsäure, andererseits schmilzt das Paraffin und breitet sich in dünner Schicht aus, wodurch die Bildung des Schaumes nahezu ganz vermieden wird. Sobald die Säure zu sieden beginnt, bringt man den Kolben über einen mit einem Drahtneze bedeckten Bunsenbrenner und erhitzt nun so lange, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist.

Die Destillation kann wohl auch, wie erwähnt, in gläsernen Erlenneyerkolben vorgenommen werden, doch ist es stets eine mißliche Sache, concentrirte Lauge, wie in diesem Falle, in einem Glasgefäße zum Sieden zu erhitzen. Einerseits schäumt die Masse sehr stark, der Hauptübelstand ist aber andererseits der, daß die Flüssigkeit nun sehr stark stößt, wodurch die Kolben sehr häufig zu Grunde gehen. Weit zweckmäßiger ist es daher, die Destillation in eisernen Kolben vorzunehmen, welche ungefähr 800 bis 1000 Cbcm. fassen. Diese sind sehr widerstandsfähig, und halten viele hundert Destillationen aus, bis der Boden endlich porös wird. Nur darf man die noch saure Lösung nicht länger, als unbedingt nöthig, in denselben stehen lassen.

Zur Titration der nach erfolgter Destillation in dem Kolben befindlichen Flüssigkeit verwendet man am besten Barytwasser, als Indicator Lackmus oder Azolitmin.

In die Vorlage bringt man zweckmäßig eine Schwefelsäure, von welcher 25 Cbcm. ungefähr 0.125—0.140 Gr. Stickstoff entsprechen. Salzsäure zu verwenden ist nicht rathsam, da diese flüchtig ist, wenn sie durch den einströmenden Dampf auf höhere Temperatur gebracht wird.

Eine Schwefelsäure von der angegebenen Concentration wird erhalten, indem man 100 Gr. reine concentrirte Schwefelsäure im dünnen Strahle zu 5 Liter destillirtem Wasser gießt und die Flüssigkeit innig mischt. Nach dem Abkühlen der verdünnten Säure wird der Titer am besten in der Weise bestimmt, daß man je 25 Cbcm. mit Chlorbaryum fällt, das ausgewaschene und geglähte Baryumsulfat wiegt und darnach den Titer der Säure berechnet (siehe Seite 167). Je 232.68 Theile Baryumsulfat entsprechen 28.02 Theilen Stickstoff.

Der zur Titrirung dieser Säure erforderliche Aezbaryt wird bereitet, indem man ca. 35 bis 40 Gr. Barythydrat und 4 bis 5 Gr. Chlorbaryum längere Zeit mit einem Liter Wasser behandelt, und dann in der auf Seite 163 angegebenen Weise abhebert. Die Lauge stellt man auf je 25 Cbcm. der Schwefelsäure, man braucht hierzu je nach der Reinheit des verwendeten Barythydrates 40—50 Cbcm. Barytlauge. Die Verwendung schwächerer oder stärkerer Barytlaugen ist nicht empfehlenswerth.

Wird nun das Ammoniak in die mit 25 Cbcm. titrirter Schwefelsäure beschickte Vorlage abdestillirt, so wird ein Theil der Schwefelsäure neutralisirt, bei der nachfolgenden Titrirung wird daher um diese Menge weniger gefunden und diese Differenz wird nunmehr auf Stickstoff umgerechnet.

Angenommen, wir hätten 2 Gr. einer zum Zwecke der Analyse fein gepulverten Substanz in der beschriebenen Weise nach Kjeldahl verbrannt und sie unter Vorlage von 25 Cbcm. Schwefelsäure abdestillirt. 25 Cbcm. dieser Schwefelsäure entsprechen, wie die gewichtsanalytische Be-

stimmung ergab 0.133352 Gr. Stickstoff, zu ihrer Neutralisation sind 42.2 Cbcm. Barytwasser erforderlich. Ein Cubikcentimeter Barytwasser entspricht daher:

$$\frac{0.133352}{42.2} = 0.00316 \text{ Gr. Stickstoff.}$$

Nach erfolgter Destillation brauchen wir zur Rücktitrirung nur 15.4 Cbcm. Barytlauge, in den zwei Grammen Substanz war daher eine 42.2—15.4, also 26.8 Cbcm. Barytlauge entsprechende Stickstoffmenge vorhanden. 1 Cbcm. Barytlauge entspricht 0.00316 Gr. Stickstoff, daher 26.8 Cubikcentimeter

$$26.8 \times 0.00316 = 0.084688 \text{ Gr. Stickstoff.}$$

Nach dem Ansatz:

$$\frac{0.084688 \times 100}{2}$$

berechnet sich der Stickstoffgehalt der untersuchten Substanz zu 4.23%.

An Stelle der Barytlauge könnte zur Rücktitrirung jede andere alkalische Lösung von bekanntem Gehalte verwendet werden, doch empfiehlt sich die Verwendung der Barytlauge aus dem Grunde, da der bei der Titration der Schwefelsäure sich ergebende Niederschlag von schwefelsaurem Baryt vermöge seiner rein weißen Farbe einen ausgezeichneten Hintergrund bildet, von welchem sich der Farbumschlag des Indicators sehr deutlich abhebt.

Bei Stickstoffbestimmungen in sehr stickstoffreichen Substanzen kommt es zuweilen vor, daß die vorgelegte Schwefelsäure durch das überdestillirende Ammoniak schon nahezu vollständig neutralisirt wird. Dann sind zur Rücktitrirung nur wenige Cubikcentimeter Barytlauge erforderlich, es scheidet sich sehr wenig Baryumsulfat aus und der Farbumschlag ist sehr schwer zu beobachten und wird unendlich. In einem solchen Falle müssen 50 Cbcm. Schwefelsäure

vorgelegt werden, eventuell kann man weitere 25 Cbcm. noch bei der Destillation zugeben. Die einzuwägende Substanzmenge bei derartigen stickstoffreichen Substanzen unter ein Gramm zu verringern, ist nicht empfehlenswerth, da dann etwaige Ungleichförmigkeiten derselben in zu großem Maße zur Geltung kommen.

h) Bestimmung des Stickstoffgehaltes in salpetersauren Salzen und Cyanverbindungen.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes in salpetersauren Salzen und in Cyanverbindungen ist die Methode von Kjeldahl nicht brauchbar, wohl aber, wenn eine Modification derselben angewendet wird. Dieselbe besteht darin, daß man der zu zersetzenden Substanz eine ausreichende Menge einer organischen stickstofffreien Substanz zusetzt. Zu diesem Zwecke wurden Zucker, Benzoesäure u. s. w. in Vorschlag gebracht, am besten eignet sich aber die von Fodlbaur empfohlene Phenolschwefelsäure. Dieselbe wird in der Weise dargestellt, daß man 50 Gr. reines Phenol (Carbolsäure) in reiner concentrirter Schwefelsäure auflöst und die Lösung mit Schwefelsäure auf 100 Cbcm. ergänzt. Zur Oxydation kann man dann 2 bis 3 Gr. Zinkstaub und 5 Tropfen einer Platinchloridlösung zusetzen, welche pro Cubikcentimeter 0.4 Gr. Platin enthält. Nach einer Dauer der Erhitzung von ungefähr vier Stunden ist in der Regel die Flüssigkeit farblos geworden und wird nun wie oben angegeben, weiter behandelt und nach Uebersättigung mit Natronlauge abdestillirt.

Nach den Vereinbarungen des Verbandes landw. Versuchsstationen zu Bonn vom 15. September 1888 wird das Fodlbaur'sche Verfahren mit der Modification angewendet, daß von fein zerriebenem Chilisalpeter 0.5 Gr., von salpeterhaltigen Mischdüngern 1 Gr. abgewogen, in einer Reibschale mit 2 bis 3 Gr. Gyps innig vermischt und die Mischung in den nicht zu kleinen, ungefähr 350 Cu-

bikcentimeter fassenden, zum Aufschließen bestimmten Kolben gebracht wird. Die Mischung wird in dem Kolben mit 25 Cbcm. Phenolschwefelsäure (40 Gr. Phenol mit concentrirter Schwefelsäure von 66 Grad B \acute{e} . zu einem Liter gelöst) übergossen und durch leichtes Hin- und Herbewegen mit derselben gemengt. Nach Verlauf von ungefähr fünf Minuten fügt man ganz allmählich und unter Abkühlung des Kolbens zwei bis drei Gramm durch Waschen mit Wasser gereinigten Zinkstaub, sowie zwei Tropfen metallisches Quecksilber hinzu. Nun wird die Mischung gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr gefärbt ist, nach dem Erkalten in den Destillationskolben übergespült, mit Natronlauge übersättigt, 25 Cbcm. Schwefelkaliumlösung (40 Gr. zu einem Liter) hinzugefügt und das Ammoniak abdestillirt.

Dieses Verfahren liefert nach F. König nur bei sorgfältigster Ausführung und in hinreichend trockenen Salpetergemischen sichere Resultate. Dann ist aber die Ausführung so umständlich und zeitraubend, daß man sich besser jeglicher anderen Methode der Salpetersäurebestimmung bedient.

Ebenso gute und zuverlässige Resultate erhält man nach der folgenden Modification von D. Förster: Von der Salpeterlösung wird eine etwa 0.5 Gr. Salpeter entsprechende Menge in den Verbrennungskolben zur Trockene verdampft. Zu dem Rückstande werden 15 Cbcm. einer sechsprocentigen Phenolschwefelsäure und, nachdem der Salpeter hierin vollkommen gelöst ist, 1 bis 2 Gr. unterschwefligsaures Natrium, sowie nach Zerlegung desselben noch 10 Cbcm. reine Schwefelsäure und das nöthige Quecksilber zugefügt, sodann erhitzt. Nach der vollzogenen Verbrennung wird weiter wie gewöhnlich verfahren.

Das unterschwefligsaure Natrium darf nicht vor der Phenolschwefelsäure zu dem Salpeter gesetzt werden, weil durch die dann eintretende sehr lebhafte Reaction beträchtliche Verluste an Stickstoff auftreten. Ein Gehalt der Phenolschwefelsäure von mehr als 7 und weniger als 4 Procent Phenol beeinträchtigt die Resultate.

Der Zusatz des unterschwefligsauren Natriums hat den Zweck, die sich der Bindung von Phenol entziehende kleine Menge Salpetersäure in die Form der nicht flüchtigen Bleikammerkrystalle (Nitrosulfonsäure) überzuführen.

Die zur Rücktitrirung der bei der Destillation vorgelegten Schwefelsäure verbrauchten Cubiccentimeter Barytlauge werden dann auf Stickstoff oder auf salpetersaures Natrium umgerechnet.

Die Bestimmung des Salpeterstickstoffes kann aber noch in einer anderen, einfacheren und ebenfalls sehr genauen Weise ausgeführt werden, und zwar derart, daß man den Salpeterstickstoff zu Ammoniak reducirt und das entstandene Ammoniak durch Destillation bestimmt.

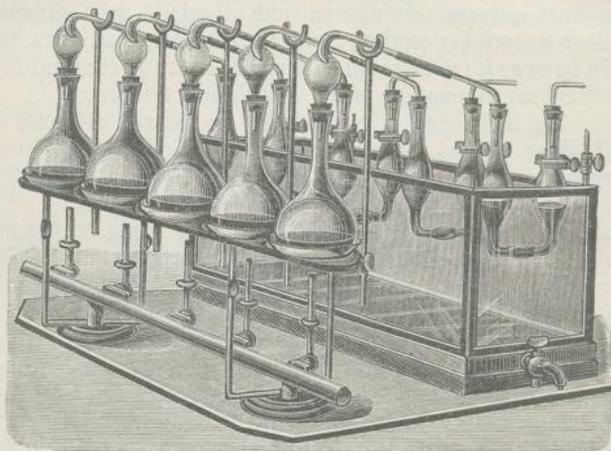
Die Reduction erfolgt sowohl in saurer, als auch in alkalischer Lösung, gewöhnlich wird in alkalischer Lösung gearbeitet. Bringt man Zink in ein Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure, so findet keine Gasentwicklung statt, indem sich der Wasserstoff im Augenblicke seiner Entstehung sofort mit dem Sauerstoffe der Salpetersäure zu Wasser verbindet, so daß die Salpetersäure zu Stickoxydulgas, N_2O reducirt wird. Indem dann auf dieses wieder Wasserstoff einwirkt, geht es in Ammoniak über. Ebenso erfolgt die Reaction in alkalischer Lösung, wenn man als Reducionsmittel Zink und Eisen, Aluminium oder eine Legirung von Aluminium, Kupfer und Zinn verwendet. Insbesondere diese Legirung wirkt sehr kräftig reducirend, auch verhindert das zurückbleibende Kupfer das sonst sehr lästige Stoßen während der Destillation.

Nach J. König wird die Bestimmung des Salpeterstickstoffes am besten in folgender Weise durchgeführt:

Etwa 0.5 Gr. Salpeter oder eine dieser Menge entsprechende Menge Salpetersäure in anderen Düngemitteln werden mit je 100 Cbcm. Wasser in einen beiläufig 500 bis 600 Cbcm. fassenden Kolben gebracht, dazu 18 bis 20 Gr. salpetersäurefreies Kaliumhydrat (eine Stange), 75 Cbcm. Spiritus und je 8 bis 10 Gr. Zink- und Eisen-

staub, sowie einige Körnchen gereinigte Thierkohle (welche das Schäumen verhütet) gegeben; der Kolben wird alsdann wie aus Fig. 54 ersichtlich, mit einer Peligot'schen, etwa 200 Cbcm. fassenden U-förmigen Kugelröhre, welche 10 Cbcm. Normalschwefelsäure enthält und in einer mit kaltem Wasser angefüllten Wanne hängt, verbunden. Um ein Ueberspritzen von Kalilauge zu verhüten, wendet man

Fig. 54.



ein mit einer Kugel versehenes Verbindungsrohr an, welches in der Kugel umgebogen ist.

Man läßt einige (3 bis 4) Stunden stehen, bis die erste heftige Wasserstoffentwicklung vorbei ist, und destillirt dann mit einer ganz kleinen Flamme, so daß die Destillation ungefähr zwei Stunden dauert. Dieselbe ist beendigt, wenn aller Spiritus überdestillirt ist und deutlich Wasserdämpfe übergehen, welche sich als Tropfen in der Destillationsröhre ansetzen und den Hals der Vorlage heiß machen. Die vorgelegte Schwefelsäure wird wie sonst zurücktitirt.

Um richtige Resultate zu erhalten, ist es erforderlich, diese Vorschrift genau inne zu halten. Geschieht dieses, und achtet man ferner darauf, daß das anzuwendende Kaliumhydroxyd salpetersäurefrei und der Zinkstaub metallreich ist, d. h. nicht zuviel Oxyd enthält, also eine kräftig reducirende Wirkung äußert, so ist diese Methode ihrer Einfachheit wegen sehr zu empfehlen, insbesondere wenn es sich um Ausführung einzelner Bestimmungen handelt, zu deren Ausführung die Schlösing-Wagner'sche Methode, welche auf der Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd und Messung desselben beruht, viel mehr Zeit erfordert. Bei Anwendung großer Wasserrwannen zum Einhängen der U-förmigen Röhren kann man vier bis sechs Bestimmungen nebeneinander ausführen.

A. Stücker schlägt vor, 0,5 Gr. Salpeter, gelöst in 50 Cbcm. (10 Gr. pro Liter, und hiervon 50 Cbcm.) mit 100 Cbcm. Wasser, 25 Cbcm. Natriumhydrat von 33 Grad und 3 Gr. Aluminiumdraht oder -Blech zu versetzen, über Nacht stehen zu lassen und am anderen Tage das gebildete Ammoniak abdestilliren.

Die Anwendung des Aluminiummetalles macht das Verfahren indeß etwas theurer, und die Reduction verläuft bei diesem Verfahren nicht so rasch als bei ersterem.

An Stelle des in der Abbildung vorgeführten Destillationsapparates kann man sich auch jener Vorrichtung bedienen, welche wir als zur Bestimmung des Ammoniaks bei der Methode Kjeldahl geeignet beschrieben haben. Wenn mit genügender Vorsicht destillirt wird, ist hier wie dort eine Kühlung überflüssig.

A. Devarda verwendet zur Reduction eine Legirung, welche aus Aluminium und Zink besteht.

Dieselbe wird durch Zusammenschmelzen von 45 Theilen Aluminium, 50 Theilen Kupfer und 5 Theilen Zink bereitet, dieselbe ist derart spröde, daß sie wie Glas gepulvert werden kann.

Zur Ausführung einer Bestimmung nach der Methode Devarda werden 10 Gr. des zu untersuchenden Sal-

peters zu einem Liter gelöst und 50 Cbcm. dieser Lösung, entsprechend 0.5 Gr. Substanz, in einem 600 bis 800 Cbcm. fassenden Erlemeyerkolben mit 60 Cbcm. Wasser, 5 Cbcm. Alkohol und 50 Cbcm. Kalilauge vom specifischen Gewicht 1.3 versetzt. Hierauf fügt man 2 bis 2.5 Gr. der Legirung in Pulverform hinzu und verbindet den Kolben sofort mit dem Destillirapparate.

Man leitet nun die sonst nur langsam eintretende Reaction durch gelindes Erwärmen ein und überläßt dann das Ganze sich selbst. Nach Ablauf einer halben Stunde ist die Reaction beendet, was man an der Abnahme der Wasserstoffentwicklung erkennen kann. Man erwärmt nun neuerdings und beginnt mit dem Destilliren, welches zunächst, etwa durch 10 Minuten, so lange noch geringe Mengen von Zink vorhanden sind, langsam, dann aber so lebhaft erfolgen muß, daß in der Vorlage eine Dampfausströmung bemerkbar wird. Die ganze Destillation dauert nicht länger als 10 bis 12 Minuten, vom Beginne des Kochens an gerechnet. Das überdestillirende Ammoniak wird in Schwefelsäure aufgefangen und wie gewöhnlich mit Barytlösung titrirt. Eine Bestimmung erfordert ungefähr 1 Stunde und bedarf geringer Beaufsichtigung.

Als Destillirapparat verwendet man die auf Seite 201 abgebildete und beschriebene Vorrichtung.

Ist in der zu untersuchenden Substanz schon Ammoniak als solches vorhanden, so kann dieses selbstverständlich zunächst abdestillirt und für sich bestimmt werden, worauf man erst die Reduction des Nitratsstickstoffes durchführt. Bei Gegenwart stickstoffhaltiger organischer Substanzen läßt sich diese Methode nicht verwenden.

Diese Methoden liefern, wenn sie correct durchgeführt werden, sehr genaue Resultate, als Uebelstand ist es nur zu bezeichnen, daß es kein Mittel giebt, welches das Ende der Reduction erkennen läßt. Man ist daher ausschließlich auf die Erfahrung angewiesen und wird besser thun, die Reduction etwas länger als unbedingt nöthig dauern zu

lassen, als sie zu früh abzubrechen, da sonst zu niedere Werthe gefunden werden.

i) Bestimmung der Kohlensäure.

Die alkalimetrische Bestimmung der Kohlensäure beruht darauf, daß man dieselbe in geeigneter Weise in ein kohlensaures Salz überführt, dieses mittelst Chlorbaryumlösung zerlegt, und nun in dem Filtrate, welches bei Anwendung von Natronlauge Chlornatrium und Barythydrat enthält, die Abnahme der Alkalinität bestimmt. Die Methode läuft also auf daselbe hinaus, was wir sub c, Bestimmung der Hydroxyde der Alkalien und Erdalkalien, neben anderen Carbonaten angegeben haben.

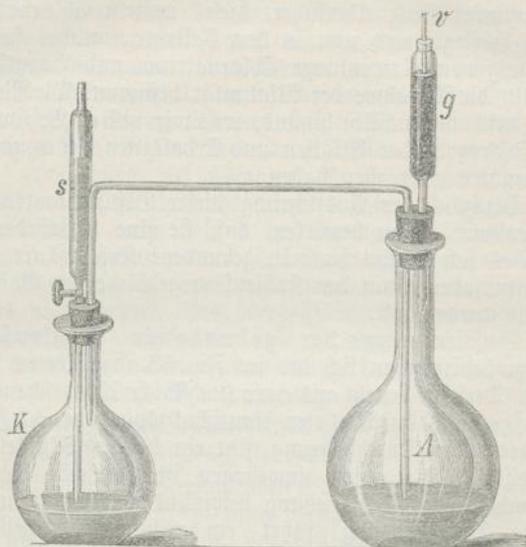
Bezüglich der Ausführung dieser Bestimmungsart der Kohlensäure ist zu bemerken, daß sie eine verschiedene ist, wenn es sich darum handelt, gebundene Kohlensäure zu bestimmen, oder wenn der Kohlensäuregehalt eines Gases ermittelt werden soll.

Bestimmung der gebundenen Kohlensäure.
Hierzu bedient man sich des in Fig. 55 abgebildeten Apparates. Derselbe besteht aus einer Kochflasche K, welche mittelst eines zweifach durchbohrten Kautschukstöpfels verschlossen ist. In der einen Durchbohrung sitzt ein kleiner Scheidetrichter s, dessen Spitze unten umgebogen ist, derselbe dient zur Aufnahme der die Zersetzung bewirkenden Säure. Durch die zweite Durchbohrung führt ein rechtwinkelig gebogenes Rohr, durch welches die in K entwickelte Kohlensäure nach dem Gefäße A geführt wird, welches die Absorptionsflüssigkeit enthält. Als solche verwendet man Kali- oder Natronlauge, oder aber Ammoniak. Der Hals von A ist ebenfalls mittelst eines zweifach durchbohrten Kautschukstöpfels verschlossen, in der Durchbohrung sitzt ein unten mit einem engeren Rohre verschmolzenes weiteres Rohr g, welches mit Glasperlen gefüllt ist. Dieses Rohr wird oben abermals mit einem gut sitzenden Stöpsel verschlossen, durch dessen Durchbohrung ein kurzes Glasrohr v führt.

Die Handhabung dieses Apparates geschieht nun in folgender Weise:

Zunächst wird die Substanz, deren Gehalt an Kohlensäure zu bestimmen ist, abgewogen und in den Kolben K gebracht. Dann füllt man eine solche Menge Wasser nach,

Fig. 55.



daß die Substanz eben bedeckt ist, verschließt mittelst des Stöpsels und füllt bei geschlossenem Hahne des Scheidetrichters s diesen mit verdünnter Schwefelsäure. Das unten umgebogene Rohr des Scheidetrichters muß in die Flüssigkeit tauchen. Zur Zerlegung ist Schwefelsäure zu verwenden, da diese nicht flüchtig ist, und somit die Gefahr ausgeschlossen wird, daß Säuredämpfe zu der im Gefäße A befindlichen Flüssigkeit gelangen.

in
n=
K
ch,

Nun verbindet man die beiden Gefäße miteinander, entweder in der Weise, daß man zur Verbindung ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Glasrohr verwendet, oder aber, wenn man dies wegen der dadurch bedingten Starrheit des Apparates vermeiden will, dadurch, daß man die in den Stöpfeln sitzenden rechtwinkelig gebogenen Glasröhren mittelst eines gut schließenden Stückes Kautschukschlauch vereinigt. Hierbei hat man jedoch, um einen sicheren Verschluss zu erzielen, stets die Vorsicht zu gebrauchen, die beiden Glasröhren soweit aneinander zu schieben, daß sich dieselben innerhal des Schlauches berühren. Nun beschickt man A mit einer gemessenen Menge titrirter Kali- oder Natronlauge oder mit titrirter Ammoniakflüssigkeit, und zwar in der Weise, daß man die Flüssigkeit auf die im Rohre g befindlichen Glasperlen fließen läßt. Sie sichert durch die Perlen durch, wobei ein Theil an denselben haften bleibt, der größte Theil jedoch sammelt sich auf dem Boden von A an. Ist dies geschehen, so läßt man die Schwefelsäure durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes aus dem Scheidetrichter langsam zu der Substanz treten, und bewirkt durch leichtes Umschütteln die Mischung sowie das Austreten der nun frei gewordenen Kohlenensäure. Die umgebogene Spitze des Scheidetrichters verhindert, daß Kohlenensäurebläschen in diesen gelangen und verloren gehen.

Die Kohlenensäure gelangt nun durch das Verbindungsrohr in das Gefäß A und wird hier von der Lauge absorbirt. Sollte ein Theil nicht sogleich absorbirt werden, so wird er sicher von der auf den Glasperlen haftenden Lauge, welche über eine sehr große Oberfläche vertheilt ist, zurückgehalten.

Sobald nahezu die ganze Schwefelsäure aus dem Scheidetrichter ausgeflossen ist, schließt man den Hahn desselben; um sicher zu sein, daß eine zur Zersetzung ausreichende Menge von Säure in den Kolben K gelangt ist, kann man in diesen vor Beginn der Bestimmung einen Tropfen Lackmüstinctur bringen, oder mit dieser roth gefärbte Schwefelsäure zufließen lassen. Die Flüssigkeit in K

es
e=
n
f=
l,
e=
e=

muß dann stets deutlich roth gefärbt bleiben, ein Zeichen, daß Säure im Ueberschusse vorhanden ist. Um nun die in Lösung befindliche Kohlensäure auszutreiben, erhitzt man den Inhalt des Kolbens K zum mäßigen Sieden, und erhitzt so lange, als noch Gasblasen durch das in die Lauge tauchende Rohr im Gefäße A entweichen. Ist dies nicht mehr der Fall, so verbindet man, ohne vorher die Flamme zu entfernen, den mit den Glasperlen gefüllten Aufsatz mit einem Aspirator, setzt denselben in Wirksamkeit, öffnet den Hahn des Scheidetrichters, entfernt die Flamme und saugt nun einen mäßig starken Luftstrom durch den Apparat. Dieser führt alle noch in K vorhandene Kohlensäure nach A, wo dieselbe absorbiert wird. Würde man die Flamme eher entfernen, so würde in Folge der in K eintretenden Abkühlung die Lauge hinübergezogen werden.

Die Luft, welche man durch den Apparat saugt, muß selbstverständlich vorher von Kohlensäure befreit werden, man erreicht dies, daß man sie vorher durch einen mit Natronkalk gefüllten Thurm streichen läßt. Diesen verbindet man am besten schon vorher mit dem Scheidetrichter. Als Aspirator kann man entweder eine kleine Wasserluftpumpe verwenden oder aber eine mit Wasser gefüllte Flasche, deren Hals durch einen gut schließenden Stöpsel verschlossen ist. Durch den Stöpsel führt ein Rohr, welches mit dem Rohre v in Verbindung steht. Aus der Flasche läßt man nun Wasser durch einen nahe am Boden befindlichen Tubus oder aus einen ebenfalls durch den Stöpsel führenden Heber ausfließen, wobei man den Wasserablauf mittelst eines Schraubenquetschhahnes derart regelt, daß die Luftblasen in nicht zu raschem Tempo die Flüssigkeit durchstreichen. Ist man sicher, daß nunmehr alle Kohlensäure nach A gelangt ist, was nach ungefähr einer halben Stunde in der Regel der Fall sein wird, so stellt man den Aspirator ab, nimmt den Apparat auseinander und spült nun alle an den Glasperlen haftende Lauge mittelst destillirtem und zur vollständigen Befreiung von Kohlensäure vorher ausgekochtem Wasser in den Kolben, und spritzt endlich das in die Lauge tau-

chende Rohr, nachdem man es aus derselben genommen, gut ab. Dann fügt man eine ausreichende Menge Chlorbaryumlösung zu der Flüssigkeit und titirt im selben Gefäße mit Oxalsäure zurück, unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator. Die Differenz zwischen der zur Neutralisation der ursprünglichen Lauge und nach der angegebenen Behandlung verbrauchten Säuremenge wird dann auf Kohlensäure umgerechnet.

Da es sehr häufig der Fall ist, daß die angewendete Lauge nicht vollkommen frei von Kohlensäure ist, thut man gut, die Titerstellung derselben ebenfalls in der Weise vorzunehmen, daß man sie nach dem Versetzen mit Chlorbaryumlösung mit Zehntel-Oxalsäure titirt.

Will man z. B. in einem Kalksteine den Gehalt an Kohlensäure und kohlensaurem Kalk bestimmen, so wiegt man von der stark zerkleinerten Substanz genau 0.5 Gr. ab und bringt sie ohne Verlust in das Gefäß, während man A mit 100 Cbcm. Zehntel-Kalklauge beschickt. Nach erfolgter Austreibung und Absorption der Kohlensäure wird die Flüssigkeit in A mit einem Ueberschusse von Chlorbaryumlösung versetzt und nun zurücktitirt.

Wurden zur Titrirung von 20 Cbcm. Zehntel-Kalklauge, nachdem sie vorher mit Chlorbaryumlösung versetzt wurde, 19.68 Cbcm. Zehntel-Oxalsäure verbraucht, für 100 Cbcm. also 98.4 Cbcm., und sind zur Neutralisation nachher nur 17.4 Cbcm. erforderlich, so entspricht die Differenz von 81.0 Cbcm., da das Äquivalentgewicht der Kohlensäure 21.945 ist,

$81.0 \times 0.0021945 = 0.1777545$ Gr. Kohlensäure
in 0.5 Gr., der Kalkstein enthält daher 35.55% Kohlen-
säure und

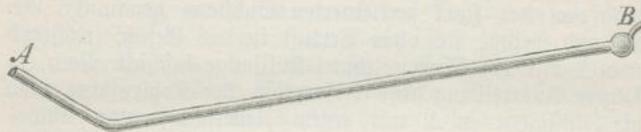
$81.0 \times 0.004988 \times 200 = 80.81\%$ kohlensauren Kalk.

Die Berechnung der Kohlensäure auf kohlensauren Kalk ist allerdings nur dann zutreffend, wenn die Kohlensäure thatsächlich nur an Kalk, nicht aber gleichzeitig auch an Magnesia gebunden ist.

Um die Kohlensäure in Gasen oder in der atmosphärischen Luft zu ermitteln, geht man in folgender Weise vor:

Ein Glasrohr mit ungefähr 2 Cm. Durchmesser von der in Fig. 56 angegebenen Form wird mit titrierter Barytlauge beschickt und nun eine gemessene Menge der Luft oder des Gases durchgezogen. Zu diesem Zwecke verschließt man die Oeffnung A des Rohres mit einem durchbohrten Kautschukstöpsel, durch welchen ein kurzes Glasrohr reicht, welches durch einen kurzen Schlauch mit einem zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohre verbunden ist. Dieses liegt in der Barytlauge, die aus der Spitze des Glasrohres austretende Luft wird also gezwungen, das

Fig. 56.



schräge liegende Glasrohr in Gestalt kleiner Bläschen zu durchstreichen.

Um das Volumen der durchgesaugten Luft oder des Gases zu bestimmen, verbindet man entweder das zu einer stumpfen Spitze ausgezogene Ende B des Rohres mit einer Aspiratorflasche, deren Inhalt man genau kennt, und saugt also ein dem in der Flasche enthaltenen Wasservolumen gleiches Luftvolumen durch die Barytlauge, oder aber, man verbindet B mit einer Gasuhr und saugt aus dieser die Luft mittelst einer Wasserluftpumpe. Dann kann das Luftvolumen, welches das Barytrohr passirte, an der Gasuhr abgelesen werden. Dieser Vorgang wird sich insbesondere dann empfehlen, wenn es sich um die Bestimmung der Kohlensäure in einem Gasgemische handelt, welches nur wenig Kohlensäure enthält. Bei Gasgemischen dagegen, welche viel

Kohlensäure enthalten, wie dies z. B. bei Rauchgasen der Fall ist, genügt es, wenn beiläufig 15 bis 20 Liter Luft auf ihren Gehalt an Kohlensäure untersucht werden.

Das Rohr wird mit einem genau gemessenen Volumen Barytlauge beschickt, und zwar wählt man die Dimension des Rohres derart, daß dasselbe, ohne ganz gefüllt zu sein, 240 Cbcm. Barytlösung aufzunehmen vermag. Nach Beendigung des Durchleitens des Gasgemisches entleert man den Inhalt des Rohres in einen Kolben von beiläufig 250 bis 280 Cbcm. Inhalt, verschließt denselben gut, und läßt ihn einige Zeit ruhig stehen. Während dieser Zeit setzt sich der kohlensaure Baryt vollkommen am Boden des Kolbens ab, und man kann nun aliquote Theile von der vollkommen klaren Lösung abpipettiren und die Verminderung des Titors mit Oxalsäure messen, welche man dann auf Kohlensäure umrechnet.

Falls Gefahr vorhanden ist, daß die in dem Rohre enthaltene Barytlauge nicht ausreichend ist, um alle Kohlensäure zurückzuhalten, so kann man dasselbe noch mit einem zweiten, gleichgeformten, jedoch nur halb so langen Rohre verbinden, welches man mit 120 Cbcm. Barytlösung beschickt. In einem aliquoten Theile wird dann abermals die Verminderung des Titors erhoben, die Differenz auf Kohlensäure umgerechnet und die gefundene Zahl zu jener addirt, welche sich aus der Rücktitrirung der im langen Rohre enthaltenen Barytlauge ergab.

Zur Titrirung derartiger Barytlösungen eignen sich vorzüglich Lösungen von Kaliumtetraoxalat, welche man durch directes Einwägen des Tetraoxalates in solcher Stärke bereitet, daß ein Cubikcentimeter einem Milligramm Kohlensäure entspricht. Die Tetraoxalatlösung muß dann 3.8506 Gr. Tetraoxalat (siehe Seite 170) pro Liter enthalten.

Zur Bestimmung des Gehaltes der atmosphärischen Luft an Kohlensäure haben wir beispielsweise 100 Liter derselben durch zwei derartige Barytrohre gesaugt. Das lange Rohr war mit 240, das kurze mit 120 Cbcm. Barytwasser beschickt.

Varytwasser	Tetraoxalatlösung
30 Cbcm. verbrauchten	28·4 Cbcm.

Es wurden zurücktitrirt:

a) Langes Rohr	30 Cbcm. verbrauchten . .	22·3 Cbcm.
b) Kurzes »	30 » » . .	28·1 »

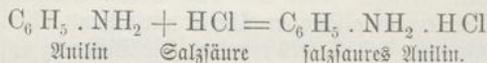
Die Titerdifferenz beträgt daher bei

a) . . . 6·1 Cbcm. × 8	entsprechend 48·8 Mgr. Kohlenäure
b) . . . 0·3 » × 4	= 1·2 » »
	<hr/> 50·0 » »

100 Liter Luft enthielten daher 50 Mgr., oder 0·05 Procent Kohlenäure.

j) Bestimmung von Anilin.

Wird Anilin, $C_6H_5NH_2$, welches in der Hitze stärker, in der Kälte schwächer ist als Ammoniak, mit Salzsäure versetzt, so entsteht ein Additionsproduct, das salzsaure Anilin:



Dieses besitzt keine basischen Eigenschaften mehr, und wirkt daher auch nicht auf Indicatoren. Auf Lackmus wirkt Anilin nicht ein, wohl aber auf einen anderen Indicator, das Congoroth. Dieses wird durch Säuren blau, durch Alkalien roth gefärbt, verhält sich also umgekehrt, wie Lackmus. Dieser Indicator wird nur sehr selten angewendet, da er in Bezug auf seine Empfindlichkeit weit hinter Lackmus zurücksteht. Zur maassanalytischen Bestimmung des Anilins ist er jedoch der einzige Farbstoff, welcher einigermaßen befriedigende Resultate ergibt.

Es läßt sich das Ende der Reaction auch durch eine Tüpfelprobe bestimmen, und hierzu das im Handel vorkommende Congopapier verwenden.

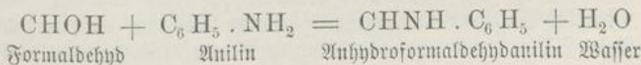
Die maſſanalytiſche Beſtimmung des Anilins muß in jehr verdünnter Löſung vorgenommen werden. Zu dieſem Zwecke löſt man etwa 10 Gr. des zu unterſuchenden Präparates in 1000 Cbcm. Waſſer, und unterwirft je 10 Cbcm. dieſer Löſung der Titration mit zehntelnormaler Salzfäure. Entweder fügt man der zu titirenden Probe direct einige Tropfen einer wäſſerigen Löſung von Congo-roth 1 : 1000 zu, oder man nimmt die erwähnte Löffelprobe vor. Das Ende der Reaction wird durch dieſen Indicator nicht mit beſonderer Schärfe angezeigt, daſſelbe iſt erreicht, wenn die urſprünglich rothe Farbe der Löſung einen deutlichen Stich in's Blaue angenommen hat. Dann lieſt man an der Bürette die Anzahl der verbrauchten Cbcm. Salzfäure ab, und fügt nun weiter Salzfäure zu der zu titirenden Probe. Dieſelbe muß nach geringem Zuſatz ein reines Blau annehmen. Dieſer Punkt wird nämlich erſt erreicht, wenn der Sättigungspunkt ſchon überſchritten iſt, doch iſt hierzu normaler Weiſe nicht viel Säure erforderlich, und es kann daher dieſe Erſcheinung als Probe verwendet werden, ob der thatſächliche Endpunkt richtig erkannt wurde.

Ein Cubikcentimeter zehntelnormaler Salzfäure entspricht
0.0093 Gr. Anilin $C_6H_5NH_2$.

k) Beſtimmung von Formaldehyd.

Der Formaldehyd bildet ein farbloſes Gas, und wird in Form ſeiner Löſung in Waſſer in neuerer Zeit vielfach als Deſinfectionsmittel benützt. Dieſe Löſung führt den Namen Formalin, auch Formol wurde hierfür in Vorſchlag gebracht.

Wird eine Löſung von Formaldehyd mit wäſſeriger Anilinlöſung vermiſcht, ſo ſetzt ſich der Formaldehyd mit dem Anilin zu waſſerunlöslichem Anhydroformaldehydanilin um:

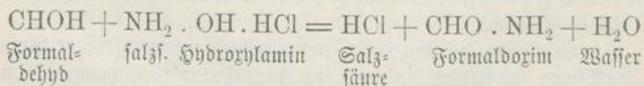


Letzteres kann auf einem Filter gesammelt, bei 40 Grad getrocknet, und gewogen werden, einfacher erfolgt jedoch die Bestimmung nach M. Klar, wenn man die bei dieser Reaction nicht verbrauchte Menge Anilin maſſanalytiſch ermittelt, und aus der Differenz die vorhandene Menge Formaldehyd berechnet.

Zu dieſem Zwecke ſtellt man zunächſt durch Löſen von 3 Gr. Anilin in 1000 Cbcm. Waſſer eine wäſſerige Löſung von Anilin dar, und beſtimmt deren Wirkungswerth gegen zehntelnormaler Salzfäure.

Zur eigentlichen Beſtimmung giebt man in einen bis zur Marke 500 Cbcm. faſſenden Meßkolben genau 400 Cbcm. der titrirten Anilinelöſung, läßt dann tropfenweiſe unter Umſchütteln 1 Cbcm. der zu unterſuchenden Formalinlöſung aus einer Bürette zufließen, und füllt bis zur Marke auf. Nach einiger Zeit wird ein Theil der gut gemiſchten Flüſſigkeit durch ein trockenes Filter abfiltrirt und in je 50 Cbcm. des klaren Filtrates das Anilin mittelſt Salzfäure, und Congoroth als Indicator beſtimmt. Die für je 50 Cbcm. erhaltene Zahl giebt, mit 10 multiplicirt, den geſamten Ueberſchuß des Anilins bei dem Verſuche an. Aus dieſem läßt ſich nach der obenſtehenden Gleichung die Menge des gebundenen Anilins, und danach die in Reaction getretene Menge des Formaldehyds leicht berechnen.

Eine andere Methode zur Beſtimmung des Formaldehyds, welche in mancher Beziehung vortheilhafter iſt, als die eben beſprochene, beſteht darin, daß man die zu unterſuchende Formaldehydlöſung mit ſalzfäurem Hydroxylamin verſetzt. Es tritt dann folgende Umſetzung ein:



Auf je ein Molekül Formaldehyd tritt demnach ein Molekül Salzfäure in freiem Zuſtande aus, die auftretende freie Säure wird maſſanalytiſch beſtimmt und geſtattet die

Menge des vorhanden gewesenen Formaldehydes zu berechnen.

Diese Methode wird in der Weise ausgeführt, daß man zunächst eine gemessene Menge Formaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin im Ueberschusse versetzt, und etwa eine halbe Stunde stehen läßt. Dann versetzt man die Lösung mit Methylorange als Indicator und titirt dieselbe mit einer alkalischen Flüssigkeit. Dieselbe wirkt nur auf die im freien Zustande vorhandene Salzsäure, nicht aber auf das unversezte salzsaure Hydroxylamin ein.

4. Acidimetrische Operationen.

Die Methoden, welche bei acidimetrischen Bestimmungen, also zur Bestimmung des Gehaltes von Säuren, angewendet werden, beruhen auf den gleichen Principien, wie jene, welche zur Bestimmung der Alkalien dienen. Nur werden sie in umgekehrter Weise gehandhabt, die Maßflüssigkeit ist hier ein Alkali, während sie bei der Alkalimetrie eine Säure ist.

Bei vielen Bestimmungen ist es wichtig, daß dieselben mit einer kohlenstofffreien Lauge ausgeführt werden. Um die alkalischen Maßflüssigkeiten vor Anziehung von Kohlenensäure aus der Luft zu bewahren, bewahrt man sie in Vorrathsfaschen auf, welche in der auf Seite 66 angegebenen Weise mit der Bürette selbst verbunden sind; die einströmende Luft muß eine Schichte Natronalkali passiren.

Auch hier kann die Titrirung auf zweierlei Art vorgenommen werden. Entweder läßt man zu der zu untersuchenden Säure so lange von der alkalischen Maßflüssigkeit zufließen, bis der zugeetzte Indicator eben das Vorwalten der Lauge anzeigt, oder man setzt gleich einen geringen gemessenen Ueberschuß der alkalischen Maßflüssigkeit zu und bestimmt dann durch Rücktitrirung den Ueberschuß derselben.

Außer dieser einfachen Methode kennen wir jedoch auch noch zwei andere, welche ebenfalls zur mañanalytischen

Bestimmung der Säuren geeignet erscheinen, da dieselben jedoch nur einer beschränkten Anwendung fähig sind, so wird es genügen, wenn wir hier diese Methoden nur ihrem Principe nach besprechen.

Das eine dieser Verfahren, welches gewöhnlich als Kieffer'sche Methode bezeichnet wird, beruht darauf, daß nicht ein basischer Körper zur Neutralisation der Säure verwendet wird, sondern deren zwei, und der Endpunkt der Reaction wird durch das Auftreten eines Niederschlages angezeigt. Solche Lösungen, welche zwei basische Körper enthalten, sind z. B. schwefelsaures Kupfer-Ammoniak, ferner Lösungen von Zinkoxyd in Kali- oder Natronlauge oder in Ammoniak, endlich eine Lösung von Thonerde (Aluminiumoxyd) in Kali- oder Natronlauge.

Will man beispielsweise freie Schwefelsäure mit Kieffer'schem schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniak titriren, so geht die Neutralisation der Schwefelsäure in der Weise vor sich, daß sich dieselbe mit dem Ammoniak zu schwefelsaurem Ammon verbindet, es ist also dann sowohl schwefelsaures Kupfer, als auch schwefelsaures Ammon in Lösung. Diese Umsezung macht sich auch dadurch sichtbar, daß die prachtvoll azurblaue Färbung der Kupferoxyd-Ammoniakflüssigkeit in Berührung mit der freien Säure verschwindet, und nur die gewöhnliche blaue Farbe der Kupfersulfatlösung stehen bleibt; dieser Unterschied in der Färbung wird jedoch nicht zur Bestimmung des Endpunktes verwendet. In dem Maße, in welchem die Kieffer'sche Flüssigkeit zugegeben wird, wird immer mehr von der freien Schwefelsäure gebunden, und endlich wird jener Punkt erreicht, bei welchem in der Lösung nur mehr neutrale Salze, und zwar schwefelsaures Ammon, und schwefelsaures Kupferoxyd enthalten sind.

Fügt man nun einen weiteren Tropfen der Kieffer'schen Maßflüssigkeit zu, so ist nun Ammon im Ueberschusse in der Lösung vorhanden. Dieses macht seine stärkere Affinität zu der Schwefelsäure geltend, welche mit dem Kupfer verbunden ist, und nun wird eine Fällung von blau gefärbtem Kupferoxydhydrat eintreten. Gleichzeitig fällt aber

jene Kupfermenge aus, welche mit dem Ammoniak verbunden in die Lösung gelangte, und dieser Niederschlag, welcher sich nach dem Gesagten dann, und nur dann bilden kann, wenn eben thatsächlich alle Schwefelsäure neutralisirt ist, dient als Erkennungszeichen für das Ende der Reaction.

In analoger Weise verläuft diese Reaction, wenn an Stelle freier Schwefelsäure eine andere Säure, wie Salzsäure oder Salpetersäure vorhanden ist. Gegenüber den anderen, oben genannten Flüssigkeiten hat diese Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak den Vortheil, daß sie das Auftreten des Niederschlages am schärfsten erkennen läßt, haltbar ist und schließlich auch bei der Bereitung die wenigsten Schwierigkeiten bereitet.

Zur Darstellung dieser Maßlösung verfährt man eine Lösung von reinem Kupfervitriol in Wasser mit reiner Ammoniakflüssigkeit. Zunächst entsteht ein voluminöser, blaugrün gefärbter Niederschlag, welcher aus Kupferoxydhydrat besteht. Derselbe löst sich jedoch auf weiteren Zusatz von Ammoniak mit prachtvoll azurblauer Farbe wieder auf, und die Lösung enthält dann Kupferoxydammoniak. Für den Verlauf der Reaction ist es gleichgiltig, bis zu welchem Grade das Ammoniak mit Kupfer gesättigt ist, doch wird der Endpunkt schärfer, wenn eine gesättigte Lösung verwendet wird. Man erreicht dies am besten in der Weise, daß man nur soviel Ammoniak zugiebt, daß noch eine kleine Menge des zuerst ausfallenden Kupferoxydhydrates ungelöst bleibt. Die Flüssigkeit wird dann filtrirt.

Die Titerstellung nimmt man in der Weise vor, daß man in der angegebenen Weise reine, titrirte Salzsäure titrirt und dann die Lösung so weit verdünnt, daß gleiche Mengen derselben und Normalsalzsäure einander entsprechen. An Stelle der Normalsalzsäure kann auch eine andere Mineralsäure angewendet werden; Oxalsäure ist ausgeschlossen, da mit dieser sofort eine Fällung entsteht, die die Beobachtung des Endpunktes unmöglich macht.

Um freie, in reinem Zustande vorliegende Säuren zu titriren, ist die Rieffer'sche Methode nicht empfehlens-

werth, da sie dann keinen Vorzug vor der directen Titration unter Verwendung eines geeigneten Indicators besitzt. Dagegen eignet sich dieselbe sehr gut zur Messung der freien Säure in solchen neutralen Metallsalzen, welche röthend auf Lackmus einwirken. Diese Methode ist aber überhaupt nur bei jenen Salzen anwendbar, welche im neutralen Zustande mit der Lösung eine Fällung liefern, es sind dies die Neutralsalze von Magnesium, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Eisen und Mangan. Die Neutralsalze der Alkalien und Erdalkalien, sowie von Aluminium, Chrom, Eisen und Mangan in ihren Oxydverbindungen sind ausgeschlossen.

Ein Uebelstand dieser Methode ist der, daß die Lösung von Kupferoxydammoniak sehr leicht ihren Titer ändert, und ferner, daß der, das Ende der Reaction bezeichnende Niederschlag erst dann auftreten kann, wenn die Lösung, in welcher er entsteht, mit demselben gesättigt ist. Und dieser Grad der Sättigung ist je nach der Concentration der Lösung und der Natur der vorhandenen Salze verschieden. Diese Methode liefert also nur dann wirklich vergleichbare Resultate, wenn sie immer unter den gleichen Verhältnissen angewendet wird, sie hat daher auch keine besondere Verbreitung in der Praxis gefunden.

Die andere acidimetrische Methode, welche wir hier ebenfalls nur kurz besprechen wollen, rührt von Pettenkofer her. Dieselbe liefert zwar sehr genaue Resultate, doch ist sie zu zeitraubend, um für die Zwecke der Praxis zu dienen, denn der Endpunkt wird durch Tüpfeln auf Curcumapapier festgestellt. Es sei jedoch gleich bemerkt, daß diese Methode ursprünglich nur zur genauen Bestimmung der Kohlensäure erfunden wurde, also überhaupt nicht für die Praxis im Besonderen berechnet war.

Diese Methode von Pettenkofer wird in der Weise ausgeführt, daß man zu der zu messenden Säure einen Ueberschuß von titrirter Barytlösung giebt und den Ueberschuß des Barytwassers mittelst einer Säure zurücktitirt.

Der wichtigste Vortheil derselben besteht darin, daß sie die Bestimmung des Endpunktes mit seltener Schärfe

gestattet, denn der sonst so überaus störende Einfluß der Kohlensäure auf die Farbe der Lackmuspflösung ist vollständig ausgeschlossen. Wesentlich ist es jedoch, daß Curcumapapier von genügender Empfindlichkeit angewendet wird. Die Bereitung desselben haben wir schon auf Seite 130 besprochen.

Zur Rücktitrirung des überschüssigen Barythydrates verwendet man am zweckmäßigsten eine Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalte. Oxalsäure liefert wohl mit Barytwasser einen weißen Niederschlag von oxalsaurem Baryt, doch hindert dieser die scharfe Bestimmung des Endpunktes in keiner Weise, und überdies setzt sich derselbe sehr rasch zu Boden, so daß es nicht schwer fällt, einen Tropfen der klaren Lösung zu entnehmen. An Stelle der Oxalsäurelösung kann selbstverständlich jede andere Säure Anwendung finden.

Bezüglich der Erkennung des Endpunktes ist Folgendes zu bemerken:

Hat man die Lösung der zu messenden Substanz mit einer solchen Menge von Barytwasser versetzt, daß dasselbe sich im Ueberschusse befindet, und entnimmt man nun mittelst eines Glasstabes einen Tropfen der Flüssigkeit und bringt denselben auf Curcumapapier, so erzeugt er einen dunkelbraunrothen Fleck, welcher von einer ringförmigen, jedoch farblosen Wasserzone umgeben ist. Setzt man nun vorsichtig Säure zu, so wird diese Reaction immer schwächer, und das nahe Ende macht sich in der Weise bemerkbar, daß nunmehr die Stelle, auf welche der Tropfen gebracht wurde, gelb bleibt, jedoch von einer ringförmigen, lichtbraun gefärbten Zone umgeben ist. Man fährt nun vorsichtig mit dem Zusätze weiterer Säuremengen so lange fort, bis die Braunfärbung endlich ganz ausbleibt, und dies ist das Erkennungszeichen, daß nun die Flüssigkeit eben neutral ist.

Die acidimetrischen Operationen gestatten nicht nur die Bestimmung freier Säuren, sondern auch jene saurer Salze, soweit dieselben löslich sind, und soferne dieselben

eine Veränderung des betreffenden Indicators zu bewirken vermögen.

a) Bestimmung flüssiger Säuren.

Die flüssigen, nicht flüchtigen Säuren, deren Gehalt auf maÑanalytischem Wege zu bestimmen ist, können sowohl abgewogen, als auch abgemessen werden. Im ersteren Falle bringt man eine Menge derselben in ein Wägegöläschen, dessen Gewicht vorher erhoben wurde, und bestimmt nun dessen Gewicht sammt Inhalt. Um hierbei keine zu großen oder zu kleinen Mengen auf die Waage zu bringen, ist es zweckmäßig, die in das Wägegöläschen zu füllende Menge annähernd abzumessen, wobei man das spezifische Gewicht verdünnter Säuren gleich 1 annehmen kann, während über jenes concentrirter Säuren man sich mit Hilfe des Aräometers leicht Aufschluß verschaffen kann.

Handelt es sich um Bestimmungen, bei welchen es nicht auf absolute Genauigkeit ankommt, so kann man auch in der Weise verfahren, daß man mit Hilfe des Aräometers das spezifische Gewicht ermittelt, und nun mittelst der Pipette eine Menge abmißt, die dann weiter verdünnt wird. Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes ist immer auf die Temperatur Rücksicht zu nehmen; werden concentrirte Säuren mit der Pipette abgemessen, so muß auch die höhere Viscosität derselben beachtet werden. Man muß deshalb längere Zeit warten, bis man sicher ist, daß die betreffende Pipette ausgelaufen ist. Zur Titrirung verwendet man aliquote Theile.

Wäre beispielsweise der Gehalt einer concentrirten Schwefelsäure auf maÑanalytischem Wege zu bestimmen, so würde man ungefähr 5 Cbcm. in einem Wägegöläschen abwägen, den Inhalt desselben mittelst einer Sprizflasche in einen Viterkolben, in welchem sich schon etwas Wasser befindet, spülen, zur Marke auffüllen, gut umschütteln, und nun je 25 Cbcm. der verdünnten Säure mit Zehntel-Lauge titrieren. Das Resultat ist leicht zu berechnen, da 1 Cbcm.

Zehntel-Lauge 0.003993 Gr. Schwefelsäureanhydrit (SO_3), oder 0.004891 Gr. Schwefelsäurehydrat (H_2SO_4), entspricht.

In gleicher Weise würde man bei der Bestimmung von Salz- oder Salpetersäure verfahren, 1 Cbcm. Zehntel-Lauge entspricht 0.003637 Gr. Salzsäure, oder 0.006289 Gr. Salpetersäure.

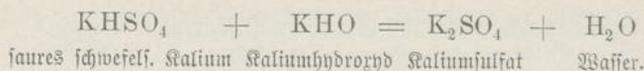
b) Die Bestimmung fester Säuren.

Handelt es sich um die Bestimmung fester, nicht flüchtiger Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure u. s. w., so werden dieselben abgewogen, zu einem bekannten Volumen gelöst und mit einer alkalischen Maßflüssigkeit titriert. Hierbei empfiehlt es sich, genau die dem titrimetrischen Systeme entsprechende Menge abzuwägen, man kann dann an der Bürette direct Procente und Zehntel-Procente ablesen.

Da viele organische Säuren nur unter Anwendung gewisser Indicatoren titriert werden können, da sie auf Lackmus oder Methyloorange eine zu geringe Wirkung ausüben, sei auf das hierüber in dem Abschnitte über Indicatoren Gesagte verwiesen.

c) Die Bestimmung saurer und neutraler Salze.

Unter einem sauren Salze versteht man im Gegensatz zu einem neutralen ein solches, in welchem noch durch Metall vertretbarer Wasserstoff vorhanden ist. Saure Salze können natürlich nur von solchen Säuren gebildet werden, welche mehr als ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom enthalten. So bildet beispielsweise die zweibasische Schwefelsäure H_2SO_4 das neutrale Kaliumsalz K_2SO_4 und das saure Salz KHSO_4 , welches letzteres durch ein weiteres Kaliumatom, oder aber auch durch Umsetzung mit Kalilauge in neutrales Salz übergeht:



Auf Grund dieser Reaction können die sauren Salze mit einer alkalischen Maßflüssigkeit titriert werden.

Zur acidimetrischen Bestimmung neutraler Salze wurden verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht, die einfachste und gleichzeitig jene, welche die genauesten Resultate liefert, ist wohl die, daß man das Metall durch einen Ueberschuß von äzendem oder kohlensaurem Alkali fällt, und die Menge des Alkali bestimmt, welches sich an der Umsetzung nicht theilnimmt. Diese Art der Bestimmung gründet sich auf die Thatsache, daß viele Metalle durch äzende oder kohlen-saure Alkalien als Hydroxyde oder als Carbonate gefällt werden, die mit dem Metalle verbundene Säure tritt dann an das Alkali und bildet mit diesem eine neutrale Verbindung. Es wird also eine, dem ausgefallenen Metalle äquivalente Menge Alkali gebunden, und um diese Menge wird bei der Titration dann weniger gefunden. Die Differenz rechnet man auf das Metallsalz, auf das Metall selbst oder auf die Säure um.

Nicht alle Salze der Metalle können jedoch auf diese Weise maßanalytisch bestimmt werden, da eben nicht alle durch äzende oder kohlen-saure Alkalien gefällt werden. So sind von dieser Art der Bestimmung in erster Linie die Salze der Alkalien ausgeschlossen. Ammoniumsalze dagegen können in der schon auf Seite 197 besprochenen Weise bestimmt werden, da das durch den Zusatz eines Alkalis in Freiheit gesetzte Ammoniak durch Kochen entfernt werden kann.

Um in der angegebenen Weise Salze der alkalischen Erden, das sind Calcium-, Baryum-, Strontiumverbindungen zu bestimmen, kann die Fällung nicht mit einem äzenden Alkali vorgenommen werden, da die dann entstehenden Hydroxyde der genannten Verbindungen in Wasser theilweise löslich sind. Dagegen entstehen unlösliche Verbindun-

gen, wenn die Fällung mit kohlensaurem Alkali, und zwar in der Siedehitze vorgenommen wird.

Mit ätzendem Alkali sind ferner zu fällen:

Chromsalze, Eisensalze, Kupfersalze, Kobalt- und Nickelsalze, Magnesiumsalze, Silber- und Quecksilbersalze.

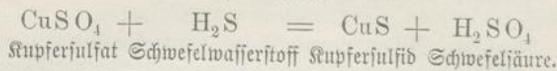
Dagegen müssen mit kohlensaurem Alkali gefällt werden:

Bleisalze, Manganoxydulsalze, Zinksalze und Wismuthsalze, desgleichen auch Alaun, da die ausfallende Thonerde in Alkalihydroxyd löslich ist.

Der Vorgang ist nun der, daß man eine gewogene Menge des Salzes in Lösung bringt, mit ätzendem oder mit kohlensaurem Alkali fällt, wozu man natürlich eine genau gemessene Menge von bekanntem Gehalte verwendet, und nun durch Filtration die Flüssigkeit von dem ausgefallten Hydroxyd oder Carbonat trennt. Es muß dann der auf dem Filter befindliche Niederschlag so lange mit heißem Wasser gewaschen werden, bis das ablaufende Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt. Denn nur dann ist man sicher, alles unzersetzte Alkali im Filtrate zu haben. Die Menge dieses Alkalis wird durch Titration bestimmt, von der ursprünglich zugesetzten Menge abgezogen und die Differenz auf den gesuchten Bestandtheil umgerechnet.

Man kann auch eine größere Menge des Salzes zerlegen und das Filtrat in einem Meßkolben auffangen, in welchem man es dann durch Auffüllen bis zur Marke verdünnt und aliquote Theile zur Titration entnimmt. Es ist jedoch zu bemerken, daß die Filtration und insbesondere das quantitative Auswaschen umso schwieriger wird, je größer die Menge des Niederschlages ist. Am einfachsten ist es dagegen, eine größere Menge des Salzes zu fällen, die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage in einen Meßkolben zu spülen, bis zur Marke aufzufüllen und durch Umschütteln innig zu mischen. Dann filtrirt man durch ein trockenes Faltenfilter einen Theil ab und entnimmt mittelst der Pipette von dem Filtrate aliquote Theile, welche man der Titration unterwirft.

Eine andere Methode, welche ebenfalls zur Bestimmung der Metallsalze, beziehungsweise der mit diesen verbundenen Säuren angewendet werden kann, beruht darauf, daß manche Metallsalze in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, wobei sich das Metall als Sulfid ausscheidet und die Säure frei wird:



Diese Methode ist jedoch nicht für alle Metalle anwendbar, da eben nicht alle in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, ferner sind gewisse Säuren ausgeschlossen, welche durch den Schwefelwasserstoff eine Zersetzung erfahren. So wird z. B. Salpetersäure durch Schwefelwasserstoff zerlegt, wobei sich Schwefel ausscheidet. Um einer solchen Zersetzung zu begegnen, und auch, um Säuren von größerer Flüchtigkeit, wie Essigsäure, zu binden, empfiehlt *Gibbs*, von welchem dieses Verfahren angegeben wurde, der Flüssigkeit vor der Fällung ein neutrales Salz einer organischen, nicht flüchtigen Säure zuzusetzen. Er schlägt zu diesem Zwecke das Seignettesalz, weinsaures Kalium-Natrium vor. Dann entsteht im Augenblicke, da Säure frei wird, das Natrium- und Kaliumsalz der betreffenden Säure, während gleichzeitig eine äquivalente Menge Weinsäure abgeschieden wird. Diese, oder überhaupt die freie Säure wird, nachdem von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt wurde, mit einer alkalischen Flüssigkeit titrirt.

Diese Methode besitzt verschiedene Nachtheile, so ist das Arbeiten mit Schwefelwasserstoff überhaupt sehr unangenehm und ferner ergeben sich hierbei verschiedene Fehlerquellen, welche dieses Verfahren nicht als empfehlenswerth erscheinen lassen.

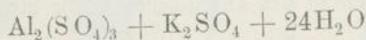
d) Bestimmung der Thonerde.

Um in Verbindungen der Thonerde die mit dem Aluminium verbundene Säure, und dann aus dieser die vor-

handene Menge Thonerde zu bestimmen, kann man in der Weise verfahren, daß man eine Lösung des betreffenden Aluminiumsalzes direct mit Kali- oder Natronlauge titirt. Das Aluminium wird dann als voluminöser Niederschlag (Thonerde) gefällt und der Farbumschlag des Indicators tritt erst dann ein, wenn alle Säure neutralisirt ist.

Für jene Verbindungen jedoch, in welchen die Thonerde mit Schwefelsäure verbunden ist, ist diese Methode nicht anwendbar, da dieselbe zu unsichere Resultate liefert. Und dies aus dem Grunde, da sich dann sehr leicht basische Salze bilden, die ihrerseits wieder unter Abgabe von Schwefelsäure zerfallen. Da dann aber der Indicator wieder das Vorhandensein freier Säure anzeigt, wird die Bestimmung des Endpunktes zum Mindesten sehr erschwert.

Das Gleiche ist bei den Alaunen der Fall, welche nach dem Schema:



zusammengesetzt sind. Es sei gleich hier bemerkt, daß man durch directe Titration der Alaune nur drei Moleküle der darin vorhandenen vier Moleküle findet, da nur die mit der Thonerde verbundene Schwefelsäure zur Wirkung kommt.

Wie erwähnt, liefert jedoch die directe Titration der schwefelsauren Thonerde, sowie der Alaune, nur sehr ungenaue Resultate. Um den Gehalt an Schwefelsäure mit Sicherheit bestimmen zu können, muß man den Weg einschlagen, daß man die mit Schwefelsäure verbundene Thonerde an Chlor bindet und dann die Menge desselben bestimmt. Dies erreicht man in der Weise, daß man die Lösung mit Chlorbaryum im Ueberschusse versetzt. Die Schwefelsäure wird dann als unlöslicher und indifferenter schwefelsaurer Baryt ausgeschieden, und in Lösung bleibt Aluminiumchlorid, welches keine basischen Salze bildet.

Um auf maßanalytischem Wege den Gehalt der Alaune zu bestimmen, versetzt man die heiße Lösung

derselben ebenfalls mit Chlorbaryum, es entsteht dann ebenfalls Aluminiumchlorid neben Chlorcalcium, von welchen aber nur das Chloraluminium mit Lauge titriert werden kann. Dadurch erklärt sich auch das oben Gesagte, daß man dann nur drei von den vieren im Alaune enthaltenen Schwefelsäuremolekülen bestimmen kann.

Da das Molekulargewicht des Alaunes 949.46 beträgt, so ist das Äquivalentgewicht desselben 157.743 und ein Cubikcentimeter Normallauge entspricht somit 0.157743 Gr. Alaun.

Soll die zur Titrierung verwendete Lauge direct Procente Alaun angeben, so sind daher 15.7743 Gr. abzuwägen, welche in vollkommen reinem Zustande und mit dem Gehalte von 24 Molekülen Krystallwasser 100 Procent entsprechen. Will man eine Lauge ausschließlich zur Titration von Alaunen verwenden, so wird es sich empfehlen den Titer derselben in der angegebenen Weise direct auf Alaun zu stellen.

e) Bestimmung der Essigsäure.

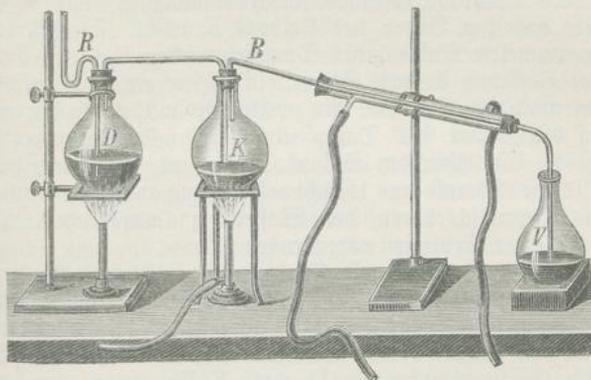
Um den Gehalt des Speiseessigs, oder jenen einer Essigessenz an Essigsäure zu bestimmen, geht man in der Weise vor, daß man ein gemessenes Volumen mit Zehntel-Lauge titriert. Als Indicator kann Lackmus verwendet werden, doch ist insbesondere, wenn man mit verdünntem Essig arbeitet, der Farbumschlag nicht besonders scharf. In diesem Falle ist es daher weitaus zweckmäßiger, Phenolphthalein als Indicator zu verwenden. Dieser Indicator liefert einen derart scharfen Farbumschlag, daß er auch die genaue Bestimmung des Endpunktes gestattet, wenn der zu titrende Essig nicht vollkommen klar und farblos ist, vorausgesetzt, daß man die zu titrende Probe mit einer ausreichenden Menge Wasser verdünnt.

Die Essigsäure ist eine einbasische organische Säure mit der Formel CH_3COOH , das Molekulargewicht beträgt 59.86 und dieses ist gleichzeitig das Äquivalentgewicht. Ein

Obem. Normallauge entspricht daher 0.05986 Gr. Essigsäure.

Um die Essigsäure in Salzen derselben, z. B. in essigsaurem Kalk zu bestimmen, muß die Säure zuerst in Freiheit gesetzt werden. Dies geschieht in der Weise, daß man zunächst eine Menge abwiegt, in eine Retorte oder in einen kleinen Kolben bringt, mit Wasser und Phosphorsäurelösung versetzt und nun die Essigsäure abdestillirt. Man fängt diese

Fig. 57.



in einer gut gefühlten Vorlage auf und bestimmt durch Titration den Gehalt der übergehenden Flüssigkeit an Essigsäure. Die Phosphorsäure verbindet sich mit dem Kalk zu phosphorsaurem Kalk und setzt die Essigsäure in Freiheit; man verwendet deshalb Phosphorsäure, da diese nicht flüchtig ist, und ferner ein Ueberschuß derselben nicht, wie dies etwa die ebenfalls nicht flüchtige Schwefelsäure thun würde, zerstörend auf die Essigsäure einwirkt.

Um mit Sicherheit alle Essigsäure überzudestilliren, empfiehlt es sich, die Destillation im Wasserdampfströme auszuführen. Hierzu dient der in Fig. 57 abgebildete Ap-

parat. In dem Kolben K befindet sich das essigsaure Salz, der Kolben ist mit einem zweifach durchbohrten Stöpsel verschlossen, durch dessen Durchbohrungen zwei Glasrohre führen. Das weitere, in der Abbildung mit B bezeichnet, verbindet den Kolben mit dem Kühler. Um ein Ueberprüngen der Flüssigkeit zu verhindern, empfiehlt es sich, hier einen Vorstoß anzuwenden, welcher an einer Stelle zu einer Kugel aufgeblasen ist, von welcher aus nur ein enges Rohr die Verbindung mit dem anderen Theile des Rohres herstellt.

Durch die zweite Durchbohrung des Stöpsels führt das andere Glasrohr, welches jedoch so lang ist, daß es bis nahe auf den Boden des Kolbens K reicht. Es führt in einen zweiten Kolben, den Dampfwickler D, tritt durch eine Oeffnung in dem Stöpsel in diesen ein, und mündet unterhalb des Stöpsels. Ein zweites Rohr R reicht bis nahe auf den Boden des Dampfwickers und ragt etwa 30 bis 40 Cm. über den Stöpsel empor, es hat den Zweck, falls die Dämpfe aus D nicht rasch genug austreten könnten, das Herausschleudern des Wassers zu ermöglichen, und somit einer Explosion vorzubeugen.

Will man nun mittelst dieser Vorrichtung die durch Phosphorsäure in Freiheit gesetzte Essigsäure abdestilliren, so bringt man zunächst in D Wasser zum Kochen, während man den Inhalt von K mit kleiner Flamme erwärmt. Sobald Wasserdämpfe von D nach K übertreten, erwärmt man K stärker, so daß dessen Inhalt mäßig stark kocht. Die Essigsäure geht nun von den Wasserdämpfen getragen quantitativ durch den Kühler in die Vorlage V über. Um sich schließlich die Ueberzeugung zu verschaffen, daß tatsächlich alle Säure übergegangen ist, kann man einen Tropfen der übergehenden Flüssigkeit auf seine Reaction untersuchen. Dieselbe muß neutral sein. Das Destillat wird dann in gewöhnlicher Weise, am besten unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator maßanalytisch gemessen, oder aber man destillirt eine größere Menge ab, fängt das Destillat in einem Meßkolben auf, verdünnt bis zur Marke und unterwirft aliquote Theile der Titration

Am einfachsten wird die Bestimmung der Essigsäure in essigsaurem Kalk in der Weise durchgeführt, daß man 10 Gr. desselben in einen 500 Cbcm. fassenden Kolben bringt, mit Wasser übergießt und nun Phosphorsäure zusetzt. Hierdurch löst sich der essigsaure Kalk vollständig, wobei er in freie Essigsäure und sich abscheidenden phosphorsauren Kalk zerfällt. Die Lösung geht sehr rasch von statten, ist sie erfolgt, so füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, mischt durch Umschütteln, filtrirt einen Theil der Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter ab, und entnimmt mittelst der Pipette vom klaren Filtrate aliquote Theile, am besten je 50 Cbcm., entsprechend 1 Gr. Substanz. Diese 50 Cbcm. bringt man in den beschriebenen Destillirapparat, und nimmt nun die Destillation im Wasserdampfströme vor. Es bedarf immer längerer Zeit, um die Essigsäure vollständig in die Vorlage zu bringen. Das Uebergehen derselben wird beschleunigt, indem man wiederholt die Flüssigkeit soweit als möglich abdestillirt, und dann wieder die Flamme unterhalb des Destillationskolbens entfernt, so daß sich die nun aus dem Dampfentwickler einströmenden Dämpfe condensiren können. Haben sich wieder ungefähr 50 Cbcm. Flüssigkeit angejammelt, so erhitzt man wieder und so fort. Es dauert immerhin gegen 2 Stunden bis man alle Essigsäure überdestillirt hat.

Ein Cubikcentimeter zehntelnormaler Lauge entspricht:

0.005986 Gr. Essigsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$,

0.0078815 » essigsaurem Kalk $(\text{CH}_3 \cdot \text{COO})_2 \text{Ca}$.

f) Bestimmung von Weinsäure und Weinstein.

Die Weinsäure ist eine, in farblosen Krystallen krystallisirende organische Säure, welche die Formel $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ besitzt. Das Molekulargewicht ist daher 149.64, und da sie zweibasisch ist, beträgt das Äquivalentgewicht 74.82. Weinsäure kann direct mittelst einer alkalischen Flüssigkeit titrirt

werden, sie ist eine genügend starke Säure, um Farbenübergänge von entsprechender Schärfe zu geben. Doch ist die Verwendung von Methylorange als Indicator nicht angezeigt, die schärfsten Resultate erhält man, wenn unter Verwendung von Phenolphthalein gearbeitet wird.

Der Weinstein ist das saure Kaliumsalz der Weinsäure, d. h. es ist nur eines der beiden durch Säuren vertretbaren Wasserstoffatome gegen ein Kaliumatom ausgetauscht. Der Weinstein besitzt daher die Formel $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, und kann ebenfalls direct titrirt werden. Das Molekulargewicht, welches gleichzeitig das Äquivalentgewicht ist, beträgt 187.67. Als Indicator wird am zweckmäßigsten Lackmustinctur, beziehungsweise Azolitmin verwendet. Da aber der Weinstein schwer in Wasser löslich ist, kann man auch in der Weise verfahren, daß man eine gemessene Menge Säure zufügt und dann zurücktitrirt. Die verbrauchten Cbcm. Lauge minus den vorher zugefügten Cbcm. Säure werden dann durch Multiplication mit dem Factor 0.18767 auf Weinstein umgerechnet.

Man kann auch die Bestimmung in der Weise vornehmen, daß man eine abgewogene Menge des Weinsteines in einem Platintiegel vorsichtig calcinirt, die Kohle mit heißem Wasser auslaugt und nun das in Lösung gehende Kaliumcarbonat maßanalytisch bestimmt.

Die Rohweinsteine des Handels enthalten außer Weinstein noch verschiedene andere Verbindungen, wie insbesondere weinsauren Kalk, ferner sind sie durch Farbstoffe, Holzsplitter u. s. w. verunreinigt.

Zur Bestimmung bringt man eine genau abgewogene Menge in eine Porzellschale, am besten 10 Gr., fügt Wasser zu, und läßt so lange Kalilauge zufließen, bis die in größerer Menge zugefügte Lackmustinctur einen deutlichen Stich ins Blaue zeigt. Um diesen Endpunkt leichter zu erkennen, empfiehlt es sich, kleine Stückchen Filtrirpapier in die Lösung zu bringen, und deren Farbe, nachdem man sie mittelst eines Glasstabes herausgehoben, zu beobachten.

Zur Titration benützt man am zweckmäßigsten eine Kalilauge von solcher Stärke, daß 10 Gr. Gemisch reiner Weinstein in der angegebenen Weise und unter Verwendung der gleichen Menge Lackmustrinctur wie zur Titration des Rohweinsteines titrirt, genau 100 Cbcm. verbrauchen. Man kann dann an der Bürette gleich Procente ablesen, was insbesondere dann sehr bequem ist, wenn derartige Bestimmungen häufig vorzunehmen sind.

Zu bemerken ist, daß manchmal eine absichtliche Verfälschung der Rohweinsteine in der Weise ausgeführt wird, daß unter dieselben Oxalsäure oder Mann zc. gemischt wird. Ob eine solche Verfälschung vorliegt, kann entweder mit Hilfe des Mikroskopes, oder schon mit freiem Auge aus der abweichenden Krystallform entschieden werden, die Menge des Zusatzes läßt sich aber nur auf gewichtsanalytischem Wege ermitteln. Da, wie schon erwähnt, die Rohweinsteine stets größere oder geringere Mengen weinsauren Kalk enthalten, giebt die directe Titration nur annähernd richtige Werthe und im Handel bezeichnet man diese Zahlen nur als Grade Weinstein.

Um daher den wahren Gehalt eines Weinsteines an Weinsäure, denn um diese handelt es sich, da dieselbe der eigentliche werthbestimmende Bestandtheil ist, zu ermitteln, muß zunächst alle vorhandene Weinsäure in neutrales weinsaures Kalium und dieses dann in Weinstein übergeführt werden, welchen man auf einem Filter sammelt, auswäscht und schließlich maßanalytisch bestimmt.

Eine derartige Methode wurde von Goldenberg, Geromont & Co. angegeben, dieselbe wird in folgender Weise ausgeführt:

Genau 3 Gr. der fein gepulverten Substanz werden in einem kleinen Becherglase mit 30 bis 40 Cbcm. Wasser und 2 bis 5 Gr. kohlensaurem Kalium versetzt und 10 bis 20 Minuten lang unter öfterem Umrühren gekocht. Hierdurch wird das saure weinsaure Kalium, sowie auch die an Kalk gebundene Weinsäure in neutrales weinsaures Kalium übergeführt. Das Ganze wird dann in einen Meß-

cylinder oder in einen 100 Cbcm. fassenden Meßkolben gebracht, abgekühlt, auf 100 Cbcm. verdünnt, umgeschüttelt und nach einigem Stehen durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtrirt. Hierauf dampft man 50 Cubikcentimeter des Filtrates auf ca. 10 Cbcm. ein, versetzt zur Bildung von Weinstein mit 2 Cbcm. concentrirter Essigsäure und fügt sodann 100 bis 200 Cbcm. Alkohol von mindestens 95 Procent zu. Um den Weinstein vollständig abzuscheiden, rührt man einige Zeit stark um und filtrirt nach kurzem Stehen ab. Der Rückstand wird mit Alkohol von 95 Procent ausgewaschen, bis die ablaufende Waschlüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser nicht mehr sauer reagirt. Da das Filtriren vermöge der feinkörnigen Beschaffenheit des Niederschlages sehr langsam von Statten geht, thut man gut, dasselbe durch Anwendung einer Saugpumpe zu beschleunigen. Dann bringt man das Filter sammt dem darauf haftenden Niederschlage in die Porzellanschale, in welcher man die Fällung vorgenommen hat und titirt wie oben angegeben. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter giebt mit 10 multiplicirt direct den Gehalt an Weinsäure an.

Diese Methode besitzt verschiedene Uebelstände, einerseits den, daß die Menge von 3 Gr. Rohweinstein wohl nur in den seltensten Fällen wirklich ein Durchschnittsmuster der Probe sein wird, andererseits verursacht, da mit normaler Lauge titirt wird, ein Titrationsfehler von 0.1 Cbcm. schon einen Fehler von 1 Procent.

Diese Fehler werden nach dem von N. Lorenz modificirten Verfahren umgangen. Dasselbe gelangt in folgender Weise zur Ausführung:

15 Gr. Weinstein oder Weinhese, oder 7.5 Gr. weinsaurer Kalk werden in gut zerkleinertem Zustande mit 250, bei weinsauerm Kalk mit 150 Cbcm. Wasser und 6 Gr. trockenem kohlen-sauren Kaliumcarbonat in einer Porzellanschale von mindestens 700 Cbcm. Inhalt unter Umrühren über freiem Feuer durch 20 Minuten unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht. Das Kochen über freiem Feuer

bringt den Vortheil mit sich, daß das lästige Ueberjchäumen, welches während des Kochens vom Rohweinstein mit Kaliumcarbonat in Bechergläsern auftritt, vermieden wird. Nach dem Kochen ist die Flüssigkeit stets zu prüfen, ob dieselbe noch alkalisch reagirt. Es kommt nämlich manchmal vor, daß trockene Weinhefen so viel Gyps enthalten, daß 6 Gr. kohlen-saures Kalium nicht zur vollständigen Umsezung desselben hinreichen; dann reagirt die Flüssigkeit neutral und es muß eine neue Probe mit 12 Gr. Kaliumcarbonat gefochet werden. Die weitere Behandlung der Probe ist dann die gleiche wie oben angegeben, auch leidet die Genauigkeit der Resultate hierdurch in keiner Weise. Nach dem Abkühlen wird der Inhalt der Schale in einen Kolben von 500 Cbcm. Inhalt, bei weinsauerm Kalk in einen solchen von 250 Cbcm. Inhalt gespült und zur Marke aufgefüllt. Um bei trockenen Weinhefen das bedeutende Volumen des unlöslichen Rückstandes zu berücksichtigen, wird hier manchmal auf 505 Cbcm. aufgefüllt. Nach dem Umschütteln wird durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Glas filtrirt; dann werden 100 Cbcm. des Filtrates in einer Porzellanschale von 700 Cbcm. Inhalt auf dem Wasserbade so weit verdampft, daß in der Wärme eben noch keine Abscheidung von Krystallen erfolgt. Als Grenze, bis zu welcher das Eindampfen vorgenommen werden kann, kann eine hinterbleibende Flüssigkeitsmenge von 5 bis 8 Cubikcentimeter angenommen werden. Dann wird der noch warme Inhalt der Schale mit 5 Cbcm. Eisessig versetzt, bis zum völligen Entweichen der Kohlen-säure verrührt, nach 5 Minuten mit 100 Cbcm. absolutem Alkohol versetzt und etwa zwei Minuten lang tüchtig durchgerührt. Nach Ablauf einer Viertelstunde wird am besten unter Anwendung einer Saugpumpe durch ein Filter von 50 Cbcm. Inhalt filtrirt. Nun wird die Schale so lange mit absolutem Alkohol abgespritzt, bis das Filter durch den Abfluß voll geworden, wobei also etwa 50 Cbcm. Alkohol verbraucht werden; dann werden am Filterrande noch zweimal je 25 Cbcm. Alkohol aufgespritzt und jedesmal gut abtropfen gelassen. Das

Filter sammt Inhalt wird nun in die Schale, in welcher die Fällung vorgenommen wurde, zurückgebracht, mit etwa 200 Cbcm. Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt und in der Weise mit Natronlauge, welche nicht stärker sein soll als etwa 0.3, normal titirt, daß man die heiße Flüssigkeit mit heißer Lactmustinctur versetzt und so lange Lauge zuließen läßt, bis das ursprüngliche Hellroth in entschiedenes Dunkelroth übergegangen ist, dann wird etwa fünf Minuten lang gekocht und weiter titirt, bis der Rand der Flüssigkeit den Stich ins Violette vollständig verloren hat und matt blau geworden ist. Die verbrauchten Cubikcentimeter Lauge entsprechen drei Gramm Substanz, ein Fehler in der Titration bedingt hier nur pro ein zehntel Cubikcentimeter eine Abweichung von 0.15 Procent.

Die Lactmustinctur spielt beinahe die wichtigste Rolle bei der genauen Ausführung des Goldenberg'schen Verfahrens. Nach Lorenz wird dieselbe für diesen Zweck in folgender Weise bereitet:

Die zerkleinerten Würfel von bestem holländischen Lactmus werden mit Wasser ausgekocht und nach Ablauf einiger Tage wird die Flüssigkeit vorsichtig vom Bodensatz abgehebert. Man filtrirt von noch suspendirtem Schlamme ab und läßt nach dieser zeitraubenden Operation neuerdings etwa 14 Tage sedimentiren, hebert dann vorsichtig vom abermals entstandenen Bodensatz ab, dampft etwas über dem Wasserbade ein, säuert den Auszug mit Salzsäure so weit an, daß er deutlich sauer reagirt, verjagt alle Kohlensäure auf dem Wasserbade und neutralisirt mit nach Möglichkeit kohlenstoffreier Kalilauge, so gut dies ohne weiteres gelingt. Nun dampft man so stark ein, daß eingetauchtes Filtrirpapier auch nach dem Trocknen schwarz erscheint. Die vollkommene Neutralität ist schließlich mit Salzsäure oder Lauge so vollständig herzustellen, daß ein Tropfen dieser Tinctur ebensoviel von titrirter Schwefelsäure und Lauge benöthigen, wie zehn Cubikcentimeter derselben. Für weinsauren Kalk nimmt man 1 bis 2, für Weinstein 2 bis 3, für Weinhefe 3 bis 5 Cbcm. dieser Tinctur.

Die Titerstellung der zur Titration verwendeten Lauge geschieht am besten gegen chemisch reinen Weinstein, derselbe kann leicht in der gewünschten Reinheit erhalten werden, daß man Seignettesalz in Salzsäure löst, die Lösung zur Krystallisation bringt und die Krystalle wiederholt aus heißem Wasser umkrystallisirt.

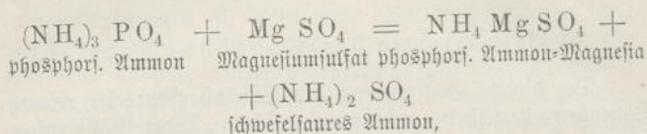
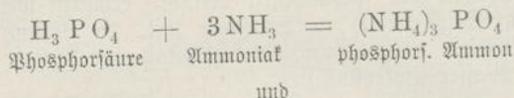
g) Bestimmung der Phosphorsäure.

Die directe Bestimmung der Phosphorsäure in reinen Lösungen derselben auf volumetrischem Wege stößt insofern auf wesentliche Schwierigkeiten, als wir keinen Indicator besitzen, welcher scharf das Ende der Umsetzung anzeigt. Lackmus versagt vollständig, bei Anwendung von Methylorange tritt das Ende der Umsetzung ein, beziehungsweise wird dieses durch den Farbenwechsel des Indicators angezeigt, wenn eben alle Phosphorsäure als Monokaliumphosphat H_2KPO_4 vorhanden ist. Das Dikaliumphosphat K_2HPO_4 dagegen reagirt gegenüber Methylorange nicht, und gegen Lackmus zeigt es amphotere Reaction, d. h. es erscheint gleichzeitig sauer und alkalisch, indem es rothes Lackmuspapier bläut, blaues dagegen röthet. Gegen Phenolphthalein reagirt dieses Salz dagegen alkalisch, doch führt die Titrirung mit diesem Indicator, der den Farbenwechsel von farblos in roth dann anzeigt, wenn zwei Drittel des zur vollständigen Sättigung erforderlichen Volumens der Lösung verbraucht sind, zu keinen exacten Resultaten, da das Phenolphthalein gegen Kohlenensäure äußerst empfindlich ist und es nicht gelingt die Kohlenensäure der Luft während der Titrirung vollständig fern zu halten.

Dagegen giebt nach Segalle (Zeitschr. für analyt. Chemie 1895) die Methode von Glücksmann, welche in einer indirecten Bestimmung der Phosphorsäure besteht, sehr gute Resultate.

Diese Methode beruht darauf, daß die Phosphorsäure mit überschüssigem Ammon versetzt, bei Gegenwart von

Magnesiumsalzen als Ammonmagnesiumphosphat gefällt wird, im Sinne der Gleichung:



und daß der Ueberschuß an Ammon auf alkalimetrischem Wege festgestellt werden kann.

Die zur Fällung der Phosphorsäure dienende titrirte Lösung von Magnesiainmischung wird in folgender Weise bereitet:

20 Gr. Magnesiumsulfat werden in einem 500 Cbcm. fassenden Meßkolben in 100 Cbcm. destillirtem Wasser gelöst und zu der Lösung 75 Gr. Ammoniak hinzugefügt, wodurch eine Trübung, herrührend von ausgeschiedenem Magnesiumhydroxyd, entsteht. Man setzt nun eine solche Menge Chlorammon zu, daß sich die Lösung klärt; in der Regel werden hierzu 10 Gr. erforderlich sein. Das Ganze wird dann bis zur Marke des Kolbens mit destillirtem Wasser verdünnt. Zur Feststellung des Titers dieser Lösung werden je 10 Cbcm. derselben in bekannter Weise mit einer Säure titirt.

Zur Ausführung der Bestimmung werden in einen Kolben, in welchem sich eine gemessene, überschüssige Menge der Magnesiainmischung befindet, 25 Cbcm. der verdünnten zu untersuchenden Phosphorsäurelösung fließen gelassen, bis zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt und eine Stunde stehen gelassen. Nach dem Abfiltriren eines Theiles der Lösung durch ein trockenes Faltenfilter werden aliquote Theile des Filtrates mit Säure zurücktitirt, die Differenz auf das

gesamte Volumen bezogen und nach obiger Gleichung auf Phosphorsäure umgerechnet.

An Stelle der titrirten Magnesiummischung kann man auch mit einer Ammonlösung von bekanntem Gehalte arbeiten und diese zu einer überschüssigen Menge eines Magnesiumsalzes geben. Hierbei ist es natürlich erforderlich, daß das angewendete Magnesiumsalz neutral reagirt. Aus diesem Grunde zieht Segalle das Magnesiumsulfat vor, da das Magnesiumchlorid mitunter nicht neutrale Reaction zeigt.

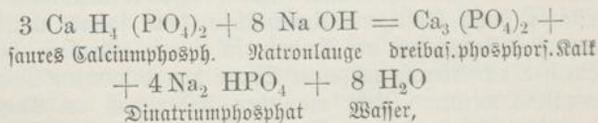
Segalle faßt seine Erfahrungen mit der Methode von Glücksmann dahin zusammen, daß er dieselbe als die beste volumetrische Bestimmungsart reiner Phosphorsäurelösungen bezeichnet. Die Bestimmung erfolgt am vortheilhaftesten in der Art, daß man die Phosphorsäure in einem Meßkolben nach der entsprechenden Färbung mit Lackmustrinctur, zunächst mit soviel Ammon von bekanntem Titer — am besten eignet sich hierzu eine Normallösung — bis zum Eintritt einer deutlichen Blaufärbung versetzt und überdies dasselbe Volum Ammonlösung zufügt. Man ist daher sicher, daß sich überschüssiges Ammon in der Lösung befindet. Nunmehr giebt man einige Cubiccentimeter einer concentrirten, aber überschüssig angewendeten Magnesiumsulfatlösung hinzu, wobei ein Ueberschuß nicht schadet und verdünnt bis zur Marke. Nach kräftigem Umschütteln kann sofort abfiltrirt und der Ueberschuß an Ammon in einem aliquoten Theile durch Rücktitrirung mit einer Säure von bekanntem Gehalte ermittelt werden. Zieht man den Ueberschuß an Ammon von der Gesamtmenge Ammon ab, so giebt der Rest die Menge der vorhandenen Phosphorsäure an, indem 3 Moleküle Ammon einem Molekül Orthophosphorsäure gleichzusetzen sind.

Die Methode ist, da man bei derselben nur den Ueberschuß an Ammon zu titriren hat und der Ueberschuß an Magnesiumsalzen vollkommen ohne Einfluß ist, für jedes Titer-system gültig; sie ist insbesondere für die quantitative Bestimmung reiner Phosphorsäurelösungen in der pharmaceutischen Praxis empfehlenswerth.

Ein in der Praxis sehr häufig vorkommender Fall ist die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in den Superphosphaten. Zwar stehen alle hierzu angegebenen titrimetrischen Methoden (siehe auch Bestimmung der Phosphorsäure im X. Abschnitte) der gewichtsanalytischen an Genauigkeit nach, doch können dieselben immerhin verwendet werden, wenn es sich um die annähernde Bestimmung des Gehaltes eines Superphosphates an in Wasser löslicher Phosphorsäure handelt.

Eine derartige Methode (*»Zeitschr. f. anal. Chem. 1896*) wurde auch von W. Kalmann und R. Meißels ausgearbeitet, dieselbe beruht auf dem verschiedenen Verhalten des Methylorange und des Phenolphthaleins gegenüber den Salzen der Phosphorsäure.

Titriert man eine Phosphorsäurelösung mit Halbnormal-Natron und Methylorange als Indicator, so tritt die Endreaction ein, sobald das Salz NaH_2PO_4 gebildet, also ein Drittel der Säure gesättigt ist. Verwendet man Phenolphthalein als Indicator, so tritt nach Bildung des Salzes Na_2HPO_4 Rothfärbung auf. Bei der acidimetrischen Titrirung einer Lösung von saurem Calciumphosphat, welches gegen Methylorange neutral reagiert, geht bekanntlich folgende Umsetzung vor sich:



wobei sich der dreibasisch phosphorsaure Kalk abscheidet. 8 Moleküle Na OH verhalten sich also hier äquivalent 3 Molekülen $\text{P}_2 \text{O}_5$. Bei Titrirung von Superphosphaten unter Annahme obiger Umsetzung erhält man jedoch bisweilen Differenzen, welche zeigen, daß die in den Superphosphaten enthaltenen verschiedenen Salze sich anders verhalten als die Kalksalze, die Berechnung nach obenstehender Gleichung also nicht mehr zutrifft.

Diese Schwierigkeit läßt sich auf Grund folgender Ueberlegung überwinden: Titriert man eine saures Calciumphosphat enthaltende Lösung mit Phenolphthaleïn als Indicator und nimmt man nach der für Phosphorsäure gültigen Sättigungsregel an, daß ein Molekül Na O ein halb Molekül $\text{P}_2 \text{O}_5$ sättigt, so erhält man bei der Titrirung natürlich zu hohe Ergebnisse. Filtrirt man aber nach erhaltener Endreaction mit Phenolphthaleïn von dem entstandenen Niederschlage ab, versetzt mit Methyloorange und titriert mit Säure zurück, so werden die Ergebnisse dieser Titrirung ebensoviele zu niedrig ausfallen, als jene der ersten zu hoch. Das arithmetische Mittel beider Titrirungen wird ein richtiges Ergebnis darstellen.

Auf Grund dieser Ueberlegungen arbeiten die Verfasser nun in folgender Weise: 20 Gr. Superphosphat werden vorschriftsmäßig (siehe Bestimmung der Phosphorsäure im X. Abschnitte) zu einem Liter gelöst; a) 10 Cbcm. des Filtrates werden mit Methyloorange versetzt und mit Halbnormal-Lauge genau neutralisirt. Nun wird zu derselben Probe Phenolphthaleïn gegeben, bis zum Farbenumschlage Halbnormal-Lauge zugefügt und die hierzu verbrauchte Menge genau notirt. Diese Titrirung erfordert große Aufmerksamkeit, weil der entstehende Niederschlag die Erkennung der Endreaction beeinträchtigt.

b) Weitere 100 Cbcm. der Superphosphatlösung werden in einem 250 Cbcm. fassenden Kolben mit Halbnormallauge in nicht zu geringem Ueberschusse versetzt, bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und filtrirt. 100 Cbcm. dieses Filtrates werden mit Phenolphthaleïn versetzt, mit Halbnormal-Säure neutralisirt, sodann Methyloorange zugegeben, und mit Halbnormal-Säure genau titriert. Die Anzahl der verbrauchten Cubicentimeter muß mit 2.5 multiplicirt werden, um die 100 Cbcm. Superphosphatlösung entsprechende Menge zu erhalten.

Das arithmetische Mittel aus a und b multiplicirt mit 0.0355 ergiebt Gramme $\text{P}_2 \text{O}_5$ in 100 Cbcm. Superphosphatlösung, entsprechend 2 Gr. Substanz. Eine genaue Er-

ll ist
re in
benen
Phos-
t an
endet
des
licher

896)
aus-
halten
r den

rmal-
End-
also
phenol-
salzes
ischen
phat,
ntlich

+
rj. Kalt

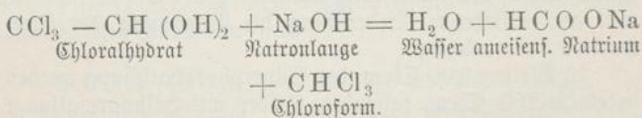
heidet.
lent 3
phaten
h bis-
Super-
s ver-
hender

mittelung des Phosphorsäuregehaltes ermöglicht diese Bestimmung natürlich nicht, da immerhin beträchtliche Abweichungen gegenüber den, durch Gewichtsanalyse gefundenen Resultaten vorkommen, doch kann sie, wie schon gesagt, zur annähernden Schätzung des Gehaltes eines Superphosphates an wasserlöslicher Phosphorsäure, beziehungsweise zur Feststellung, ob der Gehalt an derselben eine gewisse garantierte Grenze übersteigt, verwendet werden.

h) Bestimmung von Chloralhydrat und Chloroform.

Das Chloralhydrat besitzt die Formel $C_2HCl_3O + H_2O$ und bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle. Es wird als Schlafmittel, sowie als Antisepticum angewendet, es entsteht durch Wasseraufnahme aus dem Chloral, welches feinerseits erhalten wird, indem man Chlor in anfangs stark gekühlten, später erwärmten Alkohol einleitet.

Die maßanalytische Bestimmung des Chloralhydrates beruht darauf, daß es durch Alkalien in der Kälte glatt in Chloroform und Ameisensäure gespalten wird:



An Stelle der Natronlauge wird jedoch die Zersetzung besser mit Barytlauge ausgeführt und zwar in folgender Weise:

Die abgewogene Menge des Chloralhydrates wird in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen Lackmustrinctur versetzt, um zu sehen, ob, was manchmal der Fall ist, freie Säure vorhanden ist. Färbt sich die Lackmustrinctur roth, so neutralisirt man die Säure durch Zusatz einiger Tropfen Barytwasser. Dann läßt man eine solche Menge Barytwasser zufließen, daß nicht nur alles Chloralhydrat zer-

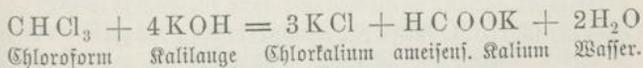
setzt wird, sondern daß noch ein kleiner Ueberschuß von Barytwasser verbleibt. Dieser wird dann mit Salzsäure zurücktitriert.

Die Zersetzung muß bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden, da sonst auch das entstehende Chloroform durch die Barytlauge eine Zersetzung erfährt und dann zu viel Chloralhydrat gefunden würde.

Das Molekulargewicht des Chloralhydrates ist 164.97, ein Cubikcentimeter Normalflüssigkeit entspricht daher 0.16497 Gr. Chloralhydrat.

Das Chloroform CHCl_3 bildet eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem Geruch und süßlichem Geschmack, welche als ein wichtiges Anästheticum in der Chirurgie angewendet wird. In größter Reinheit wird es dargestellt, indem man Chloralhydrat mittelst eines Alkalis zerlegt.

Die maßanalytische Bestimmung des Chloroforms gründet sich auf seine Eigenschaft mit Alkalien erwärmt ameisensaures Salz und Chlormetall zu bilden:



Diese Zersetzung gelingt zwar mit wässriger Lauge auch, doch verläuft sie rascher und vollständiger, wenn man das Chloroform mit alkoholischer Kalilauge erwärmt. Diese wird bereitet, indem man trockenes Kaliumhydroxyd in etwa 80procentigem Alkohol löst und die Lösung auf zehntelnormal bringt.

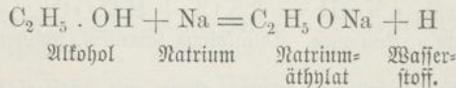
Zur Ausführung bringt man eine gewogene Menge des Chloroforms, welche nicht sauer reagiren darf, in eine starkwandige Flasche, die durch einen sehr gut passenden eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen werden kann, und versetzt mit einer zur vollständigen Zersetzung mehr als ausreichenden Menge alkoholischer Kalilauge. Dann wird der

Stöpsel aufgesetzt und festgebunden, und die Flasche im Wasserbade auf 50 bis 60 Grade erwärmt. Sobald die Einwirkung vorbei ist, läßt man erkalten, öffnet die Flasche und titrirt das zur Zersetzung nicht verbrauchte Kaliumhydroxyd zurück.

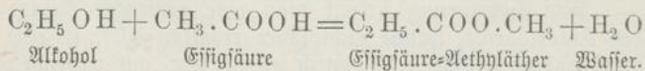
Das Molekulargewicht des Chloroforms ist 119.08, da ein Molekül zur Zersetzung nach obensiehender Gleichung vier Moleküle Kaliumhydroxyd erfordert, so entspricht ein Cubikcentimeter Normallauge 0.002977 Gr. Chloroform.

i) Bestimmung zusammengesetzter Aether.

An einer früheren Stelle haben wir schon gezeigt, daß sich im gewöhnlichen Alkohol (Methylalkohol) ein Wasserstoffatom, und zwar jenes, welches mit dem Sauerstoffatome verbunden ist, durch ein Metall ersetzen läßt. Ein Beispiel hierfür ist das Natrium- oder Kaliumäthylat, welches entsteht, wenn metallisches Natrium oder Kalium in Alkohol eingetragen wird:



In gleicher Weise können nun auch Säuren an Stelle dieses Wasserstoffatoms treten, und es entstehen dann Verbindungen, welche man als zusammengesetzte Aether oder Ester bezeichnet. Z. B.



Diese Ester bilden leicht bewegliche, farblose und angenehm aromatisch riechende Flüssigkeiten.

Die maſſanalytiſche Beſtimmung derſelben gründet ſich auf ihr Verhalten gegen Alkalien. Durch die Einwirkung derſelben, wobei jedoch Ammoniak ausgenommen iſt, werden ſie verſeift, d. h. geſpalten, wobei wieder der Alkohol und das Salz der Säure entſteht. Es wird alſo hierbei ein Theil des zugeſetzten Alkalis zur Sättigung der in Freiheit geſetzten Säure verbraucht, und zwar in einer der Menge des zerlegten Aethers äquivalenten Menge. Nimmt man nun die Verſeifung mit einem Ueberſchuſſe von Alkali vor, und beſtimmt man durch Rücktitriren die Menge des nicht in Reaction getretenen Alkalis, ſo bildet die Differenz, welche alſo die thatſächlich zur Wirkſamkeit gelangte Menge bildet, ein Maß für die Menge des vorhanden geweſenen Aethers.

Zu dieſer Beſtimmung iſt jedoch zu bemerken, daß die Zerſetzung in keinem Falle augenblicklich verläuft, vielmehr benöthigt dieſelbe eine gewiſſe Zeit, und wird überhaupt durch Erwärmen beſchleunigt. Nun ſind aber die meiſten Aether ſehr flüchtig, ſo daß zur Vornahme dieſer Operation beſondere Vorſichtsmaßregeln nöthig werden.

Man bringt zunächſt eine gewogene Menge des Aethers — das Abwägen wird man in einem gut ſchließenden Wäagegläschen vornehmen — in eine mit einem eingeriebenen, gut ſchließenden Stöſſel verſehene Flaſche und läßt nun aus einer Bürette eine zur Zerſetzung mehr als ausreichende Menge Lauge oder Barytwaffer zuſtießen. Dann verſchließt man die Flaſche, nachdem man vorher noch mit Waſſer verdünnt hat, da die Zerſetzung in verdünnten Flüſſigkeiten raſcher verläuft als in concentrirten, und bringt die Flaſche in ein Waſſerbad, welches man auf 50 bis 60 Grad erwärmt. In dieſem beläßt man die Flaſche ungefähr zwei Stunden, während welcher Zeit man dieſelbe öfters umſchüttelt. Dann wird ſie abgekühlt und geöffnet. Iſt die Verſeifung ordentlich verlaufen, ſo darf nun der charakteriſtiſche Geruch des Aethers nicht mehr wahrnehmbar ſein, überdies muß die Flüſſigkeit einen Ueberſchuß von

freiem Alkali enthalten. Dieses wird zurücktitrirt. Hat man die Verseifung mit Barytwasser vorgenommen, so wird die Verwendung von Oxalsäurelösung angezeigt sein.

Da das Molekulargewicht der Aether gleichzeitig deren Aequivalentgewicht ist, so ist die Berechnung eine höchst einfache. Das Molekulargewicht des Essigsäure-Methyläthers ist z. B. 87·8, 1 Cbcm. Normallösung entspricht daher 0·0878 Gr. desselben.

§

stof
din
stof
Ox
den
Me
mit
Kal
die
spa
zeit
oxy
MeOx
ler
zw
ein
zw
duBe
wo
gle

Sechster Abschnitt.

Kaliumpermanganat als oxydirendes Agens.

(Oxydometrie.)

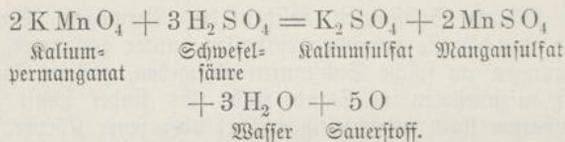
Manche Substanzen besitzen das Vermögen, Sauerstoff, welchen sie gebunden enthalten, unter geeigneten Bedingungen an solche Substanzen abzugeben, welche Sauerstoff aufzunehmen im Stande sind. Es findet somit eine Oxydation statt, gleichzeitig erfährt aber jener Körper, der den zur Oxydation erforderlichen Sauerstoff abgibt, eine Reduction. Wird z. B. eine Lösung von Kaliumpermanganat mit einer Oxalsäurelösung zusammengebracht, so giebt das Kaliumpermanganat einen Theil seines Sauerstoffes ab und die Oxalsäure wird glatt in Kohlenensäure und Wasser gespalten oder oxydirt, wobei sie Sauerstoff aufnimmt. Gleichzeitig wird aber das Kaliumpermanganat, indem es an die oxydirbare Substanz Sauerstoff abgibt, reducirt, und in Manganoxydul übergeführt.

Einen solchen Vorgang können wir als eine directe Oxydation bezeichnen, wir werden jedoch auch Fälle kennen lernen, in welchen sich die Oxydation indirect vollzieht, und zwar in der Weise, daß die Abgabe des Sauerstoffes von einer Sauerstoffverbindung erst durch die Einwirkung eines zweiten Körpers bedingt wird. Dies ist z. B. bei Anwendung von Jodlösung als oxydirendes Agens der Fall.

Die Wirkung der Kaliumpermanganatlösung oder kurz Permanganatlösung, wie wir sie in der Folge nennen wollen, ist daher mit Bezug auf die Enderscheinung die gleiche, wie die einer Jodlösung, und wir könnten daher

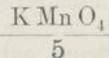
beide Arten der Maaßanalyse in einem Abschnitte behandeln. Der Uebersichtlichkeit wegen ziehen wir es jedoch vor, die auf Oxydationswirkung beruhenden Vorgänge getrennt zu besprechen, und wir unterscheiden demnach zwischen Oxydometrie und Jodometrie, wobei die erstere unter Verwendung von Permanganatlösung, die letztere unter Anwendung von Jodlösung vorgenommen wird.

Wirkt Kaliumpermanganat in saurer Lösung auf einen oxydirbaren Körper ein, so giebt es einen Theil seines Sauerstoffes an diesen ab, und zwar nach der folgenden Gleichung:



Je ein Molekül Permanganat liefert demnach zweieinhalb Atome Sauerstoff oder fünf Äquivalente, da der Sauerstoff gegenüber dem Wasserstoff zweierwerthig ist.

Die oxydimetrischen Vorgänge werden jedoch nicht auf das Normalgewicht der Titersubstanz selbst, sondern auf jene Menge Sauerstoff bezogen, welche dieselbe abzugeben vermag. Um eine normale Permanganatlösung zu erhalten, würde man also soviel Kaliumpermanganat zu einem Liter lösen, daß der Wirkungswerth dieser Lösung einer normalen Sauerstofflösung gleich wäre oder eine eben so große Menge Sauerstoff abzugeben vermag, als ein Liter normale Sauerstofflösung enthält. Diese würde, da das Äquivalentgewicht des Sauerstoffes 8 ist, und ein Molekül Permanganat fünf Äquivalente Sauerstoff in saurer Lösung abgiebt,



oder 31.534 Gr. Permanganat enthalten.

Lösungen des Kaliumpermanganates sind auch im stark verdünnten Zustande noch intensiv roth gefärbt, und diese rothe Färbung dient, da sie insbesondere auf einem weißen Hintergrunde sehr deutlich wahrnehmbar ist, gleichzeitig zur Erkennung jenes Punktes, an welchem die Oxydation beendet wurde, da dann die rothe Färbung der Permanganatlösung, die bis dahin rasch verschwindet, stehen bleibt.

Indem das Permanganat einen Theil seines Sauerstoffes abgibt, erleidet es selbst eine Reduction, wobei Manganoxydul ausgeschieden wird. Dieser braun gefärbte Körper würde jedoch die Erkennung des Endpunktes sehr erschweren, wenn nicht überhaupt unmöglich machen, und es muß daher bei jeder Bestimmung ein Ueberschuß von freier Schwefelsäure vorhanden sein, in welchem sich das Manganoxydul löst.

Der Zusatz der Schwefelsäure hat aber noch einen anderen Zweck. Durch dieselbe wird nämlich das Permanganat in Uebermangansäure und Kaliumsulfat zerlegt und die erstere ist es, welche ihren Sauerstoff abgibt. Würde nun nicht freie Schwefelsäure zugegen sein, so würde nicht glatt Manganoxydul entstehen, sondern auch höhere Oxyde, und dann würde die Lösung überhaupt nicht die berechnete Menge Sauerstoff abgeben. Die Schwefelsäure ist in der Verdünnung, wie sie hierbei zur Anwendung gelangt, sowohl auf das Permanganat, als auch auf die zu oxydirende Substanz ohne Einwirkung.

Salzsäure kann nicht angewendet werden, da in Verbindung mit dieser selbst stark verdünnte Permanganatlösungen freies Chlor entwickeln. Auch die Anwendung der Salpetersäure ist ausgeschlossen, da diese selbst oxydirend einwirkt.

Die schädliche Wirkung der Salzsäure läßt sich jedoch in der Weise paralyfieren, daß man der salzsäurehaltigen, zu titrircnden Lösung Manganchlorür oder besser Mangansulfat zufügt, und zwar 20 Ebcm. einer Lösung, welche im Liter 200 Gr. gelöst enthält.

Die oxydirende Wirkung der Permanganatlösung erstreckt sich auch auf die verschiedensten organischen Substanzen, so wird durch dieselbe Kork, Kautschuk, Fett u. s. w. angegriffen. Man darf daher die Permanganatlösung nur in Glasflaschen mit gut passendem, eingeriebenem Stöpsel aufbewahren und zur Titration nur Glashahnbüretten verwenden, deren Hahn man jedoch nur ganz wenig einfettet.

1. Bereitung und Citerstellung der Permanganatlösung.

Das Kaliumpermanganat findet schon seit längerer Zeit in den Laboratorien als kräftiges Oxydationsmittel Anwendung, in die Maßanalyse wurde es durch Marguerite eingeführt. Da die Anwendung des Kaliumpermanganates und des entsprechenden Natriumsalzes als Desinfectionsmittel eine ausgedehnte ist, werden diese Verbindungen im Großen dargestellt und sind auch in solcher Reinheit im Handel zu haben, daß eine weitere Reinigung für die Zwecke der Maßanalyse überflüssig wird. Insbesondere das Kaliumpermanganat kommt nahezu vollkommen rein im Handel vor, und deshalb wird allgemein diese Verbindung zur Bereitung der titrirten Lösungen verwendet, obwohl natürlich die Natriumverbindung genau den gleichen Zweck erfüllen würde.

Im Kleinen läßt sich das übermanganfaure Kalium, wie das Permanganat auch genannt wird, darstellen, indem man in eine Lösung von 10 Theilen Natriumkali in wenig Wasser ein Gemenge von 7 Theilen Kaliumchlorat und 8 Theilen Mangandioxyd (Braunstein) einträgt, zur Trockene verdampft und den Rückstand so lange auf dunkle Rothgluth erhitzt, bis alles Kaliumchlorat vollständig zersetzt ist. Die Schmelze wird dann mit Wasser ausgezogen und giebt eine grünlich gefärbte Lösung, welche manganfaures Kalium enthält. Dieses wird durch Einleiten von Chlorgas zu übermanganfaurem Kalium oxydirt, man dampft dann zur Kry-

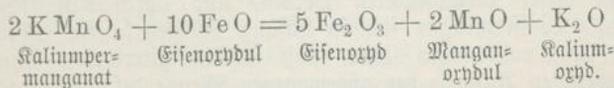
stallisation ein und reinigt das Product wiederholt durch Umkrystallisiren.

Das Kaliumpermanganat bildet schwarze Krystalle, die im ganz frischen Zustande einen grünen, metallischen Flächen-schimmer besitzen, derselbe verliert sich jedoch nach einiger Zeit, ohne daß sich aber die Zusammensetzung der Krystalle verändert, und an seine Stelle tritt dann ein stahlblauer Schimmer.

Kaliumpermanganat ist leicht löslich in Wasser, selbst ganz verdünnte Lösungen sind noch deutlich rosa gefärbt, während concentrirte beinahe schwarz erscheinen und nur in dünner Schichte die rothe Farbe erkennen lassen.

Wird Kaliumpermanganat mit Schwefel oder Phosphor gemischt, so explodirt das Gemenge durch Schlag oder durch Erhitzen in heftiger Weise.

Für die Zwecke der Maßanalyse verwendet man entweder die schon erwähnte, auf das titrimetrische System gegründete Lösung von zehntelnormaler Stärke mit 3.1534 Gr. im Liter oder aber empirische Lösungen, welche man derart stellt, daß 1 Cbcm. 0.010, beziehungsweise 0.001 Gr. Eisen entspricht, d. h. diese Menge Eisen als Oxydul in Oxyd überzuführen vermag. Die hierzu nöthigen Mengen Permanganat ergeben sich aus folgender Gleichung:



Zwei Moleküle oder 315.34 Gr. Kaliumpermanganat entsprechen daher 10 Atomen oder 558.8 Gr. metallischem Eisen, und jene Menge, welche demnach 10 Gr. metallischem Eisen entspricht, erfahren wir nach dem Ansätze:

$$558.8 : 315.34 = 10 : x$$

$$x = 5.643 \text{ Gr. K Mn O}_4.$$

Es ist jedoch durchaus kein Grund vorhanden, eine solche empirische Lösung anzuwenden, vielmehr ist es am besten, auch hier das titrimetrische System beizubehalten und mit Zehntel- oder Hundertstel-Normallösungen zu arbeiten, welche dann 3.1534, beziehungsweise 0.31534 Gr. im Liter enthalten.

Die empirischen Lösungen haben nur dann einen Werth, wenn es sich um die Analyse von Eisenerzen handelt, da dann direct an der Bürette Milligramme Eisen abgelesen werden können.

Um nun eine zehntelnormale Permanganatlösung zu bereiten, verfährt man in der Weise, daß man etwas Kaliumpermanganat in einer Reibschale zerreibt und 3.16 Gr. abwiegt, man macht also auch hier die Lösung zuerst etwas stärker, um sie dann nach erfolgter Titrierstellung entsprechend zu verdünnen. Die abgewogene Menge bringt man in ein Becherglas, fügt Wasser zu, und gießt die sofort entstehende dunkelrothe Lösung durch einen Trichter, in welchem sich etwas Glaswolle befindet, in den Literkolben. Die im Becherglase verbleibenden Krystalle behandelt man wiederholt mit immer neuen Wassermengen, bis sie vollständig gelöst sind und im Becherglase keine rothe Flüssigkeit mehr wahrgenommen werden kann. Es ist zwar nicht unbedingt nöthig, die Lösung durch Glaswolle zu gießen, doch ist dies immerhin gut, da eventuell ungelöst bleibende Antheile des Salzes von dieser zurückgehalten werden, und durch Aufgießen neuer Wassermengen sich in Lösung bringen lassen. Man ist dann vollkommen sicher, daß sich im Literkolben keine ungelösten Antheile der abgewogenen Menge befinden, was sich der dunklen Färbung der Lösung wegen im Kolben selbst nicht wahrnehmen läßt.

Ist die abgewogene Menge des Salzes gelöst und in den Kolben gebracht, so füllt man mit Wasser auf, schüttelt um und schreitet zur Urprüfung.

Bevor wir jedoch die Art und Weise der Urprüfung besprechen, sei erwähnt, daß die Beschaffenheit des zur Bereitung der Lösung verwendeten Wassers durchaus nicht

gleichgiltig ist, denn viele Wässer enthalten bedeutende Mengen organischer Substanz, welche reducirend auf das Permanganat einwirkt. Man darf daher nur destillirtes Wasser verwenden, und auch dieses darf nicht durch Staub verunreinigt sein.

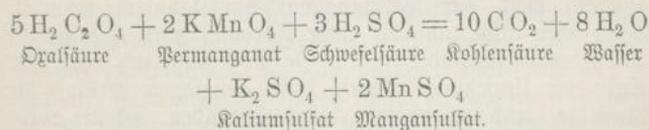
Die Urprüfung der Permanganatlösung kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden, und zwar:

- a) Gegen Oxalsäure oder Kaliumtetraoxalat,
- b) gegen metallisches Eisen,
- c) gegen schwefelsaures Eisenoxydulammon,
- d) gegen Ferrocyankalium,
- e) auf jodometrischem Wege.

Jede dieser verschiedenen Methoden der Titerstellung hat für gewisse Zwecke ihre Berechtigung und wir werden daher alle besprechen.

a) Titerstellung der Permanganatlösung gegen Oxalsäure oder Kaliumtetraoxalat.

Die Verwendung der Oxalsäure zur Urprüfung der Permanganatlösung beruht auf der Thatsache, daß Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat glatt in Kohlenensäure und Wasser gespalten wird:



Die Oxydation der Oxalsäure erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur, doch geht sie dann nur langsam von statten, rasch dagegen, wenn die angesäuerte Lösung auf 50 bis 70 Grad erwärmt wird. Auch dann verschwindet die durch die ersten einfallenden Tropfen bewirkte Rothfärbung nicht sofort, vielmehr tritt zunächst eine dunkelkirchrothe Farbe auf. Dann aber verschwindet diese mit einem Male,

und nun geht die Oxydation glatt vor sich, was sich dadurch zu erkennen giebt, daß jeder einfallende Tropfen sofort verschwindet. Wenn man mit nicht zu schwachen Oxalsäurelösungen arbeitet, so kann man auch deutlich das Entweichen der bei der Oxydation der Oxalsäure auftretenden Kohlensäure beobachten.

Man führt die Bestimmung in der Weise aus, daß man eine abgemessene Menge der zehntelnormalen Oxalsäurelösung (6.28 Gr. $C_2O_4H_2 + 2H_2O$ im Liter) in eine Porzellanschale bringt, mit Wasser verdünnt, und nun nicht zu wenig im Verhältnisse 1 : 6 verdünnte Schwefelsäure zusetzt. Dann bringt man die Schale auf einen Dreifuß, unter welchem eine Gasflamme sich befindet, stellt die mit der zu prüfenden Permanganatlösung gefüllte Glashahnbürette so auf, daß ihre Spitze sich über der Schale und nahe der Flüssigkeitsoberfläche befindet, und läßt nun, sobald die Flüssigkeit zu dampfen beginnt, langsam Permanganatlösung zufließen, wobei man den Gasbrenner entweder ganz entfernt oder die Flamme kleiner dreht. An Stelle der gewöhnlichen Glashahnbüretten kann man auch die auf Seite 72 besprochene und abgebildete Modification derselben, welche sich insbesondere bei der Titrirung erwärmter Flüssigkeiten eignet, anwenden.

Es tritt nun die oben geschilderte Erscheinung ein, zunächst wird das Permanganat nur langsam reducirt, dann aber rasch, und die rothe Färbung jedes einfallenden Tropfens verschwindet sofort. Je mehr man sich aber dem Ende der Umsetzung nähert, desto langsamer verläuft die Reaction, und es dauert einige Secunden, bis die rothe Färbung vollständig verschwunden ist. Von diesem Momente ab setzt man das Permanganat nur tropfenweise zu und rührt nach dem Einfallen jedes Tropfens mit dem Glasstabe kräftig um. Ist endlich die Oxydation der Oxalsäure beendet, so erzeugt der nächste einfallende Tropfen eine Vichtrosafärbung, welche nicht mehr verschwindet, und dies ist das Zeichen, daß nunmehr der Endpunkt erreicht wurde. Die Permanganatlösung bildet daher selbst den Indicator

Nun wird an der Bürette die Anzahl der verbrauchten Cubiccentimeter abgelesen.

Bezüglich der Ablefung ist zu bemerken, daß es der Undurchsichtigkeit der Permanganatlösungen wegen nicht möglich ist, den unteren Rand des Meniscus zur Ablefung zu verwenden. Man arbeitet daher entweder unter Verwendung eines Schwimmers, oder aber man stellt auf den oberen Rand des Meniscus ein. Bei einiger Übung gelingt diese Einstellung mit vollster Schärfe, sie wird wesentlich erleichtert, wenn man ein Blatt weißes Papier hinter die Bürette hält und nun die Einstellung und Ablefung im auffallenden Lichte vornimmt.

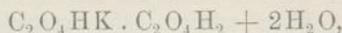
Die Darstellung reiner Oxalsäure, sowie die Bereitung zehntelnormaler Lösung derselben, haben wir schon an früherer Stelle (siehe Seite 154) besprochen. Hat man je 25 Cbcm. derselben mit Permanganatlösung titriert, so sollen ebenfalls 25 Cbcm. der zehntelnormalen Permanganatlösung verbraucht werden. Da wir diese aber etwas stärker gemacht haben, werden wir weniger verbrauchen. Die Lösung wird nun genau nach demselben Schema, welches wir bei Bereitung der Normal-Salzsäure gaben, auf genau zehntelnormal verdünnt, worauf man abermals eine Urprüfung vornimmt, welche nun aber das richtige Resultat ergeben muß.

Früher war allgemein die Ansicht verbreitet, daß Permanganatlösungen nur sehr wenig haltbar sind. Dies ist aber durchaus nicht der Fall, vielmehr können nicht zu concentrirte Permanganatlösungen in gut verschlossenen Flaschen Jahre hindurch aufbewahrt werden, ohne daß sie ihren Titer ändern, wenn man sie im Dunkeln hält.

Benützt man zur Titerstellung das Kaliumtetraoxalat, welches leichter und sicherer rein darzustellen ist, als die Oxalsäure und auch weniger leicht verwittert — über die Darstellung dieses Salzes siehe Seite 170 — so bereitet man sich durch Auflösen von 6.33275 Gr. im Liter eine Zehntel-Normallösung, welche, wie oben angegeben, titriert wird. Auch kann man in der Weise vorgehen, daß man

kleine Mengen des Salzes abwägt, in Porzellanschalen bringt und dann titirt. Auf diese Weise erzielt man eine mehrfache Controle.

Das Kaliumtetraoxalat besitzt die Formel

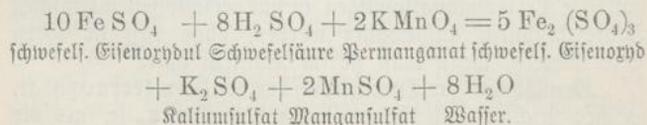


d. h. es ist durch Zusammentreten von einem Molekül saurem Kaliumoxalat und einem Molekül Oxalsäure entstanden. Während, wenn dieses Salz zur Titerstellung von Laugen verwendet wird, nur die drei Wasserstoffatome titirt werden können, kommen gegenüber dem Permanganat alle zwei Moleküle Oxalsäure zur Geltung, und deshalb ist das Normalgewicht auch der vierte Theil des Molekulargewichtes, also

$$\frac{253 \cdot 31}{4} = 63 \cdot 3275.$$

b) Titerstellung der Permanganatlösung gegen metallisches Eisen.

Die Titerstellung der Permanganatlösung gegen metallisches Eisen beruht darauf, daß durch Permanganat Eisenoxydsalz quantitativ in schwefelsaurer Lösung in Eisenoxydsalz übergeführt wird. Diese Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Indem man nun eine genau bekannte Eisenmenge in Oxydul verwandelt und dieses titirt, kann man aus den verbrauchten Cubikcentimetern Permanganatlösung den Titer derselben berechnen. Nach obiger Gleichung entfällt bei der

Oxydation auf je ein Atom Eisen ein halbes Atom Sauerstoff. Diese Mengen sind sich daher äquivalent, mit anderen Worten: ein Liter Normal-Permanganatlösung entspricht einem Liter Normal-Eisenlösung mit dem Gehalte von 55.88 Gr. Eisen. Und 1 Cbcm. Zehntel-Permanganatlösung entspricht 0.005588 Gr. metallischem Eisen.

Um nun von metallischem Eisen ausgehend, den Titer einer Permanganatlösung zu stellen, muß man zunächst eine genau gewogene Menge reines Eisen in schwefelsaures Eisenoxydul verwandeln. Es geschieht dies, indem man das Eisen unter Luftabschluß in verdünnter Schwefelsäure löst. Die Fernhaltung der Luft, deren Sauerstoff sonst eine Oxydation bewirken würde, kann in verschiedener Weise erreicht werden.

Zunächst wird ein Stück Eisendraht im beiläufigen Gewichte von 0.1—0.15 Gr. abgewogen und in einen kleinen Erlemeyerkolben gebracht, dann fügt man etwa 50 Cbcm. verdünnter Schwefelsäure zu und verschließt den Kolben mit einem gut schließenden, zweifach durchbohrten Stöpsel. Durch die eine Durchbohrung führt ein kurzes Rohr, durch die andere ein langes, welches bis nahe an die Oberfläche der Flüssigkeit, oder bis in dieselbe reicht. Durch dieses Rohr leitet man einen langsamen Strom von Kohlenensäure in oder über die Flüssigkeit, während man gleichzeitig durch gelindes Erwärmen die Lösung des Eisendrahtes befördert. Die Kohlenensäure verdrängt vollständig die Luft, und somit kann keine Oxydation des entstehenden schwefelsauren Eisenoxyduls stattfinden. Wenn die Lösung des Eisendrahtes beendet ist, so entfernt man die Flamme und läßt, indem man fortwährend Kohlenensäure durch den Kolben leitet, abkühlen. Dann wird der Inhalt desselben mit der zu prüfenden Permanganatlösung titirt. Die Titrirung kann bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden; die Erkennung des Endpunktes erfordert einige Uebung, da in dem Maße, als das Eisenoxydul in das Oxyd übergeht, die Flüssigkeit eine gelbliche Färbung annimmt, welche die Erkennung der ersten Rothfärbung erschwert. Es ist daher auch unbedingt

erforderlich, die Lösung entsprechend zu verdünnen. Auch muß rasch gearbeitet werden, da sonst schon durch den Sauerstoff der Luft eine Oxydation stattfindet.

Eine andere Art, die Luft abzuhalten, besteht darin, daß man den Kolben, in welchem man die Lösung vornimmt, mit einem Bunsen'schen Ventil verschließt. Dasselbe wird fertig, indem man zunächst in den Hals des Kolbens einen Stöpsel einsetzt, durch dessen Durchbohrung ein kurzes Stück Glasrohr führt. Ueber das Ende desselben wird ein kurzes Stück dickwandigen Kautschukschlauches gezogen, in dessen anderes Ende man ein Stückchen Glasstab einsetzt, so daß es vollständig geschlossen ist. Vorher hat man in der Mitte des Kautschukschlauches mit einem scharfen Messer einen ungefähr 10 Mm. langen Schnitt von Innen nach Außen geführt. Fängt nun der Inhalt des Kolbens zu kochen an, so verdrängt der entstehende Wasserdampf den Wasserstoff, welcher sich bei der Lösung des Eisens nach der Formel:



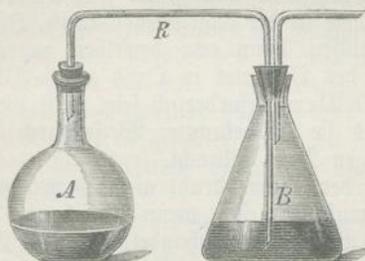
Eisen Schwefelsäure schwefel. Eisenoxydul Wasserstoff

entwickelt, die in dem Kolben vorhandene Luft, welche durch den sich nur nach außen öffnenden Schnitt im Schlauche austritt, und der Innenraum des Kolbens bleibt permanent mit einem Gemenge von Wasserdampf und Wasserstoff gefüllt. Ist die Lösung beendet und entfernt man die Flamme, so kann keine Luft eintreten. Selbstverständlich muß man hierzu Kolben von genügender Wandstärke wählen, da sonst die Gefahr vorhanden ist, daß nach erfolgter Abkühlung die Kolben durch den äußeren Luftdruck zerdrückt werden.

Schließlich kann man sich zu dem gedachten Zwecke auch der in Fig. 58 abgebildeten Vorrichtung bedienen. In den Kolben A wird der zu lösende Eisendraht, sowie die Schwefelsäure gebracht. Von A führt ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Rohr R nach dem Kolben B, in welchem es nahe bis auf den Boden reicht, und in welchem sich soviel

destillirtes Wasser befindet, daß das Ende von R noch in dieses eintaucht. Sobald die Flüssigkeit in A kocht, verdrängt ebenfalls wieder der Wasserdampf und der Wasserstoff die Luft, es entweicht dieselbe durch die Flüssigkeit in B und später werden hier Blasen von Wasserstoff austreten. Ist alles Eisen gelöst, so entfernt man die Flamme, und in dem Maße, als sich der Inhalt von A abkühlt, wird Wasser aus B zurückgesaugt. Dieses schließt einerseits der Luft den Zutritt ab, andererseits aber kühlt es den Inhalt von A ab und verdünnt denselben.

Fig. 58.



An Stelle von Wasser könnte man in den Kolben B auch eine verdünnte Lösung von Natriumbicarbonat bringen, indem diese zurückgesogen wird, entwickelt sich in A Kohlensäure, welche die Bicarbonatlösung wieder nach B zurückdrängt, und dieses Spiel wiederholt sich so lange, bis der Inhalt von A vollständig erkaltet ist.

Da in den meisten Fällen das Eisen nicht vollkommen rein ist, sondern immer mehr oder weniger Kohlenstoff enthält, ist es sehr wesentlich, zu diesen Bestimmungen reinen Eisendraht zu verwenden. Als solcher eignet sich am besten der gewöhnliche, weiche Blumendraht, je weicher derselbe ist, desto weniger Kohlenstoff wird er enthalten. Man säubert ihn an der Oberfläche von Rost, indem man

ihn mehreremale durch Schmirgelpapier zieht, und wägt dann Stücke von dem angegebenen Gewichte ab. Indem man dann immer Stücke von gleicher Länge verwendet, werden dieselben nur wenig im Gewichte differiren. Clavierdraht ist nicht empfehlenswerth, da derselbe stets eine größere Menge Kohlenstoff enthält. Ein Gehalt an Kohlenstoff giebt sich während des Lösens des Drahtes in Schwefelsäure deutlich daran zu erkennen, daß sich dann Kohlenwasserstoffe von höchst üblem Geruche entwickeln.

Will man sich eine empirische Permanganatlösung bereiten, von welcher, wie schon auf Seite 205 des Näheren auseinandergesetzt, 1 Cbcm. 0.010 Gr. Eisen entspricht, so wiegt man Drahtstücke von genau 0.1, 0.2 oder 0.3 Gr. ab und löst diese in der angegebenen Weise. Ist die Lösung richtig, so müssen dann von derselben zur vollständigen Ueberführung des Drydules in Dryd genau 10, 20, beziehungsweise 30 Cbcm. erforderlich sein. Ist die Lösung zu stark, so wird sie in bekannter Weise durch Verdünnung auf den richtigen Titer gebracht.

Da auch der Blumen draht niemals vollkommen reines Eisen ist, so muß man sich, wenn es sich um Ausführung ganz genauer Bestimmungen handelt, reines Eisen selbst bereiten. Nach A. Classen (chemisch-analytische Titrimethode) verfährt man hierzu in folgender Weise:

In einer tarirten Platinschale löst man eine beliebige Menge von krytallisirtem schwefelsauren Eisenammonium, etwa 1 Gr. in 25 Cbcm. Wasser, fügt eine Lösung von oxalsaurem Kalium (1 Theil in 3 Theilen Wasser) hinzu, bis die Flüssigkeit intensiv gelbroth erscheint. In dieser Flüssigkeit löst man noch 4—5 Gr. oxalsaures Ammonium unter Erwärmen, verdünnt mit beiläufig 200 bis 250 Cbcm. Wasser, und scheidet das Eisen bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strome von 1—1.05 Ampère aus. Ist die Flüssigkeit entfärbt, so unterbricht man den Strom, gießt die Flüssigkeit sofort ab und wäscht das auf der Platinschale fest anhaftende Eisen zuerst mit kaltem Wasser, dann mit reinem starken Alkohol wiederholt aus. Das

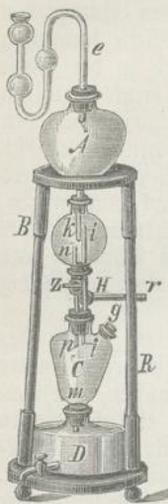
Metall wird wenige Minuten im Luftbade bei 80 bis 100 Grad getrocknet und durch Schwefelsäure in Lösung gebracht. Hierzu übergießt man das Eisen in der bedeckten Schale mit verdünnter Schwefelsäure und gießt alsdann concentrirte Säure zu, so daß die Flüssigkeit sich erwärmt und die Auflösung rasch erfolgt. Die heiße Flüssigkeit wird sofort in der Platinschale mit Permanganatlösung titirt.

Wie man sieht, bildet bei dieser Methode die über der Schale lagernde Wasserstoffatmosphäre einen genügenden Schutz gegen Oxydation, und in ähnlicher Weise kann man auch die Lösung des Blumendrahtes einfach in der Weise bewirken, daß man denselben in den kleinen Erlemeyer kolben bringt, mit verdünnter Schwefelsäure übergießt und den Kolben durch Auflegen eines kleinen Uhrgläschens verschließt. Wo dasselbe auf dem Rande des Kolbens aufliegt, wird sich bei der Erwärmung bald Wasserdampf condensiren, und das sich hier ansammelnde Wasser wirkt in ähnlicher Weise wie ein Ventil: es gestattet wohl den Dämpfen und dem Wasserstoff den Austritt, verhindert aber vollständig den Zutritt der Luft.

Da es bei mañanalytischen Operationen häufig der Fall ist, daß Lösungen, wie z. B. jene des Eisendrahtes unter Abschluß der atmosphärischen Luft erfolgen müssen, was man durch Arbeiten im indifferenten Gasstrome erreicht, wollen wir an dieser Stelle auch eine neue Construction eines Gasentwicklers besprechen, welche sich ausgezeichnet bewährt. Es ist dies der von N. Teclu construirte Gasentwickler (Fig. 59), welcher sowohl zur Darstellung von Wasserstoff und Kohlenäure, als auch von Schwefelwasserstoff dienen kann. Dieser Gasentwickler besitzt gegenüber anderen Apparaten den wesentlichen Vortheil, daß er nicht nur eine directe Regulirung des Gases und der zufließenden Säure gestattet, sondern es auch ermöglicht, ohne den Gang des Apparates zu unterbrechen, die verbrauchte, d. h. in Salzlösung übergangene Säure zu entfernen, und diese, sowie das feste Entwicklungsmaterial — kohlensäurer Kalk, Zink oder Schwefeleisen — durch neues zu ersetzen.

Um den Apparat in Thätigkeit zu versetzen, wird der Hahn Z, welcher ein gewöhnlicher, einfacher Hahn ist, geschlossen, und der Hahn H derart gestellt, daß die Gefäße B und C und die Röhre r in Verbindung treten. Um dies zu ermöglichen, besitzt der Hahn H eine T-förmige Bohrung, so daß je nach seiner Stellung entweder nur die Gefäße B

Fig. 59.



oder diese Gefäße mit der Röhre r, oder endlich das Gefäß B oder C mit der Röhre r in Verbindung tritt. Gießt man nun die in Verwendung kommende Säure in das Gefäß A, so wird diese durch die Röhre k in das Gefäß B fließen und in diesem emporsteigen; das Niveau derselben darf jedoch nicht über das oben offene Ende der Röhre i reichen. Oeffnet man den Hahn Z, so gelangt die Säure tropfenweise oder in Form eines dünnen Strahles bloß durch die enge Spitze der Röhre p in das Gefäß C, in welchem sich das feste Gasentwicklungsmateriale, wie Zink, kohlenaurer Kalk u. befindet. Das Gefäß C ist conisch geformt, zweifach tubulirt, und der Boden desselben wird durch eine durchlöchernte Kautschukplatte m gebildet. In dieses Gefäß wird das Materiale in nicht zu großen Stücken bis zur Spitze der Röhre p eingetragen, wo es, nicht nur mit Rücksicht auf die Ausnützung der Säure, eine verhältnißmäßig hohe Schicht erreicht, sondern sich auch entsprechend ersezt, indem sich die entstandenen Lücken ausfüllen. Der eine Tubus vermittelt den Zufluß der Säure und den Austritt des Gases, der andere dagegen hat den Zweck, das Eintragen des festen Materiales zu ermöglichen.

Das in C entwickelte Gas strömt gleichzeitig durch die Röhre i in das Gefäß B, wo es einen Druck auf die Säure ausübt. Hierdurch wird letztere durch die Röhre k

in das Gefäß A gehoben, dessen Fassungsraum mindestens ebenso groß ist, wie jener des Gefäßes B; bei größerem Druck wird das Niveau der Säure im Gefäße B unter das Rohrende n zu stehen kommen, und der weitere Zufluß der Säure in das Gefäß C hört auf. Läßt die Spannkraft des Gases nach, dann wird im Gefäße B die Säure steigen und wieder in das Gefäß C tropfen. Es wird sich demnach der Zufluß der Säure entsprechend der entweichenden Gasmenge automatisch regeln. Durch Schließen des Säurehahnes erfolgt auch bald die Unterbrechung des Säurezuflusses, allein wegen der Undichtigkeit des Apparates würde sich die Spannkraft des Gases bald soweit vermindern, daß ein Zutropfen von Säure wieder eintreten würde; nur das Absperren des Säurehahnes unterbricht dauernd die Gasentwicklung. Die im Gefäße C sich bildende Salzlösung tropft fortwährend in das Gefäß D, dessen Fassungsraum ausreicht, um eine größere Menge derselben aufzunehmen.

Die Einrichtung des Apparates gestattet ferner ohne Schwierigkeit das Nachfüllen der Säure durch das Gefäß A und die Entleerung der Salzlösung durch die Abflußröhre D während der Thätigkeit des Entwicklers; desgleichen kann aber auch das feste Entwicklungsmateriale ersetzt werden. Zu diesem Zwecke wird zunächst durch Vermehrung des Säurezuflusses auf das feste Entwicklungsmateriale das Niveau der Säure im Gefäße B so weit erniedrigt, daß der Säurezufluß aufhört, dann der Säurehahn geschlossen und der T-Hahn in jene Stellung gebracht, welche eine Verbindung des Gefäßes B mit der Röhre r herstellt. Unter diesen Umständen kann nun der Pfropf g entfernt und neues Materiale eingetragen werden. Diese Einrichtung ist auch deshalb vortheilhaft, weil ohne umständliche Vorkehrungen die hohe Schicht des festen Materiales hiedurch erhalten und falls sich durch die Einwirkung der Säure ein Canal gebildet haben sollte, dieser mit einem Stabe leicht beseitigt werden kann. Mit der Gasausströmungsröhre stehen jene Vorrichtungen in Verbindung, welche das Reini-

gen des Gases bezwecken und entsprechend viele Abzweigungen des Gasstromes gestatten.

Der eigentliche Entwickler ist nur aus Glas und Kautschuk, das Stativ desselben R ist aus Holz angefertigt.

Dieser Apparat kann von der Firma Lenoir & Forster (Wien) bezogen werden.

c) Titerstellung der Permanganatlösung gegen schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon.

Da man nicht immer im Besitze vollkommen reinen Eisendrahtes ist, und da ferner die Lösung desselben viel Zeit erfordert, ist es für manche Fälle zweckmäßig, zur Titerstellung der Permanganatlösungen sich einer krystallisirten Verbindung, in welcher das Eisen als Oxydulsalz vorhanden ist, zu bedienen. Eine solche Verbindung muß jedoch allen jenen Anforderungen entsprechen, welche wir an eine Urprüfungs-substanz zu stellen berechtigt sind, sie muß leicht rein darstellbar sein, eine constante Zusammensetzung besitzen, nicht verwittern, und endlich ein hohes Molekulargewicht haben. Alle diese Eigenschaften vereinigt das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammonium, auch Mohr'sches Salz genannt. Dasselbe krystallisirt wohl mit sechs Molekülen Krystallwasser, doch verwittert es nicht an der Luft, wogegen Eisenvitriol, welchen man sonst auch anwenden könnte, große Neigung zum Verwittern besitzt, und sich überdies auch sehr leicht oberflächlich oxydirt, wodurch dann braune Flecken entstehen.

Das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammonium ist nach der Formel $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt, und bildet wasserhelle, lichtgrünliche harte Krystalle, welche sehr beständig sind.

Um dieses Salz vollkommen rein zu erhalten, genügt es nicht, dasselbe wiederholt umzukrystallisiren, vielmehr ist es erforderlich, zur Darstellung von vollkommen reinen Materialien auszugehen. Zunächst hat man sich also ein Eisen-

sulfat (Eisenvitriol) in der Weise darzustellen, daß man reines Eisen in Schwefelsäure löst, die Lösung zur Krystallisation bringt, und die erhaltenen Krystalle trocknet. Ferner bereitet man sich aus reinem Ammoniak oder aus kohlenstoffsaurem Ammon und Schwefelsäure schwefelsaures Ammon, und bringt die Lösung ebenfalls zur Krystallisation. Um nun aus diesen beiden Bestandtheilen das Salz zu bereiten, werden die äquivalenten Mengen Eisenvitriol und schwefelsaures Ammon — 277·42, beziehungsweise 131·84 Theile — abgewogen, in wenig Wasser gelöst, wobei man, um an Lösungsmittel zu sparen, das Wasser auf etwa 70 bis 80 Grad erwärmt, und dann die klaren eventuell filtrirten Lösungen in einer Porzellanschale vereinigt. In dieser läßt man dann unter häufigem Umrühren erkalten, wobei sich das Salz als feines Krystallmehl abscheidet. Zweckmäßig ist es, um eine Oxydation zu vermeiden, einige Tropfen Schwefelsäure zuzufügen. Das Krystallmehl sammelt man dann auf Glaswolle, läßt es abtropfen oder saugt es auf einen Witt'schen Filter, wie bei der Darstellung der reinen Oxalsäure beschrieben, ab. Auch kann man dasselbe mit verdünntem Alkohol waschen. Dann wird es bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Filtrirpapier getrocknet, bis es von diesem glatt, und ohne mehr im geringsten zu haften, abläuft. Man bewahrt das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak in gut schließenden Gefäßen und zweckmäßig im Dunkeln auf.

Nachdem das Mohr'sche Salz ein Atom Eisen enthält, und diese Menge einem halben Atom, oder einem Äquivalente Sauerstoff entspricht, ist das Äquivalentgewicht des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniums gleich dessen Molekulargewicht, also 391·30 Gr. Um mit Hilfe dieser Verbindung eine Permanganatlösung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, würden wir also zur Darstellung einer Zehntelnormal-Lösung 39·13 Gr. zu einem Liter lösen, und von dieser Lösung in bekannter Weise aliquote Mengen mit der Permanganatlösung titiren. Ist die Permanganatlösung ebenfalls genau zehntelnormal, so müssen sich gleiche Mengen derselben und des Doppelsalzes entsprechen. Ist sie

zu stark, so wird sie in bekannter Weise durch Verdünnung auf die richtige Stärke gebracht.

Die Lösungen des Mohr'schen Salzes sind ziemlich lange, ohne eine Veränderung zu erleiden, haltbar. Ist die Flasche, in welcher man die Lösung aufbewahrt, nicht mehr vollständig gefüllt, so thut man gut, aus derselben vorher durch Einleiten von Kohlenäure alle Luft zu verdrängen, und sie hierauf erst gut zu verschließen.

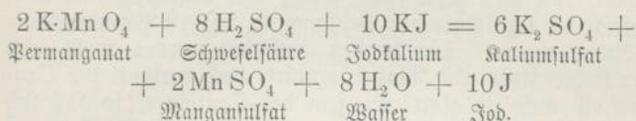
d) Titerstellung der Permanganatlösung gegen Ferrocyankalium.

Das Ferrocyankalium $K_4Fe(CN)_6$, auch gelbes Blutlaugensalz genannt, wird durch die oxydirende Wirkung der Permanganatlösung in Ferricyankalium, $K_3Fe(CN)_6$, übergeführt. Ersteres Salz, welches mit sechs Molekülen Krystallwasser krystallisirt, kann leicht durch Umkrystallisiren rein erhalten und dann zur Titerstellung der Permanganatlösung verwendet werden. Doch ist, da das entstehende Ferricyankalium, auch rothes Blutlaugensalz genannt, in Lösung eine gelbe Farbe besitzt, die durch den ersten Tropfen überschüssiger Permanganatlösung bedingte Rothfärbung nur schwierig, und nur bei einiger Uebung mit Sicherheit zu erkennen. Man wird daher dieses Salz nur dann zur Titerstellung verwenden, wenn man mit der betreffenden Permanganatlösung den Gehalt von Handelsproducten oder Rohsalzen an Ferrocyankalium feststellen will.

Man verwendet dann entweder empirische Lösungen, indem man ermittelt, wieviel von einer gegebenen Permanganatlösung zur Oxydation einer abgewogenen Menge reinen Ferrocyankaliums erforderlich ist, oder man verwendet die zehntelnormale Permanganatlösung mit 3.1534 Gr. Kaliumpermanganat im Liter, und bereitet sich dann ebenfalls eine Zehntel-Ferrocyankaliumlösung, welche, da hier das Aequivalentgewicht ebenfalls dem Molekulargewicht gleich ist, 47.564 Gr. $K_4Fe(CN)_6 + 6H_2O$ enthält.

e) Titerstellung der Permanganatlösung auf jodometrischem Wege.

Diese Art der Titerstellung beruht darauf, daß durch Permanganatlösung aus einer mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure angesäuerten Lösung von Jodkalium eine dem Gehalte der Permanganatlösung äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt wird. Diese Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Durch jedes Molekül Kaliumpermanganat werden daher fünf Atome Jod ausgeschieden, welche sich in der im Ueberschusse vorhandenen Jodkaliumlösung auflösen. Durch Titration mit Natriumthiosulfatlösung (siehe den Abschnitt über Jodometrie) kann diese Menge Jod mit großer Schärfe bestimmt werden. Zweckmäßiger ist es jedoch, das freie Jod nicht direct zu titriren, sondern zunächst einen Ueberschuß von Thiosulfatlösung zuzugeben, und dann diesen mit Zehntel-Jodlösung, unter Verwendung von Stärkелösung als Indicator zurückzumessen.

Es würde uns zu weit führen und zu Wiederholungen Veranlassung geben, wollten wir schon an dieser Stelle genau die Ausführung dieser Titerstellung besprechen. Es sei daher auf den Abschnitt über Jodometrie verwiesen, wo wir auch nochmals Gelegenheit haben werden, auf diese Bestimmung zurückzukommen.

2. Oxydimetrische Operationen.

Auf oxydimetrischem Wege kann eine große Reihe von Verbindungen maßanalytisch bestimmt werden, viele dieser

Methoden finden häufige Anwendung in der Praxis. Einzelne Bestimmungen, welche auf oxydimetrischem Wege ausgeführt werden können, haben wir schon bei der Titerstellung der Permanganatlösung besprochen, so die Bestimmung des Eisens in metallischem Eisen und in Oxydulsalzen, ferner die Bestimmung der Oxalsäure und des gelben Blutlaugensalzes. Im Nachstehenden wollen wir nun noch eine Reihe anderer Bestimmungen besprechen.

Vorher wollen wir jedoch noch erwähnen, daß sich nicht, wie man annehmen sollte, alle organischen Säuren gleich der Oxalsäure zur Bestimmung mittelst Permanganatlösung eignen. Die meisten derselben werden wohl auch zu Kohlenäure und Wasser oxydirt, doch verläuft die Oxydation nicht so glatt wie jene der Oxalsäure, so daß sich hierauf keine titrimetrische Operation gründen läßt.

a) Bestimmung von Eisenoxydsalz.

Soll mittelst Permanganatlösung Eisenoxydsalz maßanalytisch bestimmt werden, so ist es vorher erforderlich, dasselbe in Eisenoxydulsalz überzuführen. Dies geschieht, indem man auf das Eisenoxydsalz, nachdem man dasselbe in Wasser oder in verdünnter Schwefelsäure gelöst hat, nasgirenden Wasserstoff einwirken läßt. Diesen erzeugt man in der Lösung selbst, indem man in diese, nachdem sie mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde, einige Stückchen reines, eisenfreies Zink einwirft oder eine an einem Platindrahte befestigte Zinkstange einstellt. Im letzteren Falle bildet das Zink und das Platin ein Element, wodurch die Entwicklung des Wasserstoffgases befördert wird. Man kann die Reduction auch durch Erwärmen unterstützen. Dieselbe ist beendet, wenn die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden ist. Um sich volle Gewißheit zu verschaffen, daß nunmehr die Lösung nur Oxydulsalz enthält, entnimmt man einen Tropfen derselben, und bringt ihn auf einem weißen Porzellanteller mit einem Tropfen Rhodankaliumlösung zusammen. Es darf keine, oder aber, da diese Re-

action äußerst empfindlich ist, nur mehr eine ganz schwache Rothfärbung eintreten. Während der Reduction kann man, was jedoch nicht unbedingt nöthig ist, die Luft durch Anwendung eines Bunsen'schen Ventiles, oder durch Durchleiten eines mäßigen Kohlenäurestromes abhalten.

Ist die Reduction beendet, so wird die Lösung in bekannter Weise mit der Permanganatlösung titirt. Ein Obem. Zehntel-Permanganatlösung entspricht

0.005588 Gr. metallischem Eisen,
 0.007184 > Eisenoxydul, FeO ,
 0.007982 > Eisenoxyd Fe_2O_3 .

b) Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd.

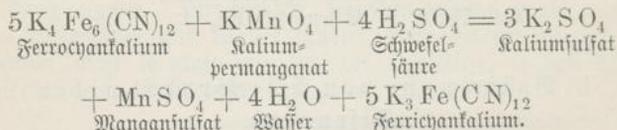
Die Bestimmung wird in der Weise ausgeführt, daß man eine gewogene Menge des Gemisches zunächst in Schwefelsäure löst, und auf ein bekanntes Volumen bringt. In aliquoten Theilen desselben bestimmt man dann durch directe Titration mit Permanganat den Gehalt an Eisenoxydul. In einem weiteren Theile wird das vorhandene Eisenoxyd durch Zink, wie oben angegeben, zu Oxydul reducirt und nun die Gesamtmenge des Eisens mit Permanganatlösung titirt. Beide Resultate berechnet man zunächst auf metallisches Eisen und subtrahirt die gefundenen Mengen. Die Differenz, welche dem Eisenoxyd entspricht, wird durch Multiplication mit dem Factor 0.7001 auf Eisenoxyd umgerechnet, während man die durch directe Titration vor der Reduction gefundene Zahl als Eisenoxydul berechnet.

c) Bestimmung von Ferro- und Ferricyan- kalium.

Die Bestimmung des gelben Blutlaugensalzes, Ferricyan- kalium, mittelst Permanganatlösung haben wir schon

kurz erwähnt, als wir die verschiedenen Methoden der Titerstellung von Permanganatlösungen besprachen. Wir haben dort gesagt, daß sich das Ferrocyankalium nicht besonders als Urtitersubstanz eignet, da der Endpunkt der Oxydation zu Ferricyankalium nicht mit großer Schärfe erkennbar ist. Da jedoch das Ferrocyankalium große Wichtigkeit besitzt, wollen wir nunmehr die technische Prüfung dieses Salzes, sowie des rothen Blutlangensalzes eingehender besprechen.

Ferrocyankalium wird bei Gegenwart von Schwefelsäure durch Permanganat nach folgender Gleichung oxydirt:



Zu dieser Bestimmung wird man besser thun, nicht eine genau zehntelnormale Permanganatlösung zu bereiten, sondern eine empirische Lösung herzustellen, welche man erhält, indem man beiläufig 5 Gr. Permanganat zu einem Liter löst. Diese Lösung stellt man gegen reines Ferrocyankalium, indem man genau 2 Gr. desselben zu einem Liter löst und je 100 Cbcm., entsprechend 0.2 Gr. nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in einer weißen Porzellanschale titirt.

Um ein Handelsproduct zu untersuchen, löst man von demselben ebenfalls 2 Gr., oder aber, um einen besseren Durchschnitt zu erhalten, 20 Gr. zu einem Liter und titirt je 100, beziehungsweise 10 Cbcm., entsprechend 0.2 Grm. Substanz. Entsprechen 0.2 Gr. des reinen Ferrocyankaliums A Cubikcentimetern Permanganatlösung und 0.2 Gr. des untersuchten Handelsproductes B Cubikcentimetern, so giebt sich der Procentgehalt des letzteren an reinem Ferrocyankalium nach der Formel:

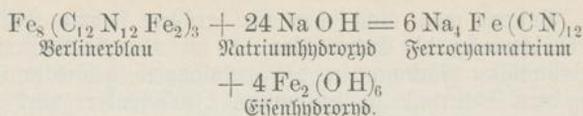
$$\frac{100 \times B}{A}$$

Soferne man nicht schon eine größere Uebung besitzt, ist es schwierig, die Endreaction, d. h. das erste Auftreten der röthlichen Färbung in der grünlichgelb gefärbten Lösung mit Sicherheit zu bestimmen. Insbesondere wird die Erkennung des Endpunktes sehr unsicher, wenn man das Permanganat zu rasch zufließen ließ. Dann entsteht nämlich eine grüne Trübung, welche die scharfe Beobachtung noch mehr erschwert. Man kann zur schärferen Erkennung des Endpunktes daher auch eine Trüffelprobe anwenden, und zwar beruht diese darauf, daß Ferrocyankalium mit Eisenchloridlösung einen blauen Niederschlag liefert, während rothes Blutlaugensalz nur eine braune Färbung erzeugt. Dieselbe wird in bekannter Weise durch Zusammenbringen eines Tropfens der Flüssigkeit und der Eisenchloridlösung auf einem weißen Porzellanteller ausgeführt.

Handelt es sich um Bestimmungen jener Mengen Ferrocyankalium, welche in den Zwischenproducten der Blutlaugensalzfabrikation, wie Schmelze, Rohsalz und Rohlaugen enthalten sind, so muß darauf Rücksicht genommen werden, daß dieselben auch andere Verbindungen außer Ferrocyankalium enthalten, welche durch Permanganat oxydirt werden.

Diese müssen daher zunächst entfernt werden, und man erreicht dies dadurch, daß man das Ferrocyankalium zunächst als Berlinerblau fällt, dieses abfiltrirt, auswäscht, mit Lauge zerlegt und die Lösung, welche nunmehr wieder Ferrocyankalium enthält, titirt.

Zu diesem Zwecke versetzt man die mit Salzsäure schwach angesäuerte klare Lösung des betreffenden Productes mit einer Lösung von Eisenchlorid, sammelt den entstehenden Niederschlag von Berlinerblau auf einem Filter und wäscht denselben sorgfältig aus. Hieraus wird der auf dem Filter befindliche Niederschlag mit warmer, nicht zu concentrirter Natronlauge übergossen, wodurch er in Ferrocyankalium und Eisenhydroxyd zerfällt:



Das auf dem Filter verbleibende Eisenhydroxyd wird gut ausgewaschen, das gesammte Filtrat mit Schwefelsäure stark angesäuert und schließlich mit Permanganatlösung, welche, wie oben angegeben, auf reines Ferrocyankalium gestellt wurde, titirt. Die Berechnung geschieht ebenfalls in der gleichen Weise.

Eine andere Methode zur Bestimmung des Ferrocyankaliums in Rohsalz oder in Rohlaugen wurde von Tcherniak ausgearbeitet. Man löst nach dem genannten Autor 3 Gr. Rohsalz in einem dünnwandigen Meßkolben von 500 Cbcm. Inhalt, oder bringt mittelst der Pipette eine gemessene Menge von ähnlichem Gehalte an Ferrocyankalium in denselben, säuert mit Schwefelsäure an und versetzt mit einer solchen Menge einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat, daß die rothe Färbung nach einem einige Minuten andauerndem Umschwenken nicht mehr verschwindet. Nach etwa sechsständigem Stehen fügt man nicht zu wenig Natriatron hinzu und erhitzt unter Schütteln bis zum Sieden. Dann fügt man zu der heißen Flüssigkeit eine solche Menge Eisenvitriollösung, daß der entstehende Niederschlag durch ausgechiedenes Eisenoxydul schwarz gefärbt ist, läßt erkalten, was durch Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser beschleunigt wird, füllt bis zur Marke auf und filtrirt schließlich, nachdem durch kräftiges Umschütteln eine innige Mischung erzielt wurde, durch ein trockenes Faltenfilter. In einem aliquoten, nicht zu kleinen Theile des Filtrates bestimmt man dann durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung nach entsprechendem Ansäuern mit Schwefelsäure den Gehalt an Ferrocyankalium.

Diese Methode beruht darauf, daß die im Rohsalze oder den Rohlaugen enthaltenen Verunreinigungen durch das zuerst im Ueberschusse zugesetzte Kaliumpermanganat

Zur Ausführung löst man eine gewogene Menge Ferricyankalium in einem 250 oder 500 Cbcm. fassenden Kolben in wenig Wasser, fügt überschüssige Natron- oder Kalilauge hinzu, kocht auf und trägt nach und nach in kleinen Partien eine concentrirte Eisenvitriollösung ein, bis die Farbe des hierbei entstehenden Niederschlages, welcher ursprünglich aus Eisenhydroxyd besteht und gelbroth gefärbt ist, vollkommen schwarz erscheint. Dann ist Eisenoxydul niederschlagen und die Reduction beendet. Nach dem Erkalten wird mit destillirtem Wasser bis zur Marke aufgefüllt, durch Umschütteln gut gemischt, und durch ein trockenes Faltenfilter filtrirt.

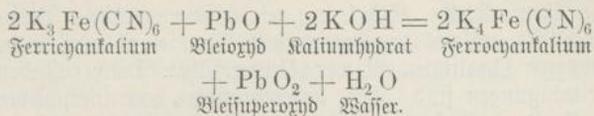
Vom Filtrate werden aliquote Theile in bekannter Weise mit Permanganatlösung — nach vorhergehendem starken Ansäuern — titirt. Die Umrechnung der gefundenen Resultate auf Ferricyankalium ergiebt sich aus den oben mitgetheilten Zahlen.

Nach Sintl bringt man die neutrale oder alkalische Lösung einer gewogenen Menge Ferricyankalium in ein schief gestelltes Reagenzglas oder einen Erlenneyerkolben von entsprechendem Fassungsvermögen und fügt etwas Natriumamalgam hinzu. Nach etwa zehn Minuten ist die Reduction beendet. Man gießt dann die Flüssigkeit vorsichtig vom abgetriebenen Quecksilber ab, spült mit Wasser gut nach, säuert stark mit Schwefelsäure an und titirt mit Kaliumpermanganatlösung.

Natriumamalgam wird bereitet, indem man metallisches Natrium in kleinen Stücken in erwärmtes Quecksilber einträgt und es mittelst eines Glasstabes unter das Quecksilber drückt. Nach ganz kurzer Zeit verbinden sich Quecksilber und Natrium unter lebhafter Feuererscheinung und Ausstoßung weißer Dämpfe. Die Operation ist derart durchzuführen, daß der dieselbe Ausführende entsprechend geschützt ist. Das Amalgam erstarrt nach kurzer Zeit zu einer grauen, spröden Masse, welche sich leicht zerkleinern läßt. Dasselbe muß vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden.

Nach der Vorschrift von de Haen wird zur Reduction des Ferricyankaliums Bleioxyd in alkalischer Lösung verwendet.

Die Reduction verläuft nach folgender Gleichung:



Die Ausführung erfolgt derart, daß man von einer Lösung von 5 Gr. Ferricyankalium in 250 Cbcm. Wasser 10 Cbcm., entsprechend 0.2 Gr. abmißt, mit 5—8 Cbcm. concentrirter Kalilauge versetzt, fast zum Kochen erhitzt und 0.4 bis 0.5 Gr. fein zerriebenes Bleioxyd einträgt. Das Bleioxyd geht zum Theile sofort in Superoxyd über und färbt sich hierbei braun, die Reduction ist nach kurzer Zeit beendet, und an dem vollkommenen Verschwinden der ursprünglichen rothen Farbe leicht erkennbar. Nun wird die Flüssigkeit verdünnt, filtrirt, der Rückstand am Filter gut ausgewaschen und das gesammte Filtrat auf ungefähr 250 Cbcm. ergänzt. Dann wird stark angesäuert und mit Kaliumpermanganatlösung titirt.

Eine weitere, auf jodometrischen Vorgängen basirende Methode werden wir in dem betreffenden Abschnitte kennen lernen.

Ist Ferricyankalium in einem Gemische mit Ferrocyankalium zu bestimmen, so titirt man zunächst letzteres in gewöhnlicher Weise, also ohne vorhergehende Reduction, mittelst Kaliumpermanganat. Hierauf reducirt man in einer neuen Probe das Ferricyankalium, titirt, und rechnet das Resultat auf Ferrocyankalium um. Von dieser Zahl, welche sich aus dem ursprünglich vorhandenen und dem durch Reduction entstandenen Ferrocyankalium zusammensetzt, zieht man die Menge des durch directe Titration gefundenen Ferrocyankaliums ab, und rechnet den Rest auf Ferricyankalium um.

d) Bestimmung von Berliner- und Pariserblau.

Aus der reinsten Sorte von Ferrocyaneisen, dem Pariserblau, wird durch Vermengen mit weißen Substanzen, wie Thon, Kreide, Stärke u., ein minderwerthiges Product hergestellt, welches die Bezeichnung Berlinerblau, in noch minderen Qualitäten Mineralblau führt. Die verschiedenen Beimengungen sind aber untereinander von verschiedener Deckkraft, so daß die Güte eines Berlinerblaus nicht von dessen Farbenintensität, sondern vom Gehalte an reinem Ferrocyaneisen, dem sogenannten Pariserblau, abhängig ist.

Zur Bestimmung des reinen Pariserblau in Berlinerblau oder Mineralblau, oder eventuell im Pariserblau selbst, wenn es sich um den Nachweis einer Fälschung dieser Farbe handelt, welche aus reinem Ferrocyaneisen bestehen soll, verfährt man derart, daß man eine gewogene Menge der Farbe mit Kalilauge behandelt, wodurch das Ferrocyaneisen in Ferrocyankalium und Eisenhydroxyd zerlegt wird. Letzteres bleibt mit den fremden Beimischungen als Niederschlag zurück. Man filtrirt ab und wäscht den Niederschlag gut aus.

Die Zerlegung des Berlinerblaus durch Kalilauge erfolgt nach der Gleichung:



Das Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit einer auf reines Ferrocyankalium gestellten Permanganatlösung titirt. Aus der Anzahl der verbrauchten Cubiccentimeter Permanganatlösung und obiger Gleichung läßt sich dann unschwer der Gehalt der untersuchten Probe an Ferrocyaneisen berechnen.

Zweckmäßiger ist es, die Permanganatlösung, welche man zur Ausführung dieser Bestimmung verwendet, nicht

auf Ferrocyankalium, sondern auf reines Ferrocyaneisen zu stellen. Dasselbe wird in der Weise bereitet, daß man die Lösung eines Eisenoxydsalzes in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz gießt, wobei man den Kunstgriff beobachtet, die Mengen derart zu wählen, daß ein bedeutender Ueberschuß von Blutlaugensalzlösung verbleibt. Das entstehende Berlinerblau ist dann in Wasser löslich. Nach *Brücke* wird ein derartiges Berlinerblau bereitet, indem man zunächst folgende Lösungen darstellt:

217 Gr.	Blutlaugensalz in
1100 »	Wasser;
10 »	Eisenchlorid in
100 »	Wasser.

100 Cbcm. der Eisenchloridlösung werden mit dem doppelten Volumen einer gesättigten Lösung von Glaubersalz in Wasser gemengt und von dieser Lösung so lange der Blutlaugensalzlösung zugegeben, bis kein blauer Niederschlag mehr entsteht.

Mit Bezug auf die Entstehung des Niederschlages ist der Zusatz der Glaubersalzlösung (schwefelsaures Natrium) vollkommen indifferent und hat nur den Zweck, die Lösung des Niederschlages während der Darstellung — derselbe ist in Salzlösungen unlöslich — zu verhindern.

Um ein reines Berlinerblau zu erhalten, wird der Niederschlag auf ein Filter gebracht und so lange mit Wasser gewaschen, bis sich das abfließende Waschwasser blau zu färben beginnt. Dies ist ein Zeichen, daß nunmehr die Salze entfernt sind, man trocknet nunmehr den Niederschlag und verwendet denselben in der angegebenen Weise zur Titerstellung.

e) Bestimmung der Gerbfäure.

Die maßanalytische Bestimmung der Gerbfäure beruht auf der Oxydirbarkeit derselben in schwefelsaurer Lösung durch Permanganat bei Gegenwart einer größeren Menge

von Indigocarmin. Es ist dies jedoch keineswegs eine ebenso glatt verlaufende Methode, wie etwa die maßanalytische Bestimmung des Eisens, vielmehr erhält man nur dann übereinstimmende Resultate, wenn die Ausführung stets genau in der gleichen Weise und nach einer bestimmten Vorschrift vorgenommen wird. Dazu kommt aber noch, daß sich die in den verschiedenen Pflanzen und sonstigen Vegetabilien vorkommenden Gerbsäuren durchaus nicht gleich verhalten, was darin zum Ausdruck kommt, daß gleiche Mengen der verschiedenen Gerbsäuren nicht die gleichen Mengen Permanganat zur Oxydation verbrauchen. Dieser Uebelstand ließe sich leicht beseitigen, wenn man die Permanganatlösung stets auf die betreffende Gerbsäure stellen könnte, doch ist dies auch nur in den seltensten Fällen durchführbar, und man ist daher dahin übereingekommen, alle Resultate auf Tannin, die am leichtesten rein zu erhaltende Gerbsäure, zu beziehen, d. h. anzugeben, wie viel Grammen Tannin die in dem untersuchten Gerbmateriale vorhandene Gerbsäuremenge entspricht.

In den verschiedenen Gerbstoffextracten des Handels, sowie in den Extracten, welche man aus den diversen Gerbmaterien, wie Lohe, Rinde u. s. w. erhält, sind aber neben Gerbsäure auch stets andere Körper vorhanden, welche ebenfalls durch das Permanganat oxydirt werden. Um daher nicht zu hohe Resultate zu erhalten, sind verschiedene Methoden besprochen worden, welche wir auch im Folgenden erwähnen werden.

Zur maßanalytischen Bestimmung der Gerbsäure benützt man in der Regel empirische Permanganatlösungen, welche man in der Weise bereitet, daß man beiläufig 1.5 Gr. Kaliumpermanganat zu einem Liter Wasser löst, diese Lösung stellt man gegen reine Oxalsäure.

Die Indigocarminlösung wird in der Weise dargestellt, daß man 40 Gr. teigförmigen, reinsten Indigocarmin in Wasser löst, 60 Cbcm. Schwefelsäure zugiebt, mit Wasser auf ein Liter verdünnt und filtrirt.

Bevor man nun die eigentliche Bestimmung ausführen kann, muß man zunächst feststellen, welche Menge der Permanganatlösung je 20 Cbcm. der Indigolösung verbrauchen. Zu diesem Zwecke werden von dieser mit einer Pipette 20 Cbcm. genau abgemessen und in ein Becherglas von entsprechender Größe gebracht, worauf man noch mit einem Liter Wasser verdünnt. Dann stellt man das Becherglas auf eine weiße Unterlage, und läßt nunmehr die Permanganatlösung langsam zufließen, wobei man durch Umrühren für eine rasche Mischung sorgt. Die ursprünglich tief dunkelblaue Farbe der Lösung geht nach und nach in ein dunkles, immer heller werdendes Grün über. Man läßt nun die Permanganatlösung nur sehr langsam und in einzelnen Tropfen zufließen und beobachtet nach jedesmaligem Umrühren die Veränderung, welche die Farbe erleidet. Diese wird immer ausgesprochen gelb, und das Ende der Reaction ist erreicht, sobald der grüne Schimmer vollständig verschwunden ist.

Dieser Wechsel der Färbung ist nicht sehr leicht mit voller Schärfe zu erkennen, vielmehr gehört einige Übung dazu. Um übereinstimmende Zahlen zu erhalten ist es wesentlich, daß die Permanganatlösung nicht zu rasch zufließen gelassen wird. Vom Beginne der Titration bis zu deren Ende soll beiläufig ein Zeitraum von 4 Minuten verstreichen.

Tritt der Farbumschlag nicht scharf ein und behält die Lösung einen röthlichen Schimmer, so ist dies ein Zeichen, daß der Indigocarmin nicht rein genug war. Mit einer solchen Lösung können keine genauen Bestimmungen ausgeführt werden.

Auch die Concentration der Indigolösung ist von Einfluß auf die Resultate. 20 Cbcm. der Indigolösung sollen beiläufig die gleiche Menge Permanganatlösung verbrauchen, ist dies nicht der Fall, so muß die Lösung verdünnt, oder durch Lösen weiterer Mengen Indigocarmin verstärkt werden.

Um nun den Gehalt der Gerbmateriale nach dieser, der Löwenthal'schen Methode zu bestimmen, bringt man

10 Cbcm. der Gerbstofflösung und 20 Cbcm. der Indigolösung nebst einem Liter Wasser in ein großes Becherglas und titirt wie oben angegeben. Die Gerbstofflösung soll nicht concentrirter sein, als daß zu ihrer Oxydation und jener der Indigolösung insgesammt etwa 30 Cbcm. Permanganat verbraucht werden. Wird diese Zahl überschritten, so muß man die Bestimmung mit einer geringeren Menge der Gerbstofflösung wiederholen.

Die Differenz zwischen der Anzahl der zur Oxydation der Indigolösung und der Gerbstofflösung, sowie zur Oxydation der Indigolösung allein verbrauchten Cubiccentimeter Permanganat entspricht der vorhanden gewesenen Menge Gerbsäure.

Die Berechnung geschieht in der Weise, daß man nach den Untersuchungen von *Neubauer* annimmt, daß 63 Gr. krystallisirte Oxalsäure und 41·57 Gr. Tannin gleiche Mengen Permanganat zersetzen. Man berechnet sich also auf Grund der Titerstellung, wie viel Gramm Oxalsäure die verbrauchte Menge Permanganat entspricht und erfährt dann nach der Gleichung

$$y : 63 = x : 41 \cdot 57.$$

worin *y* die der verbrauchten Menge Permanganat entsprechende Oxalsäuremenge bedeutet, *x* die vorhandene Menge Gerbsäure.

Beispiel.

1000 Cbcm. Permanganatlösung entsprechen 3 Gr. krystallisirter Oxalsäure.

20 Cbcm. Indigolösung verbrauchten im Mittel 19·7 Cbcm. Permanganat.

20 Cbcm. Indigolösung und 10 Cbcm. des Gerbstoffextractes verbrauchten im Mittel 29·7 Cbcm. Permanganat.

Zur Oxydation der in den 10 Cbcm. Gerbstoffextract vorhandenen Menge Gerbsäure waren also 29·7—19·7, also 10·00 Cbcm. Permanganatlösung erforderlich.

Nachdem 1000 Cbcm. Permanganatlösung 3 Gr. Oxal-
säure entsprechen, entsprechen die verbrauchten 10 Cbcm.
0.03 Gramm Oxalsäure.

Die vorhandene Menge Gerbsäure in 10 Cbcm. er-
fahren wir demnach nach dem Ansätze:

$$0.03 : 63 = x : 41.57;$$

$$x = 0.0199 \text{ Gr. Tannin.}$$

Jeder Gerbstoffextract enthält aber neben Gerbsäure
auch noch andere Stoffe, welche reducirend auf die Per-
manganatlösung wirken, wird daher die Bestimmung nach
der eben beschriebenen Methode ausgeführt, so müssen noth-
wendiger Weise zu hohe Zahlen erhalten werden, da die
zur Oxydation der erwähnten Stoffe verbrauchte Menge
Permanganat ebenfalls als Tannin berechnet wird. Um
diesen Fehler zu eliminiren, wurden verschiedene Vorschläge
gemacht, am zweckmäßigsten und sich mit den Ansprüchen
der Praxis am meisten deckend ist wohl jener, nach welchem
zunächst die Summe aller oxydirbaren Bestandtheile, wie
oben angegeben, bestimmt wird. Dann versetzt man eine be-
liebige Menge des Extractes mit Hautpulver im Ueber-
schusse, wodurch aller Gerbstoff, aber nur dieser, in un-
lösliche Form übergeführt wird, mit anderen Worten, daß
Hautpulver wird gegerbt, und somit der Gerbstoff, be-
ziehungsweise alle wirklich gerbend wirkenden Bestandtheile
aus der Lösung entfernt. Man filtrirt nun durch ein
trockenes Faltenfilter einen aliquoten Theil ab und unter-
wirft genau abgemessene Mengen desselben wie oben be-
schrieben der Titration mit Permanganat bei Gegenwart
von 20 Cbcm. Indigolösung. Nun verbraucht man nur jene
Menge Permanganat, welche den noch in der Lösung vor-
handenen reducirenden Stoffen, welche aber nicht Gerbsäure
sind, entspricht. Diese Anzahl Cubikcentimeter wird von der
ursprünglich verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter Permanganat
in Abzug gebracht und die Differenz nach der
Gleichung auf Tannin umgerechnet.

Soll nach vorstehender Methode der Gerbstoffgehalt von Gerbstoffextracten, wie Sumach, oder Mirobalanextract u. bestimmt werden; so muß der Extract zunächst entsprechend verdünnt werden, in der Regel erhält man die entsprechende Verdünnung, wenn 10 Gr. des Extractes auf ein Liter verdünnt werden. Vor der Titration ist durch ein trockenes Faltenfilter zu filtriren.

Ist der Gerbstoffgehalt von Rinden oder Hölzern zu bestimmen, so müssen diese zunächst, um eine gründliche Extraction der Gerbsäure zu ermöglichen, vorher sehr gut zerkleinert werden. Dann wird eine abgewogene Menge vier bis fünfmal mit stets neuen Mengen Wasser bei einer Kochdauer von je 15 Minuten ausgekocht und die Flüssigkeit auf ein Liter gebracht. Man mischt, filtrirt und verwendet aliquote Theile zur Titration. Je nach dem verschiedenen Gerbstoffgehalt der einzelnen Substanzen stellt man den Extract aus verschiedenen Mengen dar, und zwar empfiehlt es sich zu verwenden: von

Fichtenrinde	circa 10 bis 15 Gr.
Eichenrinde	» 8 » 10 »
Holz der Edelkastanie	» 6 » 8 »
Balanea	» 3 » 4 »
Sumach	» 6 » 8 »

f) Bestimmung von Calcium.

Die Bestimmung des Calciums beruht darauf, daß es mit Oxalsäure eine in Wasser unlösliche Verbindung, den oxalsauren Kalk eingeht. Dieser kann in Schwefelsäure gelöst und die Oxalsäure mittelst Permanganat in bekannter Weise titrirt werden, oder man verfährt dertart, daß man eine bekannte Menge des zu untersuchenden Calciumsalzes mit einem zur Ausfällung alles Kalkes mehr als hinreichenden, gemessenen und titrirten Menge Oxalsäure versetzt, auf ein bekanntes Volumen auffüllt und in aliquoten Theilen des Filtrates die zur Ausfällung des Kalkes nicht

verbrauchte Menge Oxalsäure titrimetrisch bestimmt. Aus der Differenz läßt sich dann die vorhandene Menge Kalk berechnen.

Diese Methode kann auch dazu dienen, um Kalk glatt von Eisen und Thonerde, sowie Magnesia zu trennen und zu bestimmen.

Wollte man z. B. den Gehalt eines eisenschüssigen und magnesiahaltigen, also dolomitischen Kalksteines an Kalk bestimmen, so würde man in folgender Weise verfahren. Man löst 10 Gr. des gepulverten Kalksteines vorsichtig in verdünnter Salzsäure, filtrirt von dem Ungelösten ab und verdünnt die Lösung auf ein Liter. Je 50 Cbcm. der klaren Lösung bringt man in ein Becherglas, macht mit Ammoniak schwach alkalisch und fügt eine solche Menge Essigsäure zu, daß das ursprünglich ausgeschiedene Eisenhydroxyd eben wieder in Lösung geht. Dann erhitzt man zum Sieden und fügt zur kochenden Lösung langsam eine solche Menge oxalsaures Ammon, daß aller Kalk als oxalsaurer Kalk ausgefällt wird, dieser ist in Essigsäure unlöslich. Hat man die kochende Lösung gefällt und einen Ueberschuß von oxalsaurem Ammon verwendet, so setzt sich der oxalsaurer Kalk bald zu Boden und ist krystallinisch, in welchem Zustande er sich leichter filtriren und auswaschen läßt.

Man filtrirt nun durch ein kleines, glatt im Trichter anliegendes Filter, bringt schließlich mittelst der Spritzflasche und mittelst eines am Ende mit einem Stückchen Kautschukschlauch versehenen Glasstabes allen Niederschlag auf dasselbe und wäscht den Niederschlag so lange mit heißem Wasser, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Man ist dann sicher, daß nunmehr alles im Ueberschusse zuge setzte oxalsaurer Ammon ausgewaschen ist.

Nun bringt man unter den Trichter eine Porzellan-schale, durchfeuchtet das Filter mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch der oxalsaurer Kalk gelöst wird, und wäscht mit heißem Wasser so lange aus, bis das Washwasser abermals nicht mehr sauer reagirt. Sollte sich hierbei Gyps abscheiden, so hat dies nichts zur Sache, da die Oxalsäure,

um welche es sich ja nur handelt, sicher ausgewaschen wird. Man kann jedoch die Lösung des oxalsauren Kalkes auf dem Filter umgehen, und dieses sammt dem darauf befindlichen ungewaschenen Niederschlage in die Schale bringen, mit Schwefelsäure behandeln und titriren.

Dann titriert man den Inhalt der Porzellanschale in bekannter Weise mit Permanganatlösung, ein Cubicentimeter Zehntel-Permanganatlösung entspricht.

0.0019955	Gramm Calcium Ca,
0.0027935	» Kalk Ca O,
0.004988	» kohlenfauren Kalk CaCO ₃ .

Enthielt der Kalkstein Magnesia, so wird diese nicht mitgefällt.

Will man das immerhin zeitraubende quantitative Filtriren und Auswaschen ersparen, so kann man auch in der Weise vorgehen, daß man eine gemessene Menge der Lösung des Calciumsalzes, welche dann jedoch eisenfrei sein muß, in einen Meßkolben bringt, mit Ammoniak alkalisch macht, nahe zum Kochen erhitzt und nun aus einer Pipette eine überschüssige Menge titrirter Oxalsäure zufließen läßt. Der oxalsaure Kalk scheidet sich ab, nachdem der Inhalt des Kolbens erkaltet ist, was man auch durch Einstellen desselben in kaltes Wasser beschleunigen kann, füllt man bis zur Marke auf, schüttelt gut um und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. Gewöhnlich sind dann die ersten Antheile des Filtrates nicht klar, man gießt dieselben so lange zurück, bis ein blankes Filtrat erhalten wird. Wesentlich rascher gelangt man zum Ziele, wenn man in die Spitze des Filters eine geringe Menge aufs feinste gepulverten Bimsstein bringt, welcher mit Salzsäure ausgekocht und mit Wasser gewaschen wurde. Man erhält dann sofort ein vollkommen blankes Filtrat, von welchem man aliquote Theile der Titration unterwirft.

Die Berechnung geschieht in der Weise, daß man die Differenz der Anzahl Cubicentimeter Permanganat, welche für die ursprüngliche Oxalsäuremenge und für ein gleiches

Volumen derselben nach erfolgter Fällung des Kalkes verbraucht wurden, auf Kalk oder kohlensauren Kalk mittelst den obenstehenden Factoren umrechnet.

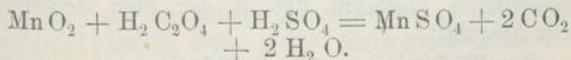
Will man nach diesem Verfahren den Kalkgehalt einer Lösung, welche auch Eisen enthält, bestimmen, so muß das Eisen zunächst entfernt werden, es geschieht dies, indem man dasselbe durch Ammoniak fällt, das Eisenhydroxyd gründlich auswäscht und das Filtrat wie oben angegeben behandelt. Da aber dann gleichzeitig mit dem Eisen auch Kalk ausfällt, empfiehlt es sich, den am Filter befindlichen Niederschlag nochmals in Salzsäure zu lösen und abermals zu fällen und das Filtrat mit dem ersten zu vereinen.

g) Bestimmung von Mangansuperoxyd.

Viele hoch oxydirte Verbindungen vermögen unter geeigneten Bedingungen einen Theil ihres Sauerstoffes abzugeben und somit oxydirend auf andere Körper einzuwirken. Bringt man dieselben mit Oxalsäure zusammen, so wird eine äquivalente Menge derselben oxydirt und indem man den unverändert bleibenden Rest mittelst Permanganatlösung zurücktitrirt, läßt sich aus der Differenz die Menge der oxydirend wirkenden Substanz berechnen.

Ein derartig wirkender Körper ist das Mangansuperoxyd, MnO_2 , gewöhnlich Braunstein genannt, welcher in der Technik vielfache Anwendung findet.

Wird Oxalsäure mit Mangansuperoxyd bei Gegenwart von Schwefelsäure erwärmt, so wird ein Theil der Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser oxydirt, während der Braunstein in schwefelsaures Manganoxydul übergeht:



Benützt man hierzu Oxalsäure von bekanntem Wirkungswerthe, so läßt sich aus der Verminderung desselben die Menge des vorhanden gewesenen Mangansuperoxydes berechnen.

Um für diese Bestimmungen nicht zu große Mengen Oxalsäurelösung verwenden zu müssen, ist es empfehlenswerth, sich zur Ausführung normaler Oxalsäurelösungen zu bedienen.

Bestimmung von Braunstein. Um den Gehalt des Braunsteines an Manganhyperoxyd zu erfahren, zerreibt man eine Durchschnittsprobe desselben zu einem feinen Pulver, bringt eine gewogene Menge desselben, etwa 0.5 Gr. in ein Becherglas, fügt 10 Cbcm. Normal-Oxalsäure und genügend verdünnte Schwefelsäure zu, und erhält so lange in mäßigem Sieden, bis nur ein geringer, oder überhaupt kein Rückstand mehr verblieben ist. Ein gewöhnlicher hinterbleibender Rückstand besteht aus Gangart, man erhitzt so lange, bis derselbe eine helle Farbe angenommen hat. Dann wird der Inhalt des Becherglases in eine Porzellanschale gespült und mit Permanganatlösung titirt.

Da der Braunstein leicht Wasser anzieht, empfiehlt es sich, vor dem Abwägen die Probe einige Stunden bei 100 Grad zu trocknen; arbeitet man mit genau normalen, beziehungsweise zehntelnormalen Lösungen, so entspricht die verbrauchte Menge Oxalsäure direct Procenten Manganhyperoxyd, wenn dem beschriebenen Verfahren genau 0.433 Gr. Braunstein unterworfen werden.

Beispiel.

Zur Bestimmung abgewogen 0.4336 Gr. Braunstein. Dieselben wurden mit 10 Cbcm. genau normaler Oxalsäure, entsprechend 100 Cbcm. Zehntel-Oxalsäure versetzt, Schwefelsäure zugegeben und in der oben beschriebenen Weise behandelt.

Zur Rücktitrirung waren 26.5 Cbcm, genau zehntel normaler Permanganatlösung erforderlich. Der untersuchte Braunstein enthielt daher

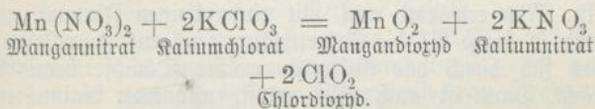
$$100.0 - 26.5 = 73.5 \text{ Procent Manganhyperoxyd } \text{Mn O}_2.$$

h) Bestimmung von Mangan.

Um Mangan mittelst Permanganatlösung titrimetrisch zu bestimmen, muß es zunächst in Mangansuperoxyd übergeführt werden. Dann geschieht die Bestimmung in analoger Weise, wie unter g) Bestimmung des Superoxydes angegeben.

Zur Ueberführung des Mangans in Mangansuperoxyd wurden verschiedene Methoden angegeben, am einfachsten ist wohl jene von *Sampe*, welche auf der Thatsache beruht, daß das Mangan aus salpetersaurer Lösung durch chlorsaures Kalium nahezu quantitativ als Superoxyd gefällt wird. Vollkommen genaue Resultate liefert diese Methode allerdings nicht, doch kommen dieselben der Wahrheit stets soweit nahe, daß die Methode für die Zwecke der Praxis sehr gut verwendbar ist.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Bei der Ausführung dieser Methode müssen jedoch verschiedene Umstände berücksichtigt werden. Zunächst ist es wichtig, daß die Fällung in sehr concentrirten Lösungen vorgenommen wird, da sich nur dann das Mangan als Superoxyd vollkommen abscheidet, auch muß die Lösung einen nicht zu geringen Ueberschuß an Salpetersäure enthalten. Unter Umständen ist es daher erforderlich, durch Eindampfen die Lösung auf die nöthige Concentration zu bringen, man concentrirt soweit, daß weiße Salpetersäuredämpfe entweichen.

Enthält die Lösung Salzsäure, so muß dieselbe vorher entfernt werden, da sonst ebenfalls die Fällung des Mangansuperoxydes nicht vollständig ist. Man erreicht dies, indem man mehrmals mit stets neuen Mengen Salpetersäure abdampft.

Sind nur geringe Mengen Schwefelsäure anwesend, so beeinträchtigen diese die Fällung nicht, größere Mengen dagegen müssen durch Zusatz von Baryumnitrat ausgefällt werden.

Bevor man die Fällung vornimmt, muß alles in Lösung gegangen sein. Es kommt manchmal vor, daß manche Brauneisenerze schon einen Theil des Mangans als Superoxyd enthalten, dieses hinterbleibt nach der Behandlung mit Salpetersäure dann als schwarzes Pulver. Durch Zugabe einer geringen Menge Oxalsäure kann es jedoch unschwer in Lösung gebracht werden.

Von der zu untersuchenden Substanz werden 0.3 bis 0.15 Gr. abgewogen und in einen beiläufig 500 Ccm. fassenden Erlemeyer'schen Kolben gebracht. In denselben bringt man ferner auch die ausreichende Menge concentrirter Salpetersäure, in der Regel werden 40 bis 50 Cubikcentimeter einer Säure vom spec. Gewichte 1.4 ausreichend sein. Man erwärmt nun mit einer kleinen Flamme, und zwar so lange bis die Salpetersäure genügend concentrirt ist, was sich durch das Auftreten weißer Dämpfe bemerkbar macht. Dann ist auch alles gelöst, und man beginnt nun die Ausfällung des Superoxydes mittelst chlorsaurem Kalium. Man trägt dasselbe in gepulvertem Zustande und in kleinen Portionen in den Kolben ein und macht nach jedem Zuzage eine kleine Pause, bis die, allerdings nicht sehr heftige Reaction vorbei ist. Dieselbe verläuft unter Ausstößung grüner Dämpfe, man trägt so lange Kaliumchlorat ein, bis diese Dämpfe nicht mehr auftreten. Dann wird noch 5 bis 10 Minuten im schwachen Kochen erhalten.

Das nun vollständig ausgefällte Mangansuperoxyd wird, nachdem man den Inhalt des Kolbens mit etwas Wasser verdünnt hat, auf einem Filter gesammelt, gut mit Wasser ausgewaschen und sammt dem Filter in den Erlemeyer-Kolben zurückgebracht. Diesen hat man nur einigemal mit Wasser ausgespült und die etwa am Boden oder an den Wänden haftenden Theilchen von Superoxyd darin gelassen. In diesen Kolben bringt man nun eine ge-

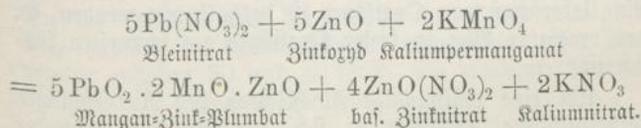
gemessene Menge titrirter Oxalsäure und verdünnte Schwefelsäure, erwärmt bis zur vollständigen Lösung des Superoxydes und titrirt in bekannter Weise die nicht verbrauchte Oxalsäure zurück. Die Berechnung erfolgt in analoger Weise wie unter g), Bestimmung des Mangansuperoxydes, angegeben.

i) Bestimmung von Blei.

Die maÑanalytische Bestimmung von Blei mittelst Permanganatlösung kann auf zweierlei Weise erfolgen. Die eine Methode beruht auf der Ueberführbarkeit des Bleies in Bleisuperoxyd, sie ist also in der Ausführung ähnlich der Bestimmung des Manganes, doch wird das Bleisuperoxyd in der Weise erzeugt, daß man zu der Lösung eine Permanganatlösung fließen läßt, bis dieselbe im schwachen Ueberschusse vorhanden ist. Aus den verbrauchten Mengen kann dann direct die oxydirte Menge Blei berechnet werden.

Die andere, einfachere Methode besteht darin, daß man, ähnlich wie bei der Bestimmung des Kaltes, das Blei als Oxalat fällt, filtrirt, auswäscht und titrirt, oder man versetzt mit einem gemessenen Ueberschusse von Oxalsäure und bestimmt die Verminderung des Wirkungswerthes derselben.

Die Eingangß erwähnte Bestimmung des Bleies durch Ueberführung desselben in Superoxyd, welche von Haswell ausgearbeitet wurde, verläuft nach folgender Reaction:



Die Ausführung erfolgt in der Weise, daß man die nicht zu verdünnte neutrale oder nur schwach saure Lösung von salpetersaurem Blei mit in Wasser aufgeschlämmtem Zinkoxyd versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur unter

fortwährendem Umschwenken so lange Permanganatlösung zufließen läßt, bis die Flüssigkeit schwach roth gefärbt ist. Ist dieser Punkt erreicht, so wird die Flüssigkeit erwärmt, wobei die Rothfärbung verschwindet. Man stellt sie dann durch Zufügen einiger weiterer Tropfen Permanganatlösung wieder her, wobei die letzten Antheile Bleisuperoxyd ausgefällt werden, worauf die Flüssigkeit dauernd roth gefärbt bleibt. Diese Bestimmung führt man am besten mittelst einer empirischen Permanganatlösung aus, deren Titer man ermittelt, indem man in der angegebenen Weise reines, salpetersaures Blei in Bleisuperoxyd überführt.

Will man Blei durch Fällen mit Oxalsäure bestimmen, so führt man es zunächst in salpetersaures Blei über, da schwefelsaures Blei nur sehr schwer, Chlorblei dagegen nur in heißem Wasser löslich ist. Man löst also die betreffende Bleiverbindung in Salpetersäure, wobei man einen großen Ueberschuß vermeidet, und verjagt durch Abdampfen schließlich die Hauptmenge der überschüssigen Säure. Der noch verbleibende Rest wird mittelst kohlensaurem Natrium abgestumpft, wobei man aber nur eine solche Menge zugiebt, daß kein bleibender Niederschlag entsteht.

Dann wird die neutrale Lösung zum Kochen erhitzt und mit einem reichlichen Ueberschusse von Oxalsäure gefällt. Das entstehende oxalsaure Blei wird, wenn die Fällung bei genügend hoher Temperatur vorgenommen wurde, sehr bald krystallinisch, und setzt sich dann schnell zu Boden. Ein Ueberschuß von Oxalsäure ist deshalb anzuwenden, da das oxalsaure Blei in freier Oxalsäure am schwersten löslich ist.

Um eine vollständige Abscheidung des Niederschlages herbeizuführen, empfiehlt es sich, der Flüssigkeit nach der Fällung etwa ein Drittel ihres Volumens an Alkohol zugeben und sie über Nacht stehen zu lassen. Man sammelt dann den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit Wasser, Alkohol und wieder mit Wasser, bis das abfließende Waschwasser mit Lackmustrinctur nicht mehr sauer reagirt.

Dann bringt man das Filter sammt dem darauf haftenden Niederschlag in eine Porzellanschale, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und titirt die Oxalsäure in bekannter Weise mit Permanganat. Nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure scheidet sich ein weißer Niederschlag, bestehend aus schwefelsaurem Blei, ab, derselbe stört jedoch die Erkennung des Endpunktes der Titration in keiner Weise.

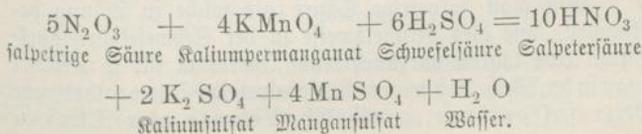
Ein Cubikcentimeter Zehntel-Permanganat entspricht:

0.0103195 Gr. Blei, oder
0.0111175 Gr. Bleioxyd PbO.

Wie schon erwähnt, kann diese Bestimmung auch in analoger Weise, wie jene des Kaltes als Restmethode durchgeführt werden, indem man die neutrale Lösung in einem Meßkolben mit einem gemessenen Ueberschusse einer Oxalsäurelösung von bekanntem Wirkungswerte versetzt, von dem sich ausscheidenden oxalsauren Blei nach dem Auffüllen bis zur Marke einen Theil der Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter abfiltrirt und in einem aliquoten Theile des Filtrates die nicht verbrauchte Oxalsäure bestimmt.

j) Bestimmung von salpetriger Säure.

Wird salpetrige Säure bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Permanganat zusammengebracht, so findet eine Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure statt. Dieselbe verläuft auch bei gewöhnlicher Temperatur glatt, doch langsam, bei weitem schneller dagegen bei einer Temperatur zwischen 30 und 40 Grad. Die erwähnte Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Aus dieser Gleichung läßt sich der Titer einer Permanganatlösung gegen salpetrige Säure berechnen, 1 Cbcm. Zehntel-Permanganat entspricht:

0.0018975 Gr. Salpetrigsäure-Anhydrid N_2O_3 ,

0.0023465 Gr. Salpetrigsäure-Hydrat HNO_2 ,

0.0034465 Gr. Natriumnitrit $NaNO_2$.

Soll diese Bestimmung jedoch richtige Resultate geben, so ist es sehr wesentlich, daß die Lösungen der salpetrigsauren Salze nicht zu concentrirt sind, da sonst die Gefahr besteht, daß durch Entweichen von salpetriger Säure Verluste eintreten. Es muß daher die Lösung stets entsprechend verdünnt werden, bevor man Schwefelsäure zufügt, als Regel kann man beachten, daß in 1000 Theilen Wasser höchstens ein Theil salpetriger Säure enthalten sein soll.

Die Titration mit Permanganat wird in bekannter Weise bis zur eben eintretenden Rothfärbung vorgenommen, wobei man die zu titrende Flüssigkeit mäßig, etwa auf 30 bis 40 Grad C., erwärmt.

Zur Titerstellung der Permanganatlösung, welche zu dieser Bestimmung dienen soll, benützt man am besten salpetrigsaures Silber, welches leicht rein darzustellen ist und gut krystallisirt. Dasselbe wird dargestellt, indem man zu einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kalium (Kaliumnitrat) eine Lösung von salpetersaurem Silber fügt. Es scheidet sich dann salpetrigsaures Silber aus, welches gesammelt und einige Male aus kochendem Wasser umkrystallisirt wird.

Das Molekulargewicht dieser Verbindung $AgNO_2$ ist 153.59, das Äquivalentgewicht daher 76.795, 1 Cbcm. genau zehntel-normaler Permanganatlösung entspricht daher 0.0076795 Gr. Silbernitrit.

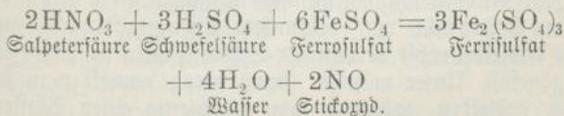
Will man salpetrige Säure als solche in Lösung bestimmen, wie dies beispielsweise in der Schwefelsäurefabrikation eine täglich vorzunehmende Operation ist, so verfährt man in der Weise, daß man nicht die salpetrige Säure enthaltende Nitrosulfonsäure, gewöhnlich Nitrose oder Thurm-

säure genannt, oder die Kammerensäure mit Permanganat titrirt, sondern man bestimmt das specifische Gewicht der betreffenden Säure und läßt dieselbe aus einer kleinen Bürette zu der abgemessenen Menge Permanganatlösung zufließen, bis diese entfärbt ist. Die Permanganatlösung ist vorher entsprechend zu verdünnen, wozu man sich zweckmäßig gleich heißen Wassers bedient. Ein Zusatz von Schwefelsäure ist zwar nicht unbedingt nöthig, doch ist es immerhin gut, eine nicht zu große Menge vor Ausführung der Bestimmung zuzugeben, um sicher zu sein, daß sich während der Titration kein Mangansuperoxyd abscheidet.

Die Berechnung der vorhandenen Menge salpetriger Säure geschieht dann in der Weise, daß man zunächst durch Multiplication der verbrauchten Menge Säure mit deren specifischem Gewichte deren absolutes Gewicht ermittelt, aus dem bekannten Titer der Permanganatlösung berechnet man ferner jene Menge salpetriger Säure, welcher die zur Anwendung gebrachte Menge Permanganatlösung entspricht, diese Menge salpetriger Säure ist in der verbrauchten Menge Nitrose oder Kammerensäure enthalten gewesen.

k) Bestimmung von Salpetersäure in Salzen.

Wird Salpetersäure mit einer Lösung eines Eisenoxydulsalzes zusammengebracht, so giebt erstere Sauerstoff ab, wodurch ein Theil des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd oxydirt wird. Die Salpetersäure selbst geht hierbei in Sticcoxyd über:



Die gleiche Reaction findet statt, wenn an Stelle der Salpetersäure ein salpetersaures Salz mit einer stark sauren Eisensulfatlösung zusammengebracht wird. Kennt man die

Menge des eingetragenen Nitrates und den Titer der Eisensulfatlösung gegen Permanganat, so kann aus der Verminderung des Wirkungswertes der letzteren die Menge des vorhandenen gewesenen Nitrates berechnet werden.

Das durch die Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd entstehende gasförmige Stickoxyd löst sich in der Eisensulfatlösung unter Bildung einer schwarzbraun gefärbten Verbindung auf. Da es ebenfalls auf die Permanganatlösung einwirken würde, muß es vorher durch Kochen ausgetrieben werden.

Ueberhaupt sind bei einer Ausführung dieser Methode verschiedene Vorsichtsmaßregeln zu beachten, sollen zuverlässige Resultate erhalten werden.

Zunächst muß man in der gleichen Weise vorgehen, wie wir es bei Besprechung der maÑanalytischen Bestimmung des Eisens besprochen haben, es muß alle Luft abgehalten werden, da diese sonst ebenfalls oxydirend auf das Eisenoxydsulfat einwirken würde. Der Sauerstoff der Luft würde aber auch das schon vorhandene Stickoxyd neuerdings zu Salpetersäure oxydiren, und dieses eine neue Menge Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandeln.

Man erreicht die vollständige Abhaltung der Luft durch Anwendung eines Bunsen'schen Ventiles (siehe Seite 262), oder aber besser, indem man die Zersetzung im Wasserstoff- oder im Kohlenäurestrom vornimmt. Zu diesem Zwecke verwendet man ebenfalls den schon auf Seite 261 beschriebenen Apparat.

Zur Ausführung wiegt man sich zunächst ein Stückchen weichen Eisendraht von bekanntem Eisengehalte ab, und bringt dasselbe nebst verdünnter Schwefelsäure in das Zersetzungsgefäß. Unter mäßiger Erwärmung bewirkt man die Lösung desselben, während man gleichzeitig einen Wasserstoff- oder Kohlenäurestrom durchleitet. Ist der Eisendraht gelöst, so lüftet man vorsichtig den Stöpsel des Zersetzungsgefäßes, indem man den Gasstrom fortgehen läßt, und wirft das in einem kleinen, einerseits offenen Röhrchen

befindliche, genau gewogene, salpetersaure Salz ein, worauf man den Kolben sofort wieder verschließt.

Die im Kolben vorhandene freie Schwefelsäure macht nun zunächst aus dem Nitrate Salpetersäure frei, und diese wirkt nun nach der oben angeführten Gleichung oxydirend auf einen Theil des Eisenoxydulsalzes. Dabei färbt sich die Lösung durch das Stickoxyd schwarzbraun. Man erhitzt nun zunächst schwach, dann stärker so lange, bis diese dunkle Färbung verschwunden ist und einer hellen, die sich nicht mehr verändert, gewichen ist. Dann läßt man im Gasstrome erkalten und titrirt im Kolben selbst das nicht veränderte Eisenoxydulsalz zurück. Die Differenz zwischen dem Wirkungswerthe der ursprünglichen Eisenoxydulsalzlösung, und nach Ausführung der Operation ausgedrückt in Cubikcentimetern Permanganat, wird dann auf Salpetersäure oder das betreffende Nitrat umgerechnet. Ein Cubikcentimeter Zehntel-Permanganatlösung entspricht:

0·0020963 Gr. Salpetersäure HNO_3 ,
 0·003364 Gr. Kaliumnitrat KNO_3 ,
 0·0028297 Gr. Natriumnitrat NaNO_3 .

Die Menge des anzuwendenden Eisendrahtes, an dessen Stelle man ebenso gut das schon an einer früheren Stelle (siehe Seite 268) erwähnte Mohr'sche Salz anwenden kann, muß derart bemessen werden, daß ein nicht zu kleiner Ueberschuß von unverändertem Eisenoxydulsalz verbleibt. Für 1 Gr. Kaliumnitrat sind ungefähr 1·8—1·9 Gr. Eisendraht zu verwenden.

Da diese Methode nur bei ganz genauer Durchführung übereinstimmende Resultate liefert, so wollen wir an dieser Stelle auch noch jene Modification anführen, welche dieselbe durch N. Fresenius erfuhr.

Fresenius nimmt die Zersetzung in einer Retorte von ungefähr 200 Cbcm. Inhalt vor und benützt zur Lösung des Eisendrahtes Salzsäure. Die Retorte wird in solcher Weise eingespannt, daß ihr nicht zu kurzer Hals schräg nach abwärts gerichtet ist, in die Retorte, welche

mit einem Tubus versehen sein muß, bringt man 1.5 Gr. weichen Eisendraht und 30—40 Cbcm. reine rauchende Salzsäure. Durch den Tubus wird ein Strom Wasserstoff oder Kohlenensäure geleitet, und der Hals der Retorte mit einem U-förmigen Rohre verbunden, in welchem sich etwas Wasser befindet.

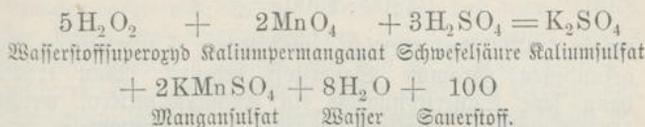
Die Retorte wird im Wasserbade bis zur erfolgten Lösung des Eisens erwärmt, worauf man sie unter dauernder Durchleitung von Wasserstoff oder Kohlenensäure erkalten läßt. Dann wirft man durch den Hals derselben das in einem Glasröhrchen abgewogene Nitrat hinein, verbindet rasch mit dem U-förmigen Rohre und erhitzt den Inhalt der Retorte auf dem Wasserbade eine Viertel-Stunde lang. Dann erhitzt man auf einer kleinen Flamme zum Sieden und hält so lange kochend, bis die anfangs dunkle Lösung die gelbe Färbung des Eisenchlorides angenommen hat, dann wird noch einige Minuten erhitzt und schließlich im Wasserstoffstrome erkalten gelassen. Vor der Titrirung mit Permanganat hat man, um den Einfluß der Salzsäure zu beseitigen, eine genügende Menge Mangansulfat zuzufügen.

Wesentlich ist es bei dieser Bestimmung, daß sich an den Wandungen der Retorte keine Krusten des Salzes anlegen, man erreicht dies am besten in der Weise, daß man die Retorte in einen Blechring setzt, welcher die Wandungen vor der Berührung mit der Flamme schützt.

1) Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd.

Das Wasserstoffsuperoxyd, welches als Bleichmittel eine ziemlich ausgedehnte Verwendung findet, wird fabrikmäßig im Großen dargestellt und in Form einer ungefähr 3 bis 10proc. Lösung in den Verkehr gebracht. Bei längerem Stehen, insbesondere wenn es dem Lichte ausgesetzt ist, giebt es einen Theil seines Sauerstoffes ab und geht in Wasser über, mit der Zeit verlieren also die Lösungen dieses Körpers ihre Wirksamkeit.

Die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes erfolgt ebenfalls durch Titration mit Permanganatlösung. Mit dieser setzt es sich in der Weise um, daß beide Verbindungen gleiche Mengen Sauerstoff als Gas abcheiden.



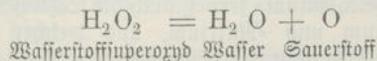
Die Bestimmung wird in der Weise ausgeführt, daß man eine gemessene Menge des Wasserstoffsuperoxydes in eine Porzellanschale bringt, mit Schwefelsäure ansäuert, und nun Permanganat bis zur schwachen Rothfärbung zufließen läßt. Das spezifische Gewicht der Wasserstoffsuperoxydlösungen kann man, ohne einen irgendwie störenden Fehler zu begehen, gleich Eins annehmen, die abgemessene Menge entspricht daher gleich Grammen Wasserstoffsuperoxydlösung.

Um nicht zu große Mengen Permanganat zu verbrauchen, dürfen keine zu großen Quantitäten Wasserstoffsuperoxyd der Titration unterworfen werden, bei 3procentigem Wasserstoffsuperoxyd verbraucht man für 25—3 Cbcm. ungefähr 40—50 Cbcm. Zehntel-Permanganatlösung.

Ein Cubikcentimeter Zehntel-Permanganatlösung entspricht

0.001696 Gr. Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 .

Will man jene Menge Sauerstoff bestimmen, welche Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung:



abzugeben vermag, so geschieht dies nach dem Ansätze:

$$33.92 : 15.96 = y : x;$$

Gr.
nde
stoff
mit
wasten
rn=
ten
in
det
alt
ng.
den
ng
at,
im
nit
ire
en.
an
n=
an
enel
s=
hr
m
t,
n
n

worin für y die gefundenen Procente Wasserstoffsuperoxyd einzusetzen sind. Um das Volumen dieser Sauerstoffmenge zu berechnen, müssen wir die gefundenen Gramme Sauerstoff in folgende Gleichung einsetzen:

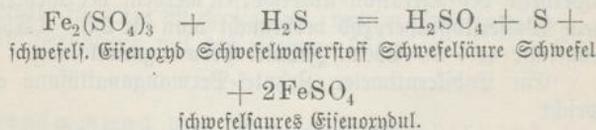
$$1.4300 : 1000 = y : x,$$

worin 1.4300 das Gewicht eines Liters Sauerstoff, y die gefundenen Gramme Sauerstoff bedeutet. Man erhält dann jene Sauerstoffmenge, in Cubiccentimetern, welche 100 Volumina Wasserstoffsuperoxyd zu entwickeln vermögen.

m) Bestimmung von Schwefelwasserstoff.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffes mittelst Permanganatlösung gründet sich auf die Thatsache, daß Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel Eisenoxydulsalz zu Eisenoxydul reducirt, die der vorhandenen Menge Schwefelwasserstoff äquivalente Menge Eisenoxydul wird dann maÑanalytisch bestimmt.

Die Zersetzung erfolgt nach folgender Gleichung:



In gleicher Weise wirken auf Eisenoxydsalz jene Schwefelverbindungen der Metalle ein, welche durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt werden, wie beispielsweise Schwefelzink, Schwefelcadmium, ferner auch die Schwefelalkalien, wie Schwefelkalium und Natrium, aus welchen sich in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

Ein Cubiccentimeter Zehntel-Permanganatlösung entspricht:

- 0.001699 Gr. Schwefelwasserstoff H_2S ,
 0.003899 > Schwefelnatrium Na_2S ,
 0.005502 > Schwefelkalium K_2S ,
 0.004843 > Schwefelzink ZnS ,
 0.007184 > Schwefelcadmium CdS .

Um Schwefelwasserstoff nach dieser Methode zu bestimmen, geht man in der Weise vor, daß man mittelst der Meßpipette einen Theil der Lösung aufsaugt, genau auf den Nullpunkt einstellt, und nun die Lösung in die angesäuerte Eisenoxydsalzlösung fließen läßt. Um Verluste von Schwefelwasserstoff zu vermeiden, taucht man die Spitze der Pipette ein wenig in die Eisenoxydsalzlösung ein.

Die oben erwähnte Umsezung verläuft zwar auch bei gewöhnlicher Temperatur glatt, doch in bedeutend längerer Zeit, als wenn die Lösung mäßig erwärmt wird. Man geht deshalb in der Weise vor, daß man die angesäuerte Eisenoxydsalzlösung erwärmt und dann die Schwefelwasserstofflösung einfließen läßt. Es findet sodann die Umsezung sofort statt, wobei sich die Flüssigkeit durch den ausgeschiedenen Schwefel milchig trübt. Diese Trübung beeinflusst jedoch die Bestimmung in keiner Weise, auch wird hierdurch das Erkennen der ersten Rothfärbung durchaus nicht alterirt. Zweckmäßig nimmt man diese Zersezung in einer mit einem gut passenden Stöpsel verschließbaren Flasche vor, und titirt erst nach einiger Zeit, um sicher zu gehen, daß aller Schwefelwasserstoff zersezt ist. Nach dem Deffnen der Flasche darf kein Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrnehmbar sein.

Um die erwähnten, in verdünnter Schwefelsäure löslichen Schwefelmetalle nach diesem Verfahren zu bestimmen, werden sie im getrockneten Zustande abgewogen und in die angesäuerte Eisenoxydsalzlösung eingetragen, worauf man die Flasche verschließt und längere Zeit im mäßig warmen Wasserbade digerirt.

Die Schwefelalkalien sind in Wasser löslich, man verfährt mit den Lösungen derselben in der gleichen Weise, wie für den Schwefelwasserstoff angegeben.

oxyd
menge
auer=

y die
erhält
welche
ver=

ff.
mittelst
daß
Eisen=
denen
oxydul

+
esfel

wesfel=
ünnte
wesfel=
t, wie
t Be=
erststoff

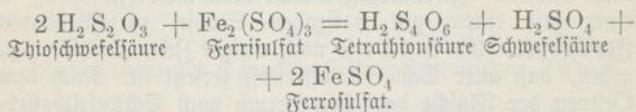
ent=

Enthalten die zu untersuchenden Lösungen noch andere Verbindungen, welche ebenfalls das Eisenorydsalz reduciren würden, wie beispielsweise Sulfit oder Thiojulfate, so muß man diese in der Weise entfernen, daß man den Schwefelwasserstoff an Zink gebunden abscheidet. Dies erfolgt durch Zugabe einer ammoniakalischen Zinklösung. Man filtrirt dann das ausgeschiedene Schwefelzink ab, wäscht es gut mit Wasser und spült es schließlich in die erwärmte schwefelsaure Eisenorydsalzlösung, oder bringt es mit dem Filter in dieselbe.

Als Eisenorydsalzlösung verwendet man reines schwefelsaures Eisenoryd, welches kein Oxydul enthalten darf. Man überzeugt sich von der Abwesenheit desselben, indem man zu einer Lösung des Salzes einen Tropfen Permanganatlösung giebt. Es muß sofort dauernde Rothfärbung eintreten.

n) Bestimmung von Thiojulfaten.

Die Thiojulfate, das sind Salze der Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$, besitzen ebenfalls die Eigenschaft, Eisenorydsalze zu Eisenorydsalzen zu reduciren, wobei sie unter Aufnahme von Sauerstoff in Salze der Tetrathionsäure übergehen:



Die Bestimmung wird in genau der gleichen Weise wie jene des Schwefelwasserstoffes vorgenommen, ein Cubikcentimeter Zehntelnormal-Permanganatlösung entspricht:

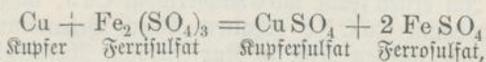
0.011384 Gr. Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$, oder
0.015784 > Natriumthiojulfat $Na_2S_2O_3$.

o) Bestimmung des Kupfers.

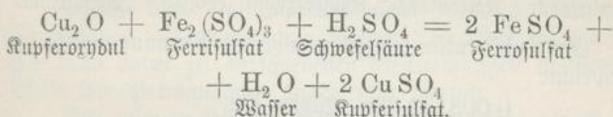
Die Bestimmung des Kupfers auf maßanalytischem Wege kann nach verschiedenen Methoden erfolgen, eine der-

selben beruht auf der reducirenden Wirkung, welche sowohl metallisches Kupfer, wie auch Kupferoxydul auf Eisenoxyd-
lösungen ausübt. Diese Bestimmung ist also analog jener
des Schwefelwasserstoffes und der Thiochwefelsäure, hier
wie dort wird dann die Menge des entstandenen und der
zugefügten Kupfermenge äquivalenten Eisenoxyduls mittelst
Permanganatlösung bestimmt.

Die Umsetzung verläuft nach folgender Gleichung:

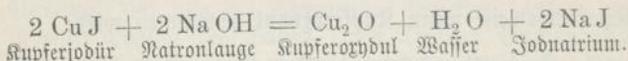


beziehungsweise wenn Kupferoxydul genommen wird:



Liegt das zu bestimmende Kupfer nicht als Metall oder
als Oxydul vor, so muß es zunächst in eine dieser Formen
übergeführt werden. Als Metall wird das Kupfer durch
den elektrischen Strom abgeschieden, oder in der Weise, daß
man in die schwach angesäuerte Lösung des Kupfersalzes
einen Zinkstab einhängt. Das Kupfer wird dann in Form
eines lockeren Niederschlages gefällt, die vollständige Aus-
fällung giebt sich dadurch zu erkennen, daß die Lösung
farblos wurde. Um jedoch vollständig sicher zu gehen, prüft
man noch einen Tropfen der Lösung mit Ferrochankalium-
lösung, ist noch Kupfer zugegen, so entsteht eine braune
Fällung. Ist die Ausfällung des Kupfers beendet, so sammelt
man den Kupferschwamm auf einem Filter, wäscht gut mit
Wasser aus und trägt ihn mit dem Filter in eine ange-
säuerte Lösung von Ferrisulfat oder Eisenaun ein. Das
Ferrisulfat muß natürlich frei von Eisenoxydsalz sein. Dann
wird solange erwärmt, bis alles Kupfer in Lösung ge-
gangen ist, worauf man das nun in der Lösung befindliche
Eisenoxydul titirt.

Kupferoxydul kann auf verschiedene Weise erhalten werden. So fällt es als hellroth gefärbtes Pulver aus, wenn man eine mit Seignettesalz und Kalilauge versetzte Kupferlösung — das Seignettesalz hat den Zweck, das Kupfer in Lösung zu erhalten — mit einer Lösung von Traubenzucker erwärmt, oder indem man eine Kupferlösung mit einem kräftigen Reductionsmittel, wie Zinnchlorür und Jodkalium, oder mit Rhodankalium und schwefeliger Säure versetzt. Im ersten Falle wird Kupferjodür Cu J , im zweiten Kupferrhodanür Cu CNS erhalten. Durch Behandlung mit Natronlauge werden beide in Kupferoxydul übergeführt:



Ein Cubikcentimeter Zehntelnormal-Permanganatlösung entspricht:

0.003159	Gr.	Kupfer Cu ,
0.007957	>	Kupferoxyd Cu O ,
0.007116	>	Kupferoxydul $\text{Cu}_2 \text{O}$,
0.004758	>	Kupfersulfid Cu S ,
0.007950	>	Kupfersulfat Cu SO_4 .

Siebenter Abschnitt.

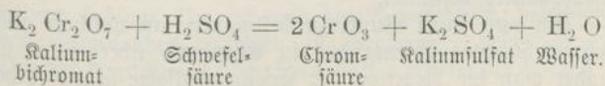
Chromsäure als oxydirendes Agens.

Gleich dem Kaliumpermanganat vermag auch die Chromsäure als oxydirbarer Körper Sauerstoff abzugeben. Sie kann daher zu verschiedenen Bestimmungen in gleicher Weise wie Permanganat angewendet werden.

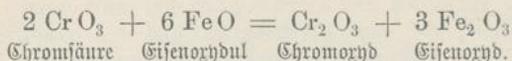
Wie wir an früherer Stelle dargelegt haben, ist es bei der Titration mit Permanganat nicht dieses selbst, welches einen Theil seines Sauerstoffes abgibt, vielmehr wird durch die Schwefelsäure Uebermanganäure frei gemacht, welche dann oxydirend wirkt.

Ein ganz ähnlicher Vorgang findet bei der Anwendung der Chromsäure statt. Auch hier wendet man nicht eine Lösung von Chromsäure an, sondern ein chromsaures Salz, aus welchem die freie Säure, bei deren Gegenwart die Bestimmung vorgenommen wird, Chromsäure frei macht.

Dieses Salz der Chromsäure, welches zur Bereitung der Maßflüssigkeit angewendet wird, ist das Doppeltchromsaure Kalium, auch rothes chromsaures Kalium genannt. Dasselbe bildet gelbrothe Krystalle und ist nach der Formel $K_2Cr_2O_7$ zusammengesetzt. In schwefelsaurer Lösung zerfällt dasselbe in folgender Weise:



Wirkt Chromsäure auf Eisenoxydul ein, so findet folgender Vorgang statt:



Gegenüber dem Kaliumpermanganat besitzt das Kaliumbichromat verschiedene Vortheile, es ist jedoch auch nicht frei von Nachtheilen.

Ein Vortheil ist entschieden der Umstand, daß Lösungen dieses Salzes von unbegrenzter Haltbarkeit sind, während Permanganatlösungen zwar auch nicht rasch, insbesondere wenn dieselben verdünnter sind, ihren Titer verändern, aber dem Lichte ausgesetzt, immerhin Zersetzung erleiden. Ein weiterer Vortheil ist es ferner, daß das Kaliumbichromat leicht ganz rein zu erhalten ist, daß es ferner ohne Krystallwasser krystallisirt, und daß es endlich ein sehr hohes Molekulargewicht besitzt. So ziemlich alle diese Vortheile finden sich jedoch bei dem Kaliumpermanganat auch.

Ein entschiedener Nachtheil der maÑanalytischen Bestimmung mittelst Chromsäure ist es dagegen, daß nicht wie bei dem Permanganat, der geringste Ueberschuß der Maßflüssigkeit sich schon durch seine Farbe verräth, das doppeltchromsaure Kalium dient daher nicht gleichzeitig auch als Indicator. Aber auch die Anwendung einer eigentlichen Indicatorsubstanz ist nicht möglich, vielmehr kann das Ende der Umsetzung nur durch eine Tüpfelprobe ermittelt werden.

Alle maÑanalytischen Bestimmungen, bei welchen Chromsäure als oxydirendes Agens dient, werden in der Weise durchgeführt, daß man die zu messende Substanz, welche natürlich oxydirende Eigenschaften besitzen muß, auf Eisenoxydulsalz einwirken läßt und dann mittelst der Kaliumbichromatlösung die Menge des unverändert gebliebenen Eisenoxydulses bestimmt.

Um nun jenen Punkt zu bestimmen, an welchem alles noch vorhandene Eisenoxydul in Eisenoxyd übergeführt ist, wendet man die Reaction der Eisenoxydulsalze gegen rothes

Blutlaugensalz, Ferricyankalium, an. Mit diesem geben Eisenoxydulsalze eine tiefblaue Färbung, während Eisenoxydsalze nur eine braune Färbung hervorrufen.

Da jedoch Eisenoxydsalze mit gelbem Blutlaugensalz, Ferrocyankalium, ebenfalls eine blaue Färbung geben, ist es nöthig, zu dieser Tüpfelprobe ein Ferricyankalium zu verwenden, welches kein gelbes Blutlaugensalz enthält. Um sich hiervon zu überzeugen, versetzt man eine Lösung des zu prüfenden Ferricyankaliums mit einer Lösung reinen Eisenoxydsalzes, welches ganz frei von Oxydul ist, also durch einen Tropfen Permanganat sofort eine rothe Färbung annimmt. Entsteht keine blaue Färbung, oder gar ein blauer Niederschlag, so ist das betreffende Ferricyankalium rein und zu der Tüpfelprobe verwendbar. Diese Reaction zwischen Ferricyankalium und Ferrosalzen ist ungemein empfindlich, so daß sich schon ganz geringe Mengen durch eine deutliche Färbung bemerkbar machen.

Werden jedoch Lösungen von rothem Blutlaugensalze dem Lichte ausgesetzt, so erleiden sie eine Veränderung, welche darin besteht, daß sich ein blauer Niederschlag abscheidet, worauf dann die Lösung Ferrocyankalium enthält. Man muß daher die zur Ausführung der Tüpfelreaction bestimmte Lösung im Dunkeln aufbewahren, was am besten geschieht, indem man sie in eine mit schwarzem Papier überklebte Flasche füllt.

Will man die Lösungen von doppelchromsaurem Kalium durch directes Abwägen der erforderlichen Menge bereiten, so muß man ein vollkommen reines Präparat zur Verfügung haben. Das im Handel vorkommende doppelchromsaure Kalium ist zwar in der Regel sehr rein, doch ist es immerhin erforderlich, sich die Gewißheit von der vollkommenen Reinheit desselben zu verschaffen.

Die am häufigsten vorkommende Verunreinigung wird durch das von der Darstellung herrührende schwefelsaure Kalium bedingt. Um sich von der Anwesenheit, beziehungsweise Abwesenheit desselben zu überzeugen, prüft man mit Chlorbaryumlösung, doch kann dies nicht in der Lösung des

Chromates selbst geschehen, da doppelchromsaures Kalium mit Chlorbaryumlösung ebenfalls eine unlösliche Verbindung, den chromsauren Baryt liefert.

Es muß daher zunächst die Chromsäure zerstört werden, was durch Anwendung von Reduktionsmitteln geschieht. Als solche kann man schwefelsäurefreie Zinnchlorürlösung anwenden oder auch in der Weise vorgehen, daß man eine Lösung des zu prüfenden chromsauren Kalium mit Alkohol und Salzsäure erwärmt. Hierbei entsteht aus dem Alkohol Aldehyd, während gleichzeitig die ursprünglich gelb gefärbte Lösung eine tiefgrüne Färbung annimmt, indem die Chromsäure in Chromchlorid übergeht. Sobald dieser Farbenwechsel vollzogen ist, kann man mit Chlorbaryumlösung prüfen, es darf nach dem Zusatz derselben keine weiße Trübung entstehen.

Sollte das Salz mit schwefelsaurem Kalium verunreinigt sein, so muß es mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisirt werden, indem man dasselbe in wenig Wasser löst.

Die erhaltenen Krystalle werden, nachdem man sich nochmals die Ueberzeugung von deren vollkommener Reinheit verschafft hat, geschmolzen. Man bringt sie zu diesem Zwecke in eine Porzellan- oder Platinschale und erhitzt auf dem Sandbade oder über kleiner Flamme, da das Kaliumbichromat schon bei verhältnißmäßig niederer Temperatur schmilzt.

Sobald das Salz vollkommen in Fluß gekommen ist, läßt man es erkalten, wobei es anfangs zu großen Krystallen erstarrt, dann aber zu einem lockeren Pulver zerfällt. Wenn man dasselbe in einem gut schließenden Glase an einem trockenen Orte aufbewahrt, so kann es sofort zur Bereitung der Titerflüssigkeit dienen, sonst trocknet man dasselbe vorher noch einige Stunden bei einer Temperatur, welche unterhalb des Schmelzpunktes des Salzes liegt.

Das Molekulargewicht des doppelchromsauren Kalium $K_2Cr_2O_7$ beträgt 294.68, das Äquivalentgewicht ist 147.34.

Nach der oben mitgetheilten Gleichung geben zwei Äquivalente sechs Äquivalente Sauerstoff ab, zu einer nor-

malen Lösung von doppeltchromsaurem Kalium sind daher ein Dritteläquivalent oder 49.1133 Gr. abzuwägen, zu einer Zehntellösung 4.91133 Gr.

Bei der Oxydation nimmt ein Äquivalent Eisen nur ein halbes Äquivalent Sauerstoff auf, ein Liter Zehntel-Normallösung von doppeltchromsaurem Kalium ist daher 5.5588 Gr. Eisen oder ein Cubikcentimeter 0.005588 Gr. Eisen äquivalent.

1. Titerstellung der Kaliumbichromatlösung.

Die Titerstellung der Kaliumbichromatlösung erfolgt gegen metallisches Eisen, welches, wie bei der Titerstellung der Permanganatlösung näher beschrieben wurde, durch Lösen in verdünnter Schwefelsäure unter Luftabschluß in schwefelsaures Eisenoxydul übergeführt wurde. An Stelle des metallischen Eisens kann man auch das Mohr'sche Salz oder ein anderes vollkommen oxydfreies Eisenoxydulsalz anwenden. Um sich die Gewißheit zu verschaffen, daß das angewendete Salz kein Eisenoxyd enthält, gebraucht man die Reaction der Eisenoxydsalze gegen Rhodankalium. Die geringste Spur von Eisenoxyd verräth sich durch eine intensiv blutrothe Färbung der Lösung.

Ist man nun im Besitze einer oxydfreien, schwefelsauren Eisenoxydullösung, so kann die Titerstellung beginnen. Als Indicator dient, wie schon erwähnt, eine Lösung von rothem Blutlaugensalz, welche frei von Ferrochankalium sein muß. Von dieser bringt man eine Anzahl kleiner Tropfen auf einen weißen Porzellanteller und läßt nun die Lösung des Kaliumbichromates zu der Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul zufließen. Von Zeit zu Zeit entnimmt man mittelst eines zu einer Spitze ausgezogenen Glasstabes Proben der zu titirenden Lösung, und bringt je einen Tropfen mit einem Tropfen der Ferrichankaliumlösung zusammen. Zunächst entsteht, so lange noch viel Eisenoxydul vorhanden

ist, eine intensive Blaufärbung, welche jedoch, je weiter die Oxydation des Eisens fortschreitet, immer unscheinbarer wird. Ist das Ende der Umsetzung schon sehr nahe, so tritt nur eine graubraune Färbung auf. Man setzt nun das Chromat nur mehr in einzelnen Tropfen zu und prüft nach jedem weiteren Zuzage. Die Reaction ist beendet, sobald keine Blaufärbung mehr wahrnehmbar ist und sich die beiden mit einander in Berührung gebrachten Tropfen nur mehr braun färben. Man liest die verbrauchten Cubikcentimeter Chromatlösung an der Burette ab.

Um in die zu titrivende Lösung nicht Ferricyankalium zu bringen, ist es gut, den Glasstab stets rein abzuwischen oder denselben mit reinem Wasser abzuspielen. Hat man beispielsweise das schwefelsaure Eisenoxydul durch Lösen von 0.1408 Gr. reinem Eisendraht bereitet und zur Titrirung desselben 25.2 Cbcm. durch Einwägen hergestellte Lösung von doppeltchromsaurem Kalium verbraucht, so ist diese Lösung genau zehntelnormal, da 25.2 Cbcm.

$$25.2 \times 0.005588 = 0.14081 \text{ Gr. Eisen}$$

entsprechen. Ergiebt sich auf Grund mehrerer übereinstimmender Titrirungen, daß die Chromatlösung stärker als zehntelnormal ist, so muß sie entsprechend verdünnt werden.

Die der abgewogenen Eisenmenge entsprechende Anzahl Cubikcentimeter zehntelnormale Kaliumbichromatlösung erfahren wir, indem wir die abgewogene Eisenmenge durch das Aequivalent dividiren.

Hätten wir beispielsweise anstatt 25.2 nur 24.8 Cbcm. zur Ueberführung der abgewogenen Eisenmenge in Oxyd verbraucht, so wären je 1000 Cbcm. der zu starken Lösung nach der Gleichung:

$$1000 : 24.8 = x : 25.2$$

$$x : 1016.1$$

auf 1016.1 Cbcm. zu verdünnen.

Da der Endpunkt der maßanalytischen Bestimmungen mittelst Kaliumbichromat nicht direct, wie bei Permanganat,

sondern nur durch eine Tüpfelprobe erkannt werden kann, so stehen derartige Bestimmungen stets etwas an Genauigkeit jenen mit Permanganat nach. Bei einiger Uebung gelingt es jedoch auch hier, übereinstimmende Zahlen zu erhalten. Besser ist es jedoch immer, die Bestimmung auf iodometrischem Wege (siehe Abschnitt VIII) zu beenden.

Begreiflicherweise kommt es hierbei nicht zu selten vor, daß man den Endpunkt überschreitet und die Lösung über-titrirt. Zwar ist es in einem solchen Falle immer am besten, die Bestimmungen mit neuen Lösungen nochmals auszuführen, doch kann der Fehler auch in der Weise behoben werden, daß man eine kleine, genau gewogene Menge Eisenoxydsulfat in die über-titrirte Lösung bringt und nun nochmals genau den Endpunkt ermittelt. Der Berechnung ist dann der Eisengehalt der ursprünglichen Lösung plus jenem, welcher zur Correctur hinzugebracht wurde, zu Grunde zu legen.

2. Bestimmungen mittelst Kaliumbichromatlösung.

Die Bestimmungen mittelst Kaliumbichromatlösung sind im Großen und Ganzen jenen mittelst Kaliumpermanganatlösung sehr ähnlich, da die Wirkung beider Lösungen auf oxydirbare Substanzen die gleiche ist. Der Unterschied liegt nur in der Erkennung der Endreaction, welche wir eben besprochen haben. Die Factoren zur Berechnung sind die gleichen wie für Kaliumpermanganat.

a) Bestimmung von Eisen.

Soll Eisen mittelst Kaliumbichromatlösung maßanalytisch bestimmt werden, so muß dasselbe als Oxydul vorliegen, eventuell wird es durch Reduction in Oxydul übergeführt. Dieselbe erfolgt in gleicher Weise wie bei der Bestimmung des Eisens mittelst Permanganatlösung besprochen.

Zur Lösung der Eisenproben kann sowohl Schwefelsäure, als auch Salzsäure angewendet werden, nur Salpetersäure ist ausgeschlossen, da diese ebenfalls oxydirend wirken würde.

Um sehr genaue Bestimmungen zu erhalten, kann man auch in der Weise vorgehen, daß man eine größere Eisenmenge, etwa 1 Gr., unter Luftabschluß löst, und dann ein zur vollständigen Oxydation nicht zureichendes Quantum, dessen Menge aber genau aus einer Bürette gemessen wurde, zufließen läßt. Man beendet dann die Operation, indem man aus einer zweiten Bürette Hundertstel-Kaliumbichromatlösung zutröpfelt und die Tüpfelprobe mit Ferricyankalium vornimmt.

Die Hundertstel-Normalkaliumbichromatlösung enthält im Liter 0.49113 Gr. Kaliumbichromat, man stellt sie am besten dar, indem man je 100 Cbcm. einer genau zehntelnormalen Lösung auf 1000 verdünnt.

1 Cbcm. Zehntel-Kaliumbichromatlösung entspricht:

0.005588	Gr. Eisen, Fe,
0.007184	» Eisenoxydul FeO ,
0.007982	» Eisenoxyd Fe_2O_3 ,
0.00756	» Eisensulfat, FeSO_4 (wasserfrei).

b) Bestimmung von Ferrocyankalium.

Bei Besprechung der Bestimmung des gelben Blutlaugensalzes mit Permanganatlösung haben wir schon erwähnt, daß diese Bestimmung auch auf andere Weise, und zwar mit Chromsäure als oxydirendes Agens ausgeführt werden kann.

Die Anwendung dieses Oxydationsmittels ist insbesondere dann angezeigt, wenn neben Ferrocyankalium auch

Rhodankalium zugegen ist, welches durch Chromsäure, soferne die Lösung genügend verdünnt wurde, nicht angegriffen wird. Man wird also die Bestimmung des Ferrocyankaliums in den Rohschmelzen der Blutlaugensalzfabrikation nach diesem Verfahren vornehmen. C. Meyer hat zu diesem Zwecke folgende Methode ausgearbeitet:

In einen bis zur Marke 250 Cbcm. fassenden Kolben bringt man 10 Gr. der gut zerkleinerten Schmelze, kocht dieselbe unter Zusatz von frisch gefälltem kohlen-sauren Eisen-oxydul mit 150 Cbcm. Wasser auf und digerirt sie noch etwa eine Stunde lang. Hierauf entfernt man durch Zusatz von kohlen-saurem Blei, welches in Wasser aufgeschlämmt, zugegeben wird, allen Schwefel, und zwar setzt man so lange kohlen-saures Blei zu, bis der letzte Zusatz nicht mehr geschwärzt wird. Dann wird der Inhalt des Kolbens abgekühlt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, durch Umschütteln gut gemischt und durch ein Faltenfilter dann klar filtrirt.

Von der klaren Flüssigkeit entnimmt man 50 Cbcm. entsprechend 2 Gr. Schmelze, verdünnt dieselbe mit 300 Cbcm. kaltem, vorher stark angesäuertem Wasser und titirt in bekannter Weise mit Chromlösung. Die Chromlösung stellt man am besten auf reines Ferrocyankalium und ertheilt ihr eine solche Concentration, daß beiläufig 100 Cbcm. derselben 2 Gr. Ferrocyankalium entsprechen.

Zur Erkennung der Endreaction durch die Löffelprobe kann hier natürlich nicht Ferricyankalium angewendet werden, da in der Lösung kein Eisen enthalten ist. Vielmehr verwendet man eine Eisenoxydalslösung, am besten Eisenchlorid. So lange die Lösung noch unverändertes Ferrocyankalium enthält, tritt hierbei Blaufärbung auf, dagegen beweist eine gelbbraunliche Färbung, daß nunmehr alles Ferrocyankalium zu Ferricyankalium oxydirt ist.

Ferricyankalium kann nach vorhergehender Reduction (siehe S. 277) in gleicher Weise bestimmt werden.

c) Bestimmung von Chrom.

Um Chrom, welches jedoch als Chromsäure in der Lösung enthalten sein muß, mittelst Kaliumbichromatlösung maßanalytisch zu bestimmen, verfährt man in der Weise, daß man das zu bestimmende Chrom als Chromsäure auf eine bekannte überschüssige Menge von Eisenoxydul einwirken läßt und dann die Menge des unveränderten Eisenoxyduls in bekannter Weise durch Titration mit Kaliumbichromat in saurer Lösung bestimmt. Die Differenz wird dann auf die betreffende Chromverbindung umgerechnet.

Man geht am besten in der Weise vor und gelangt hierbei auch am raschesten zum Ziele, daß man die zu bestimmende Chromlösung in ein Becherglas bringt und nun eine gewogene Menge Mohr'sches Salz zu dieser fügt. Dann überzeugt man sich durch Tüpfeln mit Ferrichalkaliumlösung, ob unverändertes Eisenoxydul vorhanden ist. Es muß Blaufärbung eintreten. Der Ueberschuß von Eisenoxydul wird maßanalytisch bestimmt. Liegen Verbindungen vor, in welchen das Chrom als Chromoxydsalz und nicht als Chromsäure vorhanden ist, so muß ersteres zunächst zu Chromsäure oxydirt werden. Man erreicht dies, indem man die betreffende Verbindung in einer Platinschale mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat schmilzt.

1 Cbcm. Zehntel-Kaliumbichromatlösung entspricht:

0 0017483	Gr. Chrom Cr,
0 0033444	» Chromsäure Cr O_3 ,
0 0064783	» Kaliumchromat $\text{K}_2 \text{Cr O}_4$,
0 0049113	» Kaliumbichromat $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$.

d) Bestimmung von Salpetersäure.

Die Ausführung dieser Methode ist ganz die gleiche, wie sie im VI. Abschnitte sub k angegeben wurde. Man läßt die Salpetersäure auf im Ueberschuße vorhandenes

Eisenoxydul einwirken, wobei die gleichen Vorsichtsmaßregeln zu gebrauchen sind, und mißt dann mittelst Kaliumbichromatlösung die Menge des nicht oxydirten Eisenoxyduls zurück.

1 Obem. Kaliumbichromatlösung entspricht genau denselben Mengen der verschiedenen Substanzen, wie eine Permanganatlösung von gleicher Concentration. Die entsprechenden Zahlen wurden an der citirten Stelle angeführt.

in der
tlösung
Weise,
are auf
wirken
oxyduls
omat in
auf die

gelangt
zu be-
nd nun
r fügt.
richan-
den ist.
Eisen-
dungen
d nicht
ächst zu
m man
atrium=

st:

gleiche,
Man
ndenes

Achter Abschnitt.

Jod als oxydirendes Agens.

(Jodometrie.)

Mit Hilfe der jodometrischen Methoden kann eine bedeutende Anzahl von Körpern bestimmt werden, dieselben müssen jedoch entweder, mit Salzsäure erwärmt, freies Chlor entwickeln, oder aber aus Jodwasserstoff oder aus Jodkalium freies Jod abcheiden. Läßt man nun das im ersten Falle entstehende Chlor auf Jodkalium einwirken, so wird freies Jod ausgeschieden, welches maÑanalytisch bestimmt werden kann, oder aber man mißt direct das im zweiten Falle in Freiheit gesetzte Jod.

In manchen Fällen wirkt das Jod jedoch auch direct oxydirend, und man kann diese Oxydationswirkung als eine durch das Jod bewirkte Zersetzung des Wassers, bei welcher der Wasserstoff an das Jod, der Sauerstoff jedoch im Augenblicke seiner Entstehung an den einer Oxydation fähigen Körper tritt, betrachten. Diese Reaction kann aber nur dann stattfinden, wenn thatsächlich ein der Oxydation fähiger Körper vorhanden ist, da das Jod allein nicht im Stande ist, das Wasser zu zerlegen.

In gewissen Fällen kommt das Jod aber noch in anderer Weise zur Wirkung, wobei es keine Oxydation veranlaßt. Es führt dann Spaltungen anderer Körper herbei und geht dabei mit den Spaltungsproducten selbst Verbindungen ein. Dies ist z. B. der Fall, wenn Jod und unterschwefligsaures Natrium in Wechselwirkung treten, das Jod

entzieht dem Natriumthiosulfat Natrium und verbindet sich mit diesem zu Jodnatrium, während das Thiosulfat in tetrathionsaures Natrium übergeht.

Diese verschiedenartige Wirkungsweise des Jodes bringt es mit sich, daß mit Hilfe der Jodometrie eine sehr große Anzahl maÑanalytischer Bestimmungen ausgeführt werden kann, welche sich alle durch große Schärfe und Genauigkeit auszeichnen. Wir besitzen auch in der Stärkelösung einen Indicator, der eine derart scharfe Erkennung selbst der kleinsten Mengen überschüssigen Jodes gestattet, daß demselben nahezu kein anderer Indicator, einerlei, welcher Körperclasse er angehört, gleichkommt.

Als Titersubstanz besitzt das Jod verschiedene gute Eigenschaften, so ist es leicht vollkommen rein darzustellen, auch sind die Lösungen, soferne dieselben nicht zu concentrirt sind, sehr lange haltbar, ohne eine Veränderung zu erleiden, und endlich besitzt das Jod ein sehr hohes Molekulargewicht. Ein Uebelstand wäre nur der, daß das Jod sehr hoch im Preise steht, derselbe fällt jedoch nicht ins Gewicht, da man zu allen jodometrischen Bestimmungen nur sehr verdünnte, hundertstel oder zweihundertstel normale Jodlösungen verwendet.

1. Bereitung der Lösungen und deren Urprüfung.

Strenge genommen benöthigt man zu den jodometrischen Arbeiten nur zwei Lösungen von bekanntem Gehalte, und zwar eine Jodlösung und eine Lösung von Natriumthiosulfat, welch' letztere zur Bestimmung der ausgeschiedenen Jodmengen dient. Viele Bestimmungen werden aber indirect in der Weise vorgenommen, daß man jene Jodmenge mißt, welche manche Substanzen unter geeigneten Umständen aus Jodkaliumlösung zur Abscheidung bringt. Es würde zwar zu diesem Zwecke vollständig genügen, wenn man überhaupt einen Ueberschuß von Jodkalium in Re-

action bringen würde, doch ist in den meisten Fällen das Arbeiten bedeutend erleichtert, wenn man sich zu diesem Zwecke einer Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalte bedient.

a) Darstellung von $\frac{1}{100}$ Jodlösung.

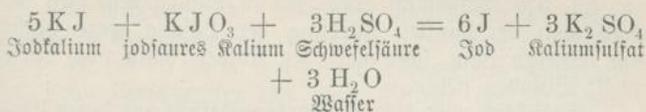
Jod kommt im Handel in genügend reinem Zustande vor, um dasselbe, ohne es einer nochmaligen Reinigung unterwerfen zu müssen, als Titersubstanz anwenden zu können. Hat man jedoch kein derartiges ganz reines Jod zur Verfügung, welches die Bezeichnung »Jodum resublimatum« führt, so kann man dasselbe unschwer selbst auf den nöthigen Grad der Reinheit bringen. Dies erfolgt durch Sublimation des unreinen Jodes, und wird in folgender Weise ausgeführt:

Man bringt das Jod in zerriebenem Zustande in eine nicht zu leichte Glasschale, auf welche eine gut passende Glasscheibe aufgelegt oder eine Glasglocke gestülpt wird. Um das im unreinen Jode enthaltene Chlor zurückzuhalten, vermischt man dasselbe mit einer geringen Menge gepulvertem Jodkalium, mit freiem Chlor setzt sich dieses in Chlorkalium und Jod um. Nun beginnt man die Schale zu erhitzen, wobei sich bald violette Dämpfe von Jod entwickeln, während das Wasser aus den Fugen zwischen Schale und Glasplatte entweicht. Die Joddämpfe verdichten sich an der Glasplatte zu kleinen, blättchenförmigen Krystallen, welche gesammelt und an einem trockenen Orte aufbewahrt werden.

Die Sublimation muß bei so niederer Temperatur als nur möglich und sehr langsam vorgenommen werden, nur unter Beobachtung dieser Bedingungen erhält man ein wirklich reines Product, welches man, wenn erforderlich, nochmals der Sublimation unterwirft.

Ein vollkommen reines und allen Anforderungen entsprechendes Jod läßt sich nach Meineké auch in der Weise darstellen, daß man ein Gemenge von Jodkalium und jod-

saurem Kalium mit verdünnter Schwefelsäure fällt; es findet dann folgender Vorgang statt:



Zur Ausführung stellt man wässrige Lösungen von je 25 Gr. reinem Jodkalium und jodsaurem Kalium her und versetzt diese mit einer solchen Menge verdünnter Schwefelsäure, daß der letzte Zusatz keine Fällung mehr hervorruft. Das ausgefällte Jod setzt sich sehr rasch auf dem Boden des Gefäßes ab, man entfernt die überstehende Flüssigkeit durch Abgießen, fügt destillirtes Wasser zu, gießt ab u. s. f. bis in dem Waschwasser mittelst Chlorbaryumlösung Schwefelsäure nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Das auf diese Weise ausgewaschene Jod sammelt man dann auf einem Thonteller, und läßt es über concentrirter Schwefelsäure trocken werden. Dann wird es mehrmals unter Zusatz von Baryumoxyd in bekannter Weise sublimirt und schließlich nochmals ohne Baryumoxyd der Sublimation unterworfen.

Das Atomgewicht des Jodes, welches gleichzeitig dessen Normalgewicht ist, beträgt 126.54, um ein Liter hundertstel Jodlösung darzustellen, werden genau 1.2654 Gr. Jod auf einem Urglase, oder einem tarirten Schälchen abgewogen und ohne Zeitverlust, da das Jod auch bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, in einen, mit einem eingeriebenen Glasstöpsel versehenen Literkolben gespült. Hierzu verwendet man beiläufig 100 bis 200 Cbcm. Wasser, sollten kleine Jodtheilchen hartnäckig an dem Urglase haften, so werden dieselben mittelst einer geringen Menge Jodkaliumlösung gelöst, und diese ebenfalls in den Literkolben gespült. Da das Jod in Wasser nur sehr schwer löslich ist, fügt man noch etwa zwei bis drei Gr. Jodkalium zu, ergänzt die Flüssigkeit mit Wasser auf beiläufig 500 Cbcm.

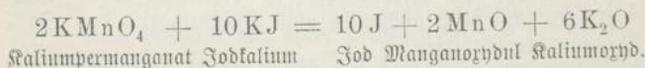
Verich. Maß-Analyse.

21

und bewirkt nun die vollständige Lösung durch häufiges Umschütteln an einem kühlen Orte. Um vollkommen sicher zu sein, daß thatsächlich alles Jod in Lösung gegangen ist, was man der dunklen Färbung der Lösung wegen nicht gut erkennen kann, läßt man den Kolben dann noch etwa zwölf Stunden stehen.

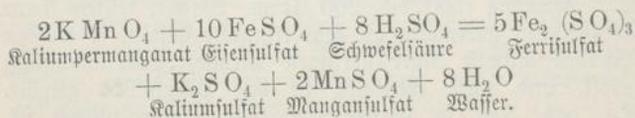
Schließlich wird bis zur Marke aufgefüllt und durch Umschütteln gemischt. Wurde die Jodlösung in der angegebenen Weise aus reinem Jod unter Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln bereitet, so ist sie ohne weiters zum Gebrauche bereit und kann als genau hundertstel normal angesehen werden. Die Art und Weise der Titerstellung, welche gegen Thioisulfatlösung erfolgt, werden wir später besprechen.

Eine andere Art der Darstellung der Jodlösung, welche hauptsächlich dort am Platze ist, wo der aus Eisen oder Stahl durch Säuren in Freiheit gesetzte Schwefelwasserstoff zu titriren ist, wurde von L. Payne angegeben. Dieselbe beruht auf der Zersetzung des Jodkaliums durch eine Permanganatlösung von bekanntem Gehalte bei Gegenwart freier Säure:



Die Zersetzung wird in saurer Lösung vorgenommen, die Säure bindet auch das Manganoxydul, sowie das Kaliumoxyd.

Diese Methode ist namentlich dort sehr bequem, wo eine auf Eisen gestellte Permanganatlösung verwendet wird. Da die Stellung auf Eisen auf der durch die Gleichung:



veranschaulichten Umsetzung beruht, so entsprechen sich gerade ein Atom Eisen und ein Atom Jod. 1 Atom Schwefel-

säure
-111-werd
gelöf
und
dem
Es i
weld
klar
zum
daß
men
nöth

b) 3

trium
sirt
aber
umf
Wit
trochträg
2:47jekt
imm
sulf
gesch

säure entspricht 2 Atomen Jod, so daß 31.98 Schwefel, 111.76 Eisen entsprechen.

Zur Bereitung der Jodlösung nach diesem Verfahren werden 10 Gr. Jodkalium in einer Literflasche in Wasser gelöst, 10 bis 15 Cbcm. verdünnter Schwefelsäure zugegeben und unter Umschwenken aus einer Bürette die berechnete, dem Eisen entsprechende Menge Permanganatlösung zugefügt. Es bleibt somit noch ein Theil des Jodkaliums unzerlegt, welcher das freie Jod in Lösung erhält. Sobald die Jodlösung klar geworden, wird sie auf ein Liter verdünnt und ist zum Gebrauche fertig. Diese Methode besitzt den Vortheil, daß man von der Beschaffenheit des Jodkaliums vollkommen unabhängig ist und auch kein reines Jod hierzu benöthigt.

b) Darstellung von $\frac{1}{100}$ Natriumthiosulfatlösung.

Das Natriumthiosulfat, auch unterschwefligsaures Natrium genannt, besitzt die Formel $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ und krystallisirt mit 5 Molekülen Krystallwasser. Das Salz entspricht aber nur dieser Zusammensetzung, wenn es aus Wasser umkrystallisirt wurde. Die Krystalle werden auf einem Witt'schen Filter gut abgesogen und zwischen Filtrirpapier trocken gelassen, bis sie glatt von dem Papiere ablaufen.

Das Molekulargewicht des wasserhaltigen Salzes beträgt 247.62, zur Bereitung einer hundertstel Lösung werden 2.4762 Gr. abgewogen und zu einem Liter gelöst.

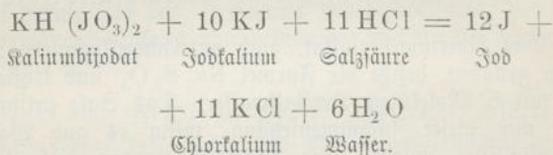
c) Urprüfung der Natriumthiosulfatlösung.

Da man sich niemals auf die richtige Zusammensetzung des Natriumthiosulfates verlassen kann, so ist es immer empfehlenswerth eine Urprüfung der Natriumthiosulfatlösung vorzunehmen. Diese kann auf viererlei Weise geschehen und zwar:

- α) Gegen Kaliumbiodat,
 β) gegen durch Chromsäure ausgechiedenes freies Jod,
 γ) gegen hundertstel-normal Jodlösung,
 δ) gegen Permanganatlösung.

α) Urprüfung der Thiosulfatlösung gegen Kaliumbiodat.

Die ausgezeichneten Eigenschaften des Kaliumbiodates als Urtitersubstanz haben wir schon an früherer Stelle, auf Seite 180 besprochen. Die Anwendbarkeit desselben zur Titerstellung der Thiosulfatlösung beruht auf dem Umstande, daß durch freie Salzsäure Kaliumbiodat und Jodkalium in folgender Weise unter Abscheidung von freiem Jod zerlegt werden:



Diese Umsetzung verläuft stets nach dieser Gleichung, vollkommen unabhängig von der Menge der angewendeten Säure und der Concentration der Lösungen. Dieselbe ist daher zur Bornahme einer Urprüfung vollkommen geeignet. Ein Molekül Kaliumbiodat scheidet also zwölf Atome Jod ab, welche durch Natriumthiosulfatlösung gemessen werden können.

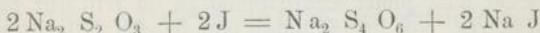
Um nun bei der Urprüfung einerseits nicht zu große Mengen Thiosulfatlösung zu jeder einzelnen Titration zu verbrauchen und um andererseits den dadurch bedingten Fehler zu umgehen, daß man nur sehr kleine Mengen Biodat zur Abwägung bringt, ist es am besten, sich eine Lösung von bekanntem Gehalte an Kaliumbiodat zu bereiten.

Zu diesem Zwecke löst man 0.162 Gr. Bijodat zu 500 Cbcm., man erhält auf diese Weise eine Lösung, welche nach der obenstehenden Gleichung mit überschüssigem Jodkalium eine solche Jodmenge abscheidet, als 500 Cbcm. einer genau hundertstel normalen Thiosulfatlösung entspricht.

Um nun gegen eine derartige Lösung, welche übrigens nahezu unbegrenzt haltbar ist, den Titer einer Thiosulfatlösung zu stellen, verfährt man in folgender Weise:

Man bringt in eine mit einem eingeriebenen Stöpsel versehene Flasche von ungefähr 250 Cbcm. Inhalt eine Lösung von Jodkalium (siehe weiter unten) setzt verdünnte Salzsäure zu und läßt nun aus einer Pipette genau 25 Kubikcentimeter der Kaliumbijodatlösung zufließen. Die angewendete Jodkaliumlösung muß genügend Jodkalium enthalten, so daß einerseits die Zersetzung nach obenstehender Gleichung verlaufen kann, andererseits aber das ausgeschiedene Jod in Lösung gebracht wird.

Dann läßt man zu der braungelb gefärbten Lösung aus einer Bürette Natriumthiosulfatlösung zufließen, indem man den Zufluß öfters unterbricht, die Flasche mit dem Stöpsel verschließt und kräftig umschüttelt. Je mehr sich die Bindung des freien Jodes nach der Gleichung



Natriumthiosulfat Jod Tetrathionf. Natrium Jodnatrium

dem Ende nähert, desto heller wird die Flüssigkeit gefärbt. Erst bis der Endpunkt schon sehr nahe herangekommen ist, fügt man einige Tropfen Stärkelösung, deren Bereitung wir schon auf Seite 135 besprochen haben, zu. Die Flüssigkeit nimmt nun ein tiefes, oder wenn nur mehr sehr wenig freies Jod vorhanden ist, ein grünliches Blau an. Man setzt nun langsam Tropfen nach Tropfen weitere Natriumthiosulfatlösung zu und schüttelt nach jedem weiteren Zusatz die verschlossene Flasche gut um. Die Färbung geht immer mehr ins Grüne über, bis sie plötzlich ganz verschwindet. Dies ist das Zeichen, daß nun alles Jod gebunden und die Umsezung beendet ist.

Man liest nun an der Bürette die verbrauchten Cubiccentimeter ab, für je 25 Cbcm. obiger Kaliumbiodatlösung müssen, soferne die Thioisulfatlösung genau hundertstel normal ist, ebenfalls 25 Cbcm. derselben verbraucht werden. Ist die Lösung stärker, oder hat man dieselbe zunächst mit Absicht stärker bereitet, so wird sie nun auf Grund mindestens dreier übereinstimmender Titrationsen in bekannter Weise durch Verdünnung genau hundertstel normal gemacht.

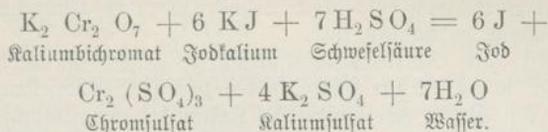
Bei der Titration mit Thioisulfatlösung, wie auch bei jener mit Jodlösung ist es erforderlich, daß einerseits die Stärkelösung richtig bereitet ist und daß man andererseits keinen Ueberschuß derselben anwendet. Ist die Stärkelösung nicht correct dargestellt, oder ist dieselbe schon verdorben, so erhält man kein reines Blau, sondern nur eine mißtönige unreine Farbe, welche ein Gemisch von Grün und Graublau bildet, der Farbenwechsel ist dann nicht scharf und es hinterbleibt stets eine grünliche Färbung, welche die Erkennung des Endpunktes sehr unsicher macht. Bei Verwendung einer guten Stärkelösung dagegen ist der Farbenwechsel, beziehungsweise der Uebergang von Blau in farblos oder umgekehrt scharf, so daß über das Ende der Reaction kein Zweifel bestehen kann.

Setzt man zuviel Stärkelösung zu, so tritt sehr häufig der Fall ein, daß sich Klumpen und Flocken bilden, welche Jod einschließen und der Titration entziehen. Man muß daher mit dem Zusätze der Stärkelösung sehr sparsam umgehen und überhaupt womöglich immer annähernd die gleiche Menge zu jeder Titration verwenden, da sich nur dann der Farbenwechsel stets in gleicher Weise vollzieht.

β) Urprüfung der Thioisulfatlösung gegen durch Chromsäure ausgeschiedenes freies Jod.

Wird Kaliumbichromat in saurer Lösung, in welcher also freie Chromsäure vorhanden ist, mit Jodkaliumlösung zusammengebracht, so wird eine der angewendeten Menge

Kaliumbichromat äquivalente Menge Jod ausgeschieden.
Dieser Vorgang vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Im siebenten Abschnitte dieses Buches haben wir schon dargelegt, daß sich das Kaliumbichromat seiner Beständigkeit wegen sehr gut zur Darstellung titrirter Lösungen eignet, auch ist es leicht vollkommen rein zu erhalten. Aus allen diesen Gründen ist es daher auch als Urmaß geeignet.

Zur Ausführung stellt man sich zunächst aus ganz reinem Bichromat eine Lösung her, welche $\frac{2}{100}$ normal ist, dieselbe enthält 0.9823 Gr. doppeltchromsaurer Kalium im Liter.*) Von dieser Lösung bringt man je 10 oder 20 Cubiccentimeter in Jodkaliumlösung, säuert mit Schwefelsäure an und titriert mittelst der zu prüfenden Natriumthiosulfatlösung das ausgeschiedene Jod unter Verwendung von Stärkelösung als Indicator.

Hier findet jedoch nicht der Uebergang von Blau in farblos statt, da die Lösung durch das schwefelsaure Chromoxyd welches sie enthält, grasgrün gefärbt ist. Man muß deshalb den Uebergangspunkt sehr genau beachten, an welchem ein weiterer Tropfen Thiosulfatlösung keine Veränderung der Farbe mehr bewirkt.

Die grüne Färbung der Lösung ist auch die Ursache, weshalb man diese Bestimmung nur mit kleinen Mengen Kaliumbichromat vornehmen kann, werden zu concentrirte Lösungen verwendet, so ist die Flüssigkeit so tief dunkelgrün gefärbt, daß das Verschwinden der blauen Färbung überhaupt nicht mehr mit Sicherheit beobachtet werden kann.

*) Unter Zugrundlegung des von Meineke in neuerer Zeit bestimmten Atomgewichtes des Chroms 51.94, berechnet sich obige Zahl zu 0.9788 Gr.

Diese Bestimmung giebt nach einer Beobachtung von Meinel und Ripper nur dann genaue Resultate, wenn sowohl Jodkalium, als auch Schwefelsäure in genügendem Ueberschusse vorhanden sind.

Ist die Natriumthiosulfatlösung genau hundertstel normal, so müssen zur Bindung des von je 20, beziehungsweise 25 Cbcm. zweihundertstel-Kaliumbichromatlösung in Freiheit gesetzten Jodes genau 40, beziehungsweise 50 Cubikcentimeter erforderlich sein. Ist die Lösung stärker, so wird sie in bekannter Weise verdünnt.

7) Urprüfung der Thiosulfatlösung gegen Jodlösung.

Hat man eine Jodlösung, deren Titer genau bekannt ist, so kann dieselbe auch zur Titerstellung der Thiosulfatlösung verwendet werden. Man bringt dann zu diesem Zwecke eine gemessene Menge der Jodlösung in eine Stöpfelflasche, verdünnt mit Wasser, und läßt nun so lange Thiosulfatlösung zufließen, bis die durch Zusatz von Stärkelösung bewirkte blaue Färbung verschwunden ist.

Besser ist es jedoch nicht die Jodlösung, sondern die Thiosulfatlösung abzumessen und diese letztere mit Jodlösung zu titriren. Man fügt dann Stärkelösung zu und läßt so lange Jodlösung zufließen, bis die Flüssigkeit eben blau wurde. In der Regel verschwindet diese Blaufärbung nach kurzer Zeit, doch ist das Ende der Umsezung erreicht, sobald die gesammte Flüssigkeit nach kräftigem Umschütteln das erste Mal die blaue Färbung einige Secunden behalten hat.

Es ist nicht unbedingt nöthig, diese Titrirung in einer Stöpfelflasche vorzunehmen, vielmehr kann dieselbe auch in einem Erlemeyerkolben ausgeführt werden.

War die Jodlösung genau hundertstel-normal, so muß ihr eine gleiche Anzahl Cubikcentimeter Thiosulfatlösung entsprechen. Ist dagegen die Thiosulfatlösung stärker als

hundertstel-normal, so verbraucht man mehr Jodlösung, als von ersterer abgemessen wurde; die Thiojulfatlösung wird dann durch Verdünnung in bekannter Weise auf die richtige Concentration gebracht.

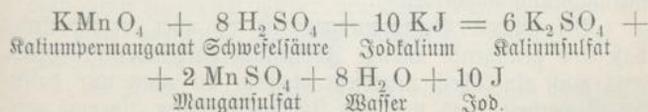
An Stelle der Jodlösung kann auch reines Jod, welches man in entsprechender Menge abwägt und in Jodkaliumlösung löst, zur Urprüfung verwendet werden. Der weitere Vorgang ist dann genau der gleiche, wie bei der Titerstellung gegen Bijodat beschrieben.

2) Urprüfung der Thiojulfatlösung gegen Permanganatlösung.

Hat man kein Kaliumbijodat, kein reines Jod, keine Jodlösung oder Kaliumbichromat von bekanntem Gehalte, wohl aber eine Permanganatlösung zur Verfügung, so kann auch diese zur Titerstellung der Natriumthiojulfatlösung dienen. Es ist dies jene Methode, welche wir schon bei Besprechung der Urprüfung der Permanganatlösung erwähnt haben.

Die Titerstellung der Natriumthiojulfatlösung mittelst Permanganat beruht darauf, daß gleich der Chromsäure auch die Uebermangansäure im Stande ist, aus Jodkaliumlösung eine äquivalente Menge Jod abzuscheiden.

Dieser Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:



Jedes Molekül, oder 157.67 Gr. Kaliumpermanganat scheiden daher fünf Atome, oder 632.70 Gr. Jod ab, oder ein Liter Zehntel-Permanganatlösung, welcher 3.1534 Gr. Kaliumpermanganat enthält, setzt 12.654 Gr. Jod in Freiheit; ein Cubiccentimeter Kaliumpermanganatlösung daher 0.012654 Gr. Jod.

Man geht nun in der Weise vor, daß man eine gemessene Menge der genau zehntel normalen Kaliumpermanganatlösung mit einer überschüssigen Jodkaliumlösung und Schwefelsäure zusammenbringt und das freie Jod mit der zu prüfenden Thiosulfatlösung titriert.

Ist die Natriumthiosulfatlösung genau hundertstel normal, so wird man zur Bindung des freien Jodes das zehnfache Volumen jener Menge Kaliumpermanganatlösung an Thiosulfat gebrauchen, welche man zur Färbung der Jodkaliumlösung angewendet hat.

Um jedoch nicht so große Mengen Thiosulfatlösung zu verbrauchen, ist es zweckmäßig, die kleinen Mengen Zehntel-Permanganatlösung (2 bis 3 Cbcm.) mittelst einer Bürette abzumessen, oder sie vorher auf fünfzigstel oder hundertstel normal zu verdünnen.

d) Darstellung der Jodkaliumlösung.

Viele jodometrische Methoden beruhen darauf, daß die Menge Jod gemessen wird, welche gewisse Substanzen aus Jodkaliumlösung abzuscheiden vermögen. Wir haben einen derartigen Fall schon bei der Besprechung der Titerstellung der Thiosulfatlösung kennen gelernt, es wird dort jene Menge Jod als Urtitersubstanz genommen, welche eine bekannte Menge Kaliumbichromat aus überschüssiger Jodkaliumlösung abscheidet.

Bei solchen Bestimmungen ist es aber erforderlich, daß eine genügende Menge Jodkalium vorhanden ist, einerseits muß ein Theil unzerseht bleiben, da man nur dann die Sicherheit hat, daß die Jodabscheidung normal verläuft und andererseits muß noch genügend Jodkalium vorhanden sein, um das ausgeschiedene Jod in Lösung zu bringen.

Um daher für alle Fälle sicher zu gehen, ist es empfehlenswerth sich eine Jodkaliumlösung von annähernd bekanntem Gehalte zu bereiten und von dieser gemessene

Mengen zu der Umsetzung zu verwenden. Man stellt sich deshalb eine Jodkaliumlösung her, welche zweihundertstel-normal und eine concentrirtere, welche zweizehntel normal ist.

Hierzu ist jedoch zu bemerken, daß jene Jodmenge, welche aus einem Molekül Jodkalium abgetrennt wird, eines weiteren Moleküles Jodkalium bedarf, um gelöst zu werden. Um dem Rechnung zu tragen, löst man daher nicht das einfache Normalgewicht, beziehungsweise dessen hundertsten Theil zu einem Liter, sondern die doppelte Menge, man erhält dann eine Lösung, welche der hundertstel-normalen Jod-, beziehungsweise Thio-sulfatlösung äquivalent ist.

Zur Bereitung der zweihundertstel normalen Jodkaliumlösung werden 331 Gr., zur zwei zehntel normalen 33·1 Gr. zu einem Liter gelöst.

Da man von diesen Jodkaliumlösungen stets einen Ueberschuß anwendet, ist es nicht erforderlich, daß diese Lösungen ganz genau dem titrimetrischen Systeme entsprechen, man nimmt deshalb auch keine Ueberprüfung des Liters vor, sondern stellt sie bloß durch Lösen der abgewogenen Menge Jodkalium her.

Es sei jedoch darauf aufmerksam gemacht, daß sich aus Jodkaliumlösungen wenn dieselben nicht ganz rein sind, und insbesondere, wenn sie längere Zeit dem Lichte ausgesetzt wurden, Jod abscheidet. Eine solche Lösung, welche dann mehr oder minder gelb gefärbt erscheint, ist natürlich zur Ausführung der erwähnten Bestimmung nicht verwendbar, man kann sie jedoch wieder brauchbar machen, indem man so lange vorsichtig verdünnte Kalilauge zugiebt, bis die gelbe Farbe verschwunden ist.

In diesem Falle entsteht allerdings neben Jodkalium auch Jodat K_2O_2 , doch wird dessen Menge in der Regel so gering sein, daß der hieraus erwachsende Fehler füglich vernachlässigt werden kann.

e) Urprüfung der Jodlösung.

Die Urprüfung der Jodlösung kann in verschiedener Weise erfolgen und zwar gegen

- α) Thio-sulfatlösung,
- β) entwässertes Natriumthio-sulfat,
- γ) arsenige Säure.

α) Urprüfung der Jodlösung gegen Thio-sulfatlösung.

Hat man eine Lösung von Natriumthio-sulfat, von deren Richtigkeit man überzeugt ist, so kann dieselbe selbstverständlich zur Titerstellung, bezw. zur Urprüfung der Jodlösung dienen. Der Vorgang ist dann genau der gleiche, wie oben bei der Urprüfung der Thio-sulfatlösung gegen hundertstel normale Jodlösung beschrieben. Man titrirt entweder eine gemessene Menge Jodlösung mit der genau hundertstel normalen Thio-sulfatlösung bis zum Verschwinden der durch Zusatz von Stärkelösung hervorgerufenen Blaufärbung, oder aber, man verfährt in umgekehrter Weise, indem man von der zu prüfenden Jodlösung so lange zu einem bekannten Volumen der Thio-sulfatlösung zufügt, bis die blaue Färbung auftritt.

Hat man beide Lösungen in Büretten gefüllt, so kann man abwechselnd beide Wege einschlagen und stets andere Mengen nehmen, indem man eine beliebige Anzahl von Cubiccentimetern aus der betreffenden Bürette in einen Erlenneyerkolben, oder in eine Stöpfelflasche ausfließen läßt und dann mit der, in der anderen Bürette enthaltenen Flüssigkeit in bekannter Weise titrirt.

β) Urprüfung der Jodlösung gegen entwässertes Natriumthio-sulfat.

Will man die Jodlösung nicht gegen eine Lösung von Thio-sulfat stellen, sondern gegen festes Natriumthio-sulfat, welches man in genau bekannter Menge abgewogen hat, so thut man am besten, um über die Zusammen-

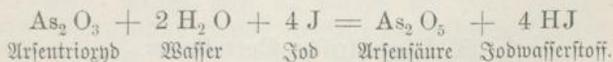
lösung des unterschwefligsauren Natriums ganz sicher zu sein, nicht das wasserhaltige Salz, sondern entwässertes Thiojulfat anzuwenden.

Die Entwässerung nimmt man in der Weise vor, daß man das Salz zu einem nicht zu grobem Pulver zerreibt, und es mehrere Tage im Exsiccator über concentrirter Schwefelsäure verwittern, bezw. trocknen läßt.

Von dem wasserfreien Salze, welches auch zur Bereitung von Thiojulfatlösung durch Einwage dienen kann, entsprechen einer genau hundertstel Normal-Lösung 1.5782 Gr. Da man, wollte man die Jodlösung gegen genau abgewogene Mengen stellen, entweder zu geringe Mengen des Thiojulfates abwägen müßte, oder aber zu große Mengen der Lösung verbrauchen würde, so thut man in diesem Falle am besten, sich zunächst eine Lösung von Thiojulfat zu bereiten, indem man genau 1.5782 Gr. des vollkommen wasserfreien Salzes zu einem Liter löst, und von dieser Lösung aliquote Theile der Titration unterwirft.

γ) Urprüfung der Jodlösung gegen arsenige Säure.

Im vollkommen reinen Zustande kommt die arsenige Säure in Form farbloser, durchsichtiger Stücke vor, welche als Arsenglas bezeichnet werden. Sie ist dann vollkommen rein und kann zur Urprüfung der Jodlösung dienen. Die Verwendung beruht darauf, daß die arsenige Säure durch Jodlösung zu Arsensäure oxydirt wird. Dieser Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:



Das Molekulargewicht der arsenigen Säure (Arsentrioxyd als Anhydrid) beträgt 197.68, da zur Ueberführung eines Moleküles in Arsensäure zwei Atome Sauerstoff, bezw.

vier Atome Jod erforderlich sind, ist das Normalgewicht nur der vierte Theil, oder 49.42 Gr. Eine hundertstel normale Lösung von arseniger Säure enthält daher 0.495 Gr. As_2O_3 im Liter. Man bereitet sich also eine Lösung von bekanntem Gehalte und titrirt aliquote Theile derselben mit der zu prüfenden Jodlösung, wobei man jedoch die Mengenverhältnisse derart wählt, daß man zur Titration nicht mehr als 40 bis 45 Cbcm. Jodlösung verbraucht. Ein Cbcm. genau hundertstel normaler Jodlösung entspricht 0.000495 Gr. arseniger Säure As_2O_3 .

Bezüglich der oben mitgetheilten Gleichung ist zu bemerken, daß sich diese Reaction nur dann glatt vollzieht, wenn sie in alkalischer Lösung vorgenommen wird. Als Alkali ist aber nur Natriumbicarbonat verwendbar, da alle andern Alkalien zerlegend auf die Jodstärke wirken, man würde deshalb das Ende der Umsetzung nicht an dem Auftreten oder Verschwinden der blauen Färbung erkennen können.

In doppeltkohlen sauren Alkalien ist aber die arsenige Säure nur sehr schwierig löslich, man bewirkt daher die Auflösung in der Weise, daß man zunächst die Flüssigkeit durch Kalilauge alkalisch macht und nun so lange kocht, bis sich das Stück Arsen glas gelöst hat. Dann neutralisirt man mit verdünnter Salzsäure, bezw. man fügt so lange verdünnte Salzsäure zu, bis die Flüssigkeit eben sauer reagirt, und fügt dann Natriumbicarbonatlösung zu.

Der Vorgang bei der Titrirung ist ganz der gleiche, wie schon beschrieben.

2. Jodometrische Operationen.

Die jodometrischen Methoden gestatten die Bestimmung einer großen Anzahl von Körpern, beziehungsweise Substanzen, sie sind daher der ausgedehntesten Anwendung fähig und

gelangen in der Praxis ungemein häufig zur Anwendung. Dazu kommt noch, daß es sich hier fast ohne Ausnahme um sehr exacte, und rasch durchzuführende Operationen handelt, welche überdies die Ausführung der einzelnen Bestimmungen mit seltener Schärfe gestatten. Wir werden nun im Nachstehenden eine Reihe von Bestimmungen, welche mit Hilfe jodometrischer Methoden ausgeführt werden, besprechen.

Vorher ist es jedoch angezeigt, noch über zwei Punkte einige Worte zu sagen.

Der eine Punkt betrifft die Büretten. Zur Abmessung der Natriumthiojodatlösung bedient man sich der gewöhnlichen Quetschhahnbüretten, wählt jedoch eine solche, deren Fassungsvermögen nicht zu gering ist. Für Jodlösung kann man dagegen keine mit einem Kautschukschlauche versehene Bürette anwenden, da das Jod auf den im vulkanisirten Kautschuk vorhandenen Schwefel unter Bildung von Jodschwefel einwirkt, wodurch der Kautschuk hart wird. Man wendet deshalb für die Jodlösung entweder Gießbüretten, oder aber besser, Glashahnbüretten an.

Bei vielen Bestimmungen wird, wie wir schon gesehen haben, jene Menge Jod gemessen, welche gewisse Substanzen, wie Superoxyde aus einer Jodkaliumlösung zur Auscheidung bringen. Die Jodkaliumlösung darf kein freies Jod enthalten, sie muß aber auch frei von jodsaurem Kalium sein. Denn bei Gegenwart einer Säure setzt sich dieses mit dem Jodkalium in solcher Weise um, daß freies Jod ausgeschieden wird. Es ist dies die gleiche Reaction, welche auch zur Darstellung reinen Jodes dienen kann und die wir schon auf S. 321 besprochen haben. Um nun das jodsaure Kalium zu entfernen, ohne das Jodkalium einem umständlichen Reinigungsprocesse zu unterwerfen, versetzt man die Lösung mit einer geringen Menge Eisenjodür, welche ebenfalls die Zerlegung des jodsauren Kaliums bewirkt, wobei sich Eisenoxyd ausscheidet, der Ueberschuß des Eisenjodürs wird durch eine geringe Menge Kalilauge zerlegt.

Das Eisenjodür bereitet man in der Weise, daß man frische Eisenfeile und Jod bei Gegenwart von Wasser längere

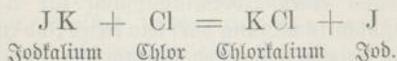
Zeit digerirt. Das Eisenjodür bringt man dann in die erwärmte Jodkaliumlösung und setzt das Erwärmen, welches man im Wasserbade vornimmt, noch einige Zeit fort. Schließlich versetzt man mit Kalilauge und filtrirt von dem abgetriebenen Eisenoxyd ab.

Sollte nunmehr die Lösung zu stark alkalisch sein, so nimmt man den Ueberschuß des freien Alkalis durch vorsichtiges Eintropfen von Eisenjodür weg; eine geringe alkalische Reaction schadet nicht, da zu der Jodlösung bei der Verwendung stets ein Ueberschuß von freier Säure gegeben wird.

a) Bestimmung von freiem Chlor.

Wird eine Lösung von Jodkalium mit Chlorwasser versetzt oder Chlorgas durchgeleitet, so gelangt eine der Chlormenge äquivalente Menge Jod zur Abscheidung, welche mit Thiojulfatlösung unter Verwendung von Stärkelösung als Indicator maßanalytisch bestimmt werden kann.

Die Umsetzung verläuft nach der Gleichung:



Ein Atom Chlor bringt somit ein Atom Jod zur Abscheidung. Das Äquivalentgewicht des Chlors ist gleich dessen Atomgewicht und beträgt 35.37, 1 Cbcm. hundertstel Thiojulfatlösung entspricht daher

0.0003537 Gr. Chlor Cl.

Die Ausführung dieser Bestimmung erfolgt in der Weise, daß man das Chlorwasser aus einer Pipette in die Jodkaliumlösung fließen läßt; um bei sehr starkem Chlorwasser nicht zu große Thiojulfatmengen zur Bindung des freien Jods zu verbrauchen, empfiehlt es sich, die Zerlegung der Jodkaliumlösung in einem Meßkolben vorzunehmen, bis

zur Marke aufzufüllen und in aliquoten Theilen das freie Jod zu bestimmen.

Um kein Chlor in den Mund zu bekommen, was bei dem Auffaugen des Chlorwassers mittelst der Pipette sehr leicht geschehen kann, schaltet man zwischen diese und den Mund ein mit Kalk und schwefelsaurem Natrium gefülltes Röhrchen ein, an der Verbindungsstelle dieses Röhrchens mit der Pipette wird ein Quetschhahn angebracht. Auch kann man das Chlorwasser mittelst der Pumpe auffaugen, doch ist dann eine zu starke Verdünnung der Luft zu vermeiden, da dies Verluste an Chlor bedingt.

Um gasförmiges Chlor zu bestimmen, saugt man eine bekannte Menge desselben oder des Gemisches von Chlor mit einem indifferenten Gase durch Jodkaliumlösung, und bestimmt in der besprochenen Weise die Menge des in Freiheit gesetzten Jods.

Bei sehr concentrirtem Chlorwasser wird es sich empfehlen, zur Titrirung des freien Jods nicht hundertstelnormale, sondern zehntelnormale Thiojulfatlösung zu verwenden.

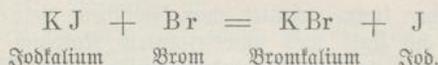
b) Bestimmung von freiem und gebundenem Brom.

Weder Chlor noch Brom können in der einfachen Weise wie das Jod durch directe Titration mit Natriumthiojulfat bestimmt werden, trotzdem diese drei Körper sonst sehr große Aehnlichkeit miteinander besitzen.

Während freies Jod sich mit Natriumthiojulfatlösung unter Bildung von Jodnatrium und tetrathionsaurem Natrium umsetzt, wirkt Chlor und Brom in der Weise ein, daß Schwefelsäure entsteht.

Um daher freies Brom mittelst Natriumthiojulfatlösung zu bestimmen, muß man in gleicher Weise vorgehen, wie dies bei Bestimmung des freien Chlores besprochen wurde. Man läßt also das Brom oder die freies Brom enthaltende

Lösung wie Bromwasser auf im Ueberschusse vorhandenes Jodkalium einwirken, wobei eine der hinzugebrachten Menge Brom äquivalente Menge Jod abgeschieden wird:

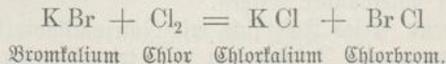


Die Menge des Jods wird dann in bekannter Weise mittelst Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Ein Cubikcentimeter Hundertstel-Thiosulfatlösung entspricht 0 0007976 Gr. Brom.

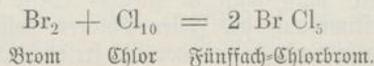
Um Brom in seinen Salzen maßanalytisch zu bestimmen, wendet man am besten die Methode der Titration mittelst Silberlösung an, wovon im Abschnitte über die Fällungsmethoden noch ausführlich gesprochen werden wird.

Wenn es sich jedoch nicht um besonders genaue Bestimmungen handelt und insbesondere, wenn man die Arbeit mit der Silberlösung aus irgend einem Grunde vermeiden will, so kann man die Bestimmung auch in der Weise ausführen, daß man jene Menge freies Chlor bestimmt, welche zur Ueberführung des Broms in Einfach-Chlorbrom erforderlich ist.

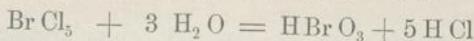
Wird nämlich die wässerige Lösung eines Bromsalzes mit Chlorwasser versetzt, so wird zunächst Brom abgeschieden. Auf weiteren Zusatz von Chlorwasser geht dieses dann in Einfach-Chlorbrom über:



Fährt man mit dem Zusätze von Chlorwasser fort, so entsteht Fünffach-Chlorbrom:



Dieses geht schließlich in Bromsäure über:



Fünffach-Chlor- Wasser Bromsäure Salzsäure.
brom

Nimmt man die Zerlegung in der Weise vor, daß in dem Zerlegungsgefäße ein etwa haselnußgroßer Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform anwesend ist, welche beide in der Flüssigkeit sich nicht lösen, sondern zu Boden sinken, und schüttelt man öfters um, so löst sich das zunächst in Freiheit gesetzte Brom in dem Schwefelkohlenstoff oder dem Chloroform, wobei dieses eine, je nach der Menge des vorhandenen Broms hellgelbe bis dunkelbraune Färbung annimmt. In dem Maße nun, als durch weiteren Zusatz von Chlorwasser das Brom in Chlorbrom übergeführt wird, welches nicht mehr färbend auf das Chloroform einwirkt, wird die Färbung desselben immer lichter, bis sie schließlich, sobald ein Ueberschuß von Chlor zugegen ist, vollkommen verschwindet.

Jener Punkt, bei welchem alles Brom in Einfach-Chlorbrom übergeführt wurde, macht sich durch eine gelblichweiße Färbung des Chloroforms bemerkbar, bei einiger Uebung kann derselbe mit ziemlicher Schärfe erkannt werden, insbesondere wenn man das Gefäß auf eine weiße Unterlage stellt. Diese Farbenänderung dient zur Erkennung des Endpunktes der Reaction, die vollständige Entfärbung kann nicht als Indicator dienen, da dieselbe nur allmählich und erst dann eintritt, wenn Chlor schon im Ueberschusse vorhanden ist.

Um nun nach dieser Methode gebundenes Brom zu bestimmen (Methode von Reiman), bestimmt man zunächst in bekannter Weise den Titer einer nicht zu concentrirten Lösung von Chlor in Wasser, indem man mittelst Thio-sulfatlösung jene Menge Jod bestimmt, welche eine gemessene Menge des Chlorwassers aus überschüssigem Jodkalium in Freiheit setzt. Man weiß nun, wieviel Cubikcentimeter Thio-sulfatlösung einem bekannten Volumen Chlorwasser entsprechen, und kann danach jene Menge Brom berechnen, welche die gleiche

Menge Chlorwasser in Einfach-Chlorbrom überzuführen vermag.

Nun bringt man in eine mit einem eingeriebenen Stöpsel versehene Flasche eine gemessene Menge der auf ihren Gehalt an Bromkalium oder Bromnatrium zu untersuchenden Lösung, fügt Chloroform zu, und läßt nun aus einer Bürette langsam Chlorwasser zufließen. Nach jedem Zusage verschließt man die Flasche und schüttelt tüchtig um, hierauf beobachtet man die Färbung des in der Flasche befindlichen Chloroformes. Sobald dasselbe die erwähnte lichtgelbliche Färbung angenommen hat, welche man bei einiger Uebung mit ziemlicher Schärfe erkennen kann, hört man mit dem weiteren Zusage des Chlorwassers auf und liest die verbrauchten Cubikcentimeter an der Bürette ab.

Die Berechnung erfolgt am einfachsten in der Weise, daß man die verbrauchten Cubikcentimeter Chlorwasser auf Cubikcentimeter Hundertstel-Thiosulfatlösung umrechnet. Da aber, wie aus der oben mitgetheilten Gleichung hervorgeht, zur Ueberführung eines Moleküles Bromkalium in Chlorkalium und Einfach-Chlorbrom zwei Atome Chlor erforderlich sind, so entspricht 1 Cbcm. Hundertstel-Thiosulfatlösung in diesem Falle nicht 0.0007976 Gr. Brom, sondern nur der halben Menge, das sind 0.0003988 Gr., beziehungsweise 0.00059395 Gr. Bromkalium oder 0.00051375 Gr. Bromnatrium.

Ueber die gleichzeitige Bestimmung von gebundenem Brom neben Jod wird bei Besprechung der Bestimmung des gebundenen Jodes die Rede sein.

c) Bestimmung von freiem und gebundenem Jod.

Jod wird in der Weise maÑanalytisch bestimmt, daß man eine gewogene Menge desselben in Lösung bringt und mittelst Natriumthiosulfatlösung titrirt. Als Lösungsmittel verwendet man eine nicht zu verdünnte frisch bereitete Jod-

faltungslösung, welche farblos sein muß, dies ist ein Zeichen, daß sie kein freies Jod enthält. Da das Jod auch schon bei gewöhnlicher Temperatur in Dampf übergeht, so ist es gut, das Abwägen in einem Wägegöläschen vorzunehmen, man spült dann dasselbe noch mit Jodkaliumlösung aus.

Ein Cubikcentimeter Hundertstel-Thiosulfatlösung entspricht 0.0012654 Gr. Jod.

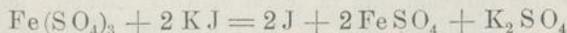
Soll Jod in seinen Salzen bestimmt werden, so erfolgt die Bestimmung ebenfalls durch Titration mit Thiosulfatlösung, jedoch muß vorher das Jod in Freiheit gesetzt werden. Der einfachste Weg wäre der, daß man Chlor im Ueberschusse auf das Jodid einwirken läßt, doch ist dies nicht anwendbar, da das freie Chlor ebenfalls auf die Thiosulfatlösung einwirkt und das Thiosulfat zu Schwefelsäure oxydirt.

Man verföhrt daher in der Weise, daß man solche Substanzen anwendet, welche die Thiosulfatlösung nicht verändern, außerdem besitzen diese auch die Eigenschaft, daß sie nur Jod aus seinen Verbindungen in Freiheit setzen, Chloride und Bromide aber unzersezt lassen. Man ist dann auch sicher, daß nur das Jod zur Bestimmung gelangt, nicht aber auch die anderen Halogene, welche häufig als Verunreinigungen den Jodverbindungen beigemengt sind.

Die Ausscheidung des Jods erfolgt:

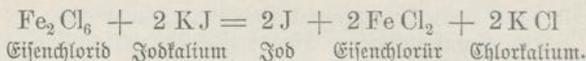
- a) durch Eisenchlorid oder Ferrisulfat,
- β) durch salpetrige Säure,
- γ) durch Fällung als Kupferjodür,
- δ) durch directe Titration mit Chlorwasser.

a) Abscheidung des gebundenen Jods mittelst Eisenchlorid oder Ferrisulfat. Wird Jodwasserstoff, oder was dasselbe ist, Jodkalium und freie Schwefelsäure mit Eisenoxydsulfat zusammengebracht, so findet folgende Umsezung statt:



Schwefelsaures Jodkalium Jod Ferro-sulfat Wasser.
Eisenoxyd

In analoger Weise verläuft die Reaction, wenn an Stelle des schwefelsauren Eisenoxydes Eisenchlorid angewendet wird:



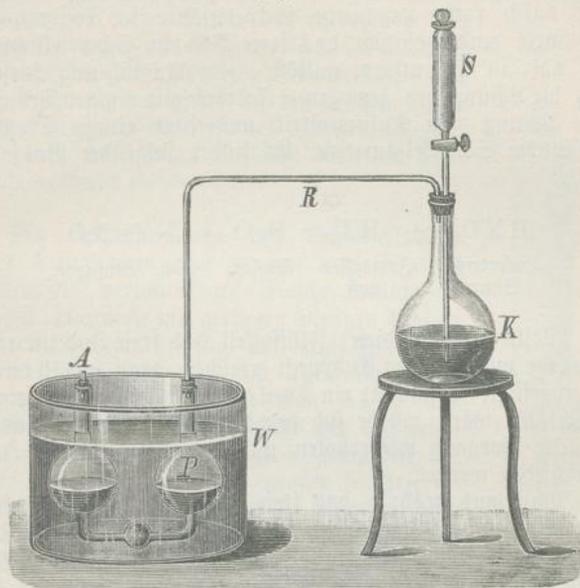
Das auf diese Weise in Freiheit gesetzte Jod wird dann abdestillirt und in Jodkaliumlösung aufgefangen. Die Ausföhrung geschieht in folgender Weise:

Das zu bestimmende Jodsalz wird in bekannter Menge in den Kolben K (siehe Fig. 60) gebracht und mit etwas concentrirter Salzsäure und überschüssiger Eisenchloridlösung oder mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, welche man am besten durch Einleitung von Chlorgas in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Eisenvitriol erhält, versetzt. Hierauf verschließt man den Kolben mittelst eines doppelt durchbohrten Stöpsels, in der einen Durchbohrung sitzt die durch einen Hahn verschließbare und mit Salzsäure oder einer Lösung von Eisenoxydsulfat beschickte Glasröhre S, durch die andere führt das zweimal rechtwinkelig gebogene Rohr R, welches wieder in dichter Verbindung mit der Peligot'schen Röhre P steht. Diese ist mit einer solchen Menge Jodkaliumlösung gefüllt, daß die großen Kugeln zur Hälfte voll erscheinen. Um sicher zu gehen, daß alles überdestillirte Jod absorbirt wird, ist es gut, die Peligot'sche Röhre noch in eine Wanne W, welche mit kaltem Wasser oder mit Eisstückchen gefüllt ist, zu stellen. Das Ende A der Peligot'schen Röhre wird mit einem Aspirator verbunden.

Sobald diese Vorrichtung zusammengestellt ist, saugt man im langsamen Strome Luft durch den Apparat und erhitzt gleichzeitig den Inhalt des Kolbens K zum Kochen. Das Jod entweicht nun in Form violetter Dämpfe, welche durch den Luftstrom nach der Peligot'schen Röhre geführt werden, wo sie sich in dem Jodkalium lösen. Ob alles Jod übergesaugt wurde, erkennt man daran, daß sich einerseits

in K keine violetten Dämpfe mehr zeigen, andererseits daran, daß die Flüssigkeit selbst lichtgelb gefärbt erscheint. Ist dies der Fall, so unterbricht man die Erhizung sowie das Durchsaugen der Luft, nimmt den Apparat auseinander und titrirt

Fig. 60.

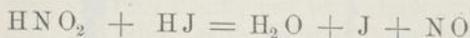


die in der Peligot'schen Röhre vorhandene jodhaltige Sodkaliumlösung mittelst Thioisulfat. Es ist zweckmäßig zu dieser Bestimmung Peligotröhren von solcher Größe zu wählen, daß die Titration in diesen selbst vorgenommen werden kann.

1 Chem. Hundertstel-Thioisulfatlösung entspricht
 0.0016557 Gr. Sodkalium oder
 0.0014953 » Sodnatrium.

Bei dieser Bestimmung muß das Jod stets in Form von Jodiden vorhanden sein, Jodate, das sind jodsäure Salze, wie z. B. Kaliumjodat KJO_3 , sind ausgeschlossen.

β) Abscheidung des gebundenen Jods mittelst salpetriger Säure. Diese Bestimmung beruht darauf, daß Jod aus Jodiden durch salpetrige Säure oder durch rothe rauchende Salpetersäure in Freiheit gesetzt wird, und daß sich das freie Jod in Schwefelkohlenstoff oder in Chloroform auflöst. Zur Ausführung versetzt man die Lösung des gewogenen Jodides mit einigen Tropfen einer Lösung von Kaliumnitrit und fügt einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu. Es findet folgender Vorgang statt:



Salpetrige Säure	+ Jodwasser- stoff	= Wasser	+ Jod	+ Stickoxyd.
---------------------	-----------------------	----------	-------	--------------

Wollte man in dieser Flüssigkeit das freie Jod titriren, so würde man nie den Endpunkt erreichen, denn sobald durch das zugefügte Thioisulfat ein Theil des Jodes in Jodnatrium übergeführt wäre, würde sich der durch diese Gleichung ausgedrückte Vorgang wiederholen und neuerdings freies Jod abgetrieben werden.

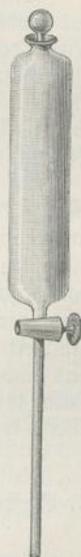
Man muß deshalb das freie Jod aus der Flüssigkeit entfernen, und dies geschieht in der Weise, daß man die Lösung mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform schüttelt, welche beide gute Lösungsmittel für Jod sind.

Zu diesem Zwecke bringt man in die Flüssigkeit, nachdem man die erwähnte Zerlegung vorgenommen hat, etwa 5—6 Gr. Schwefelkohlenstoff und schüttelt einige Zeit tüchtig um. Das Jod löst sich mit violetter, bei geringeren Jodmengen mit lichtrother Farbe im Schwefelkohlenstoffe auf. Man entfernt nun, nachdem man einige Zeit ruhig stehen gelassen hat, um den Schwefelkohlenstoff abzugeben zu lassen, die überstehende Flüssigkeit und behandelt sie mit einer weiteren Menge Schwefelkohlenstoff. Man setzt dies so lange

fort, bis die Flüssigkeit mit Stärkelösung sich nicht mehr blau färbt, dies ist das sicherste Zeichen, daß nun alles Jod extrahirt wurde.

Die Zerlegung des Jodids, sowie die Extraction des Jods mittelst Schwefelkohlenstoff nimmt man am zweckmäßigsten in einem Scheidetrichter von der in Fig. 61 angegebenen Form vor. Es ist dann sehr leicht, die Flüssigkeit vom Schwefelkohlenstoff zu trennen, da sich dieser an der tiefsten Stelle des Gefäßes, also oberhalb des Hahnes ablagert und durch vorsichtiges Oeffnen desselben vollständig entfernt werden kann.

Fig. 61.



Die Gesamtmenge des Schwefelkohlenstoffes bringt man nun in eine mittelst eines Glasstöpsels verschließbare Flasche, wäscht sie zunächst einigemal mit geringen Mengen Wasser, welche man weggießt, fügt schließlich Wasser zu und versetzt nun langsam mit Thiojulfatlösung, nach jedem Zusätze schüttelt man kräftig um. Die Reaction ist beendet, sobald der Schwefelkohlenstoff vollkommen farblos geworden ist. Dieser Punkt läßt sich mit großer Schärfe erkennen, man kann das Ende der Reaction aber noch deutlicher erkennen, wenn man der Flüssigkeit etwas Jodkaliumlösung zugiebt, so daß sich ein Theil des Jods darin löst, und nun die Lösung mit einigen Tropfen Stärkelösung blau färbt. Man titrirt auf das Verschwinden der blauen Färbung.

Diese Methode eignet sich insbesondere zur Bestimmung sehr geringer Jodmengen, die Factoren sind die gleichen, wie bei der Bestimmung des Jodes durch Abscheidung mittelst Eisenchlorid.

γ) Abscheidung des Jodes durch Fällung als Kupferjodür.

Will man das als Jodid in sehr verdünnten Lösungen enthaltene Jod bestimmen, so verfährt man am zweckmäßigsten in der Weise, daß man das Jod als Kupferjodür fällt und aus diesem dann durch Destillation mit Eisenchlorid das Jod abscheidet und titriert.

Eine Lösung von Kupferchlorür, welche zur Fällung des Jodes als Kupferjodür dient, wird in der Weise bereitet, daß man zunächst eine Lösung von Kupferchlorid mit Zinnchlorürlösung versetzt, wodurch sich Kupferchlorür abscheidet. Versetzt man nun mit einer nicht zu verdünnten Salmiaklösung, so löst sich das Kupferchlorür auf und die Lösung nimmt eine braune Färbung an.

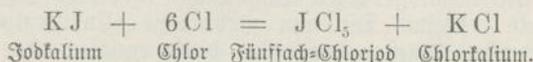
Von dieser Lösung fügt man nun zu der gemessenen Menge der Jodidlösung hinzu, wodurch das Jod als Kupferjodür niedergeschlagen wird. Nach einiger Zeit setzt sich dieses zu Boden, man prüft nun durch neuerlichen Zusatz von Kupferchlorürlösung, ob alles Jod ausgefällt ist. Ist dies der Fall, d. h. entsteht kein Niederschlag mehr, so sammelt man das Kupferjodür auf einem Filter, wäscht es aus und bringt es schließlich mit dem Filter in den Destillationsapparat, worauf die weitere Bestimmung in analoger Weise wie sub α beschrieben vorgenommen wird.

δ) Bestimmung des Jodes durch directe Titration mit Chlorwasser.

Diese Methode beruht darauf, daß freies Chlor aus Jodiden Jod in Freiheit setzt, dieses löst sich in Schwefelkohlenstoff oder in Chloroform mit blauer Farbe auf. Wird mehr Chlor, als zur Abscheidung des Jodes erforderlich ist zugegeben, so geht das Jod in Einfach-Chlorjod JCl , und bei weiterem Zusätze in Fünffach-Chlorjod JCl_5 über, welches sich durch Wasserzersetzung in die entsprechende Jod-

säure J_2O_5 verwandelt. Während nun alle Verbindungen des Jodes Stärke, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff blau beziehungsweise violett färben, ist das Fünffach-Chlorjod oder die Jodsäure ohne Einwirkung auf die genannten Körper. Es kann daher das Verschwinden der Violettfärbung zur Erkennung des Endpunktes dienen.

Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Einem Atome Jod, beziehungsweise einem Moleküle Jodkalium entsprechen daher sechs Atome Chlor und da das Chlorwasser auf Thiosulfatlösung gestellt wird, so wird ein Cubicentimeter derselben ebenfalls in diesem Falle einem Sechstel-Äquivalent Jod entsprechen. Ein Cubicentimeter Hundertstel-Natriumthiosulfatlösung entspricht daher

0.0002109 Gramm Jod,
 0.00027595 » Jodkalium,
 0.00024923 » Jodnatrium.

Die Ausführung dieser Methode, welche von Dupré angegeben wurde, erfolgt in der gleichen Weise, wie die Bestimmung des gebundenen Broms. Das Chlorwasser, welches recht verdünnt gewählt wird, stellt man in bekannter Weise auf Natriumthiosulfatlösung, rechnet die verbrauchten Cbm. Chlorwasser auf Cubicentimeter Hundertstel-Thiosulfatlösung um und multiplicirt mit den angegebenen Factoren.

Diese Methode kann auch verwendet werden, wenn es sich darum handelt, gebundenes Jod neben gebundenem Brom zu bestimmen.

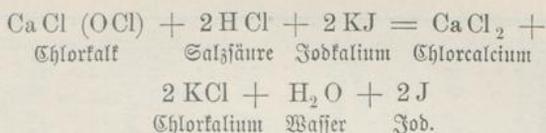
Versezt man nämlich eine Lösung, welche sowohl Bromid als auch Jodid enthält, langsam mit Chlorwasser, so wird zuerst das Jodid in Jodsäure übergeführt und man kann an dem zugesetzten Schwefelkohlenstoff die oben beschriebene Farbenveränderung von Violett durch Rosa in

farblos wahrnehmen. Ist endlich der Schwefelkohlenstoff eben farblos geworden, so entsprechen die bis dahin verbrauchten Cubiccentimeter Chlorwasser dem als Jodid vorhandenen gebefenen Jod. Führt man nun mit dem Zufage von Chlorwasser fort, so treten jetzt erst jene Erscheinungen ein, welche wir sub b) Bestimmung von gebundenem Brom, besprochen haben, der Endpunkt ist erreicht, wenn der Schwefelkohlenstoff, gegen eine weiße Unterlage gehalten, lichtgelb erscheint. Die nun verbrauchten Cubiccentimeter Chlorwasser, beziehungsweise die diesen entsprechenden Cubiccentimeter Hundertstel-Thiojulfatlösung mal den sub b) angegebenen Factoren geben die vorhanden gewesene Menge Bromid an.

d) Bestimmung des wirksamen Chlores in Chloralkali und Bleichpräparaten.

Der Chloralkali, welcher im Großen durch Einwirkung von Chlorgas auf pulverförmiges Kalkhydrat bis zur Sättigung dargestellt wird, enthält wahrscheinlich die Verbindung $\text{CaCl}(\text{OCl})$, aus welcher durch stärkere Säuren das Chlor wieder in Freiheit gesetzt wird. Das in dieser Form vorhandene Chlor wird als actives oder bleichendes Chlor bezeichnet und der Werth eines Chloralkalis richtet sich nach der Menge dieses Chlores. Nur in den seltensten Fällen enthält der Chloralkali bis zu 40% wirksames Chlor, er soll jedoch im Minimum 33 bis 35% enthalten.

Eine Bestimmung des wirksamen Chlores ist schon aus dem Grunde oft vorzunehmen, da der Chloralkali unter der Einwirkung des Lichtes und der Luft sehr leicht im Gehalte an wirksamem Chlore zurückgeht, die Bestimmung erfolgt in der Weise, daß man jene Menge Jod bestimmt, welche durch die in einer gewogenen Menge Chloralkali enthaltene Chlormenge in Freiheit gesetzt wird. Diese Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Zur Ausführung dieser Bestimmung werden etwa zehn Gramm Chlorkalk in einem Wäggläschen, da derselbe sehr hygroskopisch ist, abgewogen, in einer Reibschale zunächst mit einer geringen, dann aber mit einer größeren Menge Wasser zu einem dünnen Brei, in welchem sich keine größeren Stückchen mehr befinden dürfen, angerieben und dieser in einen Literkolben gespült und auf 1000 Cbcm. verdünnt. Man schüttelt nun tüchtig um, und entnimmt von der trüben Lösung rasch mittelst der Pipette 10 Cbcm, welche man in überschüssige Jodkaliumlösung bringt und dann mit verdünnter Salzsäure ansäuert. Um keine Verluste an Chlor zu haben, darf das Ansäuern erst nach dem Zusatz von Jodkaliumlösung geschehen.

Dann wird das ausgeschiedene Jod mittelst Natriumthiosulfatlösung und Stärke als Indicator titriert, ein Cubikcentimeter Zehntelnormal-Thiosulfatlösung entspricht 0.003537 Gr. Chlor.

Soll die verbrauchte Menge Zehntelnormal-Thiosulfatlösung unmittelbar den Procentgehalt des untersuchten Chlorkalkes an wirksamem Chlor angeben, so werden je 0.3537 Gr. der Titration unterworfen, indem man 3.537 Gr. Chlorkalk abwägt, sie wie oben angegeben auf ein Liter bringt und davon je 100 Cbcm. mittelst der Pipette entnimmt.

Der Gehalt eines Chlorkalkes an wirksamem Chlor wird entweder in Procenten, oder aber in Graden Gay-Lussac angegeben. Letztere bedeuten die Anzahl der Liter Chlor, reducirt auf 0 Grad und 760 Mm. Druck, welche ein Kilogramm des Chlorkalkes zu entwickeln vermag. Aus folgender Tabelle ist das Verhältniß zwischen diesen beiden Arten der Darstellung des Gehaltes zu entnehmen.

Grade Gay-Lussac	% Chlor	Grade Gay-Lussac	% Chlor	Grade Gay-Lussac	% Chlor
63	20.02	85	27.01	107	34.00
64	20.34	86	27.33	108	34.32
65	20.65	87	27.65	109	34.64
66	20.97	88	27.96	110	34.95
67	21.29	89	28.28	111	35.27
68	21.61	90	28.60	112	35.59
69	21.93	91	28.92	113	35.91
70	22.24	92	29.23	114	36.22
71	22.56	93	29.55	115	36.54
72	22.88	94	29.87	116	36.86
73	23.20	95	30.19	117	37.18
74	23.51	96	30.51	118	37.50
75	23.83	97	30.82	119	37.81
76	24.15	98	31.14	120	38.13
77	24.47	99	31.46	121	38.45
78	24.79	100	31.78	122	38.77
79	25.10	101	31.09	123	39.08
80	25.42	102	31.41	124	39.40
81	25.74	103	32.73	125	39.72
82	26.06	104	33.05	126	40.04
83	26.37	105	33.36	127	40.36
84	26.69	106	33.68	128	40.67

Die Bleichpräparate, welche freies Chlor abzugeben vermögen, sind theils Lösungen von Salzen der unterchlorigen Säure (Hypochlorit) HOCl , theils verschiedene Salze derselben selbst.

So ist das Eau de Javelle im Wesentlichen eine wässrige Lösung von Kaliumhypochlorit und Chlorkalium, welche durch Sättigen einer stark abgekühlten Lösung von Kaliumcarbonat mit Chlor, oder durch Umsetzung einer Chlorkalklösung mit einer Lösung von Potasche und nachfolgender Filtration bereitet wird. Eau de Labarraque wird in gleicher Weise, jedoch mit Natriumcarbonat dargestellt.

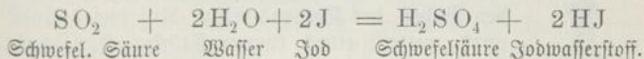
Wilson's Bleichflüssigkeit ist Aluminiumhypochlorit; unterchlorigsaure Magnesia, Magnesiumhypochlorit kommt unter dem Namen Ramsley's oder Grovelles Bleichflüssigkeit in den Handel.

Barrentrapp's Bleichsalz ist unterchlorigsaures Zink und besteht aus einem Gemische von Chlorkalk mit Zinkvitriol oder Chlorzink.

Alle diese Substanzen enthalten daher das gleiche wirksame Princip wie der Chlorkalk, nämlich unterchlorige Säure und daher entwickeln sie auch mit Säuren versetzt, freies Chlor. Die Bestimmung dieses activen oder bleichenden Chlores erfolgt daher auch in ganz analoger Weise, wie bei der Bewerthung des Chlorkalkes besprochen.

e) Bestimmung der schwefeligen Säure und deren Salze.

Wirkt Jodlösung auf schwefelige Säure in wässriger Lösung ein, so wird letztere zu Schwefelsäure oxydirt. Diese Umsehung verläuft nach folgender Gleichung:



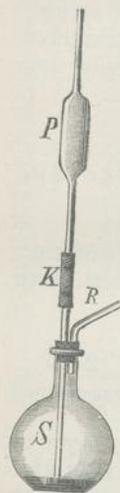
Die Umsehung erfolgt aber nur dann glatt, wenn der Gehalt der Lösung an schwefeliger Säure 0.04% nicht überschreitet. Gegebenen Falles muß daher die zu titrirende Flüssigkeit entsprechend verdünnt werden.

Die Umsehung verläuft jedoch vollkommen glatt und gleichförmig, unabhängig von dem Concentrationsgrade, wenn die Titration in alkalischer Lösung vorgenommen wird. Zu diesem Zwecke verwendet man eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natrium, in welche man die Lösung der schwefeligen Säure einfließen läßt. Desgleichen setzt man auch Lösungen von Salzen der schwefeligen Säure doppeltkohlens-

saures Natrium zu, man erreicht hierdurch, daß stets vollkommen gleichmäßige Resultate erhalten werden.

Die Ausführung dieser Bestimmung erfolgt dann in der Weise, daß man zu der Lösung Stärkелösung fügt und nun solange Jodlösung zufließen läßt, bis eben die blaue Farbe der Jodstärke stehen bleibt. Ein Cubicentimeter Hundertstelnormal-Jodlösung entspricht 0.0003195 Gramm schwefeliger Säure SO_2 .

Fig. 62.



Um bei der Entnahme solcher Flüssigkeiten mittelst der Pipette, welche schwefelige Säure gelöst enthalten, keine Verluste zu bewirken, thut man gut, derartige Lösungen nicht auszusaugen, sondern unter Druck in der Pipette aufsteigen zu lassen.

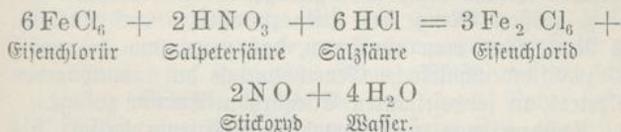
Zu diesem Zwecke füllt man die Lösung in einen Kolben, welcher mit einem zweifach durchbohrten Stöpsel verschlossen ist, Fig. 62. Durch die eine Durchbohrung führt ein unter einem Winkel gebogenes Rohr R, welches einige Centimeter unterhalb des Stöpsels abschneidet, durch die andere das Rohr S, welches bis nahe auf den Boden des Kolbens reicht. Auf dieses Rohr wird mittelst eines kurzen Stückes Kautschuschlauch K die Pipette P befestigt, worauf man durch R in den Kolben bläst. Die Flüssigkeit steigt dann in der Pipette empor; sobald diese bis über die obere Marke gefüllt ist, verschließt man sie mittelst des Fingers und zieht sie aus der Kautschukverbindung heraus.

Diese Methode läßt sich auch in der Weise in eine Restmethode verwandeln, daß man eine größere, als zur vollständigen Oxydation der schwefeligen Säure erforderliche Jodmenge zusetzt, und dann den Ueberschuß der Jodlösung, bis eben die Blaufärbung der Jodstärke verschwindet, mittelst Thio-sulfatlösung zurücktitriert.

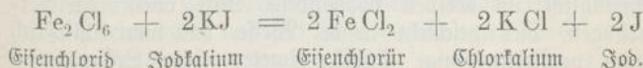
f) Bestimmung der Salpetersäure.

An früherer Stelle (siehe Seite 297) haben wir schon eine Methode zur Bestimmung der Salpetersäure, und zwar mittelst Permanganatlösung kennen gelernt. Dieselbe beruht darauf, daß Salpetersäure Eisenoxydsalz in Eisenoxydsalz überführt. Kennt man den Wirkungswerth der angewendeten Eisenoxydsalzlösung, und bestimmt man dann durch Titration mittelst Permanganatlösung jene Menge Eisenoxydul, welche durch die Salpetersäure in Oxyd übergeführt wurde, so läßt sich aus dieser die vorhanden gewesene Menge Salpetersäure berechnen.

Diese Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Um nun diese Methode in eine jodometrische zu verwandeln, benützt man die Reaction der Eisenoxydverbindungen gegen Jodwasserstoff, indem sie durch diesen wieder zu Eisenoxydsalz reducirt werden, während gleichzeitig eine äquivalente Menge Jod zur Abscheidung gelangt. Diese Umsezung geht nach folgender Gleichung von statten:



Das Jod wird mittelst Thioisulfatlösung gemessen. Wie sich aus diesen Gleichungen entnehmen läßt, giebt die Salpetersäure drei Aequivalente Sauerstoff ab, das Thioisulfat ist jedoch auf ein Aequivalent Jod gestellt. Demnach entsprechen in diesem Falle je drei Cubikcentimeter Normal-Thioisulfatlösung einem Aequivalent Sauerstoff, oder ein Cubikcentimeter $\frac{1}{3}$ Aequivalent.

Die Ausführung dieser Methode erfolgt in der Weise, daß man zunächst in einen Kolben von nicht zu großem Fassungsraume die abgewogene Menge des zu untersuchenden Nitrates, sowie eine überschüssige Menge des Eisenoxydulsalzes bringt. Dieses kann man entweder unter den schon auf Seite 261 beschriebenen Vorsichtsmaßregeln durch Lösen von reinem Eisendraht in Schwefelsäure unter Luftabschluß darstellen, oder aber man wendet, was am einfachsten ist, das ebenfalls schon erwähnte *Mohr'sche Salz*, schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon an. Von diesem muß ein Ueberschuß vorhanden sein, doch ist derselbe nicht zu groß zu bemessen. Und dies aus dem Grunde, da das Stickoxyd darin mit dunkelbrauner Farbe löslich ist und durch Kochen vertrieben werden muß. Dies gelingt aber umso schwieriger, eine je größere Menge des Eisenoxydulsalzes vorhanden ist. Als Regel kann man annehmen, daß man etwa die zwölf bis zwölfundeinhalbfache Gewichtsmenge des abgewogenen Salpeters an schwefelsauren Eisenoxydul-Ammon zufügt.

Nachdem man nun sowohl das Eisenoxydulsalz, als auch den Salpeter in den Kolben eingetragen und mit einer ausreichenden, und nicht zu gering bemessenen Menge Salzsäure übergossen hat, verschließt man den Kolben entweder mittelst eines *Bunse'n'schen Ventiles* (siehe S. 262), oder aber man leitet einen langsamen Strom von Kohlensäure oder Wasserstoff durch, um die atmosphärische Luft vollständig fern zu halten. Man thut gut, auch die ursprünglich im Kolben vorhandene Luft vorher zu verdrängen, dies geschieht in der Weise, das man schließlich noch vorsichtig einige Cubicentimeter einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natrium zufließen läßt. Die sich entwickelnde Kohlensäure verdrängt die Luft, doch hat dies vorsichtig zu geschehen, damit kein Ueberschäumen des Kolbeninhaltes stattfindet.

Hat man nun in entsprechender Weise dafür gesorgt, daß keine Oxydation stattfinden kann, so erhitzt man den Inhalt des Kolbens mit einer kleinen Flamme allmählich zum Sieden. Es findet nun die oben angeführte Reaction

statt, im Verlaufe welcher eine der vorhandenen Menge Salpetersäure äquivalente Menge Eisenoxydul zu Oxyd oxydirt wird, während gleichzeitig die Salpetersäure eine Reduction zu Stickoxyd erfährt. Dieses löst sich mit dunkelbrauner Farbe in der Flüssigkeit auf, man setzt das Kochen fort, bis die Flüssigkeit hell geworden ist. Die unbedingt nothwendige vollständige Austreibung des Stickoxydes erfolgt wesentlich rascher, wenn man im Gasstrome arbeitet, und nicht ein Bunsen'sches Ventil anwendet. Im letzteren Falle findet eben die Verdrängung des Stickoxydes nur durch die sich aus der kochenden Flüssigkeit entwickelnden Dämpfe statt.

Ist alles Stickoxyd vertrieben, was man, wie schon erwähnt, daran erkennt, daß die Färbung des Kolbeninhaltes auch bei fortgesetztem Kochen nicht mehr heller wird, so läßt man im Kohlenäurestrom erkalten, entfernt schließlich den Stöpsel, spritzt die am langen Rohre haftende Flüssigkeit ab, und läßt nun noch kurze Zeit einen starken Strom von Kohlenäure durch das Kölbchen streichen. Dies hat den Zweck, alle Luft fernzuhalten. Gleichzeitig wirkt man eine entsprechende, überschüssige Menge Jodkalium in die Flüssigkeit, und verschließt dann mittelst eines gut passenden Stöpsels.

Nun läßt man den Kolben einige Zeit an einem mäßig warmen Orte stehen, während sich die Reaction zwischen dem Eisenoxydsalz und dem Jodwasserstoff vollzieht und titrirt dann das frei Jod in bekannter Weise mittelst Thiojulfatlösung.

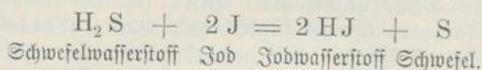
Ein Cubikcentimeter hundertstel normale Thiojulfatlösung entspricht

0.00020963	Gramm Salpetersäure HNO_3 ,
0.0003364	» Kaliumnitrat KNO_3 ,
0.00028296	» Natriumnitrat NaNO_3 .

g) Bestimmung des Schwefelwasserstoffes.

Treffen Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung und Jodlösung zusammen, so wirken sie in der Weise auf-

einander ein, daß das Jod zu Jodwasserstoff reducirt wird, während sich gleichzeitig Schwefel abscheidet. Diese Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

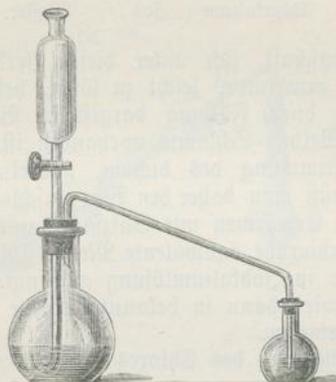


Die Ausführung erfolgt derart, daß man entweder eine gemessene Menge Schwefelwasserstoffwasser, oder die Lösung eines Sulfides so lange mit Jodlösung versetzt, bis Blaufärbung eintritt, oder man läßt die schwefelwasserstoffhaltige Lösung in eine gemessene Menge Jodlösung fließen und titirt den Ueberschuß zurück. Zu bemerken ist noch, daß diese Reaction ebenso gut in alkalischer Lösung verläuft, man kann daher behufs Bindungen des Schwefelwasserstoffes eine Lösung von doppeltkohlensaurem Natrium zusetzen, und lösliche Alkalisulfide direct titriren. Damit der sich während der Titration ausscheidende Schwefel, welcher eine milchige Trübung der Flüssigkeit hervorruft, die Beobachtung des Endpunktes nicht stört, ist es gut, die zu titirende Lösung sehr stark zu verdünnen. Will man die indirecte Methode anwenden, indem man die schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit zu der Jodlösung fließen läßt, so ist es vortheilhaft, auch diese vorher mit dem mehrfachen Volumen Wasser zu verdünnen. Der Schwefel scheidet sich dann in sehr feiner Vertheilung ab, in einer Form, in welcher er die Erkennung des Endpunktes in keiner Weise behindert.

Um den Gehalt an Schwefelwasserstoff solcher Sulfide zu erfahren, welche in Wasser nicht löslich sind, geht man in der Weise vor, daß man eine gewogene Menge derselben in einen Kolben bringt, durch dessen Stöpsel zwei Rohre führen. Fig. 63. Das eine derselben ist oben mit einem Hahnrichter versehen, und reicht bis nahe auf den Boden des Kolbens, wo es in Wasser taucht, und umgebogen ist. Das andere endet unterhalb des Stöpsels, ist dann rechtwinkelig umgebogen und dient zur Ableitung des Schwefelwasserstoffes, welcher entwickelt wird, indem man durch

den Hahntrichter verdünnte Säure in den Kolben treten läßt. Schließlich schafft man noch allen Schwefelwasserstoff nach der Vorlage, indem man Luft mittelst eines Aspirators durch die Vorrichtung saugt. Das Gas fängt man in einer Lösung von doppeltkohlensaurem Natrium auf, in welcher es absorbiert wird.

Fig. 63.



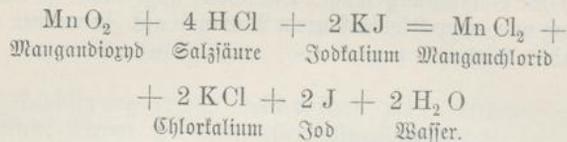
Ein Cubikcentimeter hundertstel Jodlösung entspricht:
 0.0001691 Gr. Schwefelwasserstoff,
 0.0005502 > Schwefelkalium,
 0.0003898 > Schwefelnatrium.

h) Bestimmung von Braunstein.

Um Braunstein, Mangansuperoxyd, auf jodometrischem Wege zu bestimmen, können zwei Wege eingeschlagen werden. Der eine besteht darin, daß man eine gewogene Menge Braunstein in überschüssige Jodkaliumlösung bringt, und mit Salzsäure ansäuert, der Braunstein geht dann in Lösung, während gleichzeitig eine äquivalente Menge Jod zur

Abscheidung gelangt, welche mittelst Thiojulfatlösung bestimmt wird.

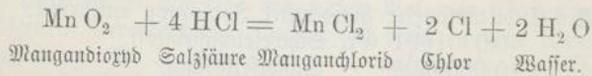
Dieser Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:



Die Eigenschaft, sich unter diesen Verhältnissen, das heißt ohne zu erwärmen, leicht zu lösen, besitzt jedoch nur der künstliche, durch Fällung dargestellte Braunstein, wie er z. B. im Weldon-Schlamm vorhanden ist.

Zur Bestimmung des dichten, natürlichen Mangansuperoxydes muß man daher den Weg einschlagen, daß man zunächst durch Erwärmen mit Salzsäure eine dem vorhandenen Mangandioxyde äquivalente Menge Chlor in Freiheit setzt und diese in Jodkaliumlösung auffängt. Das ausgeschiedene Jod wird dann in bekannter Weise mittelst Thiojulfatlösung gemessen.

Die Abscheidung des Chlores verläuft nach folgender Gleichung:



Bezüglich der ersten Methode ist zu bemerken, daß dieselbe am besten in der Weise ausgeführt wird, daß man eine gewogene Menge des künstlichen Mangandioxydes, etwa 0.2 Gr., in einen 250 Cbcm. fassenden Kolben bringt, Jodkaliumlösung zusetzt, und dann mit Salzsäure ansäuert. Nachdem alles gelöst ist, verdünnt man bis zur Marke, und titirt je 25 Cbcm. der nun freies Jod enthaltenden Flüssigkeit mit Hundertstel-Thiojulfatlösung.

Zur Abscheidung des Chlores können verschiedene Apparate dienen, der einfachste ist wohl der in Fig. 64

abgebildete, welchen Fresenius angegeben hat. Derselbe besteht aus einem kleinen Glasgefäße G, in welches der gewogene Braunstein, sowie die concentrirte Salzsäure gebracht wird. In geeigneter Weise ist dieses Gefäß mit dem Rohre R verbunden, welches in dem Absorptionsgefäße A steckt. Das Rohr R trägt eine Erweiterung, um das Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern, desgleichen ist auch das Absorptionsgefäß mit zwei Erweiterungen versehen,

Fig. 64.

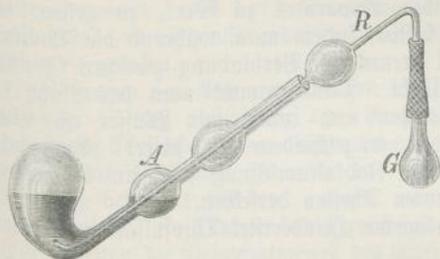


Fig. 65.



welche den Zweck haben, ein Herausstreten der Jodkaliumlösung zu vermeiden. In diese taucht das Rohr R so weit ein, daß die austretenden Gasblasen in den geschlossenen Theil des Absorptionsgefäßes, welches die Form einer umgekehrten Retorte besitzt, treten müssen. Ein Verlust ist somit ganz ausgeschlossen und vollständige Absorption gesichert.

Die Anwendung des Apparates geschieht in der Weise, daß man zunächst die gewogene Menge Braunstein in den Kolben G bringt, ferner das Gefäß A mit einer entsprechenden Menge Jodkaliumlösung beschickt und in diese das Rohr R eintauchen läßt. Die ganze Vorrichtung spannt man in einem Retortenhälter ein, dann bringt man con-

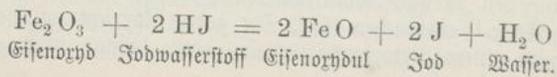
centrirte Schwefelsäure nach G, und verbindet diesen Kolben rasch mit dem Rohre R. Nun beginnt man vorsichtig G zu erhitzen, das entweichende Chlorgas gelangt nach A, wird dort absorbiert und macht eine äquivalente Menge Jod frei. Die Flüssigkeit in A wird einige Zeit im mäßigen Sieden erhalten, wobei man dafür zu sorgen hat, daß die Flamme vor Luftzug geschützt ist. Denn sonst kann sehr leicht der Fall eintreten, daß eine plötzliche Abkühlung von G stattfindet, und die Jodkaliumlösung zurücksteigt. Aus der gleichen Ursache hat man auch sehr vorsichtig während des Auseinandernehmens des Apparates zu Werke zu gehen, es geschieht dies am besten, indem man, während die Flamme unter G noch voll brennt, die Verbindung zwischen G und dem Rohre R aufhebt. Dann nimmt man das Rohr R heraus, spült es außen und innen mit Wasser ab und titirt entweder das ausgeschiedene Jod direct, oder nach dem Verdünnen der Jodkaliumlösung auf ein bekanntes Volumen in aliquoten Theilen derselben.

Ein Cubikcentimeter Hundertstel-Thiojulfatlösung entspricht:

0.0000798	Gr. Sauerstoff,
0.0003537	> Chlor,
0.004336	> Mangandioxyd.

i) Bestimmung von Eisenoxyd und Eisenoxydul.

Bei Besprechung der Bestimmung der Salpetersäure auf jodometrischem Wege haben wir schon die Umfegung erwähnt, welche Eisenoxydsalze mit Jodwasserstoff eingehen. Es wird hierbei das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt, und gleichzeitig eine äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt. Diese Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Nachdem diese Umsetzung quantitativ verläuft, kann sie zur Bestimmung des Eisens dienen. Bedingung dabei ist jedoch, daß das Eisen als Oxyd vorhanden ist.

Dies ist leichter zu erreichen, als die Reduction zu Oxydul, wie sie vorgenommen werden muß, will man das Eisen mittelst Permanganatlösung bestimmen. Zu diesem Zwecke genügt es, eine oxydulhaltige Lösung mit Chlorwasser, oder mit Salzsäure und einigen Körnchen Kaliumchlorat, wodurch ebenfalls Chlor entwickelt wird, zu erwärmen. Selbstverständlich muß dann das Chlor vollständig entfernt werden, was durch Erwärmen leicht erfolgt, denn sonst würde es ebenfalls jodabscheidend auf die Jodkaliumlösung einwirken.

Lösungen von Eisenoxydulsalzen und Jodkalium bleiben in saurer Lösung vollständig ohne Einwirkung aufeinander, nach dieser Methode können daher in einem Gemenge beider sowohl das Oxydsalz als auch das Oxydulsalz aus der Differenz bestimmt werden, indem man zunächst in der einen Portion die Menge des Oxydsalzes ermittelt und in einer zweiten die Gesamtmenge des Eisens durch Chlor in Oxyd überführt.

Ob eine Lösung auch Oxydul enthält, kann man leicht erfahren, indem man in bekannter Weise mit Ferrocyankaliumlösung reagirt, eine blaue Färbung zeigt die Anwesenheit von Eisenoxydul an.

Die erwähnte Umsetzung zwischen Eisenoxydsalzen und Jodkaliumlösung unter Abscheidung von Jod verläuft nur dann quantitativ, wenn sie durch Erwärmung beschleunigt wird. Da jedoch das freie Jod flüchtig ist, müssen hierbei besondere Vorsichtsmaßregeln angewendet werden. Man nimmt daher die Zerlegung in einem dicht schließendem Gefäße, einer sogenannten Druckflasche vor. Es ist dies, Fig. 65 (S. 359) eine starkwandige Glasflasche mit gutschließendem, eingeriebenen Glasstöpsel, welche in einem Gestelle steht, mittelst welchem der Stöpsel fest in den Hals der Flasche eingedrückt werden kann, so daß die in der Flasche sich bildenden Dämpfe nicht entweichen können. Ob eine der-

artige Flasche vollkommen dicht schließt, prüft man in der Weise, daß man sie im leeren Zustande in das Gestell einspannt und nun in Wasser bringt, welches man langsam erwärmt. Hierbei dehnt sich die Luft im Innern der Flasche aus, man beobachtet nun, ob Luftblasen aus der Flasche entweichen, ist dies der Fall, so ist der Stöpsel schlecht eingeschliffen, und die Flasche daher zu dem gedachten Zwecke nicht zu gebrauchen.

Zur Ausführung dieser Methode bringt man in die Flasche die salzsaure Lösung des Eisenoxydsalzes, säuert überdies noch mit Salzsäure an, verdrängt die Luft durch Kohlensäure, indem man diese einleitet, oder einige Cubikcentimeter von einer Lösung doppeltkohlensaurem Natrium einfließen läßt, setzt endlich eine genügende Menge Jodkalium in wässriger Lösung zu, da Jodkalium in Salzsäure nur sehr schwer löslich ist, und verschließt die Flasche rasch mittelst des zugehörigen Stöpsels. Diesen schraubt man fest und setzt nun die Flasche durch einige Zeit in einem Wasserbade einer Temperatur von etwa 60 Grad C. aus. Es findet nun die erwähnte Reaction statt, welche sich dadurch zu erkennen giebt, daß in dem Raume über der Flasche violette Joddämpfe erscheinen.

Schließlich kühlt man die Flasche ab, sorgt durch kräftiges Umschütteln, daß alle Joddämpfe absorbiert werden, und mißt nun die Menge des abgeschiedenen Jods mittelst Thiojulfatlösung.

1 Cbcm. Hundertstel-Natriumthiojulfatlösung entspricht

0.0005588 Gr. Eisen Fe ,

0.0007982 > Eisenoxyd $Fe_2 O_3$,

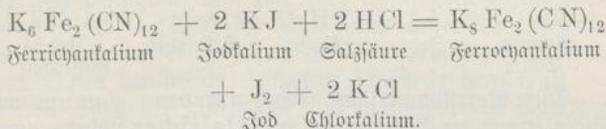
0.0007184 > Eisenoxydul $Fe O$.

Ueber eine weitere Bestimmung des Eisens auf jodometrischem Wege werden wir im kommenden Abschnitte, in welchem die Reductionsmethoden behandelt werden, sprechen.

j) Bestimmung von Ferricyankalium.

In gleicher Weise wie Eisenoxydsalze wirkt auch die Ferricyanwasserstoffsäure $H_6 Fe_2 (CN)_{12}$ unter Abscheidung

von Jod auf Jodkaliumlösung ein. Man kann daher diese Methode auch zur Bestimmung des rothen Blutlaugensalzes, Ferricyanalkalium, anwenden, wenn man durch entsprechenden Zusatz von Säure dafür sorgt, daß die Ferricyanwasserstoffsäure im freien Zustande vorhanden ist. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Es wird also hierbei das Ferricyanalkalium zu Ferrocyankalium reducirt, beziehungsweise enthält die Lösung nach erfolgter Umsetzung Ferrocyanwasserstoffsäure. Diese würde jedoch störend auf den Verlauf der Reaction einwirken, sie kann jedoch durch Ueberführung in Ferrocyanzink unschädlich gemacht werden, was man durch Zusatz von eisenfreier Zinkjodlösung erreicht.

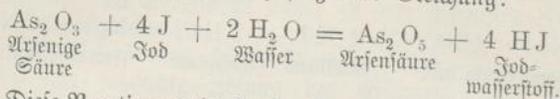
Zur Ausführung löst man eine gewogene Menge Ferricyanalkalium in einer reichlichen Menge Wasser, setzt festes Jodkalium in genügender Menge und hierauf Salzsäure bis zum Vorwalten, sowie einen Ueberschuß einer eisenfreien Zinkvitriollösung zu, stumpft nach einiger Zeit die überschüssige Säure mit Natriumbicarbonat soweit ab, daß die saure Reaction nunmehr bloß ganz schwach ist und titrirt das freie Jod mit Thiojodlösung.

Liegt ein Gemisch von Ferro- und Ferricyanalkalium vor, so kann man beide Verbindungen in der Weise bestimmen, daß man zunächst das Ferrocyankalium nach S. 273 mit Permanganatlösung titrirt, und dann in einer weiteren Portion die Bestimmung des Ferrisalzes in der eben beschriebenen Weise vornimmt. Man erspart dann die immerhin umständliche und zeitraubende Reduction.

1 Cbcm. Hundertstel-Thiojodlösung entspricht
0.0032885 Gr. Ferricyanalkalium.

k) Bestimmung der arsenigen Säure.

Arsenige Säure wird durch Jod quantitativ in Arsen-
säure übergeführt, und auf diesem Verhalten gründet sich die
jodometrische Methode zur Bestimmung der arsenigen Säure.
Dieser Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:



Diese Reaction verläuft jedoch nur dann glatt und voll-
ständig, wenn die Bestimmung in alkalischer Lösung vorge-
nommen wird. Als Alkali wählt man Natriumbicarbonat
 NaHCO_3 , und zwar aus dem Grunde, da dieses ohne Ein-
wirkung auf die Jodstärke ist, während andere Alkalien die
Farbe derselben ungünstig beeinflussen.

Die arsenige Säure ist jedoch in doppeltkohlen-saurem
Natrium nur sehr schwierig löslich, bedeutend leichter dagegen
in Kali- oder Natronlauge. Man geht daher in der Weise
vor, daß man zunächst die abgewogene Menge arsenige Säure
in Kalilauge unter Erwärmen löst, dann die Lösung mit
Salzsäure eben sauer macht und schließlich Natriumbicar-
bonat bis zur deutlichen alkalischen Reaction zusetzt.

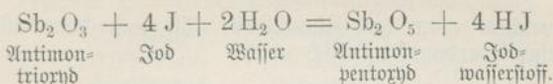
Hierzu ist zu bemerken, daß vor dem Ansäuern mit
Salzsäure die Lösung entsprechend verdünnt werden muß,
da sich sonst die arsenige Säure wieder abscheidet.

Die mit Natriumbicarbonat alkalisch gemachte Lösung
wird dann in bekannter Weise unter Verwendung von Stärke-
lösung als Indicator mit Hundertstel- oder Zweihundertstel-Jod-
lösung titriert.

Ein Cubikcentimeter Hundertstel-Normaljodlösung ent-
spricht 0.0004942 Gr. arseniger Säure As_2O_3 .

l) Bestimmung des Antimons.

Gleich der arsenigen Säure kann auch das Antimon in
alkalischer Lösung mittelst Jodlösung bestimmt werden, die
Umsetzung verläuft nach folgender Gleichung:



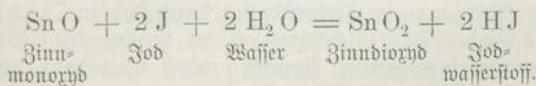
Um jedoch das Antimon in alkalischer Flüssigkeit in Lösung zu erhalten, ist es nöthig, die Bildung eines Doppelsalzes herbeizuführen, und zwar des weinsauren Kaliumantimonites $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6(\text{K Sb O})$, gewöhnlich unter der Bezeichnung Brechweinstein bekannt, da diese Verbindung, selbst in kleinen Dosen verabreicht, lebhaften Brechreiz hervorruft.

Alle Salze des Antimons sind in weinsaurem Natrium löslich, man verwendet dieses Salz, den sogenannten Natronweinstein, und nicht das entsprechende Kaliumsalz, den gewöhnlichen Weinstein, da das Natriumsalz weitaus leichter in Wasser löslich ist. Zur Lösung fügt man eine solche Menge Natriumbicarbonat, daß die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt, dann wird in bekannter Weise mit Jodlösung titrirt.

- 1 Cbcm. Hundertstel-Normal-Jodlösung entspricht
- | | |
|------------|--|
| 0.000598 | Gr. Antimon Sb, |
| 0.0007177 | > Antimontrioxyd Sb_2O_3 , |
| 0.00112855 | > Antimontrichlorid Sb Cl_3 . |

m) Bestimmung von Zinn.

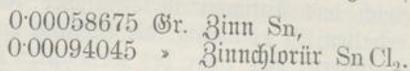
Auch das Zinn wird durch Jod in das höhere Oxyd Sn O_2 übergeführt:



Glatt erfolgt die Bestimmung jedoch auch nur in alkalischer Lösung, jedoch ist, um das Zinn in Lösung zu erhalten, die Gegenwart eines weinsauren Salzes erforderlich. Als solches verwendet man auch hier das weinsaure Natrium,

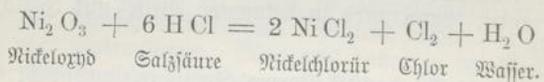
in welchem man das Zinnchlorür löst und dann mittelst Natriumbicarbonat alkalisch macht.

1 Cbcm. Hundertstel-Normal-Jodlösung entspricht:



n) Bestimmung von Kobalt und Nickel.

Die Oxyde des Kobalts und des Nickels besitzen in gleicher Weise wie das Mangan- oder Bleisuperoxyd die Eigenschaft, mit Salzsäure gekocht, eine äquivalente Menge Chlor zu entwickeln. Die Umsetzung verläuft nach folgender Gleichung:



Man bringt eine gewogene Menge des Oxydes in den schon auf S. 359 beschriebenen und abgebildeten Zeretzungsapparat und leitet das sich entwickelnde Chlor in Jodkaliumlösung. Das ausgeschiedene Jod wird dann mit Thioisulfatlösung zurückgemessen.

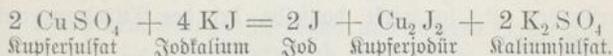
Kobalt und Nickel kommen in der Regel gemeinschaftlich vor; um sie nebeneinander zu bestimmen, kann das von E. Donath vorgeschlagene Verfahren angewendet werden. Dasselbe beruht darauf, daß Kobaltoxydulsalz in alkalischer Lösung (Kalilauge im Ueberschusse) durch Jod in Oxyd übergeführt wird. Das Nickeloxyd erfährt hierbei keine Veränderung. In einer zweiten Portion oxydirt man dann mittelst Brom oder Chlor und führt die Bestimmung wie oben angegeben aus. Die durch Titration mit Thioisulfatlösung bestimmte Jodmenge rechnet man dann zunächst auf Kobalt um, zieht hiervon die direct gefundene Kobaltmenge ab und berechnet die Differenz als Nickel.

1 Ebcm. Hundertstel-Thiojulfatlösung entspricht:

0.0005860	Gr. Kobalt Co,
0.0007456	> Kobaltoxydul Co O,
0.0008254	> Kobaltoxyd Co ₂ O ₃ ,
0.0005860	> Nickel Ni,
0.0007456	> Nickeloxydul Ni O,
0.0008254	> Nickeloxyd Ni ₂ O ₃ .

o) Bestimmung des Kupfers.

Eine maßanalytische Bestimmung des Kupfers auf jodo-
metrischem Wege kann in der Weise erfolgen, daß man jene
Jodmenge mittelst Thiojulfatlösung mißt, welche zur Aus-
scheidung gelangt, wenn man ein Kupferoxydsalz mit Jod-
kaliumlösung zusammenbringt. Dann findet folgende Um-
setzung statt:



Das Kupferjodür scheidet sich ab und die Hälfte des
Jodes, denn eigentlich sollte Kupferjodid CuJ₂ entstehen,
wird abgespalten und löst sich in dem im Ueberschusse vor-
handenen Jodkalium auf.

Diese Methode liefert jedoch nur dann übereinstimmende
Resultate, wenn bei keiner zu großen Verdünnung gearbeitet
wird, dieselbe soll nicht stärker sein, als daß in je 100 Ebcm.
etwa 0.5 Gr. Kupfer enthalten sind.

Sind neben dem Kupfer auch andere Stoffe enthalten,
welche das Jodkalium unter Abscheidung von Jod zerlegen,
wie Eisenoxydsalze oder freies Chlor, so müssen diese zunächst
entfernt werden. Dies geschieht in einfacher Weise, indem
man in die Kupferlösung einen Zinkstab stellt, das Kupfer
wird dann als lockerer Schwamm ausgefällt. Diesen sammelt
man auf einem Filter aus entfetteter Baumwolle, wäscht ihn
gut aus und löst denselben hierauf in Salpetersäure, welche

man durch wiederholtes Abdampfen mit Schwefelsäure verdrängt. Schließlich verdampft man zur Trockne und nimmt das hinterbleibende Kupfersulfat in Wasser auf, worauf man mit Jodkaliumlösung versetzt.

Soll nach dieser Methode Kupfer in einer Legirung mit Zink, Zinn oder Blei bestimmt werden, so geht man in folgender Weise vor:

Ein bis zwei Gramm der in ein grobes Pulver verwandelten Legirung werden in concentrirter Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf 100 Cbcm. verdünnt. Nachdem sich die abgeschiedene Metazinn säure zu Boden gesetzt hat, gießt man die klare Lösung ab und bringt eine gewogene oder gemessene Menge derselben in eine Porzellanschale. Man stumpft die überschüssige Salpetersäure mit kohlen saurem Kalk ab, entfernt den Ueberschuß des letzteren durch einige Tropfen verdünnter Salzsäure und versetzt die eben schwach saure Flüssigkeit mit Jodkalium, worauf man das in Freiheit gesetzte Jod titrimetrisch bestimmt. Falls Blei vorhanden ist, so wirkt dasselbe bei der Titration nicht störend ein.

Enthält eine Legirung neben dem Kupfer auch Nickel, so muß vorerst eine Abscheidung des Nickels vorgenommen werden. Zu diesem Zwecke empfiehlt sich die Anwendung des von Dewilde vorgeschlagenen Verfahrens. Man löst die Legirung in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, entfernt den Ueberschuß an Säure durch Abdampfen oder durch Abstumpfen derselben mit Natronlauge und löst die Chloride in ungefähr 50 Cbcm. Wasser. Nun setzt man das doppelte Gewicht der angewendeten Legirung an reinem Weinstein zu, erwärmt und fügt nach und nach eine alkoholische Lösung von Kalihydrat zu, bis sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder gelöst hat. Nach dem Erkalten versetzt man mit einer Lösung von reinem Traubenzucker und kocht 1 bis 2 Minuten, wodurch das Kupfer als Drydul niedergeschlagen wird. Nachdem man sich überzeugt hat, daß die Ausfällung des Kupfers vollständig ist, sammelt man das Kupferoxydul auf einem Filter und löst dasselbe nach dem Auswaschen in

heißer, verdünnter Salpetersäure. In der erhaltenen Lösung bestimmt man dann das Kupfer nach der oben beschriebenen Methode.

Bei stärkerer Verdünnung ist das Kupferjodür nicht ganz unlöslich, seine Löslichkeit nimmt jedoch bedeutend ab, wenn man eine Lösung von Salmiak zufügt.

Diese Methode liefert keine besonders genauen Resultate, und es ist daher besser, das Kupfer durch Fällung mittelst Rhodanammonlösung zu bestimmen.

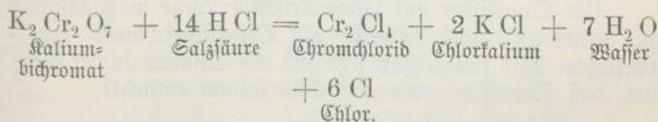
1 Cbcm. Hundertstel-Thiosulfatlösung entspricht:

0.0006318	Gr. Kupfer Cu,
0.0007914	» Kupferoxyd CuO,
0.0015900	» Kupfersulfat CuSO ₄ .

p) Bestimmung der Chromsäure.

Gleich dem Mangansuperoxyd und anderen Superoxyden bewirkt auch die Chromsäure und deren Salze, wenn sie mit concentrirter Salzsäure gekocht werden, die Abscheidung einer äquivalenten Menge Chlor. Diese wird in bekannter Weise in Jodkaliumlösung aufgefangen und die abgetriebene Jodmenge mittelst Thiosulfatlösung bestimmt.

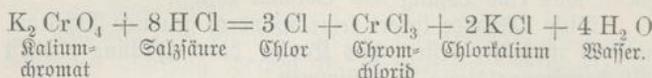
Die Umsetzung zwischen Chromaten und concentrirter Salzsäure verläuft nach folgender Gleichung:



Zwei Moleküle Chromsäure bewirken daher die Abscheidung von sechs Äquivalenten Chlor, beziehungsweise Jod, 1 Cbcm. zehntelnormaler Thiosulfatlösung entspricht daher nur einem $\frac{1}{10000}$ Äquivalente, und zwar dann, wenn die untersuchte Verbindung zwei Moleküle Chromsäure ent-

hält, wie dies beispielsweise bei dem Kaliumdichromat der Fall ist.

Liegt ein Monochromat vor, wie z. B. das gelbe chromsaure Kalium K_2CrO_4 , so verläuft die Umsetzung in folgender Weise:



Auf ein Molekül des Monochromates entfallen daher dann nur drei Äquivalente Chlor, beziehungsweise Jod und 1 Chem. Zehntel-Thioisulfatlösung entspricht dann der doppelten Menge oder $\frac{3}{10000}$ Äquivalenten.

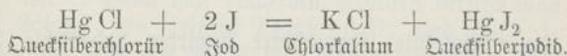
Die Ausführung dieser Methode geschieht in bekannter Weise.

1 Chem. Hundertstel-Thioisulfatlösung entspricht

0.00017483 Gr.	Chrom Cr,
0.00025463	> Chromoxyd Cr_2O_3 ,
0.00033443	> Chromsäure CrO_3 ,
0.00064783	> Kaliumchromat K_2CrO_4 ,
0.00049113	> Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$.

q) Bestimmung des Quecksilbers.

Um Quecksilber auf jodometrischem Wege maßanalytisch zu bestimmen, muß dasselbe als Quecksilberchlorür $HgCl$ vorliegen. Mit freiem Jod setzt sich das Chlorür in der Weise um, daß Quecksilberjodid und Chlorkalium entsteht:



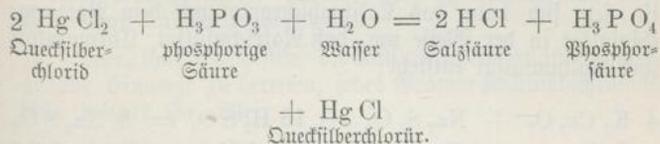
Wenn die Lösung eine etwas stärkere Concentration besitzt, so kann der Fall eintreten, daß sich roth gefärbtes Quecksilberjodid ausscheidet, um dies zu verhindern, thut

man gut, der Lösung eine entsprechende Menge Jodkaliumlösung zuzugeben.

Die Ausführung dieser Methode geschieht in der Weise, daß man die gewogene Menge des Quecksilberchlorürs (Calomel) in eine mit einem gut schließenden Glasstöpsel versehene Flasche bringt, und nun so lange aus einer Bürette Jodlösung zufügt, bis das weiße Quecksilberchlorür vollständig verschwunden ist. Vorher fügt man Wasser und Jodkaliumlösung zu. Nun wird der Ueberschuß der Jodlösung mittelst Thiojulfatlösung zurückgemessen und die thatsächlich verbrauchte Jodmenge auf die gesuchte Verbindung umgerechnet.

Liegt die zu untersuchende Quecksilberverbindung als Oxydulsalz vor, so kann dieses leicht in Chlorür übergeführt werden, indem man die Lösung mittelst Salzsäure oder Kochsalzlösung fällt. Das ausgeschiedene nahezu unlösliche Quecksilberchlorür wird dann auf einem Filter gesammelt, gewaschen und wie oben angegeben weiter behandelt.

Ist das Quecksilber in Form von Oxyd oder Chlorid vorhanden, so wird dieses in Oxydul verwandelt, indem man es mit Salzsäure und phosphoriger Säure fällt:



- 1 Cbcm. Hundertstel-Normaljodlösung entspricht:
- 0.0019980 Gr. Quecksilber Hg,
 - 0.0027054 » Quecksilberchlorid Hg Cl₂,
 - 0.0047034 » Quecksilberchlorür Hg₂ Cl₂.

r) Bestimmung von Blei.

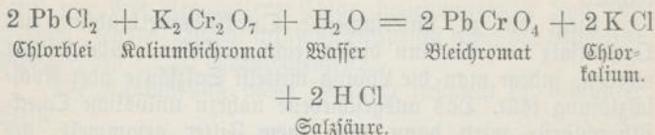
Liegt das Blei in Form von Superoxyd Pb O₂ vor, so wird es in der Weise bestimmt, daß man eine gewogene

Menge desselben mit concentrirter Salzsäure kocht, das entstehende Chlor in Jodkaliumlösung leitet und das ausgeschiedene Jod mittelst Thiojulfatlösung titrirt.

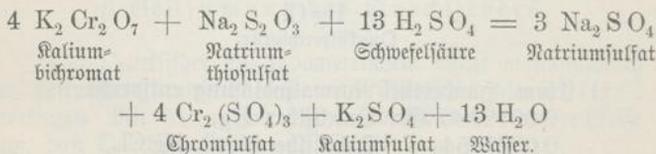
1 Cbcm. Hundertstel-Normalthiojulfatlösung entspricht:

0.0119155 Gr. Bleisuperoxyd Pb O_2 und
0.0103195 » Blei Pb .

Die Salze des Bleies können auf Grund der Eigenschaft des Bleies bestimmt werden, daß Blei mit Kaliumbichromatlösung gefällt eine unlösliche Verbindung, das Bleichromat liefert. Diese Umsehung verläuft in folgender Weise:



Nach der Methode von Diehl kann dann der Ueberschuß der Kaliumbichromatlösung in der Weise bestimmt werden, daß man dasselbe mittelst Thiojulfatlösung titrirt. Wenn eine genügende Menge freier Schwefelsäure vorhanden ist, setzt sich dann das Kaliumbichromat mit dem Natriumthiojulfat in der Weise um, daß Natriumsulfat, Chromsulfat und Kaliumsulfat entsteht:



Der Endpunkt dieser Reaction giebt sich dadurch zu erkennen, daß die ursprünglich gelbe Lösung des Kaliumbichromates entfärbt ist, soferne alles Chrom als Chromsulfat vorhanden ist. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn keine zu große Menge des Bichromates im Ueber-

schuß war, da sonst die grüne Farbe des Chromsulfates zum Vorschein kommt.

Die Ausführung geschieht in der Weise, daß man zunächst eine Lösung von Kaliumbichromat bereitet. Dieser giebt man beiläufig zwanzigstel normale Stärke, indem man 7.4 Gr. Kaliumbichromat zu einem Liter löst, diese Lösung wird dann gegen die Thioisulfatlösung gestellt. Zu diesem Zwecke bringt man 25 Cbcm. der Kaliumbichromatlösung in eine Porzellanschale, verdünnt mit etwa 300 Cubikcentimeter Wasser, erhitzt zum Kochen, fügt 20 bis 25 Cbcm. verdünnte Schwefelsäure, bereitet durch Verdünnen von je einem Theile concentrirter Schwefelsäure mit zwei Theilen Wasser, zu, und läßt nun allmählich die Thioisulfatlösung zufließen, bis die ursprünglich gelbe Lösung eben entfärbt ist. Dann fällt man die Lösung des Bleisalzes, dessen Menge man kennt, mit einem geringen Ueberschusse der Kaliumbichromatlösung, läßt den Niederschlag, welcher eine hellgelbe Farbe besitzt, absetzen, filtrirt hierauf, wäscht gut aus und bestimmt im Filtrate, nachdem man dasselbe mit der verdünnten Schwefelsäure angesäuert hat und es zum Kochen erhitzt wurde, mittelst der Thioisulfatlösung den Ueberschuß an Kaliumbichromat.

Man thut am besten, die Kaliumbichromatlösung durch genaue Einwage zu bereiten, jedes Gramm Kaliumbichromat fällt 1:4007 Gr. Blei.

s) Bestimmung von Zink.

Der Zinkstaub, welcher sich in reichlicher Menge bei der Destillation des Zinkes bildet, ist ein Gemisch von fein vertheiltem Zink mit Zinkoxyd, und enthält manchmal auch etwas Zinkcarbonat. Er dient als Reduktionsmittel, hierbei kann aber nur das als Metall vorhandene Zink zur Wirkung kommen. Dieses bildet demnach den werthbestimmenden Antheil des Zinkstaubes.

as ent-
ausge=

spricht:

Eigen-
kalium=
s Blei=
Weise:

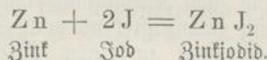
2 K Cl
Chlor-
kalium.

Ueber-
stimmt
titirt.
handen
trium=
nsulfat

SO₄
msulfat

rch zu
kalium=
chrom=
Fall,
Ueber=

Die Bestimmung des metallischen Zinkes im Zinkstaub gründet sich darauf, daß sich dasselbe mit Jod in der Weise umsetzt, daß Zinkjodid entsteht:

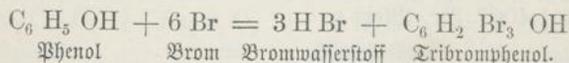


Zur Ausführung wird eine gewogene Menge des vorher zur Beseitigung von Klumpen in einer Reibschale zerriebenen Zinkstaubes in eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel gebracht und darin mit überschüssiger, gemessener Jodlösung einige Zeit digerirt. Das Zink geht als Jodzink in Lösung, während das Zinkoxyd hinterbleibt. Dann wird das nicht verbrauchte Jod mittelst Thiojodatlösung zurücktitrirt.

Ein Cubicentimeter Hundertstel-Jodlösung entspricht 0.0003244 Gr. Zink.

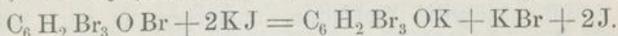
t) Bestimmung von Phenol.

Wird Phenol (Carbolsäure) in wässriger Lösung mit Brom zusammengebracht, so werden drei Wasserstoffatome in jedem Molekül Phenol substituirt und es entsteht Tribromphenol:



Wie F. Freyer in seiner Abhandlung »Die quantitative Bestimmung der Salicylsäure« (Ch. Ztg. 1896) anführt, hat R. Benedikt nachgewiesen, daß bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf 1 Mol. Phenol nicht 6 Atome Brom, wie dies der Bildung von Tribromphenol entsprechen würde, sondern 8 Atome verbraucht werden, und daß die entstehende unlösliche Verbindung nicht Tribromphenol, sondern Tribromphenolbrom $\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OBr}$ ist. Schon früher hatte Koppeschaar unter der damals

geltenden Annahme der Bildung von Tribromphenol eine maßanalytische Bestimmungsmethode des Phenols ausgearbeitet, indem er das überschüssig zugeetzte Brom durch Hinzufügung von Jodkalium und Titriren des aus- geschiedenen Jods mit Thiosulfat bestimmte. Daß er dabei trotz der genannten falschen Voraussetzung richtige Resultate erhielt, beruhte darauf, daß, wie C. Weinreb und S. Bondi nachgewiesen haben, Tribromphenolbrom auf Jodkalium in der Weise zerlegend einwirkt, daß das vierte Bromatom ebenfalls Jod frei macht und nunmehr Tribromphenol, beziehungsweise dessen Kaliumverbindung entsteht.



Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man Bromwasser mit überschüssiger Phenol- oder Salicylsäurelösung versetzt. Giebt man nun zu der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, Jodkalium, oder übergießt man den abfiltrirten Niederschlag mit Jodkaliumlösung, so erfolgt sofort Jodabscheidung, während das Filtrat, da kein freies Brom mehr vorhanden ist, mit Jodkalium vollständig farblos bleibt.

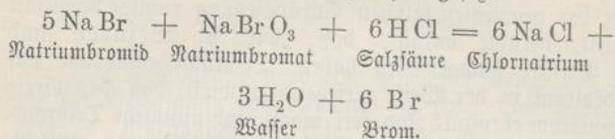
Das Tribromphenol ist in Wasser nahezu unlöslich und scheidet sich in Form gelber Flocken ab. Das zur Erzeugung dieser Verbindung überschüssige Brom läßt man dann auf Jodkalium einwirken, und mißt die hierdurch frei gewordene Jodmenge mittelst Thiosulfatlösung zurück.

Man könnte die Fällung des Phenols als Tribromphenol in der Weise vornehmen, daß man einen Ueberschuß von Bromwasser, erhalten durch Schütteln von Brom mit Wasser, zusetzt. Da dasselbe jedoch sehr leicht seinen Titer ändert, indem es an der Luft Brom abdunsten läßt, so ist es besser, eine Lösung zu verwenden, welche das Brom gebunden, und zwar als Natriumbromid und Bromat enthält.

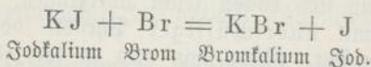
Eine derartige Lösung (Bromlauge) erhält man, indem man stark abgekühlte Natronlauge mit einer solchen Menge Brom versetzt, daß ein geringer Antheil desselben ungelöst verbleibt.

Dann fügt man eine weitere Menge Natronlauge hinzu, durch welche das überschüssige Brom dann ebenfalls gelöst wird.

Wird eine solche Lösung angesäuert, so wird die gesammte Menge des Broms in Freiheit gesetzt:



Ist gleichzeitig Jodkalium angegeben, so wirkt das freie Brom jodabscheidend auf dasselbe ein:



Nach dieser Reaction kann man also die Stärke der Bromlösung bestimmen, indem man das nach dem Ansäuern mit Salzsäure in Freiheit gesetzte Jod mit Thio- sulfatlösung titirt.

Da die nach obiger Vorschrift dargestellte Bromlösung weitaus zu stark ist, verdünnt man sie am besten so weit, daß je zehn Cubiccentimeter ungefähr 100 Cbcm. einer zehntel normalen Thio- sulfatlösung entsprechen.

Zur Untersuchung des Phenols bringt man eine gemessene oder gewogene Menge desselben in eine mittelst eines Glasstöpsels verschließbare Flasche, fügt zehn Cubiccentimeter der Bromlauge zu, säuert an und läßt unter öfterem Umschütteln eine viertel Stunde stehen. Es findet hierbei die Umkehrung zwischen Brom und Phenol statt und das entstehende Tribromphenol scheidet sich in Flocken aus.

Dann setzt man Jodkaliumlösung zu und titirt in bekannter Weise das ausgeschiedene Jod mittelst Thio- sulfatlösung.

Verbrauchte jene Jodmenge, die nach dem Ansäuern durch 10 Cbcm. obiger Bromlauge aus überschüssigem Jod-

kalium freigemacht wurde, 98 Cbcm. Zehntel-Thiosulfatlösung und wurden, nachdem abermals 10 Cbcm der Bromlauge auf das Phenol eingewirkt haben, durch das nicht verbrauchte Brom eine 22 Cbcm. Zehntel-Thiosulfatlösung entsprechende Menge Jod in Freiheit gesetzt, so enthielt die untersuchte Carbonsäuremenge soviel Phenol C_6H_5OH als 98—22, also 67 Cbcm. Zehntel-Thiosulfatlösung entsprechen. Ein Cubiccentimeter Zehntel-Thiosulfatlösung entspricht 0.001563 Gr. Phenol, somit 76 Cbcm. 0.118788 Gr. Phenol.

Diese Methode liefert zwar zur Bestimmung des Phenolgehaltes der reinen Carbonsäure befriedigende Resultate, sie ist jedoch nicht zu verwenden, wenn es sich um Verwerthung der rohen Carbonsäure handelt. In dieser sind nämlich neben Phenol auch dessen Homologe, wie Cresol, Xylol u. s. w. enthalten, und diese wirken in analoger Weise auf das Brom unter Bildung von Bromsubstitutionsproducten ein.

Um daher den Carbonsäuregehalt der rohen Carbonsäure festzustellen, muß zunächst eine Abscheidung der fremden, theerigen Bestandtheile vorgenommen werden. Dies geschieht in der Weise, daß man mit Kalilauge schüttelt, worauf sie dieselben abscheiden.

Nach Stockmeier und Thurnauer verfährt man in der Weise, daß bei sogenannter 60procentiger roher Carbonsäure 1.5 bis 2 Gr., bei 100procentiger circa 1 Gr. in einem kleinen Kölbchen abgewogen und mit dem dreifachen Volumen 30procentiger Kalilauge während fünf bis zehn Minuten anhaltend geschüttelt werden. Hierauf wird auf ein Liter verdünnt, wobei sich die Kohlenwasserstoffe sehr schön theils in fester, theils in flüssiger Form am Boden oder auf der Oberfläche abscheiden. Von der Flüssigkeit wird alsdann etwas über 100 Cbcm abfiltrirt und in je 50 Cbcm. des vollkommen klaren Filtrates, wie oben angegeben, der Gehalt an Phenol ermittelt. Nach diesem Verfahren kann eine Bestimmung in beiläufig einer halben Stunde durchgeführt werden.

Am Schlusse der Titration empfiehlt es sich neben der Stärkelösung einige Tropfen reinen Chloroforms zuzufügen, da andererseits die zusammengeballten Tribromphenole leicht geringe Mengen Iod einschließen, welches sich dann der Titration entzieht.

u) Bestimmung von Ameisensäure neben Essigsäure.

Zur quantitativen Bestimmung der Ameisensäure (HCOOH) existirten bisher nur zwei Methoden, welche beide sich auf die reducirenden Eigenschaften derselben stützen. Die eine von Scala herrührend, besteht darin, eine neutrale Lösung von Ameisensäure mit überschüssigem Quecksilberchlorid zu kochen und den entstandenen Niederschlag von Quecksilberchlorür zu wägen. Nach der zweiten Methode, welche zuerst von Beau de Saint-Gilles versucht wurde, wird die Ameisensäure einfach mit Permanganat oxydirt, wobei allerdings andere oxydirbare Substanzen nicht zugegen sein dürfen. Die Drydation geschieht in alkalischer Lösung und wird in saurer Lösung beendet. *Lieben* hat eine ähnliche Methode der Permanganattitration ausgearbeitet, doch oxydirt derselbe in überschüssiges Natriumcarbonat enthaltender Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Die erhaltenen Resultate sind ganz befriedigend, die Methode leidet nur, wie *Lieben* selbst hervorhebt, an dem Umstande, daß in der durch den abgeschiedenen Braunstein getrühten Flüssigkeit die eintretende, bleibende Rothfärbung sehr schwer erkennbar ist und man daher gegen Ende der Titration mit jedem weiteren Zusätze der Permanganatlösung warten muß, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat, was selbst beim Erwärmen im Wasserbade ziemlich langsam erfolgt, und die exacte Erkennung des Endpunktes sehr schwierig macht.

F. Freyer hat nun eine Methode ausgearbeitet (*Chem. Z.* 1895), wobei die Ameisensäure durch Kochen mit Chromsäure oxydirt wird, auf titrimetrischem Wege wird

dann die zur Oxydation nicht verbrauchte Chromsäure zurückgemessen.

Die Ausführung geschieht in folgender Weise: 10 bis 20 Cbcm. der Ameisensäurelösung, welche bis 0.5 Gr. enthalten kann, werden mit 50 Cbcm. einer 5procentigen Kaliumbichromatlösung und 10 Cbcm. concentrirter Schwefelsäure eine halbe bis eine Stunde am Rückfluskkühler zum Kochen erhitzt, sodann die Flüssigkeit auf 200 Cbcm. gebracht und in einem aliquoten Theil die unveränderte Chromsäure zurücktitrirt. Freyer empfiehlt hierzu 10 Cubikcentimeter zu verwenden; dieselben werden mit 1 bis 2 Gr. jodsäurefreiem Jodkalium, 10 Cbcm. einer 25 procentigen Lösung von Phosphorsäure und etwas Wasser versetzt, ungefähr fünf Minuten stehen gelassen, dann mit ausgekochtem Wasser auf etwa 100 Cbcm. verdünnt, das ausgeschiedene Jod mit zehntel normaler Thio-sulfatlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Indicator titrirt, bis die blaue Färbung der Jodstärke in ein helles Grün umschlägt. Der Zusatz von Phosphorsäure geschieht nach dem Vorschlage von Meineke, um den Umschlag von Blau in Grün schöner hervortreten zu lassen.

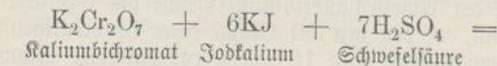
Die Phosphorsäure (Meineke verwendet glasige Metaphosphorsäure) wird in Wasser gelöst, mit Permanganatlösung bis zur schwachen Rosafärbung versetzt, um etwa vorhandene phosphorige Säure zu oxydiren, dann die Lösung filtrirt. Die Titration geht übrigens auch ohne Phosphorsäure sehr gut von statten, der Farbenumschlag ist aber weniger scharf. Um den Wirkungswerth der Thio-sulfatlösung festzustellen, verdünnt man in gleicher Weise, wie bei der Ausführung der Bestimmung, 50 Cbcm. der Chromlösung unter Zusatz von Schwefelsäure auf 200 Cubikcentimeter, titrirt einen aliquoten Theil unter Verwendung einer gleichen Jodkaliummenge. Die Differenz entspricht der zur Oxydation verbrauchten Chromsäure. Hat man chemisch reines, trockenes, genau gewogenes Kaliumbichromat zur Herstellung der Lösung verwendet, so ergiebt die Titration direct den Wirkungswerth der Thio-sulfatlösung; ein Mole-

neben
zuzu=
brom=
es sich

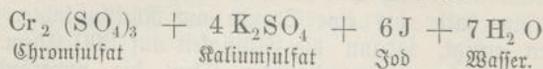
ffig=

säure
beide
üßen.
neu=
Queck=
schlag
hode,
sucht
ganat
nzen
al=
A.ation
Na=
Tem=
gend,
an
aun=
loth=
egen
Per=
ge=
bade
deseitet
mit
wird

kül $K_2 Cr_2 O_7 = 293.66$ (wenn das Atomgewicht des Chroms zu 51.94 angenommen wird) entspricht $6 J = 3$ Molekülen Ameisensäure nach der Gleichung:



Kaliumbichromat Jodkalium Schwefelsäure



Chromsulfat Kaliumsulfat Jod Wasser.

Natürlich kann man auch eine Bichromatlösung von nur ungefähr bekanntem Gehalte anwenden und das Thio-sulfat noch besonders titriren.

Wenn das Kaliumbichromat Spuren von oxydirbarer organischer Substanz, Staub oder dergleichen enthalten sollte, so thut man gut, die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung vor dem Verdünnen auf 200 Cbcm. ebenfalls einige Zeit zu kochen; man wird aber in den meisten Fällen keinen Unterschied zwischen der erhitzten und der direct verwendeten Lösung im Verbrache an Thio-sulfat constatiren können.

Auch der beim Rückflußkühler verwendete Kautschukstopfen ist ohne Einfluß auf die kochende Chromsäurelösung, wenn man keinen neuen, sondern einen schon gebrauchten, eventuell mit Bichromatlösung ausgekochten Stöpsel verwendet. Die Chromsäure wird durch relativ große Mengen von Essigsäure unter den obigen Versuchsbedingungen nicht in nachweisbarer Weise angegriffen, und es eignet sich daher die Methode sehr gut für den praktisch vorkommenden Fall, in Gemengen von essigsaurem und ameisen-saurem Calcium die beiden Säuren quantitativ zu bestimmen. Man destillirt nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure im Wasserdampfströme, bis das Destillat nicht mehr sauer reagirt, titrirt in einem aliquoten Theile die Gesamtsäure und bestimmt in einem andern die Ameisensäure mittelst Chromsäure, nachdem man die hierzu abgemessene Menge des Destillates unter Zusatz von überschüssiger Natronlauge entsprechend concentrirt hat.

3. Aufarbeitung der Jodrückstände.

Da das Jod ziemlich hoch im Preise steht, ist es dort, wo viel jodometrisch gearbeitet wird, empfehlenswerth, die jodhaltigen Lösungen zu sammeln und dieselben schließlich wieder auf Jod zu verarbeiten.

Dies geschieht in der Weise, daß man zunächst das gelöste Jod in fester Form abscheidet. Zu diesem Zwecke versetzt man die jodhaltigen Lösungen mit schwefeliger Säure oder mit Natriumsulfit und Schwefelsäure und gleichzeitig wird Kupfersulfat zugefügt. Bei Gegenwart eines Reductionsmittels, wie es die schwefelige Säure ist, wird dann alles Jod in Form von Kupferjodür ausgeschieden.

Das Gleiche kann man auch erreichen, indem man der Lösung Kupfersulfat und Eisenvitriol zufügt.

Hat sich eine größere Menge von Kupferjodür angesammelt, so wird dieses in der Weise verarbeitet, daß man es entweder mit verdünnter Kalilauge kocht, wodurch das Jod in Jodkalium übergeführt wird. Hierbei entsteht immer auch eine geringe Menge Kaliumjodat, diese wird durch Zusatz von Eisenjodürjodid (siehe Seite 335) zerlegt. Oder man bringt das Kupferjodür in eine Retorte, setzt Braunstein und Schwefelsäure zu und destillirt das nun in Freiheit gesetzte Jod in eine gut gekühlte Vorlage über. Will man nach dem ersten Verfahren, Kochen mit Kalilauge, schließlich freies Jod erhalten, so dampft man die resultirende Lösung zur Trockne ein und destillirt den Rückstand ebenfalls mit Braunstein und Schwefelsäure.

Eine andere, von Beilstein angegebene Methode zur Aufarbeitung der Jodrückstände besteht darin, daß man den jodhaltigen Lösungen Natriumcarbonat im Ueberschusse zusetzt, zur Trockne verdampft, den Rückstand mäßig glüht. Dann wird er mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure übersättigt und filtrirt. In die klare Lösung leitet man dann ein Gemenge von Stickoxydul und Stickoxyd ein,

welches man am einfachsten erhält, wenn man concentrirte Salpetersäure auf Stärke einwirken läßt.

Eine weitere Methode zur Gewinnung der Jodrückstände besteht darin, daß man die Rückstände mit Wasser oder Alkohol anrührt und in ein Kupfer-Zinkelement füllt. Es findet hierbei eine vollständige Zersetzung der jodhaltigen Verbindungen statt, wobei sich das Jod in Verbindung mit Zink als Zinkjodid abscheidet. Dieses wird mit heißem Wasser extrahirt und durch Behandlung mit Chlorkalk und Salzsäure, oder durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure das Jod gewonnen.

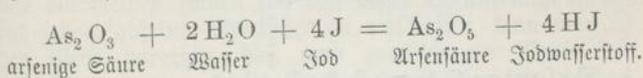
Das nach dem einen oder anderen Verfahren gewonnene Jod wird mit Wasser gewaschen und auf porösen Thontellern getrocknet. Schließlich wird es dann noch unter Zusatz einer geringen Menge von Jodkalium durch Sublimation, wie schon auf Seite 320 beschrieben, gereinigt.

Sind unlösliche Jodverbindungen zu verarbeiten, so müssen dieselben zunächst in lösliche Jodide übergeführt werden. Dies geschieht, indem man sie mit Wasser übergießt und dann mit Zink- oder Eisenfeilspänen längere Zeit digerirt. Die weitere Verarbeitung erfolgt dann, wie oben angegeben.

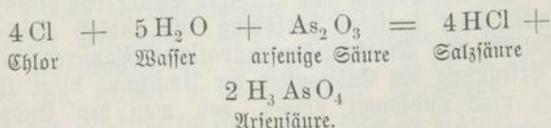
Neunter Abschnitt.

Die Reductionsmethoden.

Treffen Lösungen von arseniger Säure und Jod zusammen, so findet in der Weise eine Umsehung statt, daß die arsenige Säure in Arsen Säure übergeht, während das Jod in Jodwasserstoff übergeführt wird. Es ist dies ein Drydationsvorgang, der in der Weise zu Stande kommt, daß das Jod zersezend auf das Wasser einwirkt, der Sauerstoff tritt an die arsenige Säure, der Wasserstoff an das Jod. Diese Reaction verläuft in folgender Weise:



Umgekehrt kann diese Reaction auch zur Bestimmung des Jodes, wie der Halogene (Chlor, Brom und Jod überhaupt) angewendet werden, so verläuft z. B. die Umsehung gegenüber Chlor in folgender Weise:



Hierbei findet wohl eine Drydation statt, indem die arsenige Säure in Arsen Säure übergeht, doch steht dieser

keine Reduction gegenüber, da die Ueberführung des betreffenden Halogenes in die Halogenwasserstoffverbindung strenge genommen nicht als Reduction im eigentlichen Sinne des Wortes aufgefaßt werden kann. Trotzdem bezeichnet man diese Operation als Reductionsmethode und zwar um den Gegensatz zu der thatächlich stattfindenden Oxydation der arsenigen Säure zu betonen.

Da sich die arsenige Säure insbesondere vorzüglich zur Bestimmung des Chlores eignet, wird diese Methode auch als »Chlorometrie« bezeichnet. Indem man den Endpunkt der Umsehung durch eine Tüpfelprobe bestimmt, bedarf man nur einer Lösung von bekanntem Gehalte, und zwar jener der arsenigen Säure.

Außer der arsenigen Säure dienen auch Lösungen von Zinnchlorür als Reductionsmittel und wir werden die mit Hilfe dieser Titerflüssigkeit durchzuführenden Bestimmungen auch in der Folge besprechen. Es sei jedoch hier gleich bemerkt, daß das Zinnchlorür in seiner Eigenschaft als Titersubstanz der arsenigen Säure sehr nachsteht, denn Lösungen von letzterer sind nahezu unbegrenzt haltbar, während Zinnchlorürlösungen sehr rasch ihren Titer ändern, und derselbe daher oft controlirt werden muß.

A. Arsenige Säure als reducirendes Agens.

(Chlorometrie.)

Zur Ausführung chlorometrischer Bestimmungen benötigt man eine Lösung von arseniger Säure von bekanntem Gehalte, einer titrirten Jodlösung und endlich eines mit Jodkalium und Stärkekleister präparirten Papiere, welches zur Erkennung des Endpunktes der Umsehung dient. Es ist jedoch nicht unbedingt nöthig, daß man den Endpunkt chlorometrischer Bestimmungen mittelst der Tüpfelprobe beendet, vielmehr kann man auch in der Weise vorgehen, daß man zunächst einen Ueberschuß von arseniger Säure

zufü
lösu
dies
Tüpf
schar
das

1. 4

geht
dura
leich
war
Ma

ist
Säu
mit
Säu
eine
den
sich
der
Su
flüch
rottl
Arf
zwe
bad
im
acht
Säu
geg
dur
erst

zufügt, und denselben dann unter Verwendung von Stärkelösung als Indicator mit Jodlösung zurückmißt. Doch ist dies entschieden umständlicher, als die Ausführung der Tüpfelprobe, welche in diesem Falle übrigens auch sehr scharf ist, und deshalb wird im Fabriksbetriebe allgemein das Jodkalium-Stärkleisterpapier angewendet.

1. Bereitung und Titerstellung der Lösung von arseniger Säure.

Zur Darstellung der Lösung von arseniger Säure geht man vom sogenannten Arsenglase aus, es sind dies durchscheinende Stücke von reiner, arseniger Säure, welche leicht im Handel zu haben sind. Nach einiger Zeit verwandelt sich das Arsenglas in eine weiße, porzellanähnliche Masse.

Soll die Lösung der arsenigen Säure haltbar sein, so ist es unbedingt nöthig, daß die angewendete arsenige Säure kein Schwefelarsen As_2S_3 enthält. Dasselbe bewirkt mit der Zeit die Ueberführung eines Theiles der arsenigen Säure in Arsensäure, wodurch selbstverständlich der Titer eine Veränderung erfährt. Allerdings ist das Arsenglas in den allermeisten Fällen frei von dieser Verunreinigung, um sich jedoch absolute Gewißheit zu verschaffen, kann man in der Weise vorgehen, daß man zunächst eine Probe der Sublimation unterwirft. Das Schwefelarsen ist leichter flüchtig, als die arsenige Säure selbst und bildet einen rothen Anflug. Man bringt also eine Probe des gepulverten Arsenglases in eine Porzellanschale, bedeckt diese mit einer zweiten, gleich großen und erhitzt ziemlich stark im Sandbade. Sobald die Sublimation begonnen und einige Zeit im Gange war, hebt man die obere Schale ab und beobachtet den Anflug. Ist derselbe weiß, so ist die arsenige Säure rein, enthält sie Schwefelarsen, so erscheint er dagegen roth. In letzterem Falle kann man die arsenige Säure durch fortgesetzte Sublimation reinigen, indem man die zuerst sublimirenden Antheile solange verwirft, bis sie rein

weiß erscheinen. Es ist selbstverständlich, daß man diese Sublimation mit der entsprechenden Vorsicht und nur unter einem gut ziehendem Herde vornehmen darf, da bekanntlich die Arsendämpfe ungemein giftig sind.

Die Umsetzung der arsenigen Säure mit den Halogenen verläuft nur glatt in alkalischer Lösung. Man arbeitet daher nicht mit einer Lösung von arseniger Säure, sondern vielmehr mit einer solchen, welche arsenigsaures Kalium enthält. Und zwar verwendet man Kaliumbicarbonat zur Herstellung der Lösung, da dieses ohne Wirkung auf die Färbung der Jodstärke ist.

Die Darstellung der Lösung von arsenigsaurem Kalium geschieht in folgender Weise:

Da die arsenige Säure, um in Arsensäure überzugehen, vier Äquivalente Sauerstoff aufnimmt, so ist das Äquivalentgewicht derselben der vierte Theil des Molekulargewichtes. Und da letzteres 197.68 beträgt, so sind, um ein Liter Normallösung zu erhalten 49.42 Gr. zu einem Liter zu lösen. Man arbeitet jedoch stets mit Zehntel-Lösungen, welche somit im Liter 4.942 Gr. arsenige Säure enthalten. Diese Menge an gepulvertem Arsenglas wird genau abgewogen und in ein Becherglas gebracht. In diesem erwärmt man zunächst mit reiner Kalilauge, um die arsenige Säure in Lösung zu bringen, spült dann die Lösung in einen Literkolben, und verdünnt schließlich mit Wasser noch soweit, daß das Gesamtvolum ungefähr 500 Cbcm. beträgt. Dies ist nothwendig, damit bei der nun folgenden Neutralisation nicht eine Abscheidung von arseniger Säure stattfindet. Die Neutralisation nimmt man entweder mit Salzsäure vor, indem man von derselben eine solche Menge zufügt, daß die Lösung eben sauer reagirt, oder aber, und dies ist vorzuziehen, verfährt man derart, daß man in die Lösung bis zur Sättigung Kohlenensäure einleitet. Dann ist alles Kalium als Kaliumbicarbonat vorhanden. Dann giebt man noch etwa 40 bis 50 Gr. Kaliumbicarbonat zu und verdünnt schließlich, nachdem dieses in Lösung gegangen ist, bis zur Marke.

reitet
gelöst
diesel
geschl
Lösun
Lösun
titrir
S. 30

den
haltb
zeugt

säure
niger
Behr
nitra
Reag
Silb
brau

in d
punk
man
Jodf
gene
wirk
näml
befar
metri
Lösun

Hat man die Lösung aus reiner arseniger Säure be-
reitet und genau 4.942 Gr. abgewogen und zu einem Liter
gelöst, so ist eine Titerstellung nicht erforderlich. Will man
dieselbe doch vornehmen, so kann sie am besten in der Weise
geschehen, daß man ein genau abgemessenes Volumen der
Lösung der arsenigen Säure unter Verwendung von Stärke-
lösung als Indicator mit Jodlösung von bekanntem Gehalte
titrirt. Dieser Vorgang ist der gleiche, wie er schon auf
S. 364, Bestimmung der arsenigen Säure, besprochen wurde.

Wird die Lösung der arsenigen Säure in gut schlie-
denen Flaschen aufbewahrt, so ist dieselbe nahezu unbegrenzt
haltbar, und hat man sich einmal von deren Richtigkeit über-
zeugt, so bedarf der Titer lange Zeit keiner Controle.

Um sich zu vergewissern, daß die Lösung keine Arsen-
säure enthält, beziehungsweise daß nicht ein Theil der arse-
nigen Säure in Arsensäure übergegangen ist, kann man das
Verhalten beider Substanzen gegen eine Lösung von Silber-
nitrat verwenden. Arsenige Säure giebt nämlich mit diesem
Reagenz einen Niederschlag von gelb gefärbtem arsenigsauren
Silber, während Arsensäure einen Niederschlag von roth-
brauner Färbung liefert.

2. Bereitung des Jodkaliumstärkepapieres.

Wie schon erwähnt, werden chlorometrische Untersuchungen
in der Regel in der Weise durchgeführt, daß man den End-
punkt durch Tüpfeln bestimmt. Zu diesem Zwecke verwendet
man ein Papier, welches mit einer Lösung von Stärke und
Jodkalium getränkt und dann getrocknet wurde. Die Halo-
gene, wie auch die unterchlorigsauren Salze, welche den
wirksamen Bestandtheil der Bleichpräparate bilden, machen
nämlich aus Jodkalium Jod frei, welches mit der Stärke die
bekannte blaue Färbung liefert. Will man nun auf chloro-
metrischem Wege beispielsweise den Gehalt einer Chlorkalk-
lösung bestimmen, so fährt man so lange mit dem Zusatz

der Lösung von arseniger Säure fort, bis ein Tropfen der zu titirenden Flüssigkeit auf das Jodkaliumstärkeleisterspapier gebracht, keine Blaufärbung mehr hervorruft. Dann ist die Reaction beendigt.

Zur Darstellung des Jodkaliumstärkepapieres verwendet man am besten ein stärkehaltiges weißes, gutes Schreibpapier, welches man durch Betupfen mit Jodlösung auf den Stärkegehalt prüft. Dieses bestreicht man dann mit Jodkaliumlösung und schneidet es nach dem Trocknen in schmale Streifen. Man erzielt jedoch ebenso gute Resultate, wenn man weißes Filtrirpapier mit einer Mischung von Jodkaliumlösung und dünnem Stärkeleister tränkt. Wichtig ist es, daß man das Papier an einem Orte trocknet, an welchem sich keine Stoffe in der Luft befinden, die Jod aus seinen Verbindungen frei machen, denn sonst färbt sich das Papier dunkelblau und ist dann natürlich unbrauchbar.

Aber auch in reiner Luft ist es in der Regel der Fall, daß das Papier eine leichte violette Färbung annimmt, und zwar rührt diese von dem Ozongehalte der Luft her, denn das Ozon wirkt in ähnlicher Weise wie Chlor oder Brom. Diese violette Färbung läßt sich jedoch leicht beseitigen, wenn man das Papier in ein Glas bringt, in welchem eine geringe Menge schwefliger Säure vorhanden ist. Diese erzeugt man durch Verbrennen einer ganz geringen Quantität von Schwefel, sie bringt die Blaufärbung sofort zum Verschwinden.

In einem gut schließendem Glase läßt sich solches Papier sehr lange Zeit unverändert aufbewahren.

3. Chlorometrische Operationen.

Auf chlorometrischem Wege lassen sich sowohl Halogene, als auch alle jene Körper bestimmen, welche mit Salzsäure gekocht, Chlor entwickeln. Es sind dies die Superoxyde, wie Mangan-superoxyd MnO_2 , Blei-superoxyd PbO_2 , Baryum-superoxyd BaO_2 , ferner Manganoxyd Mn_2O_3 , Kobaltoxyd

Co₂
Kobe

dung
präp
weß
führ

arser
wird
stoff
erfol

Wei
das
schu
den
die

der

Wei

Chl
zur
Wei
fließ
rein
auf
beob
hun
End
meh
arfe

Co_2O_3 , Nickeloxyd Ni_2O_3 , Manganoxyduloxyd Mn_3O_4 , Kobaltoxyduloxyd Co_3O_4 .

Hauptsächlich findet die arsenige Säure jedoch Anwendung zur Bestimmung des Wirkungswerthes der Bleichpräparate, d. h. zur Bestimmung des bleichenden Chlors, weshalb diese Methode auch die Bezeichnung »Chlorometrie« führt.

a) Bestimmung von Chlor, Brom und Jod.

Freies Chlor, Brom oder Jod wirkt in der Weise auf arsenige Säure ein, daß dieselbe in Arsensäure übergeführt wird, während Chlor-, Brom-, beziehungsweise Jodwasserstoff entsteht. Die Gleichung, nach welcher diese Umsezung erfolgt, haben wir schon an früherer Stelle angeführt.

Die Ausführung dieser Bestimmungen kann in zweierlei Weise erfolgen. Entweder versetzt man die zu untersuchende, das freie Halogen enthaltende Flüssigkeit mit einem Ueberschusse an arseniger Säure, setzt Stärkелösung zu und mißt den Ueberschuß mittelst Jodlösung zurück, oder man führt die Umsezung unter Vornahme der Tüpfelprobe zu Ende.

Im ersteren Falle geschieht die Bestimmung ganz nach der schon beschriebenen der arsenigen Säure (siehe S. 364).

Im zweiten Falle geht man am besten in folgender Weise vor:

Man mißt zunächst zwei oder drei gleiche Mengen des Chlorwassers zc. ab, giebt sie in kleine Kolben und fügt nun zur ersten Portion aus der Bürette arsenige Säure in der Weise zu, daß man je 1 oder $\frac{1}{2}$ Cbcm. auf einmal zufließen läßt. Nach jedem Zusatze bringt man mittelst eines reinen Glasstabes einen Tropfen der zu titirenden Lösung auf das mit Jodkalium präparirte Papier. Man wird nun beobachten, daß die anfangs tiefblaue, beinahe schwarze Färbung der Jodstärke immer lichter wird, je näher man dem Ende der Umsezung kommt. Endlich tritt keine Blaufärbung mehr auf, und nun ist der Endpunkt überschritten, da die arsenige Säure nicht tropfenweise, sondern in einzelnen

Cubikcentimetern zugefetzt wurde. Man weiß jedoch, daß beispielsweise der Endpunkt zwischen 37 und 38 Cubikcentimetern liegt.

Nun nimmt man die zweite Portion und läßt zu dieser aus der Bürette sofort 37 Cbcm. arsenige Säure zufließen, und nun erst beginnt man zu tüpfeln, indem man nach jeder Probe, die noch Blaufärbung hervorruft, nur einen oder zwei Tropfen arsenige Säure zugeibt und gut umschüttelt. Auf diese Weise erfährt man genau jenen Punkt, an welchem kein freies Halogen mehr vorhanden ist, man liest nun die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter an der Bürette ab und multiplicirt diese mit dem betreffenden Factor. Man kann nun noch mit der gleichen Vorsicht die Titration der dritten Probe vornehmen, um sich zu überzeugen, ob das gleiche Resultat wie bei der Titration der zweiten Probe erhalten wird.

Jod braucht nicht in Lösung vorhanden zu sein, man kann dasselbe auch direct abwägen und im festen Zustande titriren. Die Reaction verläuft dann ebenfalls ganz normal, doch benöthigt dieselbe längere Zeit, als wenn gelöstes Jod bestimmt wird.

1 Cbcm. Zehntel-Arsenigsäurelösung entspricht:

0.003537 Gr. Chlor,

0.007976 » Brom,

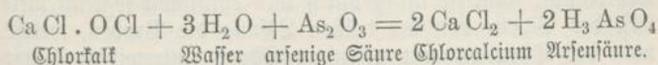
0.012654 » Jod.

In diesem Falle, sowie überhaupt bei der Bestimmung des Jods mit arseniger Säure setzt man natürlich der Flüssigkeit Stärkelösung zu und titriert bis zur vollständigen Entfärbung.

b) Bestimmung des wirksamen Chlores in Chlorkalk und anderen Bleichpräparaten.

Die Zusammensetzung des Chlorkalkes, sowie der Bleipräparate überhaupt, haben wir schon an früherer Stelle

(siehe S. 348) besprochen. Das Calciumhypochlorit verhält sich gegen arsenige Säure in analoger Weise wie das freie Chlor, es bewirkt ebenfalls die Ueberführung derselben in Arsen-säure:



Hier ist die arsenige Säure thatsächlich ein Reductionsmittel, indem dem Calciumhypochlorit Sauerstoff entzogen wird, wodurch dieses in Chlorcalcium übergeht.

Die Ausführung geschieht entweder derart, daß man zunächst einen Ueberschuß an arseniger Säure zufügt und diesen mit Jodlösung zurückmißt, oder gewöhnlich in der Weise, daß man durch Tüpfeln das Ende der Umsetzung ermittelt. Dieses Verfahren hat den entschiedenen Vortheil, daß man nur eine Maßflüssigkeit benötigt, bei einiger Uebung geht das Tüpfeln auf Jodkaliumpapier sehr rasch von statten, entschieden schneller, als wenn der Ueberschuß der arsenigen Säure mittelst Jodlösung zurückgemessen wird.

Sehr wichtig ist bei einer vorzunehmenden Bestimmung des Wirkungswerthes des Chlorkalkes, daß die Probeentnahme in richtiger Weise vorgenommen wird, denn es ist nicht immer der Fall, daß der Chlorkalk in den Tonnen an allen Stellen vollkommen die gleiche Zusammensetzung zeigt. Ferner ist noch zu bemerken, daß der Chlorkalk sehr hygroskopisch ist, das Abwägen der Probe muß daher sehr rasch vorgenommen werden.

Nach dem Oeffnen der Tonne entfernt man zunächst die oberste Schichte und entnimmt nun aus größerer Tiefe einige Proben, die dann gut durchgemischt werden, wobei man die vorhandenen Knollen zerdrückt. Von dieser Probe werden dann ungefähr 10 bis 15 Gr. in einem Wägeschälchen abgewogen und in eine Porzellanreibschale gebracht. In dieser befeuchtet man die gewogene Menge Chlorkalk zunächst mit wenig Wasser und reibt mittelst des Pistilles das Ganze zu einem gleichmäßigen dicken Brei an, in welchem keine größeren

Theilchen mehr wahrnehmbar sein dürfen. Dann fügt man eine weitere Menge Wasser zu, welche ausreichend ist, um den Chlorkalk darin zu einer dünnen Milch zu verrühren. Dieselbe spült man dann in einen Literkolben, füllt zur Marke auf, schüttelt innig durch und entnimmt sogleich mittelst der Pipette von der trüben Lösung die Proben, welche man der Titration mit arseniger Säure unterwirft. Diese geschieht in analoger Weise, wie bei der Bestimmung der Halogene beschrieben, der Endpunkt wird durch Tüpfeln auf Jodkaliumpapier erkannt.

Werden 14.148 Gr. Chlorkalk abgewogen und auf ein Liter gebracht, und verwendet man von dieser Lösung je 25 Cbcm. zu jeder Titration, so geben die verbrauchten Cubikcentimeter zehntelnormaler arseniger Säure direct Procente wirksames Chlor an.

An früherer Stelle haben wir schon erwähnt, daß der Gehalt des Chlorkalkes an wirksamem Chlor gewöhnlich in Graden Gay-Lussac, das sind Liter Chlor, reducirt auf Null Grad und 760 Mm. Druck, welche 1 Kgr. Chlorkalk zu entwickeln vermag, angegeben wird. Eine Tabelle, aus welcher die Procente wirksames Chlor direct in Grade Gay-Lussac umgewandelt werden können, haben wir schon auf S. 350 angeführt.

Die anderen Bleichpräparate, wie Eau de Javelle u. s. f., werden in der gleichen Weise untersucht. Zu bemerken ist noch, daß die Bestimmung mittelst arseniger Säure in der Regel schärfere Resultate liefert, als jene auf jodometrischem Wege.

c) Bestimmung von Braunstein und anderen Superoxyden.

Die Bestimmung des Gehaltes des Braunsteines, wie aller anderen Körper, welche mit Chlor gekocht, Salzsäure entwickeln, erfolgt nach den gleichen Principien, wie bei der jodometrischen Methode, mit dem Unterschiede, daß man zur

Messu
arseniauch
Appa
Natri
Säur
JodteNatri
diger
etwa
drei
titrir
des 1niger
nicht
Lösun
Stär
JodsLösun
eben
mit
entgMen
zwei
zu t

Messung des in Freiheit gesetzten Chlors eine Lösung von arseniger Säure verwendet.

Man bedient sich daher zur Entwicklung des Chlores auch des schon auf Seite 359 abgebildeten und beschriebenen Apparates, die Vorlage wird entweder mit einer Lösung von Natriumcarbonat oder aber mit der Lösung von arseniger Säure (in gemessener Menge) beschickt. Auch kann man eine Jodkaliumlösung vorlegen.

Hat man das Chlor in einer Lösung von kohlenstoffsaurem Natrium aufgefangen, so bringt man dieselbe nach vollständiger Austreibung des Chlors auf ein bekanntes Volumen, etwa auf 300 Cbcm., und theilt sie mittelst der Pipette in drei gleiche Theile, welche man gesondert mit arseniger Säure titrirt. Der Vorgang ist der gleiche, wie bei der Bestimmung des wirksamen Chlors im Chlorkalk.

Wurde ein bekanntes, überschüssiges Volumen von arseniger Säure vorgelegt, so wird der nicht verbrauchte, d. h. nicht in Arsensäure übergeführte Antheil derselben mit Jodlösung zurückgemessen. Man operirt unter Verwendung von Stärkelösung in gleicher Weise, wie bei der Bestimmung des Jods mittelst arseniger Säure (siehe S. 390).

Wurde endlich ein gemessenes Volumen titrirter Jodkaliumlösung vorgelegt, so wird der nicht verbrauchte Ueberschuß ebenfalls unter Verwendung von Stärkelösung als Indicator mit arseniger Säure gemessen, der Vorgang ist dann der entgegengesetzte wie eben angegeben.

In jedem Falle thut man gut, nicht die gesammte Menge zur Titration zu verwenden, sondern die Lösung in zwei oder drei gleiche Theile zu theilen und jeden gesondert zu titriren.

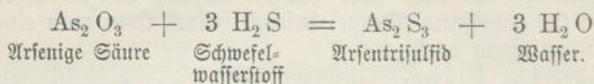
1 Cbcm. zehntelnormaler arseniger Säure entspricht:

0.004336 Gr. Braunstein MnO_2 ,

0.0119155 » Bleisuperoxyd PbO_2 u. s. w.

d) Bestimmung von Schwefelwasserstoff.

Wird eine Lösung von Schwefelwasserstoff mit arseniger Säure zusammengebracht, so wird das Arsen in unlösliches Arsentrisulfid verwandelt:



Hierbei sind zur Ueberführung eines Aequivalentes arseniger Säure in Arsentrisulfid drei Aequivalente Schwefelwasserstoff erforderlich. Da die arsenige Säure sonst nur zwei Aequivalente Sauerstoff benöthigt, um in Arsenik überzugehen, ist daher ihr Wirkungswerth gegen Schwefelwasserstoff ein anderer, und zwar einundeinhalbmal so groß, weshalb 1 Cbcm. zehntelnormaler arseniger Säure nicht 0.001699, sondern 0.0025485 Gr. Schwefelwasserstoff entspricht.

Auf obenstehender Umkehrung gründet sich eine Methode zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffes mittelst arseniger Säure.

Dieselbe wird in der Weise ausgeführt, daß man zu einem gemessenen Volumen der Lösung von arseniger Säure eine ebenfalls gemessene Menge des Schwefelwasserstoffwassers zufließen läßt. Dies bewirkt zunächst keine Veränderung, doch wird quantitativ Schwefelarsen gefällt, sobald man die Lösung mit Salzsäure eben sauer macht.

Man filtrirt dann von dem abgesetzten Arsentrisulfid ab, wäscht dieses gut mit Wasser aus und bestimmt in dem Filtrate mittelst Jodlösung und Stärkelösung den Ueberschuß an arseniger Säure. Vorher muß man natürlich das Filtrat wieder alkalisch machen, wozu man Kaliumbicarbonat oder besser kohlensaures Ammon verwendet.

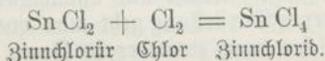
Diese Methode liefert sehr genaue Resultate und ein Verlust von Schwefelwasserstoff ist vollkommen ausgeschlossen.

Es ist einleuchtend, daß dieses Verfahren auch zur Bestimmung des gasförmigen Schwefelwasserstoffes verwendet werden kann, indem man ein bekanntes Volumen der den Schwefelwasserstoff enthaltenden Gase in die arsenige Säure leitet, und daß ferner in der gleichen Weise auch Sulfide bestimmt werden können, indem man aus ihnen Schwefelwasserstoff entwickelt und diesen in der arsenigen Säure aufhängt. Man thut dann gut, die arsenige Säure vorher, wie angegeben, mittelst Salzsäure schwach sauer zu machen.

1 Cbcm. zehntelnormaler arseniger Säure entspricht:
0.0025485 Gr. Schwefelwasserstoff H_2S .

B. Zinnchlorür als reducirendes Agens,

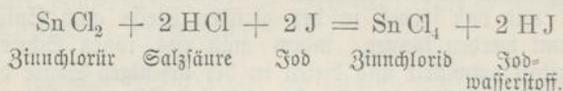
Das Zinnchlorür ist ein sehr kräftig wirkendes Reducionsmittel, und zwar beruht seine Wirkung darauf, daß es in saurer Lösung in Zinnchlorid übergeht, indem es den anderen Chloriden Chlor entzieht:



Auf Quecksilberchlorid wirkt es so kräftig reducirend ein, daß stets ein Theil zu Metall reducirt wird.

Diese reducirende Wirkung des Zinnchlorides hat Veranlassung gegeben, dasselbe in der Maßanalyse zu verwenden und insbesondere dient es zur maßanalytischen Bestimmung des Eisens. Hierbei hat seine Verwendung gegenüber Permanganatlösung den bedeutenden Vortheil, daß das Eisen in Form von Oxyd vorliegen muß, in welchem Zustande es in der Regel erhalten wird. Leider besitzt es jedoch gegenüber der Permanganatlösung einen Nachtheil, es ist nämlich nicht so titerbeständig wie dieses, und dieser Umstand macht eine häufige Controle des Titors erforderlich. Man wendet deshalb auch nicht Lösungen an, welche dem titrimetrischen Systeme entsprechen, sondern solche, deren Gehalt willkürlich gewählt ist.

Bei Gegenwart von Salzsäure setzt sich Zinnchlorür mit Jodlösung in der Weise um, daß Zinnchlorid und Jodwasserstoff entsteht:



Man verwendet diese Reaction, die wir auch schon bei der jodometrischen Bestimmung des Zinnes (siehe S. 365) besprochen haben, um einen Ueberschuß an Zinnchlorürlösung zurückzumessen.

1. Bereitung und Titerstellung der Zinnchlorürlösung.

Da die Zinnchlorürlösung sehr leicht den Titer ändert, bereitet man Lösungen, welche nur annähernd zehntel normal sind. Zu deren Darstellung geht man vom metallischem Zinne aus, welches man entweder in Form von Stangen, oder von Stanniol verwendet. Man wiegt entweder von diesem, oder vorher geschmolzenem Stangenzinn, welches man in einer Reibschale pulvert, 25 Gr. ab, erhitzt diese mit 50 Cbcm. Salzsäure vom spec. Gew. 1.12 ungefähr zwei Stunden auf dem Wasserbade, fügt dann noch 150 Cbcm. Salzsäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, zugeißt von dem ungelöst gebliebenen Zinn ab, spült mit Wasser nach und verdünnt auf ein Liter. Oder aber, man bereitet zunächst eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür, indem man Zinn unter Erwärmen mit einer solchen Menge reiner Salzsäure vom spec. Gew. 1.12 behandelt, daß ein kleiner Theil ungelöst bleibt, und je 50 Cbcm. der klaren abgefühlten Lösung auf 1000 Cbcm. bringt, nachdem man vorher noch 150 Cbcm. Salzsäure zugegeben hat. Da die Lösung des metallischen Zinnes in Salzsäure nur langsam erfolgt, befördert man dieselbe zweckmäßig in der Weise, daß

man ein Stück Platinblech in die Flüssigkeit wirft, oder derselben einige Tropfen Platinchloridlösung zugiebt. In diesem Falle wird ebenfalls metallisches Platin abgeschieden, welches in Berührung mit dem Zinn ein Element bildet, wodurch die Lösung des Zinnes bedeutend beschleunigt wird.

Für die Haltbarkeit der Zinnchlorürlösung ist es wesentlich, daß dieselbe nicht mit Luft in Berührung kommt, da sonst ein Theil des Chlorüres in Chlorid übergeht. Man bringt daher die Lösung in eine Flasche, welche unmitttelbar mit der Bürette verbunden ist (siehe Fig. 38 auf Seite 66), überschichtet sie darin mit Petroleum oder Paraffinöl und verbindet die Flasche überdies noch mit einem Wasserstoff- oder Kohlenäure-Entwicklungsapparate.

Die Titerstellung der Zinnchlorürlösung erfolgt entweder gegen Jodlösung, oder gegen metallisches Eisen. Eine Titerstellung gegen Jodlösung ist unbedingt erforderlich, da diese zur Rückmessung des überschüssigen Zinnchlorüres dient. Hat man keine genau hundertstel oder zehntel normale Jodlösung zur Verfügung, so bereitet man sich eine solche von empirischem Gehalte, indem man 10 Gr. Jod und 15 Gr. Jodkalium zu einem Liter löst. Arbeitet man mit einer dergleichen Jodlösung, so muß unbedingt die Titerstellung der Zinnchlorürlösung gegen Eisen vorgenommen werden, überdies muß man auch den Wirkungswert der Zinnchlorürlösung gegenüber der Jodlösung kennen.

Die Titerstellung der Zinnchlorürlösung gegen Jodlösung von bekanntem Gehalte geschieht in der Weise, daß man genau fünf Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung mit Hundertstel- oder 25 Cbcm. mit Zehntel-Jodlösung unter Verwendung von Stärkelösung titirt. Das Ende der Umsetzung ist erreicht, sobald die Flüssigkeit dauernd violett gefärbt ist.

Der Titer der Zinnchlorürlösung für Eisen läßt sich dann leicht berechnen, da man weiß, daß ein Cubikcentimeter Zehntelnormal-Jodlösung 0.005588 Gr. Eisen entspricht.

Hat man beispielsweise für je 25 Cbcm Zinnchlorürlösung bis zum Eintritte der dauernden Violettfärbung

27·4 Cbcm. Zehntel-Jodlösung verbraucht, so entsprechen
25 Cbcm. der Zinnchlorürlösung

$$2\cdot74 \times 0\cdot005588 = 0\cdot1421112 \text{ Gr. Eisen,}$$

ein Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung daher $0\cdot1421112 : 25$,
also

$$0\cdot005684 \text{ Gr. Eisen.}$$

Die Titerstellung gegen Eisen geschieht in der Weise, daß man zunächst eine gewogene Menge reinen Eisendraht in Eisenchlorid verwandelt. Zu diesem Zwecke löst man ungefähr 10 Gr. Eisendraht unter Erwärmen in nicht zu verdünnter Salzsäure, verdünnt mit Wasser und fügt zur vollständigen Oxidation nach und nach beiläufig 5 Gr. chlorsaures Kalium zu. Das sich entwickelnde Chlor führt alles Eisen in Eisenchlorid, also in Drydsalz über, man erhält dann die Lösung so lange im mäßigen Sieden bis das freie Chlor vollständig ausgetrieben ist, denn dieses würde ebenfalls auf die Zinnchlorürlösung einwirken.

Die auf diese Weise erhaltene Eisenchloridlösung bringt man dann auf 500 oder 1000 Cbcm. und unterwirft aliquote Theile derselben der Titration mit der Zinnchlorürlösung.

Die Lösung von Eisenchlorid ist je nach der Concentration mehr oder minder gelb gefärbt, in dem Maße, als das Chlorid in das Chlorür übergeht, verschwindet die gelbe Färbung, und sobald als nur mehr Chlorür vorhanden ist, ist die Lösung farblos geworden. Wenn man mit sehr concentrirten Lösungen arbeitet, so kann allerdings das Verschwinden der gelben Farbe gleichzeitig als Indicator dienen, doch thut man immer besser, dann noch einen kleinen Ueberschuß der Zinnchlorürlösung zuzugeben, und diesen mit Jodlösung zurückzumessen.

Die Reduction des Eisenchlorides zu Eisenchlorür mittelst Zinnchlorür wird in der kochenden Lösung vorgenommen, zur jodometrischen Messung des Ueberschusses von Zinnchlorür muß die Lösung vorher abgekühlt werden.

Weiß
Jodli
und
abzie
die t
sprid
Wirk

en

wi

de

vo

ur

Si

lö

erfal

Zinn

Eise

40-

ford

Zinn

des

noch

Die Berechnung des Liters geschieht dann in der Weise, daß man zunächst die verbrauchten Cubikcentimeter Fodlösung auf Cubikcentimeter Zinnchlorürlösung umrechnet und von der Gesamtmenge des verbrauchten Zinnchlorüres abzieht. Da man ferner weiß, wie viel Milligrammen Eisen die thatsächlich verbrauchte Menge Zinnchlorürlösung entspricht, so erfährt man durch eine einfache Division den Wirkungswerth eines Cubikcentimeters Zinnchlorürlösung.

Beispiel:

10 Ebcm. Zinnchlorürlösung entsprechen 14·00 Ebcm. empirischer Fodlösung.

10·00 Gr. reiner Eisendraht wurde in Chlorid verwandelt, und auf 1000 Ebcm. gebracht.

10 Ebcm. dieser Lösung wurden mit 40·00 Ebcm. der Zinnchlorürlösung versetzt, worauf die gelbe Farbe vollständig verschwunden war.

Nach dem Abkühlen wurde mit Stärkelösung versetzt, und der Ueberschuß des Zinnchlorüres mit der empirischen Fodlösung zurückgemessen. Hierzu waren 2·00 Ebcm. Fodlösung erforderlich.

Nach der Gleichung:

$$2 : 14 = x : 10;$$

$$x = 1·42$$

erfahren wir, daß die 2 Ebcm. im Wirkungswerthe 1·42 Ebcm. Zinnchlorürlösung entsprechen. Zur Reduction von 0·1 Gr. Eisen in Form von Chlorid zu Chlorür waren daher 40—1·42, also 38·58 Ebcm. Zinnchlorürlösung erforderlich. Diese entsprechen somit 0·1 Gr. Eisen, ein Ebcm. Zinnchlorürlösung daher

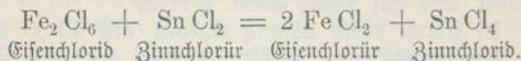
$$0·1000 : 38·58 = 0·00259 \text{ Gr. Eisen.}$$

2. Bestimmungen mittelst Zinnchlorürlösung.

Das Zinnchlorür findet hauptsächlich zur Bestimmung des Eisens Anwendung. Neben dieser Bestimmung kommt noch jene des Quecksilbers in Betracht.

a) Bestimmung von Eisen.

Wie schon erwähnt, muß das mittelst Zinnchlorürlösung vorhandene Eisen als Oxydsalz, am besten als Eisenchlorid vorhanden sein. Man oxydirt daher vorerst mittelst chlorsaurem Kalium in salzsaurer Lösung und führt dann die Bestimmung genau in der gleichen Weise, wie bei der Titerstellung der Zinnchlorürlösung gegen metallisches Eisen durch. Wird das Zinnchlorür zu der kalten Lösung von Eisenchlorid gebracht, so verläuft die Reduction langsam, nahezu augenblicklich dagegen, wenn die Eisenchloridlösung kocht:



Der Ueberschuß an Zinnchlorürlösung wird dann mit Jodlösung ermittelt. Zur Berechnung reducirt man nach der Titerstellung die Cbcm. Jodlösung auf Cbcm. Zinnchlorürlösung, zieht letztere von der zugeetzten Menge Zinnchlorürlösung ab und multiplicirt die Differenz mit dem nach der Titerstellung gegen Eisen ermittelten Factor.

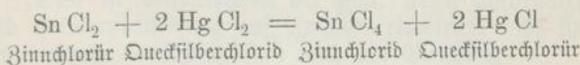
b) Bestimmung von Quecksilber.

Die Bestimmung des Quecksilbers nach diesem von L a b o r d e angegebenen Verfahren beruht darauf, daß bei Einwirkung einer Zinnchlorürlösung auf ein gelöstes Mercurisalz (Quecksilberoxydsalz) zunächst ein weißer Niederschlag von Quecksilberchlorür entsteht, solange noch Mercurisalz unzersezt vorhanden ist, worauf, sobald alles Quecksilber in Calomel umgewandelt ist, weiter zugefügtes Zinnchlorür Reduction zu metallischem Quecksilber bewirkt, in Folge dessen die ursprünglich weiße Flüssigkeit eine sehr charakteristische braune Färbung annimmt.

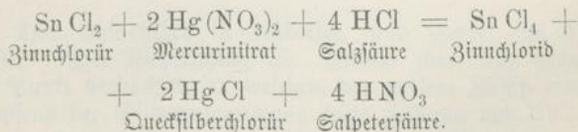
Nach L a b o r d e wird die Zinnlösung erhalten, indem man 8 Gr. reine Zinnfolie (Stanniol) in der Wärme in

100 Cbcm. reiner Salzsäure löst, und auf 2 Liter verdünnt. Die Lösung wird auf eine Lösung von 10 Gr. reines Quecksilberchlorid in ein Liter Wasser eingestellt, wobei man, um die hemmende Wirkung der Salzsäure der Zinnlösung aufzuheben, der Versuchslösung, welche 0.1 Gr. Mercurisalz enthält, 5 Cbcm. einer Flüssigkeit zusetzt, die durch Lösen von 100 Gr. Ammonacetat und 100 Cbcm. Essigsäure zu ein Liter erhalten wurde. Die Essigsäure begünstigt das Verschwinden der braunen Farbe, welche bei der Berührung beider Flüssigkeiten dort, wo das Zinnchlorür im Ueberschusse ist, auftritt; dieses Verschwinden erfolgt langsamer gegen Ende der Reaction, das sehr hübsch durch die braune Färbung angezeigt wird, welche die ganze Flüssigkeit beim weiteren Zuzage von drei bis vier Tropfen Zinnchlorürlösung annimmt. Hat man bei dem Versuche zuviel Zinnchlorürlösung zugefetzt, in welchem Falle die Braunfärbung zu stark ist, so versetzt man mit ein Cubiccentimeter der Quecksilberchloridlösung, worauf die Flüssigkeit sofort wieder weiß wird, und titirt weiter.

Die Reaction erfolgt im Sinne der Gleichung:



oder, falls beispielsweise das Nitrat vorliegt, nach der Gleichung:



Das Verfahren läßt sich in vielen Fällen anwenden, nur darf die Quecksilberlösung keine freien Mineralsäuren enthalten. Ist dies der Fall, so neutralisirt man mit Ammoniak (in Gegenwart von Ammoniumacetat um die

Fällung von Quecksilberammonverbindungen zu verhindern). Alkali und Erdalkalisalze, sowie die meisten Salze der anderen Metalle (ausgenommen Eisen in größerer Menge, sowie Gold und Platin), ebenso freie oder an Alkali gebundene organische Säuren sind ohne nachtheiligen Einfluß auf den Verlauf der Reaction.

Das Verfahren, welches sehr bequem ist und schnelles und genaues Arbeiten gestattet, ist zugleich von sehr großer Empfindlichkeit; das Quecksilber läßt sich mittelst desselben noch in einer Verdünnung von 1 : 20000 leicht bestimmen. Die Reaction, auf welcher es beruht, gestattet umgekehrt auch die Bestimmung von gelöstem Zinnchlorür mittelst titrirter Quecksilberchloridlösung.

ste
fei
un
ge
Fe
zu

un
ein

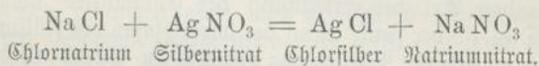
we
der
Er
fäll
bro
an
Gl
ber

Zehnter Abschnitt.

Die Fällungsmethoden.

Während bei den bisher besprochenen Methoden sich stets der zu messende Körper mit dem in der Maßflüssigkeit enthaltenen zu einer löslichen Verbindung umsetzt, und daher das Ende der Umsetzung nur durch Zugabe gewisser Indicatoren angezeigt wird, wendet man bei den Fällungsmethoden solche Maßflüssigkeiten an, welche mit dem zu bestimmenden Körper unlösliche Verbindungen liefern.

Dies ist beispielsweise der Fall, wenn Chlornatrium und Silbernitratlösung auf einander einwirken. Es findet eine doppelte Umsetzung statt nach der Gleichung:



Das Chlorsilber ist unlöslich, und scheidet sich als weißer käsiger Niederschlag ab. Indem man nun genau den Punkt beobachtet, an welchem der weitere Zusatz eines Tropfens der Silbernitratlösung keine Fällung von Chlorsilber mehr bewirkt, so kann man aus der bis dahin verbrauchten Menge Silbernitratlösung, soferne deren Gehalt an Silber genau bekannt ist, nach der oben angeführten Gleichung den Gehalt der Kochsalzlösung an Chlornatrium berechnen.

Das Erkennen jenes Punktes, an welchem ein weiterer Zusatz des Fällungsmittels keinen Niederschlag mehr erzeugt, ist aber in der Regel sehr schwierig. Bei der erwähnten Umsetzung zwischen Silbernitrat und Chlornatrium ist dies noch verhältnißmäßig leicht, da das Chlor Silber die Eigenschaft besitzt, sich durch Schütteln zusammenzuballen, und zu Boden zu setzen. Die überstehende Flüssigkeit wird daher rasch klar, und es kann dann der erwähnte Punkt beobachtet werden. Jedoch nur die wenigsten Niederschläge besitzen in gleicher Weise diese Eigenschaft, und die Anwendbarkeit der Fällungsmethoden wäre nur auf einige wenige Bestimmungen beschränkt, wenn nicht auch hier gewisse Indicatoren zu Gebote ständen. Allerdings ist deren Zahl eine sehr geringe und auch deren Anwendbarkeit eine beschränkte, so daß die Fällungsmethoden eigentlich jenes Gebiet der Makroanalyse sind, welches am meisten zu wünschen übrig läßt.

Trotzdem wurden für verschiedene Körper Methoden ausgearbeitet, welche deren Bestimmung durch Ausfällung gestatten, hierher gehört in erster Linie die Bestimmung des Silbers und anderer Metalle, und dann die Bestimmung der Halogene in Form neutraler Salze.

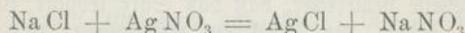
Außer dem Falle der vollständigen Ausfällung und deren Erkennung mittelst eines Indicators ist aber noch eine andere Art der Erkennung des Endpunktes möglich.

Dies ist der Fall, wenn der durch Zusatz des Fällungsmittels entstehende Niederschlag mit dem zu fällenden Körper selbst eine lösliche Verbindung bildet, wie dies eintritt, wenn eine Lösung von Cyankalium mit Silbernitratlösung versetzt wird. Das zunächst entstehende Cyan Silber löst sich in dem noch vorhandenen Cyankalium auf, indem das Doppelsalz Cyankalium-Cyan Silber entsteht. Erst wenn die Hälfte des vorhandenen Cyans in Cyan Silber verwandelt ist und dieses mit der anderen Hälfte das erwähnte Doppelsalz gebildet hat, bewirkt ein weiterer Zusatz von Silbernitratlösung eine Fällung von Cyan Silber, welches sich nun nicht mehr lösen kann, da alles Cyankalium schon mit Cyan-

silber verbunden ist. In diesem Augenblicke entsteht also eine Fällung, die sich als leichte Trübung bemerkbar macht, und der Eintritt derselben kennzeichnet gleichzeitig das Ende der Umkehrung. Sie zeigt aber gleichzeitig auch an, daß erst die Hälfte des Cyans in Cyansilber übergeführt wurde, und daher muß in diesem Falle der Factor der Silberlösung verdoppelt werden. Wir werden diese Methode bei Besprechung der Bestimmung des Cyans noch eingehend behandeln.

1. Die Bereitung der Lösungen und deren Urprüfung.

Die am häufigsten zu den Fällungsmethoden verwendeten Titerflüssigkeiten sind Lösungen von Chlornatrium (Kochsalz) und von Silbernitrat (salpetersaurem Silberoxyd). Beide Körper setzen sich nach der Gleichung:



Chlornatrium Silbernitrat Chlorsilber Natriumnitrat

um, es kann daher einer dieser Körper mit den anderen gemessen werden.

Den Lösungen giebt man gewöhnlich zehntel-normale Stärke. Sowohl Silbernitrat, Ag NO_3 , als auch Chlornatrium, Na Cl , sind Salze einbasischer Säuren, daher ist auch deren Äquivalentgewicht identisch mit dem Molekulargewicht. Dasselbe beträgt für

Silbernitrat 169.55,
Chlornatrium 58.36,

zehntel-normale Lösungen enthalten daher im Liter

16.955 Gr. Silbernitrat, Ag NO_3 , beziehungsweise
5.836 > Chlornatrium Na Cl .

a) Bereitung der Chlornatriumlösung.

Zur Bereitung der Chlornatriumlösung geht man vom reinen, entwässerten Kochsalz aus. Dasselbe darf weder Kalium- noch Magnesiumchlorid enthalten. Das gewöhnliche, weiße Speisesalz ist in der Regel von genügender Reinheit, um dasselbe zur Darstellung der zehntel-normalen Lösung zu verwenden. Da es jedoch gewöhnlich eine geringe Menge Feuchtigkeit enthält und man auch nicht sicher ist, ob in den einzelnen Stückchen nicht geringe Mengen Mutterlauge eingeschlossen sind, muß es vorher entwässert werden.

Zu diesem Zwecke bringt man etwa 10 bis 20 Gr. des Salzes in einen Platintiegel, und erhitzt denselben über einer Gasflamme, jedoch nur soweit, daß der Boden des Tiegels schwach rothglühend ist, und das Salz nicht zum Schmelzen gebracht wird.

Das Vorhandensein von Mutterlauge macht sich bald in der Weise bemerkbar, daß das Salz lebhaft zu knistern anfängt, indem die Stückchen zerspringen und sich die Feuchtigkeit verflüchtigt. Sobald kein Knistern mehr wahrgenommen werden kann, läßt man den Tiegel in einem Exsiccator erkalten, und wägt dann von dem Salz auf einer Wage von genügender Empfindlichkeit genau 5.836 Gr. Chlornatrium ab, welche man zu einem Liter löst. Diese Lösung dient in der später zu beschreibenden Weise zur Ueberprüfung der Silbernitratlösung.

An Stelle des gewöhnlichen Speisesalzes kann man zur Darstellung der Normallösung auch das sogenannte Edelsalz verwenden. Es sind dies schön krystallisirte, vollkommen farblose und durchsichtige Stücke von Steinsalz, welche aus chemisch reinem Chlornatrium bestehen. Wenn derartige Stücke keine Hohlräume einschließen, so ist damit auch der Beweis erbracht, daß sie vollkommen frei von flüssigen Einschlüssen sind, man kann daher das Edelsalz direct zur Darstellung der Normallösung verwenden, nachdem es getrocknet wurde, oder wenn man von solch' einem

Würfel nur die inneren Theile unmittelbar nach dem Zerschlagen verwendet. Besser ist es jedoch, auch hier durch Erwärmen für die vollständige Entfernung aller Feuchtigkeit zu sorgen.

b) **Bereitung und Titerstellung der Silbernitratlösung.**

Zur Darstellung der Silbernitratlösung, welcher man ebenfalls zehntelnormale Stärke ertheilt, geht man von dem reinen krystallisirten (nicht geschmolzenen) Silbernitrat aus, daselbe bildet farblose, durchsichtige Krystalle, welche in der Regel noch Mutterlange einschließen. Aus diesem Grunde kann man die Lösung nicht direct durch Einwage herstellen, sondern man bereitet zunächst, indem man ungefähr 17 bis 17.5 Gr. zu einem Liter löst, eine Lösung, deren Gehalt an Silbernitrat etwas größer ist, als das titrimetrische System erfordert. Um bei der nachträglichen Richtigestellung durch Verdünnung noch ein Liter zur Verfügung zu haben, thut man gut, etwa 1100—1200 Cbcm. der Lösung zu bereiten.

Die Titerstellung geschieht in der Weise, daß man ein genau abgemessenes Volumen der durch Einwage hergestellten, genau zehntelnormalen Chlornatriumlösung mit einer solchen Menge der Silberlösung versetzt, bis eben alles Chlor, an Silber gebunden, ausgefällt wurde.

Wie wir schon in der Einleitung zu diesem Abschnitte bemerkt haben, ließe sich wohl der Endpunkt der Umsetzung daran erkennen, daß keine Fällung auf weiteren Zusatz von Silbernitrat mehr eintritt. Wenn sich nun auch das Chlor-silber sehr rasch zusammenballt und zu Boden setzt, so ist doch diese Methode nicht eben ganz genau, da der betreffende Punkt sehr leicht übersehen werden kann, und da ferner sehr viel Zeit verloren geht, da man immer warten muß, bis sich die auf weiteren Zusatz entstehende Fällung zu Boden gesetzt hat. Und hierdurch geht der wichtigste Vortheil der maßanalytischen Operation verloren, nämlich die Zeitersparniß.

Man verwendet daher zur Erkennung des Endpunktes einen Indicator und zwar eine Lösung von gelbem chromsauren Kalium, Kaliumchromat, K_2CrO_4 in Wasser, von welcher man vor jeder Bestimmung der Kochsalzlösung einige Tropfen, und immer annähernd die gleiche Menge zugeibt.

Mit Silberlösung liefert das chromsaure Kalium Silberchromat, Ag_2CrO_4 , welches eine morgenrothe Farbe besitzt. Ist aber gleichzeitig auch Chlornatrium in der Lösung vorhanden, so verbindet sich das Silber zunächst mit dem Chlor zu Chlorsilber und erst bis alles Chlor an Silber gebunden ist, verbindet sich ein Ueberschuß des Silbers mit dem Kaliumchromat, worauf eine rothe Färbung entsteht. Diese tritt also erst in dem Augenblicke ein, in welchem die Fällung beendet, also kein Chlor mehr in der Lösung vorhanden ist, ferner ist dieselbe sehr kräftig, so daß schon ein ganz geringer Ueberschuß der Silberlösung durch die, die ganze Flüssigkeit durchziehende morgenrothe Färbung angezeigt wird. Das Kaliumchromat bildet daher einen sehr guten Indicator und gestattet die Erkennung des Endpunktes der Fällung mit großer Schärfe.

Man verfährt also in der Weise, daß man die abgemessene Menge der Chlornatriumlösung — man verwendet zur Titerstellung je 20 oder 25 Cbcm. — mit zwei Tropfen der Kaliumchromatlösung (10 Gr. in 100 Cbcm. Wasser) versetzt, auf etwa 100 Cbcm. verdünnt und nun Silberlösung zufließen läßt. Das Chlor wird als Chlorsilber ausgefällt, gleichzeitig entsteht aber auch an der Einfallsstelle jedes Tropfens Silberlösung die rothe Färbung, da an diesen Stellen schon alles Chlor gebunden ist. Durch kräftiges Schütteln oder Rühren sorgt man für Vertheilung der Silberlösung, wobei gleichzeitig auch das Silberchromat wieder in Lösung geht. Das Schütteln oder Rühren hat sehr kräftig zu erfolgen, und insbesondere darf nicht mit zu concentrirten Flüssigkeiten gearbeitet werden, da sonst leicht der Fall eintreten kann, daß das sich zusammenballende Chlorsilber Silberchromat einschließt.

Endlich ruft ein Tropfen Silberlösung die morgenrothe Färbung in der ganzen Flüssigkeit hervor, und dieselbe verschwindet auch nicht nach kräftigem Schütteln oder Rühren. Dies ist das Zeichen, daß nun die Ausfällung des Chlores beendet ist. Man liest nun die verbrauchten Cubikcentimeter an der Bürette ab.

Die Titerstellung selbst nimmt man entweder in einem Kolben oder einem Erlensmeyerkolben über einem Blatte weißen Papiers vor und sorgt durch kräftiges Umschwenken nach jedem Zufuge der Silberlösung für die innige Mischung. Oder aber man titrirt in einer weißen Porzellanschale und rührt fortwährend mit dem Glasstabe um.

Ist durch mindestens drei gut übereinstimmende Titrirungen das Verhältniß zwischen der genau zehntelnormalen Chlornatriumlösung und zwischen der Silbernitratlösung, deren Titer zu stellen ist, ermittelt, so wird die Silbernitratlösung, welche einen stärkeren Gehalt als zehntelnormal besitzt, auf das entsprechende Volumen verdünnt.

Wurde beispielsweise gefunden, daß je 25 Cbcm. zehntelnormale Chlornatriumlösung 23.5 Cbcm. der Silberlösung entsprechen, so besagt dies, daß je 23.5 Cbcm. der Silberlösung auf 25 Cbcm. verdünnt werden müssen, um eine zehntelnormale Silberlösung zu erhalten.

Nach der Gleichung:

$$23.5 : 25 = 1000 : x;$$

$$x = 1086.9,$$

erfahren wir, daß zu je 1000 Cbcm. der Silbernitratlösung 86.9 Cbcm. Wasser zuzufügen sind, um eine zehntelnormale Lösung zu erhalten.

Diese Bestimmung mittelst Kaliumchromat als Indicator setzt voraus, daß die Silberlösung, wie auch die zu titrircnde Kochsalzlösung vollkommen neutral sind, da sonst unrichtige Resultate erhalten werden. In welcher Weise man vorzugehen hat, um saure Lösungen ohne Mühe vollkommen neutral zu machen, werden wir später besprechen.

Durch Licht wird die Lösung des Silbernitrate allmählich zerlegt, wobei sich metallisches Silber in Form eines schwarzen Pulvers abscheidet. Man muß daher titrirte Silberlösungen vor Licht geschützt aufbewahren, indem man sie in mit schwarzem Lack überzogene Flaschen füllt oder über dieselbe mit schwarzem Papiere überklebte Pappendeckelhüllen schiebt. Desgleichen umhüllt man auch die Büretten, in welchen sich Silberlösung befindet mit schwarzem Papiere.

Da nur die chemisch wirksamen Strahlen die Silberlösung zerlegen, genügt es, dieselbe in Flaschen aus nicht zu hellem, orangenfarbigem Glas aufzubewahren.

Auch in Berührung mit organischen Substanzen scheidet die Silberlösung Silber ab, die schwarzen Flecken, welche sie auf der Haut erzeugt, werden hierdurch bedingt. Man muß daher die Lösungen auch vor Staub geschützt aufbewahren, und darf keinesfalls eine schon gestellte Silberlösung durch Papier filtriren, da sonst der Titer unfehlbar eine Veränderung erleidet.

Um die sehr lästigen Silberflecke von den Händen zu entfernen — dieselben verschwinden sonst erst nach längerer Zeit — verwendet man entweder eine Lösung von Jod in Jodkalium, mit welcher man die Flecke betupft und sich dann mit reinem Wasser wäscht, oder aber man bestreicht die Flecke mit einer concentrirten Lösung von Kupferchlorid, und löst das auf diese Weise entstehende Chlor Silber in Natriumthiosulfat.

Wir haben erwähnt, daß eine genau zehntelnormale Chlornatriumlösung unmittelbar durch Abwägen von reinem, entwässertem Salz hergestellt werden kann. Will man außerdem die Richtigkeit des Titors prüfen, so stellt man denselben auf metallisches Silber. Man wiegt von reinem Silber eine kleine Menge ab, etwa 5 Gr., löst diese in einem schief stehenden Erlenneyerkolben in concentrirter reiner Salpetersäure, welche chlorfrei sein muß, und spült die Lösung in einen Meßkolben zu 500 Cbcm, worauf man bis zur Marke mit Wasser anfüllt und mischt.

Pip
eine
viel
siche
schü
dan
mit
Tite

Ent
ne
Sil
säu
daß
gese
dan
ist,
in

urs
zur
bra

Von der klaren Lösung entnimmt man mittelst der Pipette je 25 Cbcm., bringt diese in einen Kolben oder in eine Porzellanschale, und läßt nun aus einer Bürette soviel der zu prüfenden Chlornatriumlösung zufließen, daß sicher alles Silber ausgefällt wurde und in der Lösung überschüssige Chlornatriumlösung vorhanden ist. Diese mißt man dann unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator mit der gleichen Silberlösung, oder mit einer solchen, deren Titer man schon genau kennt, in bekannter Weise zurück.

Das Kaliumchromat zeigt aber nur dann scharf den Endpunkt der Ausfällung an, wenn die Lösung genau neutral ist. Die durch Lösen einer gewogenen Menge Silber bereitete Silberlösung enthält jedoch freie Salpetersäure und diese wird am einfachsten in der Weise entfernt, daß man der zu titirenden Silberlösung in Wasser aufgeschlämmte Magnesia zufügt. Die freie Salpetersäure löst dann eine solche Menge derselben, daß sie eben gebunden ist, und der verbleibende Ueberschuß von Magnesia stört in keiner Weise.

Die Berechnung geschieht dann derart, daß man die ursprünglich abgemessene Menge Silberlösung plus jener, zur Rückmessung der überschüssigen Kochsalzlösung verbrauchten der zugesetzten Chlornatriumlösung gleichsetzt.

Beispiel.

5.26 Gr. Silber wurden in Salpetersäure gelöst und auf 500 Cbcm. verdünnt. Von dieser Lösung wurden

25 Cbcm. abgemessen und mit genau 25 Cbcm. der zu prüfenden Chlornatriumlösung versetzt. Nach dem Neutralisiren mit Magnesia und Versetzen mit 2 Tropfen Kaliumchromat blieb die Flüssigkeit farblos, es war also ein Ueberschuß von Chlornatrium vorhanden. Dieser wurde mit obiger Silberlösung zurückgemessen, es waren von dieser hierzu 0.65 Cbcm. erforderlich. Es sind also äquivalent 25 Cbcm. Chlornatriumlösung und $25 + 0.65$, also 25.65 Cbcm. Silberlösung.

Wie sich leicht berechnen läßt, enthalten 25·65 Cbcm. dieser Silberlösung

0·2698 Gr. Silber.

Wenn die Chlornatriumlösung genau zehntelnormal ist, so entsprechen 25 Cbcm. derselben

$25 \times 0·010766$, das sind 0·27 Gr. Silber,

also mit einer ganz geringen und vollständig zu vernachlässigenden Abweichung die gleiche Menge, welche verbraucht wurde. Die Chlornatriumlösung ist daher zehntelnormal.

c) Bereitung und Titerstellung der Rhodanammonlösung.

Für manche Zwecke ist es erwünscht, die Silberlösung direct austitriren zu können, was bei Verwendung von Kaliumchromat als Indicator nicht möglich ist, und ferner in saurer Lösung zu operiren. In diesem Falle verwendet man an Stelle der Chlornatriumlösung eine Lösung von Rhodanammonium NH_4CNS (Schwefelcyanammonium).

Das Schwefelcyanammon oder Rhodanammon, wie es nach der darin enthaltenen Rhodangruppe CNS gewöhnlich genannt wird, bildet lange, nadelförmige, farblose und sehr hygroskopische Krystalle. Man kann daher die Normallösung nicht durch Einwage herstellen, sondern man verwendet Lösungen von annähernd zehntelnormaler Stärke, deren Titer man von Zeit zu Zeit feststellt. Man kann auch die Lösung nach der Titerstellung soweit verdünnen, daß dieselbe genau zehntelnormal wird, und dies ist empfehlenswerth, wenn dieselbe häufig gebraucht wird. Obwohl der Titer ziemlich beständig ist, empfiehlt es sich doch, denselben von Zeit zu Zeit mit jenem der Silberlösung zu vergleichen.

Das Molekulargewicht des Rhodanammons, an dessen Stelle auch das Rhodankalium KCNS verwendet werden kann, ist identisch mit dem Äquivalentgewicht und beträgt 75·97; jenes des Rhodankaliums ist 96·99. Eine Zehntel-

Norm
im L
und 1
Rhod
von i
noch

Weise

Ag
Silbe

lung
amm
dara
inten
dünn
der
jedoc
ausg

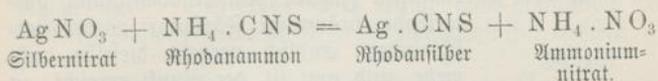
amm
Titr
man
inde
Gla

gege
zu t
bere
gen
zeug

Sil
fließ

Normallösung enthält daher 7.597, beziehungsweise 9.699 Gr. im Liter. Man bereitet jedoch die Lösung zunächst stärker und löst etwa 10 Gr. Rhodanammon oder 12 bis 13 Gr. Rhodankalium zu einem Liter und stellt etwa 1200 Cbcm. von der betreffenden Lösung dar, um nach der Titerstellung noch 1000 Cbcm. zur Verfügung zu haben.

Mit Silbernitrat setzt sich Rhodanammon in folgender Weise um:



Als Indicator dient in diesem Falle eine gesättigte Lösung von Eisenammoniumalaun (schwefelsaures Eisenoxydammonium). Die Verwendung dieser Verbindung beruht darauf, daß Rhodanverbindungen mit Eisenoxydsalzen eine intensiv blutrothe Färbung liefern, welche selbst in sehr verdünnten Lösungen noch deutlich wahrnehmbar ist und auf der Bildung von Eisenrhodanid beruht. Diese Färbung tritt jedoch erst dann ein, wenn alles Silber als Rhodansilber ausgefällt ist.

Man hält stets eine gesättigte Lösung von Eisenammoniumalaun vorrätzig und verwendet von dieser zu jeder Titration die gleiche Menge, etwa 5 Cbcm. Diese entnimmt man mittelst einer Pipette mit ganz kurzer Abflußröhre, indem man diese in dem mit Eisenaunlösung gefüllten Glaße stehen hat (Fig. 66).

Die Titerstellung der Rhodanlösung geschieht entweder gegen eine Lösung von salpetersaurem Silber, welche man zu diesem Zwecke, wie oben angegeben, aus reinem Silber bereitet, oder gegen eine Lösung von Silbernitrat, welche genau zehntelnormal, und von deren Richtigkeit man überzeugt ist.

Man läßt zuerst aus einer Bürette etwa 25 Cbcm. der Silberlösung in eine Porzellanschale oder in einen Kolben fließen und setzt dann ca. 5 Cbcm. der Eisenaunlösung zu.

Hierdurch nimmt die Flüssigkeit eine bräunliche Färbung an. Dann fügt man eine solche Menge Salpetersäure zu, daß diese Färbung vollständig verschwindet.

Dann läßt man aus einer Bürette die zu prüfende Rhodanlösung unter fleißigem Umrühren zufließen, hierbei scheidet sich das Rhodansilber in Flocken aus, die Flüssigkeit aber entfärbt sich. Je mehr man sich der vollständigen Ausfällung des Silbers nähert, desto länger währt es, bis die nach der jedesmaligen Zugabe von Rhodanlösung auf-

Fig. 66.

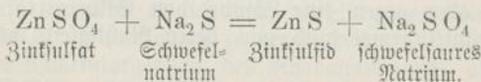


tretende bräunliche Färbung wieder verschwindet. Endlich vergeht dieselbe nicht mehr, und nun ist der Punkt erreicht, an welchem alles Silber ausgefällt ist. Bei einiger Uebung gelingt es jedesmal mit großer Schärfe jenen Punkt zu erfassen, an welchem der erste bräunliche Ton wahrnehmbar wird.

Hat man zur Titerstellung eine genau zehntelnormale Silberlösung verwendet, so läßt sich aus dem Verbräuche der Cubicentimeter Rhodanlösung in bekannter Weise berechnen, wie viel Cubicentimeter Wasser zu je 1000 Cbcm. der letzteren zuzufügen sind, um eine genau zehntelnormale Lösung zu erhalten.

d) Bereitung und Titerstellung der Schwefelnatriumlösung.

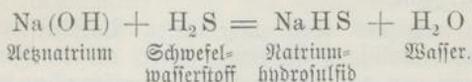
Gewisse Metalle werden in ammoniakalischer Lösung durch Schwefelnatrium gefällt, indem das unlösliche Sulfid des betreffenden Metalles entsteht:



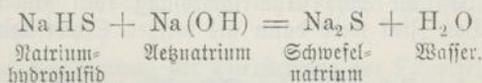
Diese Reaction kann zur maßanalytischen Bestimmung einzelner Metalle, so insbesondere des Zinkes dienen, man

versezt die ammoniakalische Lösung desselben solange mit einer nicht zu concentrirten Lösung von Schwefelnatrium, bis ein geringer Ueberschuß desselben vorhanden ist. Ueber die hierbei zur Anwendung gelangenden Indicatoren siehe weiter unten.

Die Schwefelnatriumlösung wird in der Weise bereitet, daß man zunächst 5 bis 6 Gr. reines Natrium Na OH in 500 Cbcm. Wasser löst und die Lösung in zwei gleiche Theile theilt. Den einen Theil sättigt man vollständig mit Schwefelwasserstoff, wodurch Natriumhydrogensulfid entsteht:



Bereinigt man nun diese Lösung von Natriumhydrogensulfid mit der Natriumlösung, so entsteht Natriumsulfid:



Da die Lösung von Schwefelnatrium sehr leicht den Titer ändert, so giebt man derselben nur einen empirischen Titer, welcher von Fall zu Fall stets aufs Neue ermittelt werden muß. Man kann jedoch die Lösung, welche man erst verwendet, nachdem sie einige Tage ruhig gestanden hat, wobei sich immer einige Flocken von Eisenhydroxyd abscheiden, auch in der Weise ziemlich gut conserviren, daß man dieselbe in eine direct mit der Bürette in Verbindung stehende Flasche füllt (siehe Fig. 38 auf S. 66), und den leeren Raum oberhalb der Flüssigkeit, welche man auch mit Paraffinöl überschichten kann, mit der Gasleitung verbindet.

Die Titerstellung der Schwefelnatriumlösung erfolgt gegen eine Lösung von reinem Zinkvitriol ZnSO_4 . Zinksulfat krystallisirt mit sieben Molekülen Krystallwasser und neigt sehr leicht zum Verwittern. Man verwendet daher frisch

umkrystallisirten Zinkvitriol, welchen man an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur hat trocknen lassen. Von diesem wiegt man 22.0769 Gr. ab, bringt sie in ein Becherglas, löst in Wasser und fügt Ammoniak zu. Es entsteht zunächst ein weißer Niederschlag von Zinkhydroxyd, welcher sich jedoch im Ueberschusse des Fällungsmittels wieder löst. Man fügt also eine mehr als ausreichende Menge Ammoniak hinzu, um den Niederschlag in Lösung zu bringen, spült dann die Lösung in einen Meßkolben zu 500 Cbcm. und verdünnt bis zur Marke. Ein Cubiccentimeter dieser Lösung enthält 0.010 Gr. Zink.

Die nach der oben angeführten Vorschrift bereitete Schwefelnatriumlösung ist etwas stärker als die Zinklösung, so daß man von der ersteren weniger verbrauchen wird, als von der letzteren zur Titerstellung abgemessen wurde. Man läßt nun aus einer Burette eine solche Menge der Schwefelnatriumlösung zu der gemessenen Menge Zinklösung zufließen, daß die Schwefelnatriumlösung eben schwach vorwaltet. Das Zink wird dann als weißes Schwefelzink ZnS gefällt.

Um den Ueberschuß der Schwefelnatriumlösung zu erkennen, bedient man sich einer Tüpfelprobe gegen das Salz eines anderen Metalles, welches ebenfalls durch Schwefelnatrium gefällt wird.

Man verwendet entweder Kobaltchlorür oder Nickelchlorür und bringt mit demselben einen Tropfen der titrirten Lösung in Berührung, oder aber man geht derart vor, daß man Filtrirpapier mit Kobaltchlorür imprägnirt.

Dieses Kobaltpapier bereitet man aber nicht in der Weise, wie beispielsweise das Jodkaliumpapier, indem man dasselbe einfach mit der Kobaltchlorürlösung tränkt, sondern man zieht mittelst eines Pinsels auf dem Papiere Streifen von etwa 2 Cm. Breite, welche in Abständen von 5 zu 5 Cm. von einander entfernt sind. Hierzu verwendet man eine Lösung von Kobaltchlorür in Alkohol, welcher man, um ein rascheres Trocknen und mithin eine scharfe Begrenzung der

När
Die
daß
ein
den

entn
Sch
zelle
lösu
die
jeht.
weit
ung
joser
eine
gleich
chlor
vork

lösu
tisch
Man
Zink
von
man
im l
eintr
und
gleich
in der
zu C
ausf

in d
Zink

Ränder der Streifen zu erzielen, etwas Aether zugefegt hat. Dieses Papier schneidet man dann in der Weise in Streifen, daß auf jedem Streifen je ein nicht imprägnirtes und ein mit Kobaltchlorürlösung imprägnirtes Stück vorhanden ist.

Die Tüpfelprobe wird in der Art ausgeführt, daß man entweder einen Tropfen der zu titirenden, schon mit Schwefelnatrium versetzten Flüssigkeit auf einem weißen Porzellanteller mit einem Tropfen Kobalt- oder Nickelchlorürlösung zusammenbringt, oder indem man einen Tropfen auf die nicht imprägnirte Stelle des erwähnten Papierstreifens setzt. Die Flüssigkeit zieht sich dann langsam im Papier weiter, und an der Berührungsstelle zwischen der den Tropfen umgebenden feuchten Zone mit dem Kobaltchlorür entsteht, soferne Schwefelnatrium schon im Ueberschusse vorhanden ist, eine schwarze Färbung, herrührend von Kobaltsulfid. Dergleichen färbt sich ein Tropfen der Kobalt- oder Nickelchlorürlösung schwarz, wenn schon freies Schwefelnatrium vorhanden ist.

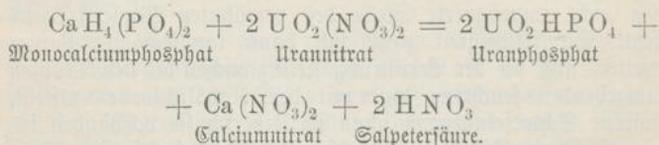
Die Ausführung der Titerstellung der Schwefelnatriumlösung erfolgt in gleicher Weise wie jede andere maßanalytische Operation, welche durch eine Tüpfelprobe beendet wird. Man mißt also 20 oder 25 Cbcm. der wie oben angegebenen Zinklösung ab und setzt zunächst Schwefelnatrium in Mengen von je 1 oder $\frac{1}{2}$ Cbcm. zu. Nach jedem Zusätze untersucht man mittelst der Tüpfelprobe, ob Schwefelnatriumlösung schon im Ueberschusse vorhanden ist, ob also eine Schwarzfärbung eintritt. Ist endlich dieser Punkt erreicht, z. B. zwischen 25 und 26 Cbcm., so versetzt man eine neue Probe Zinklösung gleich mit 25 Cbcm. Schwefelnatriumlösung und titirt dann, indem man die Schwefelnatriumlösung tropfenweise zugeibt, zu Ende, wobei man nach jedem Zusätze die Tüpfelprobe ausführt.

Den Titer der Schwefelnatriumlösung drückt man dann in der Weise aus, daß man angiebt, wieviel Milligrammen Zink 1 Cbcm. derselben entspricht.

e) Bereitung und Titerstellung der Uranlösung.

Eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure beruht darauf, daß lösliche Salze der dreibasischen (Ortho-)Phosphorsäure durch salpetersaures Uranoxyd unter Bildung eines gelben, unlöslichen Niederschlages von phosphorsaurem Uranoxyd gefällt werden.

Diese Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Die Bestimmung wird stets in essigsaurer Lösung vorgenommen, da ferner immer Ammonsalze vorhanden sind, so entsteht nicht der in obiger Gleichung angeführte Niederschlag von Uranphosphat, sondern es entsteht phosphorsaures Uranyl-Ammonium $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$.

Die Uranlösung erhält stets einen empirischen Titer, indem man dieselbe gegen eine Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalte einstellt.

Zur Bereitung der Uranlösung geht man entweder vom salpetersauren oder essigsäuren Uran, oder aber von Uranoxyd, welches eine gelbe Farbe besitzt, aus.

Im ersteren Falle löst man 100 Gr. salpetersaures Uran in 2820 Wasser, stumpft die stets in geringer Menge vorhandene, freie Salpetersäure mit essigsäurem Ammon ab, und erhält auf diese Weise eine Lösung, von welcher 1 Ccm. ungefähr 0.005 Gr. Phosphorsäure entspricht. Es ist jedoch immer eine sorgfältige Titerstellung vorzunehmen.

Geht man vom essigsäuren Uran oder von Uranoxyd aus, so löst man ersteres in Wasser, letzteres in reiner Essigsäure und verdünnt die Lösung so weit, daß ebenfalls ein

Cubiccentimeter derselben ungefähr 0.005 Gr. Phosphorsäure entspricht.

Die Titerstellung der Uranlösung wird in der Weise vorgenommen, daß man ein gemessenes Volumen einer Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalte (siehe weiter unten) aus einer Bürette so lange mit Uranlösung versetzt, bis ein geringer Ueberschuß von letzterer vorhanden ist.

Zur Erkennung desselben bedient man sich der Reaction der Uransalze gegenüber gelbem Blutlaugensalz, Ferrocyankalium, mit welchen ein rothbrauner Niederschlag von Uranferrocyanür entsteht. Diese Reaction ist sehr empfindlich und gestattet schon einen ganz geringen Ueberschuß der Uranlösung mit Sicherheit nachzuweisen. Zu diesem Zwecke bringt man einen Tropfen der mit Uranlösung versetzten Phosphorsäure auf einer Porzellanplatte mit einem Tropfen der Ferrocyankaliumlösung zusammen. Letztere muß stets frisch bereitet sein, an Stelle derselben kann man auch gepulvertes Ferrocyankalium verwenden und kleine Häufchen desselben mit der zu prüfenden Lösung befeuchten, worauf sich dieselben, falls Uranlösung im Ueberschusse vorhanden ist, rothbraun färben.

Die Fällung der Phosphorsäure als Uranylphosphat ist nur vollständig, wenn dieselbe in der heißen Lösung vorgenommen wird. Man fügt deshalb zu der Lösung des phosphorsäuren Salzes zunächst etwa 10 Cbcm. einer Lösung von essigsaurem Natrium oder Ammonium, welche bereitet wird, indem man 100 Gr. reines Natrium- oder Ammoniumacetat in Wasser löst, mit 100 Cbcm. Essigsäure vom spec. Gem. 1.04 versetzt und auf ein Liter verdünnt, hinzu, fällt nahezu die Gesamtmenge der Phosphorsäure mit Uranlösung aus und erhitzt nun die Flüssigkeit zum Kochen. Schließlich fügt man abermals 10 Cbcm. der Lösung von essigsaurem Natrium oder Ammonium zu und läßt so lange tropfenweise Uranlösung zufließen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit deutlich die erwähnte Reaction mit Ferrocyankalium zeigt.

Die mit Uranlösung erzielten Resultate sind nicht sehr zuverlässig und in ziemlich bedeutendem Maße von der Concentration der Lösung abhängig. Man hat aus diesem Grunde auch diese Methode, welche früher ausnahmslos zur Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes der Rinfdüngemittel verwendet wurde, verlassen und nimmt in denselben die Bestimmung der Phosphorsäure nur auf gewichtsanalytischem Wege vor. Sobald man mit Uranlösung arbeitet, ist es daher immer nöthig, um übereinstimmende Resultate zu erhalten, die einzelnen Bestimmungen unter den gleichen Verhältnissen vorzunehmen wie die Titerstellung.

Zur Titerstellung der Uranlösungen geht man entweder vom reinen dreibasisch phosphorsauren Kalk $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ oder vom phosphorsauren Natrium-Ammonium aus. Beide sind Salze der dreibasischen Orthophosphorsäure, im ersteren Falle sind in zwei Molekülen Phosphorsäure die sechs Wasserstoffatome durch drei zweiwertige Calciumatome ersetzt, im zweiten Falle ist an Stelle je eines Wasserstoffatomes ein Atom Natrium, beziehungsweise Ammonium, welche Gruppe sich gleich einem Elemente verhält, getreten.

Der dreibasisch phosphorsaure Kalk wird bereitet, indem man eine Lösung von Chlorcalcium ammoniakalisch macht und dieselbe mit phosphorsaurem Natrium versetzt. Der sich abscheidende phosphorsaure Kalk wird auf einem Filter gesammelt und mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen, bis einige Tropfen des Waschwassers auf einem reinen Platinbleche, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, verdampfen.

Das Natriumammoniumphosphat krystallisirt mit vier Molekülen Krystallwasser, $\text{Na} \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ und eignet sich deshalb zu dem gedachten Zwecke, da es wenig Neigung zum Verwittern besitzt.

Von dem einen oder dem anderen Salze der Phosphorsäure bereitet man sich nun eine Lösung, welche annähernd dieselbe Stärke besitzt wie die zu stellende Uranlösung, also welche annähernd 0.005 Gr. Phosphorsäure im Liter enthält. Das Natrium-Ammoniumphosphat ist leicht in Wasser

löslich, das in Wasser unlösliche Calciumphosphat wird mit Salpetersäure unter Erwärmen in Lösung gebracht.

Nun wird zunächst auf gewichtsanalytischem Wege der Gehalt dieser Lösung an Phosphorsäure erhoben. Dies geschieht, indem man zunächst die Phosphorsäure als Molybdänphosphat fällt, den gut ausgewaschenen Niederschlag in Ammoniak löst und nun die Phosphorsäure mittelst Magnesia-mixtur als phosphorsaure Ammonmagnesia fällt. Diese wird auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und in einem Platintiegel geglüht, wobei sie in pyrophosphorsaure Magnesia übergeht. Diese wird gewogen, durch Multiplication mit dem Factor 0.6398 erfährt man den Gehalt der Verbindung $Mg_2P_2O_7$ (pyrophosphorsaure Magnesia) an Phosphorsäure P_2O_5 .

Die Ausführung der Bestimmung der Phosphorsäure auf gewichtsanalytischem Wege mittelst Molybdänreagenz erfolgt in der Weise, daß man 100 Cbcm. der oben erwähnten Lösung in ein Becherglas pipettirt und sie in demselben mit einem Ueberschusse von Molybdänreagenz versetzt. Da der gelbe Niederschlag von Molybdänphosphat erst nach einiger Zeit vollständig ausfällt, so läßt man die Lösung nun entweder 24 Stunden stehen oder man unterstützt die Ausfällung durch Erwärmen auf 70 bis 80 Grad. Dann hat sich der gelbe Niederschlag auf dem Boden des Becherglases abgelagert.

Man filtrirt nun durch ein gewöhnliches Filter ab und bringt schließlich auch die Hauptmenge des gelben Niederschlages auf dasselbe, während man den geringen, an den Wänden des Becherglases haftenden Theil in demselben beläßt.

Den gelben Niederschlag wäscht man einige Male mit Wasser oder mit verdünntem Molybdänreagenz (1 Theil Molybdänreagenz, 3 Theile Wasser) aus, und löst schließlich in verdünntem Ammoniak, wobei die Lösung in dem Becherglase, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, aufgefangen wird. Es löst sich nun auch der geringe, in dem Becherglase verbleibende Antheil des gelben Niederschlages. Die Lösung muß vollkommen klar sein.

Man giebt nun tropfenweise unter fortwährendem Umrühren Magnesiummischung hinzu, wobei sich die Phosphorsäure in Form von phosphoraurer Ammon-Magnesia abscheidet. Während des Umrührens gebe man acht, nicht die Wände des Becherglases zu reiben, da sich sonst an diesen Stellen der Niederschlag hartnäckig festsetzt, und nur sehr schwierig zu entfernen ist.

Nach 3 bis 4 Stunden hat sich der Niederschlag von phosphoraurer Ammon-Magnesia abgesetzt, derselbe wird nun durch ein aschenfreies Filter abfiltrirt und mit im Verhältnisse 1 : 3 verdünntem Ammoniak gewaschen. Die an den Wandungen des Becherglases haftenden Antheile entfernt man mittelst eines Glasstabes, dessen Ende ein kurzes Stück Kautschukschlauch trägt.

Schließlich bringt man das Filter sammt dem Niederschlag in einen vorher gewogenen Platintiegel und erhitzt zuerst mit kleiner Flamme, um zu trocknen, dann endlich mit starker, wobei man den Tiegel bedeckt, um die phosphoraurer Ammonmagnesia vollständig in pyrophosphoraurer Magnesia überzuführen. Der Niederschlag darf nicht eher zur Wägung gebracht werden, als bis er vollständig weiß geworden ist.

Die Gewichtszunahme des Tiegels entspricht der gefundenen Menge pyrophosphoraurer Magnesia, deren Gehalt an Phosphorsäure P_2O_5 man durch Multiplication mit dem Factor 0.6398 erfährt.

Auf diese Weise erfährt man den Gehalt der Lösung an Phosphorsäure, und indem man den Wirkungswerth der Uranlösung zu dieser ermittelt, stellt man fest, welche Menge Phosphorsäure durch ein Cubikcentimeter Uranlösung gefällt wird.

Das Molybdänreagenz wird in folgender Weise bereitet:

150 Gr. molybdänsaures Ammon werden mit Wasser zu einem Liter Flüssigkeit gelöst und in einen Liter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.2 gegossen. Vor der Verwendung muß die Lösung 24 Stunden stehen.

Die Magnesia mixtur wird erhalten, indem man 66 Gr. krystallisiertes Magnesiumchlorid ($MgCl_2 + H_2O$) und 84 Gr. Chlorammonium (Salmiak) in 1 Liter Wasser löst und der Lösung 200 Cbcm. Ammoniak vom spec. Gew. 0.91 zusetzt. Vor der Verwendung muß die Lösung filtrirt werden. 25 Cbcm. derselben fällen beiläufig 0.2 Gr. Phosphorsäure.

Mit dieser Besprechung ist die Zahl der in der Analyse verwendbaren Fällungsmittel durchaus nicht erschöpft. Die besprochenen finden jedoch am häufigsten Verwendung, und deshalb wurde deren Bereitung und Prüfung schon an dieser Stelle erörtert. Im Nachstehenden werden wir noch einige weitere Lösungen, welche zur Ausführung von Fällungsmethoden angewendet werden, kennen lernen.

2. Bestimmungen mittelst der Fällungsmethoden.

Die Fällungsmethoden gestatten die Bestimmung einer großen Reihe von Körpern, und einzelne dieser Methoden zeichnen sich auch durch große Eleganz und Genauigkeit aus. Insbesondere die Leichtigkeit, mit welcher durch Fällung mit Silberlösung die Halogene bestimmt werden können, ermöglichen die Bestimmung sehr vieler Körper, wenn dieselben als in Wasser lösliche Chloride vorliegen. Indem man die mit dem Metalle verbundene Menge Chlor maßanalytisch erhebt, bestimmt man gleichzeitig auch die Menge jenes Körpers, mit welchem das Chlor verbunden war. Die Anwendbarkeit der Fällungsmethoden ist daher eine sehr ausgedehnte.

a) Bestimmung von Chlor.

Die Bestimmung des Chlors, welches als lösliches Chlorid vorhanden sein muß, geschieht am besten mittelst

titrirter Silberlösung und Verwendung von Kaliumchromat als Indicator. Dann ist es jedoch Bedingung, daß die Lösung neutral oder ganz schwach alkalisch reagirt, sauer darf dieselbe nicht sein, da das Silberchromat in Säuren löslich ist.

Von der Bestimmung des Chlors mittelst Silberlösung ist das Baryumchlorid ausgeschlossen, da dasselbe mit Kaliumchromat einen Niederschlag von Baryumchromat liefert. Man kann jedoch das Chlor in diesem Falle in der Weise bestimmen, daß man zunächst die Lösung mit einem geringen Ueberschusse von schwefelsaurem Kalium versetzt, wodurch das Baryum als Baryumsulfat ausgefällt wird und die Lösung eine äquivalente Menge Kaliumchlorid in Lösung enthält. Diese wird dann mittelst Silberlösung und Kaliumchromat bestimmt. Es ist hierbei nicht nöthig, das Baryumsulfat durch Filtration zu entfernen, vielmehr bildet dessen weiße Farbe einen ausgezeichneten Grund, von welchem sich die schließlich entstehende rothe Farbe des Silberchromats prächtig abhebt.

Die Ausführung der Bestimmung des Chlors mittelst Silberlösung und Kaliumchromat geschieht in ganz analoger Weise, wie wir dies bei Besprechung der Titerstellung der Silberlösung (S. 407) besprochen haben.

Sauere Lösungen kann man in der Weise neutral machen, daß man zunächst die Hauptmenge der freien Säure mit einem Alkali wegnimmt und dann in Wasser aufgeschlämmte Magnesia oder kohlensauren Kalk der Flüssigkeit zufügt. Magnesia oder kohlensaurer Kalk sind in Wasser nicht löslich, sie binden daher nur die vorhandene freie Säure, indem das betreffende Magnesium- oder Calciumsalz derselben entsteht. Die Erkennung der Endreaction behindert der Ueberschuß derselben ebensowenig, wie der schwefelsaure Baryt.

Eine andere Art der Bestimmung des Chlors besteht darin, daß man dasselbe zunächst aus der Lösung, welche sauer sein kann, mittelst eines Ueberschusses von Silberlösung ausfällt und diesen Ueberschuß mit Rhodanammun-

lösung zurücktitrirt. Dann dient Eisenaun als Indicator, welcher sich mit einem Ueberschusse von Rhodanammou roth färbt.

Die Ausführung ist die gleiche, wie schon auf S. 412 besprochen.

1 Cbcm. Zehntelnormal-Silberlösung entspricht:

0.003537	Gr. Chlor Cl,
0.005836	» Chlornatrium Na Cl,
0.007440	» Chlorkalium K Cl,
0.005338	» Chlorammonium,
0.010380	» Chlorbaryum
	u. s. w.

b) Bestimmung von Brom.

In neutralen oder schwach alkalischen Lösungen kann das Brom ebenfalls wie das Chlor durch Fällen mit Silberlösung unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator bestimmt werden, und ist der Vorgang genau der gleiche, wie bei der Bestimmung des Chlors beschrieben.

Desgleichen kann man die Bestimmung auch unter Verwendung von Rhodanammoulösung vornehmen, indem man zunächst die zu titrende Lösung mit 5 Cbcm. gesättigter Eisenaunlösung und soviel verdünnter Salpetersäure versetzt, daß sie farblos wird, das Brom mit Silberlösung als Bromsilber ausfällt und den Ueberschuß der Silberlösung in bekannter Weise mit Rhodanammoulösung zurücktitrirt.

Sind sowohl die Silberlösung als auch die Rhodanlösung genau zehntelnormal, so erfolgt die Berechnung der vorhandenen Menge Brom derart, daß man die Cubiccentimeter Rhodanlösung von der zugefügten Menge Silberlösung abzieht und die Differenz durch Multiplication mit dem betreffenden Factor auf Brom, Bromnatrium u. s. w. berechnet.

Ist die eine oder die andere der Lösungen nicht normal, so kennt man doch deren Wirkungswerth zu einander. Man reducirt dann die verbrauchten Cubikcentimeter der nicht normalen Lösung auf Cubikcentimeter Normallösung und verfährt wie oben angegeben.

1 Cbcm. zehntelnormaler Silberlösung entspricht:

0·007976	Gr. Brom Br,
0·011879	> Bromkalium KBr,
0·010275	> Bromnatrium Na Br,
0·09122	> Chlorcadmium Cd Cl ₂
	u. s. w.

c) Bestimmung von Jod.

In Salzen wird das Jod ebenfalls durch Titration mit Silberlösung unter Verwendung von Kaliumchromat bestimmt und ist hierüber nichts weiter anzuführen, da die Ausführung gleich jener der Bestimmung von Chlor und Brom ist.

Zu erwähnen ist nur, daß das Jodsilber gelb gefärbt ist, doch ist die Farbe des Chromsilbers ebenfalls deutlich wahrnehmbar.

Auch mittelst Silberlösung und Rhodanammion kann Jod bestimmt werden, doch darf man in diesem Falle erst dann die Eisenalaunlösung zugeben, bis schon die Gesamtmenge des Jods an Silber gebunden, also ein Ueberschuß desselben vorhanden ist. Würde man nämlich die Eisenalaunlösung früher zugeben und dann mit Salpetersäure ansäuern, so würde Jod zur Abcheidung gelangen.

Die Berechnung ist die gleiche, wie bei Brom angegeben:

1 Cbcm. Zehntel-Silberlösung entspricht:

0·012654	Gr. Jod J,
0·016557	> Jodkalium KJ,
0·014953	> Jodnatrium Na J,
0·014455	> Jodammonium NH ₄ J
	u. s. w.

d) Bestimmung von Cyan.

Die Bestimmung des Cyans kann nach verschiedenen Methoden erfolgen. Die einfachste Bestimmung ist wohl die, daß man die Lösung des Cyanids unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator mit Silberlösung titirt. Der Vorgang ist genau der gleiche wie bei der Bestimmung des Chlors oder Broms. Liegen Cyanwasserstoff (Blausäure CNH) enthaltende Lösungen vor, so übersättigt man diese zunächst mit einem ganz geringen Ueberschuß eines Alkalis, oder besser, man schüttelt sie mit in Wasser aufgeschlämmter Magnesia.

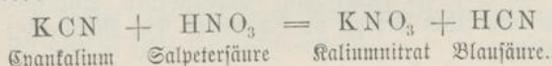
Außer nach dieser Methode können wir das Cyan noch bestimmen:

- α) mittelst Rhodanammon,
- β) mittelst Silberlösung, Liebig's Methode,
- γ) mittelst Kupferlösung.

α) Bestimmung des Cyans mittelst Rhodanammon.

Die Bestimmung des Cyans mittelst Rhodanammonlösung erfolgt in der Weise, daß man zunächst die Gesamtmenge des Cyans an Silber bindet und dann mittelst Rhodanammonlösung, unter Verwendung von Eisenalaun als Indicator, den Ueberschuß der Silberlösung zurückmißt. Im Principe ist somit diese Methode ganz gleich der analogen Bestimmung der Halogene, doch sind hier gewisse Vorsichtsmaßregeln erforderlich.

So muß beispielsweise in jedem Falle, in welchem auf diese Weise der Gehalt eines Cyanides ermittelt werden soll, zunächst das Cyan durch Zusatz überschüssiger Silberlösung als Cyansilber ausgefällt werden. Keinesfalls darf man vorher ansäuern, da sonst die Blausäure entweichen würde:



Es würden hierdurch nicht nur Verluste entstehen, sondern auch, soferne eine nur etwas größere Menge des Cyanides vorhanden ist, eine Gefahr für die Gesundheit und das Leben des Analytikers erwachsen.

Ferner kann hier nicht, wie bei Chlor, Brom oder Jod der Ueberschuß der Silberlösung mittelst Rhodanammun in der Flüssigkeit, in welcher sich das suspendirte Cyan Silber befindet, bestimmt werden, da sich das Rhodanammun mit diesem (nicht aber mit Chlor-, Brom- oder Jodsilber) unter Bildung von Rhodansilber umsetzt. Man würde also bedeutend mehr Rhodanlösung verbrauchen, als der thatsächlich vorhandenen überschüssigen Silberlösung entspricht.

Man verfährt daher in der Weise, daß man zunächst das Cyan durch Zusatz überschüssiger Silberlösung an Silber bindet. Und zwar nimmt man diese Fällung in einem Meßkolben vor, und füllt, nachdem dieselbe beendet ist, bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt einen Theil durch ein trockenes Faltenfilter ab. Von dem klaren Filtrate entnimmt man mittelst der Pipette eine aliquote Menge, versetzt diese erst mit Eisenaunlösung, säuert mit Salpetersäure so stark an, daß die Braunsfärbung zum Verschwinden gebracht wird, und mißt nun den Ueberschuß an Silberlösung mittelst Rhodanammun zurück.

Die Berechnung geschieht in der Weise, daß man zunächst die verbrauchten Cubikcentimeter Rhodanlösung auf das Gesamtvolumen der zu bestimmenden Lösung, welches man mit Silberlösung gefällt hat, bezieht, und von der zugegebenen Menge Silberlösung in Abzug bringt. Die thatsächlich zur Ausfällung des Cyans verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung werden dann mit dem betreffenden Factor multiplicirt.

Lösungen, welche freie Blausäure enthalten, wie beispielsweise das officinelle Bittermandelwasser, läßt man direct zu der im Ueberschusse vorhandenen Silberlösung fließen, um jeden Verlust an Blausäure nach Möglichkeit zu vermeiden.

Um nicht Blausäure beim Aufsaugen derselben in den Mund zu bekommen, läßt man Lösungen derselben entweder in der Pipette aufsteigen oder man schaltet zwischen dieser und den Mund ein mit schwefelsaurem Natrium und Kalk gefülltes Röhrchen ein, welches dann auch die Blausäure zurückhält.

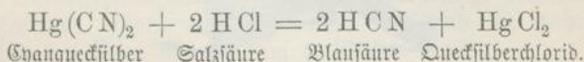
Hat man sehr geringe Blausäuremengen zu bestimmen, so empfiehlt es sich, die Bestimmung nicht mit zehntel-, sondern mit hundertstelnormalen Lösungen vorzunehmen, da dann die erzielte Genauigkeit eine größere ist.

1 Cbcm. zehntelnormaler Silberlösung entspricht:

0.002598	Gr. Cyan CN,
0.002698	> Cyanwasserstoff (Blausäure HCN),
0.006501	> Cyankalium KCN,
0.004897	> Cyannatrium NaCN,
0.011289	> Cyanquecksilber Hg(CN) ₂ .

Nicht alle Cyanide sind in Wasser löslich. Soll der Gehalt eines unlöslichen Cyanides an Blausäure bestimmt werden, so muß zunächst die Blausäure ausgetrieben und in Kalilauge aufgefangen werden.

Die Zersetzung verläuft nach der Gleichung:

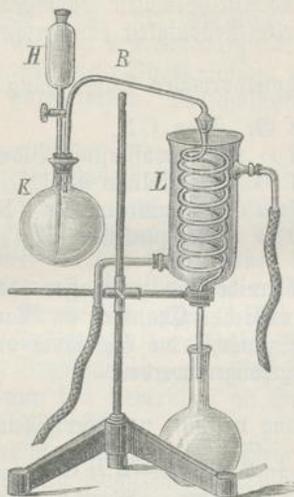


Nun besitzt aber die Blausäure die Eigenschaft, daß sie bei Gegenwart freier Säuren sehr leicht in Ameisensäure übergeht, wodurch Verluste entständen. Die Austreibung der Blausäure muß daher in solcher Weise vorgenommen werden, daß kein Ueberschuß freier Säure zugegen ist, außer am Schlusse der Destillation, wenn schon alle Blausäure überdestillirt wurde.

Zu diesem Zwecke bedient man sich eines Apparates, wie derselbe in Fig. 67 abgebildet ist.

Die gewogene Menge des Cyanides wird in den Kolben K gebracht, durch dessen Stöpsel führt einerseits der Hahntrichter H, andererseits das Rohr R, welches die Dämpfe nach dem Kühler L leitet. Die Spitze desselben läßt man in ein Kölbchen tauchen, in welchem sich verdünnte Kalilauge befindet, dieselbe nimmt die überdestillir-

Fig. 67.



rende Blausäure auf und sie wird dann in der Flüssigkeit, welche nun Chankalium enthält, wie oben angegeben, oder nach einer der im Nachstehenden beschriebenen Methoden maßanalytisch bestimmt.

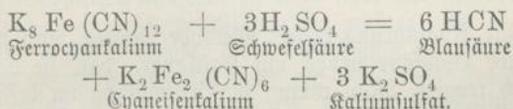
Die Handhabung des eben beschriebenen Apparates geschieht in folgender Weise:

Nachdem man die gewogene Substanz nebst etwa 150 Cbcm. Wasser in den Kolben gebracht, verschließt man denselben mittelst des Stöpsels, und füllt in den Hahn-

trichter Salzsäure ein. Dann wird der Inhalt des Kolbens K zum mäßigen Sieden erhitzt, so daß die Destillation beginnt und die Dämpfe sich in dem Schlangenkühler L condensiren. Nun öffnet man langsam den Hahn des Trichters und läßt einige Tropfen der Säure, welche man zweckmäßig vorher entsprechend verdünnt hat, zufließen. Diese setzt nun eine geringe Menge Blausäure in Freiheit, welche mit den Wasserdämpfen in die vorgelegte Kalilauge übergeht. Man setzt nun nach und nach so lange geringe Mengen Salzsäure zu, wobei man nach jedem neuen Zusatz einige Minuten verstreichen läßt, bis alle Blausäure in die Vorlage überging. Hierdurch erreicht man, daß die zu dem Cyanid gelangende Säure sofort gebunden wird, daß also, so lange noch unzersetztes Cyanid vorhanden ist, niemals freie Säure auftritt.

Um zu vermeiden, daß geringe Mengen der zur Zersetzung dienenden Säure übergehen, kann man an Stelle der Salzsäure, welche Chlorkalium bilden und somit ebenfalls Silberlösung verbrauchen würde, zur Zersetzung des Cyanides eine andere Säure anwenden, wie Salpeter- oder Schwefelsäure. Auch Phosphorsäure würde sich zu dem gedachten Zwecke sehr gut eignen.

Wollte man auf die angegebene Weise den Cyangehalt in Ferrocyankalium ermitteln, so ist zu beachten, daß dieses, mit Schwefelsäure zersetzt, nur die halbe Menge des darin enthaltenen Cyans austreten läßt, während die andere Hälfte mit Eisen und Kalium verbunden bleibt:

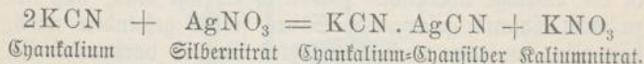


β. Bestimmung des Cyans nach Liebig's Methode.

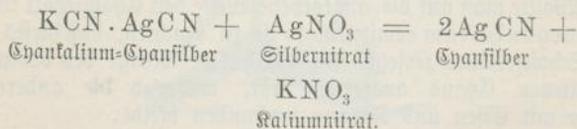
Liebig's Methode der mañanalytischen Bestimmung der Blausäure beruht darauf, daß, wenn in die Lösung eines

Cyanmetalles, z. B. Cyankalium, Silbernitrat gebracht wird, anfangs kein Niederschlag entsteht, da sich das lösliche Doppelsalz $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$, Cyankalium-Cyan Silber bildet. Erst wenn alles Cyankalium in diese Doppelverbindung übergegangen ist, bewirkt die geringste nun zugefügte Silbermenge eine Fällung von Cyan Silber. Und in dem Augenblicke, in welchem die erwähnte Fällung eintritt, ist eben die Hälfte Silbermenge verbraucht, welche zur Ausfällung der gesamten Blausäuremenge erforderlich wäre.

Diese Umkehrung verläuft im ersten Stadium nach folgender Gleichung:



Dieser Vorgang findet so lange statt, als in der Lösung noch freies Cyankalium, d. h. solches, welches sich noch nicht an der Bildung der Doppelverbindung $\text{KCN} \cdot \text{AgCN}$ betheiligt hat, vorhanden ist. Ist nun alles vorhandene Cyan theils in Cyan Silber übergeführt, theils in diese Doppelverbindung eingetreten, so bewirkt ein Zusatz von Silberlösung eine Fällung von Cyan Silber:



Zur Ausführung dieser Methode versetzt man die zu titirende Blausäuremenge mit Kalilauge, daß sie deutlich alkalisch reagirt. Man nimmt die Bestimmung am besten in einer mit einem gut schließenden Stöpsel versehenen Flasche vor und giebt die Silberlösung in geringen Mengen zu, nach jedem Zufaze wird gut umgeschüttelt, um das sich eventuell abscheidende Cyan Silber in Lösung zu bringen. Die Bestimmung ist beendet, wenn eben die erwähnte Trübung stehen bleibt.

Wie erwähnt, verläuft diese Reaction nur dann nach der angeführten Gleichung, wenn die Lösung alkalisch ist. In neutralen Lösungen wird die gesammte, zur Fällung des vorhandenen Cyans nöthige Silbermenge verbraucht. Dann gelten die oben mitgetheilten Factoren bei Verwendung einer genau zehntel-normalen Silberlösung.

Wird aber nach Liebig's Verfahren gearbeitet, so sind diese Factoren zu verdoppeln, und ein Cubikcentimeter zehntel-normaler Silberlösung entspricht dann:

0.005196	Gr. Cyan CN,
0.005396	> Cyanwasserstoff (Blausäure) HCN,
0.013002	> Cyankalium KCN,
0.009794	> Cyannatrium NaCN,
0.022578	> Cyanquecksilber $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Hätten wir z. B. in der angegebenen Weise, d. h. nach dem Uebersättigen mit Kalilauge, 10 Gr. einer wässerigen Blausäurelösung titrirt und hierzu 45.3 Cubikcentimeter einer genau zehntel-normalen Silberlösung verbraucht, so entsprechen diese

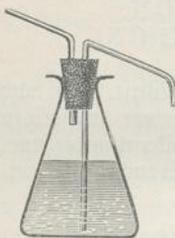
$45.3 \times 0.005396 = 0.24462$ Gr. Cyanwasserstoff, oder die Blausäurelösung enthält 2.446 Procent HCN.

Nach Wolhard liefert diese Methode nur dann scharfe Resultate, wenn mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet wird. Da nun die gewöhnlichen Büretten für diese verdünnten Lösungen insoferne zu klein sind, als sie bei jeder Titration mehrmals gefüllt werden müßten, ist es unter Umständen zweckmäßiger, die Silberlösung zu wägen, als dieselbe zu messen. Hierbei wird der Genauigkeit, der großen Verdünnung der Lösungen wegen, vollkommen entsprochen, wenn die Wägung auf zehntel Gramme durchgeführt wird. Man arbeitet dann auch nicht mit einer Hundertstel-Lösung, sondern mit einer empirischen Silberlösung, deren Stärke man derart wählt, daß ein Cubikcentimeter derselben einem Milligramm Blausäure entspricht.

Eine solche Lösung wird durch Lösen von 3.138 Gr. Silbernitrat zu einem Liter Wasser bereitet; man verfährt bei der Titration in folgender Weise:

In einen etwa 500 Cbcm. fassenden Kolben bringt man etwa 100 Cbcm. Wasser, 30 bis 40 Tropfen Natronlauge und 50 Cbcm. der zu untersuchenden Blausäure (eventuell das officinelle Bittermandelwasser). Der Kolben sammt Inhalt wird nun tarirt, dann setzt man unter Umschwenken die Silberlösung zu. Anfangs verschwindet der beim Einfallen der Silberlösung entstehende Niederschlag wieder, da er sich im Ueberschusse der Cyankaliumlösung zu dem erwähnten Doppelsalze Ag CN. KCN löst.

Fig. 68.



Blötzlich bleibt jedoch eine die ganze Flüssigkeit durchziehende Trübung stehen und damit ist der Endpunkt der Reaction gegeben. Man bringt nun den Kolben sammt Inhalt neuerdings auf die Waage und die Differenz zwischen der ersten und zweiten Wägung ergiebt die Menge der zugeetzten Silberlösung. Multiplicirt man die verbrauchten Gramme Silberlösung mit 0.02, so erfährt man — bei ursprünglicher Anwendung von 50 Cbcm. Bittermandelwasser oder reiner Blausäurelösung — den Gehalt von 1000 Theilen der untersuchten Flüssigkeit an Cyanwasserstoff.

Man kann auch in der Weise vorgehen, daß man die Silberlösung in eine Spritzflasche füllt, deren langes Rohr zu einer sehr engen Spitze ausgezogen und umgebogen ist, Fig. 68, und die Flasche sammt Inhalt vor der Bestimmung wägt. Dann setzt man so lange Silberlösung zu, bis die bleibende Trübung auftritt und wägt die Spritzflasche zurück. Die Differenz zwischen beiden Wägungen entspricht der verbrauchten Menge Silberlösung.

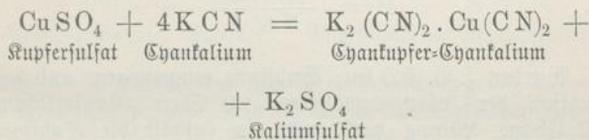
Die Silberlösung läßt man aus der Flasche durch stärkeres oder schwächeres Blasen in starkem oder schwachem Strahle aus der engen Spitze treten, wobei man die Vor-

sicht gebraucht, sobald man das Blasen einstellt, etwas zurückzusaugen, um zu verhüten, daß ein Tropfen der Silberlösung außen an der Spitze hängen bleibt und verloren geht.

Das Auftreten der ersten bleibenden Trübung erkennt man am besten, wenn man die Flasche oder den Kolben, in welchem die Bestimmung vorgenommen wird, über schwarzes Papier hält.

γ) Bestimmung des Cyans mittelst Kupferlösung.

Nach der von Flajolot angegebenen Methode kann die Bestimmung des Cyanaliums in Handelsproducten auch mittelst einer Lösung von Kupfersulfat, also ohne Anwendung von Silberlösung, erfolgen. Die Umsetzung, welche auf der Bildung des Doppelsalzes Cyankupfer-Cyanalium beruht, verläuft nach folgender Gleichung:



Das Ende dieser Umsetzung giebt sich dadurch zu erkennen, daß die ursprünglich blaue Farbe der Kupferlösung zum Verschwinden gebracht wird.

Obiger Gleichung entsprechend werden 248.8 Theile krystallisirter Kupfervitriol ($\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$) durch 260.04 Theile Cyanalium zersezt, beziehungsweise in das Doppelsalz Cyankupfer-Cyanalium umgewandelt. Zur Ausführung dieser Methode löst man genau 24.88 Gr. reinen, aus Wasser umkrystallisirten Kupfervitriol zu einem Liter Wasser, bringt von dieser Flüssigkeit 20 Cbem. in einen kleinen Kolben und sezt so lange Ammoniak zu, bis der ursprünglich entstehende Niederschlag sich eben wieder gelöst hat, worauf die Flüssigkeit tiefblau gefärbt ist. In diese läßt man

nun aus einer Bürette die zu untersuchende Cyankaliumlösung, welche etwa 5 bis 6 Gr. des Präparates im Liter gelöst enthält, tropfen, bis auf Zusatz des letzten Tropfens die Flüssigkeit eben entfärbt ist. Um diesen Farbenwechsel von Blau in farblos besser beobachten zu können, wird der Kolben auf weißes Papier gestellt.

Ein Zehntel Äquivalent, das sind 24·88 Theile Kupfervitriol, entsprechen hierbei vier Zehntel Äquivalenten, oder 26·004 Theilen Cyankalium, die in den angewendeten 20 Cubikcentimeter gelösten 0·4976 Gr. Kupfervitriol entsprechen daher 0·52008 Gr. reinem Cyankalium, welche in der verbrauchten Anzahl Cubikcentimeter der Cyankaliumlösung enthalten sind. Bezeichnen wir diese Anzahl Cubikcentimeter mit N, das Gewicht der zu einem Liter gelösten Substanz mit A, so ergibt sich der Procentgehalt P des Präparates an reinem Cyankalium nach der Formel:

$$P = \frac{52008}{N \times A}$$

Wurden z. B. 5·5 Gr. Substanz eingewogen und zur Titration der oben erwähnten 20 Cbcm. Kupferlösung 50·7 Cbcm. Lösung verbraucht, so enthält die Substanz

$$\frac{52008}{50\cdot7 \times 5\cdot5} = 62\cdot83 \text{ Procent Cyankalium.}$$

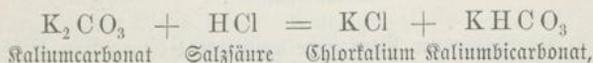
e) Bestimmung von Alkalicyaniden neben Alkalihydraten.

Um neben Alkalicyaniden auch Alkalihydrate zu bestimmen, was bei der technischen Analyse des unreinen Cyankaliums häufig der Fall ist, kann man nach Clemenell in folgender Weise verfahren:

Zunächst wird in der bekannten Weise die Menge des Cyanides durch Titration mit Silbernitrat ermittelt. Dann wird unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator

durch Titration mit Salzsäure in derselben Lösung die Menge des Hydrates und der Hälfte des Carbonates bestimmt. Schließlich wird die Gesamtmenge des Alkalis durch Titration mit Methylorange als Indicator ermittelt.

Alkalicyanid verhält sich gegenüber den Indicatoren, wie Alkalihydrat, dagegen wirkt das Cyan Silberdoppelsalz auf Indicatoren nicht ein. Hat man also den Cyangehalt einer Lösung durch Versetzen derselben mit einer Silbernitratlösung von bekanntem Gehalte bis zur eben beginnenden Trübung ermittelt, so kann man dieselbe Flüssigkeit mit einigen Tropfen Phenolphthaleïn versetzen und mit Salzsäure titrieren. Hierzu ist zu bemerken, daß bei der Titration eines Carbonates mit Säure unter Verwendung von Phenolphthaleïn als Indicator der Farbumschlag dann eintritt, wenn das Carbonat in das Bicarbonat umgewandelt ist, entsprechend der Gleichung:



während Methylorange den Farbumschlag zeigt, wenn die Gesamtmenge des Carbonates in das Salz der zur Titration angewendeten Säure umgesetzt wurde. Im ersteren Falle entspricht ein Molekül, im zweiten zwei Moleküle Säure einem Moleküle Carbonat. Bestimmt man nun noch die Gesamtmenge an Alkali durch Titrieren der ursprünglichen, nicht mit Silbernitrat versetzten Lösung mit Normalensäure unter Verwendung von Methylorange als Indicator, so ist leicht ersichtlich, wie aus den gefundenen Werthen sowohl der Gehalt an Alkalihydrat, als auch Alkalicarbonat berechnet werden kann.

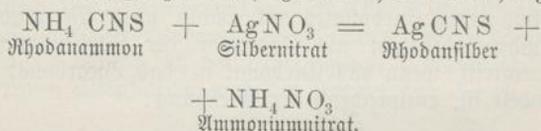
f) Bestimmung von Rhodanverbindungen.

Die Rhodan-Verbindungen, welche als Salze der Rhodanwasserstoffsäure HCNS aufzufassen sind, zeigen durchwegs die charakteristische Reaction mit Eisenoxydsalz-

lösungen, indem sie mit diesen eine Lösung von blutrother Färbung bilden.

Ihre Bestimmung erfolgt auf Grund der schon besprochenen Thatsache, daß sie mit Silber unlösliches Rhodan Silber (Schwefelcyan Silber) bilden. Zur Erkennung jenes Punktes, an welchem diese Fällung beendet ist, dient die erwähnte Rothfärbung mit Eisenoxydsalz, also die gleiche Reaction, welche wir zur maÑanalytischen Bestimmung des Silbers mittelst Rhodanlösung, oder bei Rückmessung übersättigter Silberlösungen mittelst derselben verwenden.

Die Umkehrung verläuft glatt nach der Gleichung:



Als Indicator dient eine gesättigte Lösung von Eisenammoniumalaun.

Die Ausführung der Bestimmung von Rhodaniden geschieht in der Weise, daß man 7 bis 10 Gr. des zu untersuchenden Rhodanides zu einem Liter löst, mit der klaren Lösung eine Bürette füllt und in einer weißen Porzellschale vorgelegte 10 oder 20 Ccm. Zehntel-Silberlösung, nach Zusatz von 5 Ccm. der Ammoniumalaunlösung und soviel Salpetersäure, daß die Lösung farblos wird, bis zum Auftreten der ersten bleibenden bräunlichen Färbung titriert.

Ein Cubikcentimeter Zehntel-Normal-Silberlösung entspricht:

0.007597 Gr. Rhodanammonium $\text{NH}_4 \text{ CNS}$,
0.009699 » Kaliumrhodanid KCNS .

Würden z. B. 10.0 Gr. Kaliumrhodanid zu einem Liter gelöst und zur Titration von 20 Ccm. Zehntel-Silberlösung 25.0 Ccm. Rhodanidlösung verbraucht, so enthalten diese

$25.0 \times 0.009699 = 0.2425$ Gr. Rhodankalium.
 1000 Cbcm. oder 7.5 Gr. enthalten daher 0.245×40
 $= 9.70$ Gramm Rhodankalium, oder das Rhodanid enthält
 97 Procent.

g) Bestimmung des Silbers.

Die Bestimmung des Silbers kann auf verschiedene Weise erfolgen, und zwar entweder mittelst Kochsalzlösung und Verwendung von chromsaurem Kalium als Indicator, oder aber durch Fällung als Rhodansilber, wobei Eisenammoniumalaun zur Erkennung des Endpunktes der Reaction verwendet wird.

Beide Methoden haben wir schon ausführlich besprochen, es genügt daher hier auf die betreffenden Stellen, siehe Seite 408 und 412, zu verweisen.

Zu bemerken ist nur, daß die Bestimmung dann in umgekehrter Weise erfolgt. Man versetzt also die zu messende Silberlösung, welche neutral sein muß, mit einigen Tropfen Kaliumchromatlösung, und setzt solange Chlornatriumlösung zu, bis die rothe Farbe des Chromsilbers verschwunden ist. In der Regel löst sich jedoch das Chromsilber nicht sehr rasch und es kommt oft vor, daß hierdurch eine Ueberschreitung des Endpunktes stattfindet. In einem solchen Falle titrirt man dann mit Silberlösung zurück, bis die rothe Farbe des Silberchromates eben wieder auftritt.

Die zur Untersuchung bestimmte Silberprobe wird abgewogen und in reiner, chlorfreier Salpetersäure gelöst; man neutralisirt, soferne man mit Kochsalzlösung arbeiten will, mit kohlen-saurem Kalk, oder mit Magnesia.

Ein Cubikcentimeter zehntel Normal-Chlornatrium- oder Rhodanlösung entspricht:

0.010766 Gr. Silber oder

0.016955 » Silberniträt.

Bezüglich der sogenannten technischen Silberprobe, welche in den Münzwerkstätten vorgenommen wird, sei auf die einschlägige Fachliteratur verwiesen.

h) Bestimmung von Kupfer.

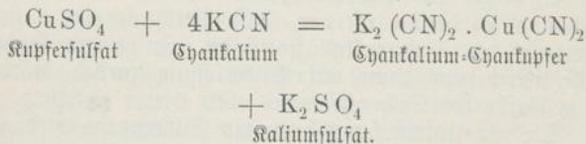
Die Bestimmung des Kupfers durch Fällung kann nach vier verschiedenen Methoden erfolgen und zwar:

- α) Bestimmung des Kupfers mittelst Cyankalium,
- β) Bestimmung des Kupfers mittelst Schwefelnatrium,
- γ) Bestimmung des Kupfers mittelst Rhodanammun,
- δ) Bestimmung des Kupfers mittelst Ferrocyankalium.

α) Bestimmung des Kupfers mittelst Cyankalium.

Das Princip dieser Methode haben wir schon bei Besprechung der Bestimmung des Cyankaliums mittelst Kupferlösung kennen gelernt; während man dort eine Kupferlösung von bekanntem Gehalte verwendet, und jene Menge Cyankalium ermittelt, welche zu ihrer Entfärbung erforderlich ist, wird hier der umgekehrte Weg eingeschlagen. Man bestimmt die Menge einer Cyankaliumlösung von bekanntem Gehalte, welche erforderlich ist, um eine gegebene Menge Kupferlösung, deren Gehalt an Kupfer zu bestimmen ist, zu entfärben.

Der Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:



Die Bestimmung wird in der Weise ausgeführt, daß man eine gewogene Menge Kupfer oder kupferhaltiger Substanz in reiner Schwefelsäure löst, und die Lösung ohne Verlust in eine Porzellanschale bringt. Dort wird sie mit Ammoniak übersättigt, so daß alles Kupfer in der Flüssigkeit als tiefblau gefärbtes Kupferoxydammon enthalten ist und hierauf mittelst einer Cyankaliumlösung von bekanntem Gehalte so lange tropfenweise versetzt, bis eben die blaue Färbung der Lösung verschwunden ist.

Da das käufliche Cyankalium niemals vollkommen rein ist, kann es auch nicht zur Herstellung einer normalen Lösung durch Einwage dienen. Man bereitet sich daher, indem man beiläufig 7 Gr. Cyankalium zu einem Liter löst, eine annähernd zehntelnormale Lösung und stellt deren Titer gegen reines metallisches Kupfer, oder gegen reinen, wiederholt umkristallisirten und nicht verwitterten Kupfervitriol.

Eine genau zehntelnormale Cyankaliumlösung würde, da nach obenstehender Gleichung ein Molekül Kupfersulfat vier Moleküle Cyankalium verbraucht, pro Cubikcentimeter 0.0015795 Gr. Kupfer entsprechen.

Soll diese Methode richtige Resultate ergeben, so ist es einerseits erforderlich, daß die Bestimmung stets unter den gleichen Verhältnissen ausgeführt wird und daß andererseits die Lösung frei ist von solchen Stoffen, auf welche das Cyankalium ebenfalls einwirkt.

Die Lösungen von Cyankalium sind sehr wenig titerbeständig, da sie sich sehr leicht unter Braunfärbung zersetzen und da schon die Kohlensäure der Luft Abspaltung von Blausäure bewirkt. Man muß daher womöglich stets mit frisch bereiteten Lösungen arbeiten, oder doch den Titer sehr oft einer Controle unterziehen.

Schließlich darf nie übersehen werden, daß Cyankalium ein fürchterliches Gift ist und daß dasselbe, auf offene Wunden gebracht, sehr heftige Vergiftungserscheinungen hervorzurufen vermag.

β) Bestimmung des Kupfers mittelst Schwefelnatrium.

Durch Schwefelnatriumlösung wird Kupfer in alkalischer Lösung gefällt, wobei es sich je nach der Temperatur, bei welcher die Bestimmung vorgenommen wird, als schwefelhaltiger Niederschlag von verschiedener Zusammensetzung abscheidet. Wird bei gewöhnlicher Temperatur operirt, so entsteht Einfachschwefelkupfer, Cu_2S , welches sich jedoch nur sehr schwierig absetzt und daher das Erkennen, sowie

die Bestimmung des Endpunktes bedeutend erschwert und unsicher macht.

Wird die Bestimmung bei höheren Temperaturen vorgenommen, so ändert sich mit diesen auch die Zusammensetzung des Niederschlages, jedoch setzt sich derselbe bedeutend leichter zu Boden. Man arbeitet daher nach dieser Methode, welche von Pelouze angegeben wurde, bei Temperaturen, welche zwischen 60 bis 80 Grad C. liegen, der entstehende Niederschlag ist dann ein Oxyduret von der Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot \text{CuS}$.

Zur Bestimmung des Endpunktes der Reaction kann man sowohl das Verschwinden der blauen Farbe — man arbeitet in ammoniakalischer Lösung — als auch, und dies ist das Zweckmäßigste, jenen Punkt aussuchen, an welchem ein weiterer Zusatz von Schwefelnatriumlösung keine Fällung mehr bewirkt. Dieser läßt sich mit großer Schärfe erkennen und gestattet eine sehr genaue Bestimmung des Kupfers.

Die Bestimmung nimmt man in einem Mischcylinder vor, welcher etwa 300 Cbcm. faßt, die Kupferlösung wird vorher auf ungefähr 200 Cbcm. verdünnt. Nach jedem Zusätze von Schwefelnatrium läßt man den Niederschlag absetzen und läßt die nächsten Tropfen der Schwefelnatriumlösung am Rande des Mischcylinders in die Flüssigkeit laufen, auf diese Weise läßt es sich am leichtesten erkennen, ob noch eine Fällung eintritt oder nicht.

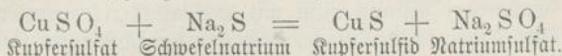
Das Verdünnen nimmt man mit Wasser von 60 bis 70 Grad C. vor, höhere Temperaturen sind zu vermeiden.

Die Schwefelnatriumlösung wird auf eine Kupferlösung eingestellt, welche im Liter 10 Gr. Kupfer enthält, und zwar ertheilt man ihr eine solche Concentration, daß sich annähernd gleiche Volumina derselben und der Kupferlösung entsprechen. Die Kupferlösung wird am besten durch Lösen von reinem, elektrolytisch gefälltem Kupfer in Schwefelsäure bereitet.

Verhältnißmäßig einfacher ist die Bestimmung des Kupfers mittelst Schwefelnatriumlösung, wenn man nicht

in ammoniakalischer, sondern in saurer Lösung operirt. Dann ist die Abscheidung des Niederschlages vollständig unabhängig von der Temperatur, auch hat derselbe stets die gleiche Zusammensetzung und besteht aus Einfach-Schwefelkupfer Cu S .

Die Umsehung verläuft nach folgender Gleichung:



Man nimmt die Bestimmung ebenfalls in einem Mischcylinder vor, verdünnt die Probe entsprechend, säuert mit reiner Salzsäure an und verschließt den Cylinder nach jeder Zugabe von Schwefelnatrium mittelst des dazugehörigen Stöpfels. Dann schüttelt man tüchtig um, es hat dies den Zweck, den sich etwa oberhalb der Flüssigkeit ansammelnden Schwefelwasserstoff zur Absorption zu bringen.

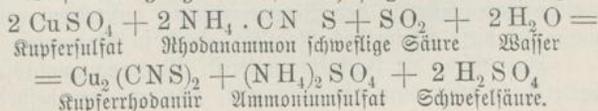
Auch hier beobachtet man jenen Punkt, an welchem ein weiterer Zusatz von Schwefelnatrium keine Fällung mehr hervorruft, indem man den Cylinder, nachdem sich der Niederschlag größtentheils abgesetzt hat, und während man neuerdings Schwefelnatriumlösung zugiebt, über weißes Papier hält.

Die Titerstellung der Schwefelnatriumlösung erfolgt in gleicher Weise wie oben angegeben; über die Darstellung derselben siehe S. 414.

7) Bestimmung des Kupfers mittelst Rhodan- ammon.

Die Bestimmung des Kupfers mittelst Rhodanlösung beruht auf der Thatsache, daß bei Gegenwart von Reduktionsmitteln durch Rhodanzalze alles Kupfer als Sulfocyan-(Rhodan-)kupfer niedergeschlagen wird.

Dieser Vorgang verläuft nach folgender Gleichung:



Als Reductionsmittel eignet sich am besten die schweflige Säure.

Das Kupferrhodanür ist weiß und vollkommen unlöslich. Die Ausfällung erfolgt jedoch nur aus erwärmter Lösung vollständig.

Da das entstehende Kupferrhodanür weiß ist, läßt sich das Ende der Fällung nicht mit Sicherheit erkennen, man verfährt daher in der Weise, daß man zunächst einen Ueberschuß von Rhodanlösung zugeibt, dann die Lösung erkalten läßt, dieselbe auf ein bekanntes Volumen bringt, einen Theil von Kupferrhodanür abfiltrirt und in einem aliquoten Theile des Filtrates in bekannter Weise mittelst Silberlösung und Eisensalaun als Indicator den Ueberschuß der Rhodanammonlösung zurückmißt. Die freie Schwefelsäure ist hierbei, soferne sie nicht in zu großem Ueberschusse vorhanden ist, nicht hinderlich, eventuell kann sie in der Weise entfernt werden, daß man salpetersauren Baryt zufügt. Es entsteht dann unlösliches Baryumsulfat und freie Salpetersäure, welche in keiner Weise störend wirkt.

Die zu untersuchende Substanz muß frei von Silber, Quecksilber, Chlor, Brom, Jod und Cyan sein, sie wird in Salpetersäure gelöst und ein eventueller zu bedeutender Ueberschuß derselben durch Eindampfen verjagt. Dann verdünnt man die Lösung, fügt eine solche Menge schwefliger Säure hinzu, daß die Flüssigkeit deutlich darnach riecht, und fällt mit einem Ueberschusse zehntelnormaler Rhodanammoniumlösung.

Um einen Maßstab für die zuzusetzende Menge Rhodanammonlösung zu haben, ist es gut, wenn man von der zu untersuchenden Substanz stets jene Menge abwägt, welche dem Hundertstel-Normalgewicht des Kupfers entspricht, also 0.6318 Gr., es sind dann zur Ausfällung alles Kupfers 100 Cbcm. Zehntel-Rhodanammon vollständig ausreichend, welche man mittelst der Pipette zusetzt, außerdem erhält man auf diese Weise das Resultat gleich in Procenten.

Hat man die Fällung mittelst Rhodanammonlösung bewirkt, so läßt man die Flüssigkeit erkalten oder befördert

dies durch Einstellen derselben in kaltes Wasser, füllt sie dann sammt den Niederschlag in einen bis zur Marke 500 Cbcm. fassenden Kolben, verdünnt bis zu derselben und mischt gut durch. Dann läßt man den Kolben einige Minuten stehen, damit sich das Kupferrhodanür zum größten Theile absetzt, filtrirt dann einen Theil der Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter ab und entnimmt vom klaren Filtrate aliquote Theile mittelst der Pipette. Diese bringt man in eine Porzellanschale, versetzt mit 5 Cbcm. Eisenalaunlösung, fügt Salpetersäure zu und titrirt nun auf farblos mittelst Zehntel-Silberlösung.

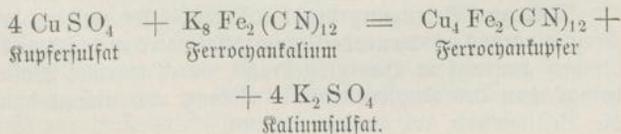
Die zur Rückmessung des Ueberschusses an Rhodan ammon verbrauchte Menge Silberlösung rechnet man zunächst auf das gesammte Volumen um, zieht diese Menge von 100 (oder überhaupt von der Anzahl der zugesetzten Cubikcentimeter Rhodanlösung) ab und der Rest giebt gleich, sofern man von 0.6318 Gr. Substanz ausgegangen ist, den Gehalt derselben an Kupfer an.

Hat man nicht diese Menge gewählt, so entspricht ein Cubikcentimeter zehntelnormaler Rhodanammonlösung:

0.006318 Gr. Kupfer Cu, oder
 0.015900 „ Kupfersulfat CuSO_4 , oder
 0.024880 „ krystallisirtem Kupfervitriol $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

d) Bestimmung des Kupfers mittelst Ferrocyankalium.

Wird eine Kupferlösung mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) versetzt, so entsteht ein brauner Niederschlag von Ferrocyankupfer:



Auf diese Reaction gründete M. Spica ein Verfahren zur maſſanalytiſchen Beſtimmung des Kupfers, insbeſondere im Kupfervitriol. Zur Erkennung des Endpunktes der Reaction, wo eben alles Kupfer ausgefällt und eine ganz geringe Menge der Ferrochankaliumlöſung im Ueberſchuſſe vorhanden iſt, benützt Spica die blaue Färbung, welche Eiſenorydſalze mit Ferrochankalium geben.

Die Ausföhrung dieſer Beſtimmung geſchieht in folgender Weiſe:

Man ſtellt eine Löſung aus reinem kryſtalliſirtem Ferrochankalium dar, welche im Liter 0.8475 Gr. enthält und läßt dieſelbe aus einer Bürette in die wäſſerige, mit Salzfäure angeſäuerte, circa 0.5 procentige Löſung einer gewogenen Menge des zu unterſuchenden Kupfervitrioles einfließen. Die Reaction iſt beendet, wenn ein Tropfen der Flüſſigkeit auf einem mit Eiſenchloridlöſung getränkten und getrockneten Papierſtreifen eben eine ſchwach blaue Färbung hervorruft.

1 Cbcm. der Ferrochankaliumlöſung entſpricht einem Milligramm kryſtalliſirtem Kupfervitriol $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

Iſt das zu unterſuchende Kupferſulfat eiſenhaltig, was bei manchen Handelsſorten deſſelben der Fall iſt, ſo muß zunächſt das Eiſen entfernt werden. Es geſchieht dieſes, indem man die Löſung mit Ammoniak verſetzt. Das Eiſen wird als Eiſenorydhydrat gefällt, während das Kupfer als prachtvoll tiefblau gefärbtes Kupferorydammoniak in Löſung bleibt. Man filtrirt nun das abgeſchiedene Eiſenorydhydrat ab, wäſcht es gut mit heißem Waſſer aus und titrirt das geſammte Filtrat mit den Waſchwäſſern in der angegebenen Weiſe mittelſt Ferrochankaliumlöſung, nachdem man mit Salzfäure angeſäuert hat.

Das zur Vertilgung des die Nebenblätter zerſtörenden Peronosporapilzes dienende Kupferſulfat wird mit Schwefelblumen gemengt in Handel gebracht, durch warmes Waſſer bringt man den Kupfervitriol in Löſung und nimmt dann die Beſtimmung, wie angegeben, vor.

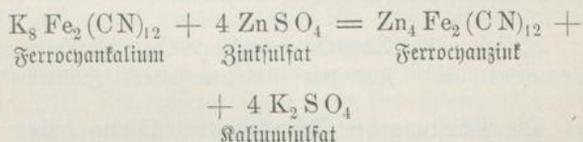
Gegen diese Methode ist einzuwenden, daß es nicht empfehlenswerth erscheint, die Lösung von Ferrocyankalium, welches mit 6 Molekülen Wasser krystallisirt, durch Abwägen desselben herzustellen, da das Präparat verwittert. Dagegen kann man das durch Trocknen bei 100 Grad vollständig entwässerte Ferrocyankalium verwenden.

i) Bestimmung von Zink.

Die maÑanalytische Bestimmung von Zink mittelst Fällungsmethoden kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden. Insbesondere kommen als Fällungsmittel Ferro- und Ferricyankalium, sowie Schwefelnatriumlösung in Betracht.

Wird die Fällung des Zinkes mit einer Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Gehalte vorgenommen, so dient als Endreaction eine Löffelprobe mit einer Lösung von essigsaurem oder salpetersaurem Uran. Ist gelbes Blutlaugensalz im Ueberschusse vorhanden, so entsteht in Verbindung mit der Uranlösung eine braune Färbung.

Diese Methode besitzt den Uebelstand, daß die Fällung des Zinkes als Ferrocyanzink nicht entsprechend der Gleichung:

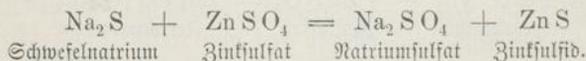


erfolgt, sondern ein Molekül Ferrocyankalium bringt eine geringere, als der Gleichung entsprechende Menge Zink zur Fällung. Diese Methode giebt daher immer nur annähernd richtige Resultate, und eignet sich sowohl aus diesem Grunde, als auch deshalb, da bessere Methoden zur Verfügung stehen, nicht zur maÑanalytischen Bestimmung des Zinkes.

Wird die Fällung des Zinks mittelst Ferrichalkaliumlösung vorgenommen, so wird das Zink als Ferrichanzink gefällt. Ein Ueberschuß der Ferrochalkaliumlösung wird durch die Reaction derselben gegenüber Eisenoxydsalzen erkannt, mit welchen eine blaue Färbung entsteht. Diese wird jedoch durch das in jedem Tropfen der Probe suspendirte Ferrichanzink ebenfalls hervorgerufen, man nimmt daher die Tüpfelprobe in der Weise vor, daß man je einen Tropfen der Lösung und einen Tropfen eines Ferrosalzes in einiger Entfernung auf Filtrirpapier aufsetzt. Es wird dann die Flüssigkeit von dem Papiere aufgesogen, während das Ferrichanzink festgehalten wird und an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten entsteht, soferne schon Ferrichalkalium im Ueberschusse vorhanden ist, eine blaue Zone.

Auch diese Reaction verläuft nicht in der Weise, wie es die Gleichung erfordern würde. Dazu kommt noch der Uebelstand, daß Lösungen von Ferrichalkalium sehr wenig titerbeständig sind und schon durch das Licht eine Veränderung erfahren. Aus diesem Grunde vermochte sich auch diese Methode nicht einzubürgern.

Am sichersten gelingt die Bestimmung des Zinks durch Fällung, wenn man mit einer Schwefelnatriumlösung als Fällungsmittel operirt und das Zink aus ammoniakalischer Lösung als Zinkfulfid abscheidet:



Die Bereitung der Schwefelnatriumlösung haben wir schon auf S. 414 besprochen. Zur Titerstellung verwendet man am zweckmäßigsten eine Lösung, deren Gehalt an Zink genau bekannt ist. Dieselbe wird am besten in der Weise bereitet, daß man 10 Gr. chemisch reines, arsenfreies Zink in verdünnter Schwefelsäure löst und die Lösung auf ein Liter bringt, nachdem man vorher einige Gramm Chlorammonium und soviel Ammoniak zugefügt hat, daß der

ursprünglich entstehende Niederschlag wieder gelöst wurde. Diese zur Titerstellung dienende Lösung aus Zinksulfat zu bereiten, ist nicht rathsam, da dasselbe in seinem Wassergehalte sehr leicht Schwankungen unterworfen ist und man daher niemals sicher ist, ob das vorliegende Salz das normale mit 7 Molekülen Krystallwasser ist, oder ob es nicht schon einen Theil seines Krystallwassers durch Verwitterung verloren hat.

Der Schwefelnatriumlösung ertheilt man eine solche Stärke, daß sich ungefähr gleiche Theile derselben, sowie der Zinklösung mit 10 Gr. Zink im Liter entsprechen.

Zur Erkennung des Endpunktes verwendet man entweder das schon erwähnte Kobaltpapier (siehe S. 416) oder aber besser eine Lösung von Nickelchlorür, auf welche das suspendirte Schwefelzink nicht einwirkt.

Tritt mit Nickelchlorür, indem man je einen Tropfen desselben, sowie der zu untersuchenden Lösung auf einem weißen Porzellanteller zusammen bringt, eine schwärzliche Färbung ein, so ist ein Ueberschuß von Schwefelnatriumlösung vorhanden.

Die Ausführung dieser Methode erfolgt in gleicher Weise, wie schon bei der Bestimmung des Kupfers mittelst Schwefelnatriumlösung beschrieben wurde. Auch kann man in der Weise vorgehen, daß man zunächst die Lösung des Zinksalzes, welche ammoniakalisch sein muß, mit einem geringen Ueberschusse der Schwefelnatriumlösung versetzt und diesen dann mittelst der Zinklösung von bekanntem Gehalte zurücktitriert. Im letzteren Falle dient das Verschwinden der schwarzen Färbung mit Nickelchlorür zur Erkennung des Endpunktes.

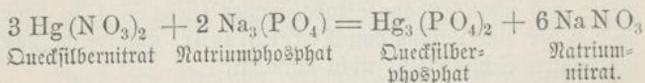
Diese Methode liefert wohl untereinander übereinstimmende Resultate, doch sind dieselben nicht vollkommen richtig. Die Abweichung ist aber nur verhältnißmäßig gering, so daß diese Methode mit Vortheil dort, wo es auf absolute Genauigkeit nicht ankommt, verwendet werden kann. Die Titerstellung der Schwefelnatriumlösung muß sehr häufig

vorgenommen werden, da sich der Titer derselben sehr rasch ändert.

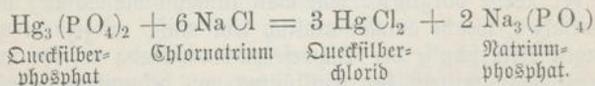
j) Bestimmung von Quecksilberoxyd und
=Oxydul.

Die Bestimmung von Quecksilberoxyd erfolgt am besten nach der Methode von Liebig, welche auf der Ueberführung des Quecksilbersalzes in phosphorsaures Salz und Umwandlung desselben mittelst Kochsalzlösung in Quecksilberchlorid, beruht.

Diese Reactionen verlaufen nach folgenden Gleichungen:



Bersetzt man eine Lösung eines Quecksilberoxydsalzes, welche vollständig neutral sein muß und das Quecksilber nicht als Chlorid enthalten darf, mit einer Lösung von phosphorsaurem Natrium, so wird nach obiger Gleichung das Quecksilber quantitativ als weißes Phosphat gefällt. Läßt man nun Kochsalzlösung zufließen, so geht das Phosphat in Chlorid über:



Indem man nun feststellt, welche Menge einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalte erforderlich ist, um den Niederschlag von Quecksilberphosphat zum Verschwinden zu bringen, wird dessen Menge gleichzeitig maßanalytisch bestimmt, da aus dem verbrauchten Volumen Kochsalzlösung die äquivalente Menge Quecksilberoxyd berechnet werden kann.

Wie aus obenstehenden Gleichungen ersichtlich ist, bringen zwei Äquivalente Chlornatrium ein Äquivalent

Quecksilber in Lösung, eine zehntelnormale Kochsalzlösung entspricht daher einer zwanzigstelnormalen Lösung von Quecksilberoxyd.

Die Bestimmung wird in der Weise ausgeführt, daß man zunächst die Lösung des Quecksilberoxydsalzes, welche vollständig neutral sein muß, mit einer solchen Menge einer Lösung von Natriumphosphat versetzt, daß alles Quecksilber ausgefällt wird, also ein geringer Ueberschuß von phosphorsaurem Natrium vorhanden ist. Ein zu großer Ueberschuß der letzteren läßt sich leicht vermeiden, wenn man beobachtet, ob auf weiteren Zusatz noch ein Niederschlag entsteht oder nicht.

Dann bringt man das Gefäß, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, und zwar sogleich, damit der Niederschlag von Quecksilberphosphat nicht krystallinisch wird, unter die Kochsalzbürette und läßt nun so lange vorsichtig Kochsalzlösung zufließen, bis der weiße Niederschlag von Quecksilberphosphat eben zum Verschwinden gebracht wurde. Um diesen Punkt leichter erkennen zu können, benützt man schwarzes Papier als Unterlage.

Eine Bestimmung des etwa im Ueberschusse zugegebenen Chlornatriums mittelst Silberlösung und Kaliumchromat führt zu keinem Resultate, da auch das phosphorsaure Salz auf die Silberlösung einwirkt.

1 Cbcm. zehntelnormale Kochsalzlösung entspricht:

- 0.00999 Gr. Quecksilber Hg,
- 0.010788 > Quecksilberoxyd Hg O,
- 0.016179 > Quecksilbernitrat Hg (N O₃)₂.

Eine andere Methode zur Bestimmung des Quecksilbers gründet sich auf die Unlöslichkeit des Quecksilberjodides in Salpetersäure; Jodalkaliumverbindungen dürfen nicht vorhanden sein. Die zum Ansäuern der Probe dienende Salpetersäure muß eine geringe Menge Untersalpetersäure enthalten, damit sich beim Titriren mit einer Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalte ein Ueberschuß der letzteren durch Bildung von freiem Jod zu erkennen giebt. Man erhält eine

Salpetersäure, welche eine genügende Menge Untersalpetersäure enthält, wenn man reine Salpetersäure einige Zeit dem Sonnenlichte aussetzt.

Zur Bestimmung des Quecksilbers nach dieser Methode, welche von A. Carnot angegeben wurde, muß das Quecksilber als Drydsalz, beziehungsweise als Chlorid vorhanden sein, man verdünnt die Lösung auf 100 bis 150 Cbcm. und fügt etwa 10 Cbcm. der Untersalpetersäure enthaltenden Salpetersäure zu, sowie etwas Stärkekleister. Dann läßt man aus einer Bürette unter beständigem Umschütteln zehntelnormale Jodkaliumlösung zufließen. Diese wird bereitet, indem 16.557 Gr. Jodkalium zu einem Liter gelöst werden. Sobald das Quecksilber vollständig als unlösliches Jodid abgeschieden ist, bewirkt der geringste Ueberschuß von Jodkaliumlösung bei Gegenwart der Untersalpetersäure das Auftreten von freiem Jod und somit die Blaufärbung der Stärke. Mit dem Auftreten der bleibenden Färbung ist das Ende der Reaction erreicht. Wenn man durch den ersten Versuch die Menge des Quecksilbers annähernd festgestellt hat, ist es vortheilhaft, bei der Controlbestimmung nahezu die ganze erforderliche Menge der Jodkaliumlösung auf einmal zuzugeben und erst dann mit Stärkekleister und Salpetersäure zu versetzen, worauf die Titration in der oben beschriebenen Weise zu Ende geführt wird.

Diese Methode ist nicht anwendbar, wenn gleichzeitig freie Salzsäure oder eine größere Menge von Chloralkalimetallen vorhanden ist.

Die Factoren sind die gleichen wie oben angegeben.

Die maßanalytische Bestimmung des Quecksilberoxyduls beruht darauf, daß lösliche Verbindungen desselben durch Chlornatriumlösungen in Quecksilberchlorür übergeführt werden. Das Quecksilberchlorür $HgCl$ (Calomel) bildet ein weißes, schweres, unlösliches Pulver.

Der Moment, in welchem eben alles Quecksilber durch die Kochsalzlösung als Chlorür ausgefällt ist, läßt sich nicht mit Sicherheit erkennen, man geht daher in der Weise

vor, daß man zunächst einen geringen Ueberschuß der Kochsalzlösung zufließen läßt und dann in bekannter Weise das Chlornatrium, welches im Ueberschusse vorhanden ist, durch Titration mit Silberlösung unter Verwendung von chromsaurem Kalium als Indicator zurücktitrirt.

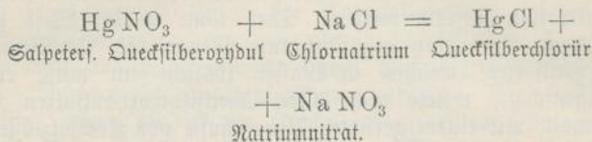
Da die Silberlösung jedoch ebenfalls auf das Quecksilberchlorür einwirken würde, muß dieses vorher durch Filtration entfernt werden. Dies kann in der Weise geschehen, daß man eine bekannte Menge des Quecksilberoxydulsalzes, welches in Wasser löslich sein muß, eine Eigenschaft, welche nicht allen Quecksilberoxydulsalzen zukommt, mit einem geringen Ueberschusse von Kochsalzlösung versetzt, die Flüssigkeit durch ein Filter gießt und dann auch mittelst der Spritzflasche den gesammten Niederschlag von Quecksilberchlorür auf dasselbe bringt. Dann wäscht man mit Wasser gut aus, sammelt das Filtrat und alle Waschwässer und bestimmt in diesen in bekannter Weise das Chlornatrium.

Dieser Vorgang wird dadurch etwas complicirter, daß man genöthigt ist, den Niederschlag auszuwaschen. Dies kann in einfacher Weise umgangen werden, indem man das zu untersuchende Quecksilberoxydulsalz in gewogener Menge in einen Meßkolben bringt, darin mit überschüssiger Kochsalzlösung versetzt, zur Marke auffüllt und nach dem Mischen durch ein trockenes Faltenfilter einen Theil der Flüssigkeit abfiltrirt. Von dem Filtrate, welches vollkommen klar sein muß, entnimmt man dann mittelst der Pipette aliquote Theile und ermittelt in diesen den Gehalt an Chlornatrium.

Die am häufigsten vorkommenden Quecksilberoxydulsalze, das Sulfat und das Nitrat, sind in Wasser nur schwierig löslich, das letztere besitzt ferner die Eigenschaft, daß es wohl in wenig Wasser löslich ist, mit viel Wasser aber basische, unlösliche Verbindungen bildet. Beide Salze sind aber sehr leicht in verdünnter Salpetersäure löslich und man nimmt deshalb zur Lösung stets verdünnte Salpetersäure.

Es sei hier daran erinnert, daß man vor der Bestimmung des überschüssigen Chlornatriums stets die freie Salpetersäure durch Neutralisation mit Magnesiamilch entfernen muß.

Die Umsetzung zwischen Quecksilberoxydulsalzen und Chlornatriumlösung verläuft nach folgender Gleichung:



Die Ausführung der Bestimmung geht aus dem eben Gesagten hervor, die Berechnung der vorhandenen Menge Quecksilberoxydulsalz geschieht in der Weise, daß man von den ursprünglich zugelegten Cubikcentimetern Kochsalzlösung die durch Titration mit Silberlösung wiedergefundenen auf die gesammte Flüssigkeitsmenge bezogen, in Abzug bringt und die also thatsächlich zur Ueberführung des Quecksilberoxydulsalzes in das Chlorür erforderliche Chlornatriummenge, beziehungsweise die Cubikcentimeter Zentel-Normal-Chlornatriumlösung mit dem entsprechenden Factor multiplicirt.

Ein Cubikcentimeter Zehntel-Normal-Chlornatriumlösung entspricht

0.020778 Gr.	Quecksilberoxydul	Hg ₂ O,		
0.024771	»	schwefelsaurem Quecksilberoxydul Hg ₂ SO ₄ ,		
0.026169	»	salpetersaurem	»	Hg ₂ NO ₃ .

k) Bestimmung der Alkalien und Erdalkalien.

Liegen die Alkalien oder Erdalkalien in Form ihrer Chloride vor, so kann die Bestimmung derselben leicht mit Hilfe der Fällungsmethoden erfolgen, indem man jene Menge Chlor bestimmt, welche mit dem Alkali verbunden ist. Da

die Verbindungen stets die gleiche Zusammensetzung zeigen, so läßt sich aus dem gefundenen Chlorgehalte die diesem entsprechende Menge Kalium, Natrium, Baryum u. s. w. berechnen.

Sind die Alkalien oder Erdalkalien nicht schon als Chloride vorhanden, so gelingt deren Ueberführung in dieselben in der Regel sehr leicht.

Sulfate lassen sich in der Weise in Chloride verwandeln, daß man die Lösung derselben zunächst mit einem geringen Ueberschusse von Barytwasser, hergestellt durch Lösen von Aetzbaryt in Wasser, versetzt. Es wird die Schwefelsäure als unlösliches Baryumsulfat gefällt. Die Lösung enthält nun neben Aetzbaryt das Alkali als Hydroxyd. Nun leitet man Kohlensäure ein, bis aller Baryt als kohlen-saurer Baryt ausgefällt ist. Dann wird die Lösung sammt dem Niederschlage auf ein bekanntes Volumen gebracht, ein Theil derselben durch ein trockenes Faltenfilter abfiltrirt, und eine aliquote Menge des Filtrates mit reiner Salzsäure übersättigt und zur Trockene verdampft. Man erhält auf diese Weise die Alkalien als Chloride.

Dieses Verfahren ist insoferne ungenau, als auf das Volumen des Niederschlages, bestehend aus schwefelsaurem und kohlen-saurem Baryum nicht Rücksicht genommen wurde. Um diesen Fehler, welcher bei geringen Mengen des Niederschlages nicht sehr bedeutend ist, zu eliminiren, filtrirt man die ganze Flüssigkeitsmenge, wäscht den auf dem Filter verbleibenden schwefelsauren und kohlen-sauren Baryt mit heißem Wasser gut aus und verdampft das gesammte Filtrat sammt den Waschwässern mit Salzsäure zur Trockene. Um alle Salzsäure zu entfernen, empfiehlt es sich noch einigemale den Rückstand in Wasser aufzunehmen und neuerdings zur Trockene zu verdampfen. Dann wird das Chlor mit Silberlösung in bekannter Weise bestimmt.

Nitrate, das sind die Salze der Salpetersäure, können direct durch wiederholtes Abdampfen mit reiner Salzsäure in die Chloride übergeführt werden.

Desgleichen werden auch kohlen-saure Salze direct durch Uebersättigen mit Salzsäure und Abdampfen des Ueberschusses derselben in Chloride verwandelt.

Bezüglich der löslichen Salze des Baryums und Strontiums ist zu bemerken, daß dieselben mit Kaliumchromat unlösliche Niederschläge geben, daher kann hier zur Chlorbestimmung nicht Kaliumchromat als Indicator verwendet werden. Um jedoch das Rücktitriren der im Ueberschusse zugesetzten Silberlösung unter Verwendung von Eisensalzen als Indicator zu umgehen, kann man in der Weise verfahren, daß man zu der Lösung von Baryum- oder Strontiumchlorid einen geringen Ueberschuß einer Lösung von reinem Kaliumsulfat in Wasser zugebt. Es werden hierdurch Baryum und Strontium als Sulfate gefällt, während gleichzeitig eine äquivalente Menge von Chlorkalium entsteht und in Lösung bleibt. Dann kann durch directe Titration mit Silberlösung unter Verwendung von Kaliumchromat als Indicator das Chlor bestimmt werden. Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryum oder Strontium beeinflusst die Bestimmung in keiner Weise.

Ein Cubikcentimeter Zehntel-Normal-Silberlösung entspricht:

0.005836	Gr.	Chlornatrium	NaCl ,
0.007440	»	Chlorkalium	KCl ,
0.008488	»	Natriumnitrat	NaNO_3 ,
0.010092	»	Kaliumnitrat	KNO_3 ,
0.003995	»	Natriumhydroxyd	NaOH ,
0.6052915	»	Natriumcarbonat	Na_2CO_3 ,
0.01038	»	Baryumchlorid	BaCl_2
		u. s. w.	

Dieses Verfahren kann auch dazu dienen, in einem Gemenge von Kalium- und Natriumverbindungen den Gehalt an Kalium und Natrium zu ermitteln. Zu diesem Zwecke wird nach A. Claßen (Lehrbuch der Titrimethode) das Gemenge der beiden Alkalien durch Eindampfen mit Salzsäure in Chlorid übergeführt und dieses gewogen. Dann be-

stimmt man nach der bekannten Methode in dem Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium den Gehalt an Chlor. Wir bezeichnen das Gewicht der Chloride mit S, jenes des darin enthaltenen Chlores mit C, und setzen ferner

$$\begin{aligned}\text{Chlorkalium} &= x, \\ \text{Chlornatrium} &= y.\end{aligned}$$

$$\text{So ist I} \quad x + y = S.$$

Das Chlorkalium enthält entsprechend seiner Formel K Cl

$$\frac{35.37}{74.4} \text{ seines Gewichtes an Chlor,}$$

dies giebt, wenn wir diesen Bruch in einen Decimalbruch verwandeln,

$$0.4754;$$

desgleichen enthält das Chlornatrium Na Cl

$$\frac{35.37}{58.37} \text{ oder } 0.60596 \text{ seines Gewichtes an Chlor.}$$

x Chlorkalium enthalten also $x \cdot 0.4754$ Chlor und
y Chlornatrium enthalten $y \cdot 0.60596$ Chlor.

Die Summe der Chlormenge ist aber bekannt und gleich C, es ist also

$$\text{II} \quad . . . C = x \cdot 0.4754 + y \cdot 0.60596.$$

Setzen wir y aus der Gleichung I mit $S - x$ in die Gleichung II, so ist

$$\begin{aligned}x \cdot 0.4754 + (S - x) 0.60596 &= C, \text{ woraus} \\ x \cdot 0.4754 + S \cdot 0.60596 - x \cdot 0.60596 &= C; \text{ ferner} \\ x \cdot (0.60596 - 0.4754) &= S \cdot 0.60596 - C\end{aligned}$$

$$x = \frac{0.60596 \text{ S} - C}{1.13056}$$

oder $x = 4.6413 \text{ S} - 7.6585 \text{ C} = \text{Chlorkalium}$.

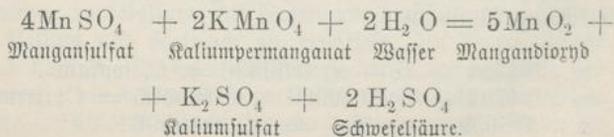
Die Menge des Chlornatriums erhält man, indem von der Summe S das nach obenstehender Berechnung gefundene Chlorkalium abgezogen wird.

Da sich bei dieser indirecten Bestimmung alle Fehler, welche bei der Bestimmung der gesammten Chloride, sowie des Chlores gemacht werden, im Endresultate rächen und zu sehr bedeutenden Abweichungen führen können, ergiebt diese Methode nur Zahlen, welche als annähernd richtig bezeichnet werden können. Sie ist daher nur dort anzuwenden, wo es nicht auf absolute Genauigkeit ankommt, und wo selbst größere Abweichungen von den wahren Werthen nicht allzusehr ins Gewicht fallen. Wo es sich dagegen um ganz genaue und zuverlässige Bestimmungen handelt, muß behufs quantitativer Bestimmung von Kalium und Natrium stets das gewichtsanalytische Verfahren durch Abcheidung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid und Wägung desselben eingeschlagen werden.

1) Bestimmung des Mangans.

Wird eine schwach saure, nahezu kochende Lösung eines Manganoxydulsalzes mit einer Lösung von Kaliumpermanganat versetzt, so wird hydratisches Mangansuperoxyd abgeschieden und die zugesetzte Permanganatlösung wird so lange entfärbt, als noch Manganoxydul vorhanden ist.

Diese Methode wurde von Volhard ausgearbeitet, sie stützt sich auf folgende Reaction:



Die Umsezung vollzieht sich aber nur dann analog der Gleichung, wenn gleichzeitig andere stark basische, nicht höher oxydirbare Metalloxyde, wie beispielsweise Zinkoxyd, oder ein Zinksalz vorhanden sind.

Das Ende der Reaction, welches an der auftretenden rothen Färbung der Permanganatlösung erkannt wird, ist am deutlichsten sichtbar, wenn man in schwefelsaurer Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure arbeitet. Organische Substanzen, welche ebenfalls durch das Permanganat oxydirt würden, dürfen nicht zugegen sein, auch darf die Menge eventuell anwesender Chloride nicht größer sein, als daß ihre Chlormenge im Maximum 0.5 Gr. Chlor im Liter entspricht.

Auch Eisen darf nicht in zu großer Menge und dann selbstverständlich nur als Oxyd zugegen sein. Bedeutendere Eisensmengen müssen vorher entfernt werden, dies geschieht am besten durch Zusatz von Zinkoxyd, wodurch schon bei gewöhnlicher Temperatur das Eisen als Hydroxyd ausfällt ohne daß Mangan mitgerissen wird.

Der Permanganatlösung, welche man zu dieser Bestimmung verwendet, ertheilt man entweder empirische Stärke, oder aber man verwendet die dem Systeme entsprechende zehntel-normale Permanganatlösung.

Im ersteren Falle werden nach Volhard 3.833 Gr. Kaliumpermanganat zu einem Liter gelöst, ein Cubiccentimeter dieser Lösung entspricht dann 0.002 Gr. Mangan.

Verwendet man dagegen die in der Oxydometrie gebräuchliche zehntel-normale Permanganatlösung, welche im Liter 3.160 Gr. Kaliumpermanganat enthält, so entspricht je ein Cubiccentimeter derselben 0.00165 Gr. Mangan.

Wie aus der oben angegebenen Gleichung hervorgeht, ist bei dieser Bestimmung des Mangans die Wirkungsweise der Permanganatlösung eine andere, als dort, wo sie ihre oxydirende Wirkung innerhalb einer klaren, stark sauren Lösung ausübt und hierbei selbst in Manganoxydul übergeht. Dies kommt jedoch hier nur soweit in Betracht, als auch das Normalgewicht des Mangans eine Aenderung er-

fahren muß. Dasselbe ist dann hier 16·5, während das in der Oxydimetrie gebrauchte 27·5 beträgt.

Die Titerstellung der Permanganatlösung erfolgt gegen eine Lösung von Mangansulfat $MnSO_4$, die 6·5300 Gr. wasserfreies Salz im Liter gelöst enthält. Ein Cubicentimeter dieser Lösung entspricht 0·00165 Gr. Mangan. Das Mangansulfat wird vorher durch gelindes Erhitzen in einer Porzellanschale entwässert.

Das bei jeder Bestimmung zuzusetzende Zinkoxyd, oder die Lösung von Zinksulfat darf Permanganatlösung nicht reduciren.

Die Ausführung der Bestimmung ist verschieden, je nachdem eine eisenfreie, oder eisenhaltige Lösung zu titriren ist.

Ist Eisen abwesend, oder nur in einer sehr geringen Menge vorhanden, so bringt man die Lösung des Mangansulfates in eine Kochflasche, versetzt sie mit 10 Cbcm. einer Zinksulfatlösung, welche 100 Gr. krystallisirten Zinkvitriol im Liter enthält, und verdünnt so stark, daß in 100 Cbcm. der Flüssigkeit nicht mehr als 0·25 Gr. Mangan enthalten sind. Neutrale Lösungen werden mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure angesäuert.

Nun wird der Inhalt des Kolbens zum Kochen erhitzt, dann nimmt man denselben vom Feuer und läßt Anfangs rasch, dann immer langsamer und vorsichtiger aus einer Bürette Zehntel-Permanganatlösung zufließen, bis die Rothfärbung immer langsamer verschwindet und dieselbe endlich nach neuerlichem Zusatz eines Tropfens stehen bleibt.

Zur sicheren Erkennung des Endpunktes ist es nöthig, daß sich der entstehende Niederschlag rasch zu Boden setzt. Dies wird erreicht, indem man die Lösung während des Zufließens der Permanganatlösung fortwährend umschüttelt. Sollte trotzdem das Mangandioxyd lange suspendirt bleiben, so läßt sich dieser Uebelstand in der Regel beheben, wenn man den Kolben nochmals erwärmt, jedoch ohne den Inhalt aufzutochen, und dann abermals kräftig umschüttelt. Schließlich muß die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit

deut
dure
Ber
bis
Best
beso

dies
Ma
eisen
dan
Tro
Zer
gege
zuri
verk
entf
Tro

Sal
wär
mar
Wa
schü

Nat
kom
wol
dar
Zin
oxy
übe
auf
des
ein
tra
pet

deutlich rosa gefärbt sein, und diese Färbung darf auch durch wiederholtes Umschwenken des Kolbens nicht zum Verschwinden gebracht werden. Eine Titrirung nimmt 12 bis 15 Minuten in Anspruch, man kann jedoch mehrere Bestimmungen nebeneinander ausführen, wenn für jede eine besondere Bürette vorhanden ist.

Sind größere Mengen Eisen vorhanden, so müssen diese vor Ausföhrung der Bestimmung abgetrennt werden. Manganhaltige Eisensorten, wie z. B. Roheisen, Spiegeleisen, Ferromangan u. s. w. löst man in Salpetersäure, dampft, ohne zu filtriren, in einer Porzellanschale zur Trockene und erhitzt den Rückstand bis zur vollständigen Zersetzung der Nitrate, wobei die in die Lösung übergegangenen kohlenstoffhaltigen Producte verbrennen. Die zurückbleibenden Oxyde digerirt man mit Salzsäure und verdampft schließlich, um diese wieder zu entfernen, die entstandene Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockene.

Die so erhaltenen Sulfate muß man zunächst mit Salpetersäure befeuchten und dann mit wenig Wasser erwärmen, bis alles in Lösung gegangen ist. Erst dann kann man verdünnen. Versucht man die Sulfate unmittelbar in Wasser zu lösen, so scheidet sich auch bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure leicht basisches Salz ab.

Die auf diese Weise bereitete Lösung wird hierauf mit Natriumhydroxyd versetzt, bis die freie Säure nahezu vollkommen abgestumpft ist, und dann mit Zinkoxyd versetzt, wodurch das Eisen ausgefällt wird. Dies erkennt man daran, daß die Lösung, welche bei allmählichem Zusatz des Zinkoxydes zuerst die dunkle Färbung des basischen Eisenoxydsalzes annimmt, plötzlich gerinnt und die Flüssigkeit über dem Niederschlage milchig wird. Hierauf verdünnt man auf ein Liter, schüttelt um und filtrirt nach dem Absitzen des Niederschlages die überstehende klare Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter ab. Ein aliquoter Theil des Filtrates wird nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salpetersäure, dann in der oben besprochenen Weise mit zehntel-

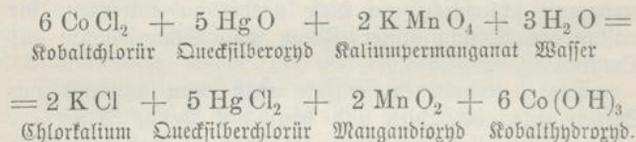
normaler Permanganatlösung bis zum Auftreten der rothen Färbung titirt.

1 Cbcm. zehntelnormaler Permanganatlösung entspricht

0.00165 Gr. Mangan Mn.

m) Bestimmung von Kobalt.

Die maßanalytische Bestimmung des Kobalts durch Fällung beruht darauf, daß Kaliumpermanganat aus einer Lösung von Kobaltchlorür, in welcher Quecksilberoxyd suspendirt ist, das Kobalt als Oxyd ausfällt, während gleichzeitig die Uebermangan säure in Mangansuperoxyd übergeht:



Das Ende der Umsetzung wird an der auftretenden rothen Farbe der dann in geringem Ueberschusse vorhandenen Permanganatlösung erkannt.

Da die Umsetzung niemals ganz glatt verläuft, muß der Titer der Permanganatlösung auf reines Kobalt gestellt werden, welches man in gewogener Menge in Chlorür verwandelt.

n) Bestimmung von Nickel.

Eine Methode zur Bestimmung des Nickels wurde von Lecoeuvre (Zeitschr. f. anal. Chemie, 1895) angegeben. Dieselbe beruht darauf, daß bei Gegenwart organischer Säuren in ammoniakalischer Lösung das Nickel durch Cyanidkaliumlösung als Cyanid gefällt wird, durch einen Ueberschuß des Fällungsmittels geht das Nickelcyanid jedoch

wieder in Lösung, und dies dient zur Erkennung des Endpunktes der Reaction.

Lecoeuvre hat diese Methode hauptsächlich zur Bestimmung des Nickels in den Nickelbädern, welche von den Galvanisireuren verwendet werden, ausgearbeitet. Man arbeitet mit einer 10procentigen Cyankaliumlösung, deren Gehalt mit Ammonium-Nickelsulfat, welches im Handel mit genügender Reinheit vorkommt, genau festgestellt wird. 1 Cbcm. dieser Lösung entspricht ungefähr 22 bis 23 Mgr. Nickel. Die Nickelbäder enthalten gewöhnlich Salze organischer Säuren, nämlich Tartrate oder Citrate. Sollten dieselben nicht zugegen sein, so müssen sie zugefügt werden, um bei dem Zufügen von Ammoniak die Fällung von Eisen zu verhindern.

Größere Mengen von Eisen, 5 bis 10 Procent vom Gehalte des Nickels, welche jedoch nur ausnahmsweise in Nickelbädern vorkommen, werden ebenfalls durch Ammoniumcitrat in Lösung erhalten. Dieselben beeinflussen das Resultat insoferne, als der Befund um einige Centigramme Nickel pro Liter höher ausfällt.

Ammonsalze und geringe Mengen freies Ammoniak haben keinen Einfluß auf das Resultat, größere Mengen freies Ammoniak verhindern die Fällung des Nickels.

Wenn die zu untersuchende Flüssigkeit weniger als 0.1 Gr. Nickel pro Liter enthält, so muß man entweder eindampfen oder die Cyankaliumlösung verdünnen.

Man arbeitet bei Abwesenheit größerer Mengen organischer Säuren oder deren Ammonsalzen bei gewöhnlicher Temperatur. Bei Anwesenheit derselben verfährt man in der Weise, daß man in gelinder Wärme, ohne zu verdünnen, die vorher neutralisirte Flüssigkeit mit einigen Cubikcentimetern 5procentigen Ammoniaks schwach alkalisch macht und alsdann unter fortgesetztem Umschütteln allmählich die Cyankaliumlösung einfließen läßt, zuletzt tropfenweise, bis die trübe Flüssigkeit klar und gelblich wird.

Die Abweichung vom wirklichen Gehalte an Nickel beträgt bei Lösungen, welche 10 Gr. Nickel im Liter ent-

halten, unter Titration von 100 Cbcm. 0.02 Gr. pro Liter.

Dieselbe Methode kann man auch zur Gehaltsbestimmung jedes Nickel enthaltenden Erzes oder metallurgischen Productes verwenden, mit Ausnahme derer, in denen das Nickel neben Kupfer, Zink und Kobalt vorkommt.

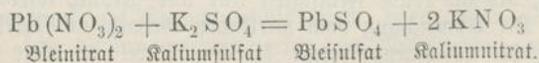
Daselbe Verfahren läßt sich für die Bestimmung des Zinks und Kobalts verwerthen. Man kann in gleicher Weise mit einer titrirten Nickellösung den Gehalt des Cyankaliums und der Cyanide des Handels bestimmen. Da jedoch bei der Untersuchung von Nickelerzen, welche stets erhebliche Mengen von Eisen enthalten und bei dem hochprocentigen Cyankalium des Handels die Anforderungen an die Genauigkeit der zur Bewerthung dienenden Methoden sehr weitgehende sind, glauben wir nicht, daß die Methode in dieser Hinsicht in Betracht kommen kann.

o) Bestimmung von Blei.

Zur maſanalytiſchen Bestimmung des Bleies durch Fällung wurden verschiedene Methoden in Vorschlag gebracht. So liefert das Blei mit Kaliumchromat unlösliches Bleichromat, wenn in essigsaurer Lösung gearbeitet wird. Doch erhält man hierbei keine übereinstimmenden Zahlen, auch ist die Erkennung des Endes der Reaction sehr schwierig, da sich die letzten Antheile des intensiv gelb gefärbten chromsauren Bleies nur sehr langsam absetzen.

Auch Schwefelnatriumlösung wurde empfohlen, doch erhält man hiermit noch weniger stimmende Resultate, als mit chromsaurem Kalium.

Die beste Methode beruht auf der Verwendung von Kaliumsulfat als Fällungsmittel und Fällung des Bleies als Bleisulfat. Diese Umsezung verläuft nach folgender Gleichung:



Das Blei muß in salpetersaurer Lösung vorliegen, ein Ueberschuß von Salpetersäure muß vorher abgestumpft werden.

Der Lösung von Kaliumsulfat giebt man zehntelnormale Stärke, indem man 8.694 Gr. des durch Umkrystallisiren gereinigten und durch mäßiges Glühen vollkommen entwässerten Salzes zu einem Liter löst.

Das Ende der Ausfällung wird durch eine Tüpfelprobe erkannt. Und zwar verwendet man das Verhalten von Bleilösungen gegen Jod, mit welchen gelbes Jodblei entsteht. Man tüpfelt auf Papier, welches mit einer Jodkaliumlösung und einer Natriumthioisulfatlösung bestrichen wurde. So lange noch die zu titirende Flüssigkeit Blei enthält, entsteht durch Austragen eines Tropfens der Lösung auf das erwähnte Papier ein gelber Fleck, die Ausfällung ist beendet, sobald dieser Fleck nicht mehr entsteht. Hierbei hat man darauf zu sehen, daß nicht auch Bleisulfat auf das Indicatorpapier gelangt, da dieses sich ebenfalls unter Bildung von Jodblei mit dem Jodkalium umsetzt. Man läßt deshalb, bevor man einen Tropfen entnimmt, die Flüssigkeit sich etwas klären, was bei dem hohen Gewichte des Bleisulfates sehr rasch erfolgt.

Diese Methode liefert etwas zu niedere Resultate, für manche Zwecke ist sie jedoch ausgezeichnet verwendbar, und zwar deshalb, da man keine Trennung des Bleies von anderen Metallen vorzunehmen hat, denn außer Blei wird kein anderes durch Schwefelsäure gefällt.

1 Cbcm. zehntelnormaler Kaliumsulfatlösung entspricht:

0.0103195	Gr. Blei Pb,
0.0111175	» Bleioxyd Pb O,
0.0119155	» Bleidioxyd Pb O ₂ ,
0.0115085	» Bleinitrat Pb (N O ₃) ₂ .

p) Bestimmung der Schwefelsäure.

Zur maßanalytischen Bestimmung der Schwefelsäure durch Fällung sind zwei Methoden in annähernd gleicher

Weise geeignet. Bei der einen wird die Fällung durch eine Bleilösung, bei der anderen durch eine Chlorbaryumlösung bewirkt.

Fällung der Schwefelsäure mittelst Bleisalz. Diese Bestimmung ist die Umkehrung jener, welche wir sub o, Bestimmung des Bleies, besprochen haben. Als Titerflüssigkeit dient eine Lösung von Bleinitrat, welche man durch Lösen von 16.085 Gr. salpetersaurem Blei zu einem Liter in zehntelnormaler Stärke erhält. Das salpetersaure Blei wird zerrieben, scharf getrocknet, und unter dem Exsiccator erkaltend gelassen.

Die Erkennung der vollständigen Ausfällung erfolgt ebenfalls durch die Jodreaction, indem man mit Jodkalium- und Thiosulfatlösung präparirtes Papier betüpfelt. Sobald Bleilösung im Ueberschusse vorhanden ist, entsteht ein gelber Fleck von Jodblei. Der Zusatz von Thiosulfatlösung zur Jodkaliumlösung hat den Zweck, das Auftreten von freiem Jod zu verhindern.

Wird die Ausfällung der Schwefelsäure mittelst Chlorbaryumlösung bewirkt, so läßt sich jener Punkt, an welchem eben alle Schwefelsäure in Baryumsulfat übergeführt ist, sehr schwer erkennen, auch giebt es keine Reaction, welche mit entsprechender Schärfe das Vorwalten der Chlorbaryumlösung erkennen ließe. Man geht deshalb in der Weise vor, daß man zunächst die Schwefelsäure mit einem geringen Ueberschusse titrirter Chlorbaryumlösung ausfällt, dann den Ueberschuß an Chlorbaryum durch überschüssiges Kaliumdichromat ausfällt und die durch dieses hervorgerufene gelbe Färbung durch Chlorbaryumlösung eben zum Verschwinden bringt.

Man benöthigt also zur Ausführung dieser Bestimmung zweier Lösungen, und zwar von Chlorbaryum und von Kaliumdichromat. Beiden ertheilt man zweckmäßig zehntelnormale Stärke. Man löst zu einem Liter

12.167 Gr. krystall. Chlorbaryum $\text{Ba Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$,
7.367 » rothes chromsaures Kalium $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$.

Von der Aequivalenz beider Lösungen kann man sich leicht überzeugen, indem man gleiche Volumina vermischt. Nachdem sich der Niederschlag von chromsaurem Blei abgesetzt hat, muß die überstehende Flüssigkeit farblos erscheinen, durch Zusatz eines Tropfens der Chromatlösung aber deutlich gelb gefärbt werden.

Als Indicator dient also hier die Lösung von Kaliumchromat selbst.

Die Ausführung dieser Methode geschieht in der Weise, daß man zunächst die zu titirende Flüssigkeit mit Ammoniak schwach alkalisch macht, nachdem man sie vorher mit einigen Cubiccentimetern einer concentrirten Chloratriumlösung versetzt hat. Diese befördert ungemein das Abfließen des Niederschlages von Baryumsulfat. Dann erhitzt man die Lösung des Sulfates zum Kochen und läßt aus einer Bürette zehntelnormale Chlorbaryumlösung zufließen, bis ein Ueberschuß von dieser vorhanden ist.

Nun fügt man aus einer anderen Bürette so lange Kaliumbichromatlösung zu, bis die Flüssigkeit, nachdem sich der Niederschlag von Bleichromat abgesetzt hat, was sehr rasch erfolgt, schwach gelb gefärbt ist.

Schließlich bringt man die gelbe Färbung durch eine tropfenweise Zugabe der Chlorbaryumlösung wieder zum Verschwinden, wozu, wenn man vorsichtig gearbeitet hat, nur wenige Tropfen erforderlich sind.

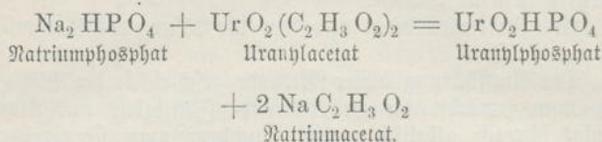
Die Berechnung geschieht derart, daß man von den verbrauchten Cubiccentimetern Chlorbaryumlösung die zugefügten Cubiccentimeter Kaliumbichromatlösung in Abzug bringt und die Differenz durch Multiplication mit dem betreffenden Factor auf die gesuchte Substanz umrechnet.

1 Chem. zehntelnormale Chlorbaryum- oder Bleilösung entspricht:

0.004891 Gr.	Schwefelsäure H_2SO_4 ,
0.007091	> Natriumsulfat Na_2SO_4 ,
0.008694	> Kaliumsulfat K_2SO_4
	u. s. w.

q) Bestimmung der Phosphorsäure.

Wird eine Phosphorsäurelösung mit einer Lösung von essigsaurem Uran versetzt, so wird die Phosphorsäure als Uranylphosphat quantitativ gefällt:



Als Indicator zur Erkennung des Endpunktes der Fällung dient eine frisch bereitete Lösung von Ferrocyankalium, diese giebt mit überschüssigem Uranylacetat eine rothbraune Färbung. Der Indicator kann nicht zugesetzt werden, sondern es wird auf einer weißen Unterlage getüpfelt.

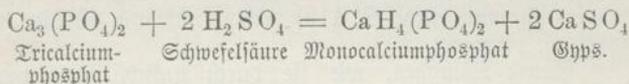
Die Darstellung der Uranlösung, die Urprüfung derselben, sowie die Ausführung der Titration haben wir schon auf S. 418 besprochen. Hier mag nur nochmals erwähnt werden, daß man der Uranlösung stets eine empirische Stärke ertheilt und sie gewöhnlich derart stellt, daß ein Cubikcentimeter derselben ungefähr 0.005 Gr. Phosphorsäure entspricht.

Die Bestimmung der Phosphorsäure wird am häufigsten in den künstlichen Düngemitteln vorgenommen, da sie der werthbestimmende Bestandtheil der phosphorsäurehaltigen Düngemittel ist. In den im Handel vorkommenden Phosphaten kann die Phosphorsäure in drei Verbindungsformen enthalten sein, und zwar als:

a) dreibasisch phosphorsaure Kalk $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, in welcher Modification die Phosphorsäure in den natürlichen Phosphoriten enthalten ist. Der dreibasisch phosphorsaure Kalk ist in Wasser oder citronensaurem Ammon unlöslich, löslich jedoch in Säuren. Für Düngungszwecke ist diese Phosphorsäureverbindung nahezu werthlos.

b) Citratlösliche Phosphorsäure, Dicalciumphosphat CaHPO_4 , ist in Wasser unlöslich, jedoch löslich in Säuren und auch in einer Lösung von citronensaurem Ammon. Diese Verbindung bildet den werthbestimmenden Bestandtheil der Thomasschlacke, entsteht aber auch durch das Zurückgehen der Superphosphate bei längerer Lagerung derselben. Das Dicalciumphosphat kommt den Pflanzen, wenn auch nur langsam, zu Gute.

c) Die wasserlösliche Phosphorsäure ist als Monocalciumphosphat $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$ in den Superphosphaten enthalten und entsteht, wenn Schwefelsäure auf dreibasisch phosphorsauren Kalk einwirkt:



Dieser Proceß wird fabrikmäßig in den Superphosphatfabriken durchgeführt, denn das Superphosphat, dessen Phosphorsäure ihrer leichten Löslichkeit wegen sehr rasch zur Wirkung gelangt, bildet die gebräuchlichste Form, in welcher den Pflanzen die Phosphorsäure geboten wird.

Die Summe dieser drei Verbindungsformen der Phosphorsäure in einem Düngemittel wird als Gesamtposphorsäure bezeichnet.

Mittelst Uranlösung kann sowohl die Gesamtposphorsäure, soferne sie durch eine Säure in Lösung gebracht worden ist, als auch die wasserlösliche Phosphorsäure bestimmt werden. Um richtige Resultate zu erhalten, ist es jedoch erforderlich, daß das zur Untersuchung gelangende Phosphat keine oder doch nur sehr geringe Mengen an Eisenoxyd und Thonerde gebundene Phosphorsäure enthält.

Die maßanalytische Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure wird in der Weise ausgeführt, daß von der zunächst gut durchgemischten Probe des Superphosphates 20 Gr. abgewogen und in eine Reibschale gebracht werden. In dieser übergießt man die 20 Gr. mit wenig Wasser

und verreibt mittelst eines Pistilles, wobei die vorhandenen Knollen leicht zerdrückt werden. Dann spült man die Masse in einen Literkolben, ergänzt mit Wasser auf ungefähr 700 Cbcm. und läßt den Kolben bei gewöhnlicher Temperatur genau 2 Stunden stehen, während welcher Zeit der Inhalt desselben häufig umgeschüttelt wird. Nach Ablauf dieser Zeit wird zur Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt, der Inhalt des Kolbens gut gemischt und ein Theil durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Glas abfiltrirt.

Von dieser Lösung, welche vollkommen klar sein muß, werden 25 Cbcm. abgemessen, mit ungefähr 25 Cbcm. Wasser verdünnt, mit 10 Cbcm. einer Lösung von essigsaurem Ammon (siehe S. 419) versetzt und auf 60 bis 70 Grad C. erwärmt.

Saure Lösungen, wie sie durch Aufschließung von Phosphaten zum Zwecke der Phosphorsäurebestimmung erhalten werden, müssen vor der Titration mit Ammoniak schwach alkalisch, mit Essigsäure wieder schwach sauer gemacht und ebenfalls auf 60 bis 70 Grad erwärmt werden. Dieselben dürfen nur Spuren von Eisenoxyd und Thonerde enthalten. Sind größere Mengen vorhanden, so kann man diese wohl durch Filtration entfernen, doch ist es dann zweckmäßiger, die Bestimmung nach der Molybdänmethode, welche auf S. 421 kurz besprochen wurde, auszuführen.

Zu der auf 60 bis 70 Grad erwärmten Lösung läßt man nun soviel Cubikcentimeter Uranlösung zufließen, als Procente Phosphorsäure vermuthet werden. Da die Uranlösung so gestellt ist, daß 1 Cbcm. 0.005 Gr. Phosphorsäure entspricht, so entspricht bei Anwendung einer 0.5 Gr. Substanz entsprechenden Lösung 1 Cbcm. Uranlösung gleich einem Procent Phosphorsäure. Bei Superphosphaten kann in der Regel mindestens ein Gehalt von 16 Procent wasserlöslicher Phosphorsäure angenommen werden. Nach dem Zuzage der Uranlösung wird tüchtig umgerührt und nun mittelst eines zu einer Spitze ausgezogenen Glasstabes ein Tropfen der Flüssigkeit auf einen weißen Porzellanteller

und daneben ein Tropfen einer frisch bereiteten, concentrirten Ferrochankaliumlösung oder einige Körnchen dieses Salzes gebracht. Man beobachtet nun, ob an der Berührungsstelle beider Tropfen oder des Tropfens mit den Körnchen eine rothbraune Färbung oder Fällung, hervorührend von Uranylferrochankalium, eintritt. Ist dies nicht der Fall, so setzt man so lange vorsichtig je 0.2 oder 0.5 Cbcm. der Uranlösung zu, bis eine deutliche Reaction wahrnehmbar ist, gleichzeitig wird die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt.

Nun wiederholt man die Bestimmung mit neuen 25 Cbcm. des klaren Filtrates in der Weise, daß man zu der kalten, mit 25 Cbcm. Wasser verdünnten und mit 10 Cbcm. Ammonacetatlösung versetzten Lösung, direct bis auf 0.5 Cbcm. die bei der ersten Titration verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Uranlösung zufließen läßt und nun erst bis zum Kochen erwärmt. Dann setzt man tropfenweise Uranlösung zu, bis die Reaction gegen Ferrochankalium in solcher Stärke eintritt, wie sie bei der Titerstellung als Endpunkt angenommen wurde. Die verbrauchten Cubikcentimeter Uranlösung entsprechen dann, soferne 1 Cbcm. derselben gleich 0.05 Gr. Phosphorsäure war, direct Procenten Phosphorsäure P_2O_5 . Im anderen Falle ist die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter mit dem Factor, welcher durch die Titerstellung für die Uranlösung ermittelt wurde, zu multipliciren.

Die maßanalytische Bestimmung der Phosphorsäure liefert nur bei eisen- und thonerdefreien Phosphaten einigermaßen richtige und brauchbare Resultate, sie ist nur dann zu empfehlen, wenn ein bestimmter Gehalt an wasserlöslicher oder bei Knochenmehl auch unlöslicher Phosphorsäure garantirt ist und es auf ein Plus oder Minus von 0.1 bis 0.2 Procent Phosphorsäure nicht ankommt.

In allen anderen Fällen, wenn also der Gehalt an Phosphorsäure nicht bekannt ist und die Phosphate mehr oder weniger eisen- oder thonerdehaltig sind, empfiehlt sich, auch für die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphor-

säure in den Superphosphaten die sichere gewichtsanalytische Bestimmung auszuführen. Dieselbe erfordert, nachdem sie wesentlich modificirt wurde (Citratmethode), auch nicht viel mehr Zeit, als die Titration und ergiebt übereinstimmende und sichere Resultate.

r) Bestimmung der Chromsäure.

Chromsäure wird durch Chlorbaryum in schwach ammoniakalischer Lösung gefällt, wobei dann Baryumchromat entsteht.

Diese Reaction kann zur Bestimmung der Chromsäure dienen, indem man mit einer Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalte titrirt. Da das Baryumchromat in Salzsäure oder Salpetersäure löslich ist, muß die Bestimmung in einer ganz schwach ammoniakalischen Lösung vorgenommen werden.

Als Indicator dient die gelbe Färbung der Chromlösung selbst, dieselbe verschwindet, sobald alles Chrom als Baryumchromat vorhanden ist.

Die zehntelnormale Chlorbaryumlösung wird bereitet, indem man 12.176 Gr. krystallisirtes Chlorbaryum $BaCl_2 + 2H_2O$ zu einem Liter löst. Die Titerstellung erfolgt gegen ein reines chromsaures Salz.

In der zu titrivenden Substanz darf natürlich weder Kohlenensäure noch Schwefelsäure vorhanden sein.

1 Cbcm. zehntelnormaler Chlorbaryumlösung entspricht:

0.0026225	Gr. Chrom Cr,
0.0050165	» Chromsäure CrO_3 ,
0.0097175	» Kaliumchromat K_2CrO_4 ,
0.0073670	» Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$.

s) Bestimmung von Baryum.

Diese Bestimmung ist die umgekehrte jener der Chromsäure, hier wird das in neutraler oder schwach ammoniakalischer

liſcher Lösung vorhandene Baryumſalz durch eine Lösung von Kaliumchromat ausgefällt.

Als Indicator dient die gelbe Färbung der Chromat-
lösung, welche ſichtbar wird, wenn alles Baryum gefällt
iſt und ein geringer Ueberſchuß der Chromatlösung vor-
handen iſt.

Die Lösung von Kaliumchromat, gelbes chromſaures
Kalium K_2CrO_4 , wird bereitet, indem man 9.7185 Gr.
des reinen Salzes zu einem Liter löſt. Von dieſer zehntel-
normalen Lösung entſpricht 1 Cbcm.

0.007641 Gr. Baryumoxyd BaO ,
0.008539 » Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$,
0.01038 » Baryumchlorid $BaCl_2$.

t) Beſtimmung der Zuckerarten.

Erwärmt man eine Lösung von Traubenzucker in
Kali- oder Natronlauge zuſammen mit Kupferoxydhydrat,
ſo bewirkt die in alkalischer Lösung ſtattfindende Drydation
des Traubenzuckers eine Reduction des Kupferoxydes zu
Kupferoxydul, es ſcheidet ſich alſo bald ein gelber oder
rother Niederſchlag von Kupferoxydulhydrat, beziehungs-
weiſe Kupferoxydul ab. Befindet ſich in einer ſolchen Probe
mehr Kupferoxydhydrat, als der vorhandene Traubenzucker
in alkalischer Flüſſigkeit zu reduciren vermag, ſo kann der
Niederſchlag von Kupferoxydul durch das ſich gleichzeitig
als ſchwarzer Niederſchlag ausſcheidende Kupferoxyd ver-
deckt werden — man kann ſomit die Gegenwart von
Traubenzucker in einem ſolchen Falle überſehen. Dieſem
Uebelſtande kann man entgehen, wenn zur Probe eine
andere Subſtanz hinzugefügt wird, welche Kupferoxyd bei
Gegenwart von freiem Alkali in Lösung zu halten fähig
iſt, dasſelbe aber zu reduciren nicht vermag. Solche Sub-
ſtanzen ſind neutrale weinſaure Salze und auch Glycerin.
In der Fehling'schen Lösung kommt nun Seignettesalz
(weinſaures Kalium-Natrium) in der Weiſe zur Anwen-

dung, daß man zunächst eine Lösung von Kupfervitriol mit Kalilauge versetzt; es entsteht ein blauer Niederschlag von Kupferoxydhydrat; hierauf wird soviel einer alkalischen Seignettesalzlösung zugefetzt, bis der Niederschlag vollkommen gelöst ist. Man erhält eine dunkelblaue Flüssigkeit, in welcher Kupferoxyd in Lösung sich befindet und welche beim Kochen für sich kein Kupferoxydul abscheidet; fügt man jedoch eine Lösung von Traubenzucker oder eine solche einer anderen Zuckerart, welche die Fähigkeit besitzt, derartige Fehling'sche Lösung zu reduciren, hinzu, so wird das Kupferoxyd entsprechend dem Zuckergehalte derselben reducirt und das nicht reducirte Kupferoxyd bleibt in Lösung. Man erhält demnach in einem solchen Falle einen deutlich sichtbaren gelben oder rothen Niederschlag, über welchem sich eine klare blaue Flüssigkeit befindet; wird soviel Traubenzucker hinzugefügt, als hinreicht, um sämmtliches vorhandene Kupferoxyd zu reduciren, dann wird die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit farblos sein.

Die Verwerthung der Fehling'schen Lösung zur analytischen Bestimmung des Traubenzuckers sowie anderer Zuckerarten, hat zur Voraussetzung, daß die Reduction des Kupferoxydes durch die betreffende Zuckerart in alkalischer Lösung zu Kupferoxydul stets nach derselben Zerfetzungs-gleichung, demnach nach gleichen Mengenverhältnissen erfolgt.

Hierauf bezügliche Versuche von Soxhlet lehrten nun allerdings, daß die Menge des reducirten Kupferoxydes je nach der Concentration aller hierbei in Betracht kommenden Lösungen schwankt, zeigen aber zugleich, daß bei Einhaltung bestimmter Bedingungen ein Molekül Traubenzucker sehr annähernd fünf Moleküle oder 10 Aequivalente Kupferoxyd reducirt, demnach 180 Gewichtstheile wasserfreier Traubenzucker das in 1247.5 Gewichtstheilen krystallisirtem Kupfersulfat $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ enthaltene Kupferoxyd zu Oxydul reduciren.

Die Fehling'sche Lösung, welche zur Fällung der Zuckerarten dient, wird in einer solchen Concentration her-

gestellt, daß das Kupferoxyd aus 10 Cbcm. der Lösung durch 0.05 Traubenzucker reducirt wird. Man wägt daher:

a) 34.639 Gr. nicht verwitterte, zwischen Löschpapier abgedrückte Krystalle von reinem schwefelsauren Kupferoxyd ab, löst dieselben unter schwachem Erwärmen in 200 bis 300 Cbcm. Wasser auf, verdünnt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auf 500 Cbcm. und bewahrt dieselbe in einem mit eingeriebenem Glasstöpsel verschließbaren Gefäße auf; in einer zweiten Flasche löst man

b) 173 Gr. krystallisirtes weinsaures Kalium-Natrium in 350 Cbcm. reiner Natronlauge von 1.14 spec. Gew. und verdünnt das Ganze auf ein Volumen von 500 Cbcm.

Beide Lösungen werden getrennt aufbewahrt und erst unmittelbar vor dem Gebrauche gemischt, da sich eine Mischung beider sehr bald unter Abscheidung von Kupferoxydul, wodurch also eine Schwächung der Lösung stattfindet, zerlegt. Zum Gebrauche mißt man gleiche Volumina jeder Flüssigkeit mit der Pipette ab und mischt dieselben. Nimmt man also 5 Cbcm. der Kupferlösung und 5 Cbcm. der alkalischen Seignettesalzlösung, so hat man 10 Cbcm. der Fehling'schen Lösung, entsprechend 0.05 Zucker. Vor Ausführung der Bestimmung soll man sich überzeugen, daß die Fehling'sche Lösung beim Kochen ohne Zuckerzusatz kein Oxydul ausscheidet; man verdünnt eine Probe in der Sprowette mit dem vierfachen Volumen Wasser und erhitzt zum Kochen, die Probe muß klar bleiben.

Die Ausführung der Titration geschieht in der Weise, daß man 25 Cbcm. der alkalischen Seignettesalzlösung und 25 Cbcm. der Kupferlösung in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen bringt und dann von der betreffenden Zuckerlösung so lange zusetzt, bis, nach einer, der Zuckerart entsprechenden Kochdauer, die Lösung nicht mehr blau ist. Die Kochdauer beträgt für Traubenzucker, Invertzucker und Lävalose 2 Minuten, für Maltose 4 und für Milchzucker 6 Minuten. Auf diese Weise wird vorläufig ungefähr festgestellt, wieviel Cubikcentimeter der Zuckerlösung 50 Cbcm. der Fehling'schen Lösung ent-

sprechen, beziehungsweise wieviel Procent ungefähr die betreffende Zuckerlösung enthält. Durch Verdünnen oder Eindampfen muß darauf die Lösung ungefähr einprocentig gemacht werden.

Ist dies geschehen, so erhitzt man wieder 50 Cbcm. Fehling'scher Lösung zum Kochen und giebt nun von der auf circa ein Procent gestellten Zuckerlösung aus einer Bürette soviel zu, als der Menge entspricht, welche beim Vorversuche die Fehling'sche Lösung vollständig reducirt hatte. Es wird dann so lange gekocht, als für die betreffende Zuckerart erforderlich ist, worauf man die ganze Flüssigkeit auf ein großes, aber dichtes Faltenfilter giebt. Es muß beim Filtriren vor allem darauf geachtet werden, daß nicht etwa Spuren von feinstockigem Kupferoxydul durch das Filter gehen; am besten überzeugt man sich davon, indem man das Filtrat einige Zeit stehen läßt und dann umschwenkt, durch welche Manipulation der Kupferoxydulniederschlag sich in der Mitte sammelt. Ist das Filtrat noch blau oder grünlich, so ist selbstverständlich noch Kupfer in Lösung und es bedarf keiner Prüfung. Ist das Filtrat dagegen gelb, so muß es auf Kupfer geprüft werden.

Dies geschieht, indem man das Filtrat mit Essigsäure ansäuert und mit frisch bereiteter Ferrocyankaliumlösung versetzt. Dunkle Rothfärbung zeigt eine größere Menge, Rosafärbung nur Spuren von Kupfer an, das Ausbleiben jeder Färbung deutet auf eine vollständige Reduction des Kupfers und damit auf einen Ueberschuß der Zuckerlösung hin. Um den Punkt zu finden, bei welchem die Zuckerlösung eben hinreicht, um sämmtliches Kupfer auszufällen, muß nun mit der Titration so lange fortgefahren werden, bis von zwei aufeinanderfolgenden Titrationen die eine eben noch eine Spur Kupfer anzeigt, während die darauf folgende mit einer um 0.1 Cbcm. vermehrten Menge Zuckerlösung ausgeführte Titration eine vollständige Reduction ergiebt. Die wahre, 50 Cbcm. Fehling'sche Lösung genau reducirende Menge der Zuckerlösung liegt mitten zwischen

den zwei Resultaten. Die in der angewendeten Anzahl Cubikcentimeter der Zuckerlösung enthaltene Menge der betreffenden Zuckerart berechnet sich leicht aus den von Soxhlet für die verschiedenen Zuckerarten gefundenen Reductionsverhältnissen, wonach in circa einprocentigen Lösungen 50 Cbcm. Fehling'scher Lösung entsprechen:

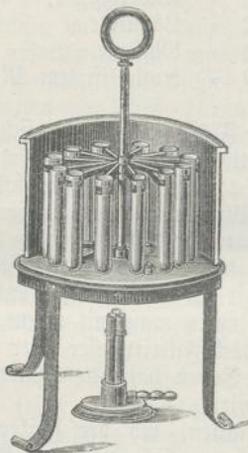
0.2375	Gr. Traubenzucker,
0.2470	» Invertzucker,
0.2572	» Säulose,
0.3890	» Maltose,
0.3380	» krySTALLISIRTEM Milchzucker.

Bei gefärbten Flüssigkeiten läßt sich im Filtrate der Eintritt der Reaction mit Ferrocyankalium schlecht oder nicht erkennen. Soxhlet hat dafür folgendes Verfahren angegeben. Das Filtrat wird mit einigen Tropfen Zuckerlösung versetzt, etwa eine Minute lang gekocht und dann drei bis vier Minuten lang stehen gelassen. Gießt man nun vorsichtig ab, so ist ein Niederschlag entweder sofort oder dann zu erkennen, wenn man mit einem, um einen Glasstab gewickelten Stück Filtrirpapier über den Boden wischt, welches durch am Boden haftende Spuren von Kupferoxydul roth gefärbt wird.

In einigen Fällen, wo der Zuckergehalt annähernd bekannt ist, kann man sich auch des Reischauer'schen Titrationsverfahrens bedienen. Man giebt in sechs Proberöhrchen des sogenannten Reischauer'schen Sternes (Fig. 69), welcher aus einem Stative besteht, an welchem die Proberöhrchen in bequemer Weise befestigt werden können, je 5 Cbcm. der Zuckerlösung, welche für diese Bestimmung nicht mehr als 0.58 Gr. Dextrose, beziehungsweise Maltose in 100 Cbcm. enthalten darf, dazu 1, 2, 3, 4, 5, 6 Cbcm. der Fehling'schen Lösung, taucht den Stern in ein kochendes Wasserbad und läßt ihn 20 Minuten darin. Alsdann nimmt man heraus und sieht zu, wie die überstehende Flüssigkeit in den einzelnen Röhrchen

gefärbt ist, blau, grün oder gelb zc., d. h. ob alles Kupfer ausgefällt ist oder nicht. Um sich sicher zu überzeugen, ob in der gelb erscheinenden Flüssigkeit eines Proberöhrchens noch Kupfer vorhanden ist oder nicht, filtrirt man einen Theil ab und prüft das Filtrat mit Essigsäure und Ferrocyankalium; eine Rothfärbung giebt die Anwesenheit von Kupfer kund.

Fig. 69.



Hat man bei zwei aufeinanderfolgenden Proberöhrchen die An- und Abwesenheit von Kupfer festgestellt, so variirt man die Kupfermenge zwischen diesen um Zehntel-Cubikcentimeter; waren die Endpunkte z. B. zwischen drei (gelb) und vier (grün), so nimmt man 3·15, 3·40, 3·60, 3·75 und 3·90 Cbcm. Fehling'scher Lösung; liegen die Endpunkte jetzt zwischen 3·40 und 3·60, so nimmt man 3·45, 3·49, 3·51, 3·53, 3·55 und 3·57 Cbcm. Fehling'scher Lösung; fallen die Endpunkte jetzt zwischen 3·51 und 3·55, so nimmt man hievon das Mittel, 3·53 an.

1 C
2
3
4
5
6

Löf
ang
abe
Sa
Läv
red
aus

We

Ra
unt
glei
flie
star
raf
den
gof
hie
gut
wil
pu
ma
gef

9·5

Nach H. Kruiß entspricht:

	Dextrose	Maltoje
1 Cbcm. Fehling'scher Lösung	5·57 Mgr.	7·26 Mgr.
2 „ „ „	10·36 „	14·46 „
3 „ „ „	14·95 „	21·83 „
4 „ „ „	19·57 „	29·32 „
5 „ „ „	24·26 „	36·82 „
6 „ „ „	28·97 „	44·36 „

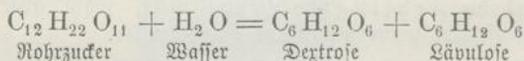
Um den Wirkungswerth einer Fehling'schen Lösung zu überprüfen, stellt man dieselbe entweder in der angegebenen Weise auf chemisch reinen Traubenzucker oder aber auf chemisch reinen Rohrzucker, welcher vorher mittelst Salzsäure invertirt, d. h. in ein Gemenge gleicher Theile Lävinulose und Dextrose gespalten wurde. Rohrzucker selbst reducirt die Fehling'sche Lösung nicht, wohl aber der aus demselben hervorgegangene Invertzucker.

Chemisch reiner Rohrzucker wird in folgender Weise bereitet:

Eine 60—70procentige filtrirte Lösung von bester Raffinade in destillirtem Wasser wird in einer Reibschale unter beständigem Umrühren mit dem Bistill mit dem gleichen Volumen absoluten, in langsamem Strahle einfließenden Alkohol versetzt. Der in fein krystallisirtem Zustande nach kurzer Zeit sich abscheidende Zucker setzt sich rasch zu Boden, wird durch Abgießen von dem überstehendem Alkohol befreit, nochmals mit frischem Alkohol übergossen, ungerührt und abermals abgegossen. Man bringt hierauf den Zucker auf ein entsprechend großes, im Trichter gut anliegendes Filter, auf welchem der Alkohol durch freiwilliges Abfließen oder durch Abjagen mittelst einer Luftpumpe nach Möglichkeit entfernt wird; schließlich trocknet man den Zucker in dünner Schicht, auf Filtrirpapier ausgebreitet, in einem Trockenschranke bei 30—40 Grad C.

Von diesem chemisch reinen Zucker werden genau 9·50 Gr. abgewogen und ohne Verlust in ein bis zur

Marke 100 Cbcm. fassendes Kölbchen gebracht und in 75 Cbcm. Wasser gelöst. Nach erfolgter vollständiger Lösung fügt man mittelst einer Pipette genau 5 Cbcm. reiner Salzsäure vom spec. Gew. 1.188 bei 15 Grad C. hinzu, schwenkt um und bringt das Kölbchen unmittelbar nach diesem Zusätze in ein auf 70 Grad C. erwärmtes, mit eingestelltem Thermometer versehenes Wasserbad, in welchem das Kölbchen unter öfterem Umschwenken genau 10 Minuten belassen wird. Die Temperatur des Wasserbades ist während dieser Zeit genau auf 67—70 Grad C. zu erhalten. Nach Ablauf der 10 Minuten wird die invertirte Flüssigkeit rasch durch Einstellen des Kölbchens in kaltes Wasser auf 17.5 Grad C. abgekühlt, mit destillirtem Wasser auf 100 Cbcm. ergänzt und gut gemischt. Entsprechend der Um-



enthalten nun die 100 Cbcm. Flüssigkeit genau 10.0 Gr. Invertzucker, wie das Gemenge aus gleichen Theilen Dextrose und Lävulose genannt wird. 20 Cbcm. dieser Flüssigkeit, entsprechend 2.0 Gr. Invertzucker, bringt man mittelst einer Pipette in einen Literkolben und neutralisirt genau mittelst kohlensaurem Natrium. Dann wird bis zur Marke mit destillirtem Wasser aufgefüllt und gemischt. Die Lösung enthält pro Cubiccentimeter 0.002 Gr. Invertzucker und mittelst derselben wird nun in bekannter Weise die Fehling'sche Lösung titrirt, um zu sehen, ob der Wirkungswerth derselben richtig ist.

Dieses Verfahren involvirt einen kleinen Fehler und correct ist es nur, die Fehling'sche Lösung auf reine Dextrose zu stellen. Wie wir oben gesehen haben, ist nämlich das Reductionsvermögen der Dextrose und der Lävulose ein verschiedenes, und eine Invertzuckerlösung besitzt daher ein anderes Reductionsvermögen als eine Lösung von Dextrose oder von Lävulose. Die Abweichung ist jedoch eine

sehr geringfügige, und dort, wo es sich um Bestimmung des Invertzuckers handelt, oder wenn Rohrzucker titrimetrisch bestimmt werden soll, muß immer der Wirkungswerth der Fehling'schen Lösung gegenüber einer derartig bereiteten Invertzuckerlösung erfolgen.

Um nach dem besprochenen Verfahren Rohrzucker zu bestimmen, muß derselbe zunächst invertirt werden, dies geschieht in genau der gleichen Weise, wie oben angegeben. Hierbei ist es erforderlich, daß diese Vorschrift peinlich genau eingehalten werde, denn sonst werden abweichende Zahlen erhalten.

Um den für Invertzucker gefundenen Werth auf Rohrzucker umzurechnen, sind die Resultate mit 0.95 zu multipliciren.

Schließlich sei noch erwähnt, daß genaue Bestimmungen der Zuckerarten nur auf gewichtsanalytischem Wege erfolgen können, indem man das aus der Fehling'schen Lösung unter gewissen Bedingungen zur Abcheidung gebrachte Kupferoxydul auf einem Asbestfilter sammelt, gut auswäscht, trocknet, im Wasserstoffstrome reducirt und zur Wägung bringt. Aus eigenen Tabellen wird dann aus der gefundenen Kupfermenge der Gehalt der untersuchten Flüssigkeit an der betreffenden Zuckerart abgelesen.

u) Bestimmung des Kalkgehaltes in Zuckersäften.

In den Zuckersäften, wie sie als Zwischenproducte in der Zuckerfabrikation erhalten werden, spielt die Bestimmung des Kalkes insoferne eine wichtige Rolle, als die alkalische Reaction der Säfte die Gewähr dafür bietet, daß keine Inversion und somit Verlust an Zucker stattfindet, denn nur sauer reagirende Säfte können der Thätigkeit von Fermenten anheimfallen. Neben der Kenntniß der Alkalität einer Zuckerlösung, welche durch den in dem betreffenden Saft gelösten Aeskalk, beziehungsweise durch lösliches und alkalisch reagirendes Kalkjaccarat bewirkt wird, und welche

sich durch Titration des Saftes mittelst einer Säure von bekanntem Gehalte bestimmen läßt, ist aber für den Fabrikanten die Kenntniß jener Kalkmenge von Interesse, welche nicht in Form von Aetzalk oder Kalksaccharat, sondern als Kalksalze organischer Säure vorliegen. Und dies aus dem Grunde, da die organisch-sauren Kalksalze nicht nur manche Schwierigkeit im Betriebe verursachen, sondern insbesondere der Anlaß zur Melassebildung sind. Eine je geringere Menge derartiger organisch-saurer Kalksalze demnach vorhanden sind, desto besser wird die betreffende Zuckerlösung schließlich krystallisiren und desto größer wird die Ausbeute an Zucker sein.

Der mit organischen Säuren zu neutralen, löslichen Salzen verbundene Kalk kann natürlich durch Titration mit einer Säure nicht ermittelt werden, zu dessen Bestimmung verwendet man ein Verfahren, welches schon lange zur raschen Bestimmung der Härte von Trink- und Betriebswässern üblich ist. Dasselbe beruht darauf, daß die in den Wässern vorhandenen Kalk- und Magnesiumsalze, welche dessen Härte bedingen, durch Seifenlösung in Form unlöslicher Kalk-, beziehungsweise Magnesiumseife gefällt werden. Jener Punkt, an welchem die Ausfällung beendet und also Seifenlösung im Ueberschusse vorhanden ist, giebt sich dadurch zu erkennen, daß nunmehr beim Schütteln die überschüssige Seifenlösung einen zarten, dichten Schaum an der Oberfläche der Flüssigkeit bildet, welcher erst nach einiger Zeit verschwindet.

Das gleiche Verfahren dient nun auch dazu, um den Gehalt der Zuckersäfte an organisch-sauren Kalksalzen kennen zu lernen. Man versetzt ein abgemessenes Volumen derselben so lange mit einer titrirten Seifenlösung, von welcher man weiß, wieviel Milligramme Kalk ein Cubiccentimeter zu fällen im Stande ist, bis nach dem Umschütteln ein weißer Schaum von der oben angegebenen Beschaffenheit die Oberfläche der Flüssigkeit bedeckt. Durch dieses Verfahren wird aller in der Lösung vorhandene Kalk, also nicht bloß jener, welcher in Form neutraler Kalksalze vorhanden ist, ausge-

fällt. Um daher die Menge der letzteren zu erfahren, muß auch eine Bestimmung der Alkalität durch Titration mit Säure vorgenommen werden. Beide Werthe drückt man als Gramme Kalk CaO in 100 Gr. oder Cbcm. Saft aus, indem man von der durch Titration mit Seifenlösung erhobenen Größe die durch Titration mit Säure ermittelten Gramme CaO abzieht, erhält man als Differenz jene Menge Kalk, welche in Form neutraler Salze organischer Säuren vorhanden ist.

An Genauigkeit steht diese Methode selbstverständlich weit hinter jener aller anderen Fällungsmethoden zurück, und dies schon aus dem Grunde, da die Erkennung jenes Punktes, an welchem Seifenlösung im Ueberichusse vorhanden ist, niemals mit voller Schärfe erfolgen kann. Denn stets ist eine gewisse Menge der Seifenlösung zur Hervorbringung des Schaumes überhaupt nöthig, und wenn man auch dieselbe früher bestimmt und bei jeder Bestimmung in Abzug bringt, so werden doch niemals vollkommen übereinstimmende Zahlen erhalten. Für den erwähnten Zweck ist dieses Verfahren jedoch sehr gut brauchbar, und es ist nur zu bedauern, daß dasselbe, welches ein werthvolles Hilfsmittel für die so wichtige chemische Controle in Zuckerfabriken bildet, nur in so sehr geringem Maße zur Anwendung gelangt.

Sehr eingehend hat sich mit der Kalkbestimmung mittelst Seifenlösung J. Wolf beschäftigt, und auch eine sehr erschöpfende Publication hierüber (Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie, 1892) veröffentlicht.

Derselbe beschreibt die Bereitung der Seifenlösung, die Titerstellung derselben, sowie die Ausführung der Titration in folgender Weise:

150 Gr. reines Olivenöl werden mit etwas destillirtem Wasser, etwa 5 Cbcm., auf einem Wasserbade erhitzt, hierauf 100 Gr. feingeseibte Bleiglätte und eine Lösung von 5 Gr. Bleiacetat in 40 Cbcm. kaltem destillirten Wasser zugeetzt, das Erhitzen unter beständigem Umrühren, unter

Zusatz von etwas kaltem destillirtem Wasser, wenn der Schaum zusammengefallen ist, fortgesetzt, bis die Masse consistenter geworden, was man daran erkennt, daß eine Probe in kaltes Wasser getropft, sofort erstarrt. Nun wird die ganze Masse unter destillirtem Wasser (bei mehrmaligem Erneuern desselben) sorgfältig durchgeknetet, um das überschüssige Bleiacetat und das entstandene Glycerin zu entfernen. Von dem Bleipflaster werden 150 Gr. auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 Gr. reinem kohlen-sauren Kalk zu einer gleichförmigen, dünnflüssigen Masse verrieben, die dann mit starkem Alkohol ausgezogen wird. Das gebildete Bleicarbonat wird absetzen gelassen, filtrirt, vom Filtrat der Alkohol abdestillirt oder abgedunstet und zurückbleibt reine Kalkseife.

Von dieser Kalkseife löst man 40 Gr. in 1000 Cbcm. eines Alkoholes von 56 Grad Tralles auf und richtet sich diese Lösung so ein, daß ein Cubikcentimeter derselben genau 0.0005 Gr. CaO entspricht.

Zur Titerstellung der Seifenlösung für Zuckersäfte benützt man eine Lösung von 0.15 Gr. geschmolzenem, reinem Chlorcalcium zu einem Liter, in der man vorher noch den Kalkgehalt durch Fällen mit oxalsaurem Ammon genau bestimmt. Von dieser Lösung mißt man 100 Cbcm. in ein Erlennmeyerkölbchen ab, fügt 25 Cbcm. einer reinen Zuckerlösung von 13 Grad Saccharometer und einige Tropfen starkes Ammoniak hinzu, durch welches die Schaumbildung schärfer und ausgeprägter hervortritt. Dann füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, setzt so lange Seifenlösung hinzu, bis ein letzter Tropfen eine starke, blasige, nicht dichte Schaumdecke in einer Höhe von ungefähr ein Centimeter bildet, die nach 10 Minuten ruhigem Stehen nicht verschwindet und notire die verbrauchte Anzahl von Cubikcentimetern gleich a.

Nun giebt man in ein neues Kölbchen 25 Cbcm. reine Zuckerlösung obiger Concentration, fügt einige Tropfen Ammoniak hinzu, füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf und titrirt wieder mit Seifenlösung, bis eine

blasige, 1 Cm. hohe Schaumdecke entsteht, die in 10 Minuten nicht verschwindet. Die Anzahl der verbrauchten Cubiccentimeter b diene zur Bildung des Schaumes und muß sowohl jetzt als auch bei allen späteren Titirungen der Säfte abgezogen werden.

$a - b = c$ giebt die Cubiccentimer Seifenlösung an, die man verbrauchte, um die in 100 Cbcm. Chlorcalciumlösung enthaltene Menge CaO d herauszufällen und

$$\frac{d}{c}$$

ist der Titer der Seifenlösung, welcher anzeigt, wieviel Gramm CaO 1 Cbcm. der Seifenlösung ausfällt. Man hat jetzt nur noch durch Hinzufügen einer entsprechenden Menge Alkohol von 56 Grad Tralles den Titer der Seifenlösung auf 0.0005 Gr. CaO für 1 Cbcm. zu stellen und zur Controle den Titer nochmals auf obige Art und Weise zu bestimmen.

Mit der fertigen Seifenlösung kann man nun den Kalkgehalt der verschiedenen Säfte und Producte, die sich in der Zuckerfabrikation darbieten, bestimmen, hierbei ist noch folgendes zu beachten:

a) Die Kalktitrationen können selbstverständlich nur in neutralen, besser alkalischen Flüssigkeiten vorgenommen werden.

b) Man verwende bei allen Titrationen einige Tropfen starken Ammoniaks, da durch diesen Zusatz die Schaumbildung schärfer und ausgeprägter eintritt.

c) Die Menge der verbrauchten Seifenlösung soll 20 Cbcm. nicht übersteigen, da sonst die Endreaction durch die sich auf der Oberfläche abscheidende Kalkseife ungenau und unsicher wird, und nehme man daher

	Cbcm. Saft
zur Titration von Säften der 1. Saturation	10
» » » » » 2. »	25
» » » » » 3. »	50

Vom Dicksaft, von der Füllmasse, vom ersten, zweiten und dritten Product werden 5—10 Gr. je nach der darin enthaltenen Kalkmenge ausgewogen.

d) Bei Titrationen von Füllmassen, zweiten, dritten Producten *cc.*, Syrupen sollen deren Lösungen in Wasser auf ungefähr 40 Grad C. erwärmt werden, wodurch die Umsehung eine raschere und energischere wird.

e) Es soll genau darauf geachtet werden, daß der Schaum ungefähr 1 Cm. hoch gehalten wird, daß derselbe ferner nicht dicht oder milchig, sondern blasig sei und innerhalb 10 Minuten nicht verschwindet. Beim Verschwinden muß dieser Schaum durch neuerliches Schütteln wieder seine ursprüngliche Stärke erhalten. Es kommt nämlich bei Füllmassen, zweiten, dritten Producten *cc.* und Syrupen vor, daß wegen der schweren Zerlegbarkeit der molekular hoch zusammengesetzten Kalksalze die Schaumbildung etwas früher eintritt, ehe sich noch die Zerlegung sämtlicher Kalksalze vollzogen. Diese Art der Schaumbildung unterscheidet sich aber wesentlich von der normalen dadurch, daß sie plötzlich verschwindet und durch neues Schütteln nicht mehr hervorgerufen werden kann, während die normale, die bei genügendem Zusatz von Seifenlösung entsteht, in ihrer ursprünglichen Stärke eintritt und durch 10 Minuten nicht vergeht.

Die Titration nimmt man entweder in Erlenneyerkolben mit einem ungefähren Inhalte von 300 Cbcm. vor, welche man beim Schütteln mittelst des Ballens der Hand verschließt, oder man bedient sich solcher Flaschen, deren Hals durch einen gut passenden Glasstöpsel verschließbar ist. An dem zur Titration dienenden Gefäße bringt man

eine Marke für 150 Ccm. an, bis zu welcher man stets die zu titrirende Flüssigkeit verdünnt. Die Seifenlösung, welche im Dunkeln aufbewahrt werden soll, läßt man aus einer Gießbürette (siehe S. 60) oder besser aus einer gewöhnlichen Bürette zufließen.

Hat sich in Folge niederer Temperatur ein Theil der Seife aus der Seifenlösung in fester Form abgeschieden, so bringt man dieselbe in der Weise in Lösung, daß man die Flasche sammt Inhalt auf einige Zeit in ein mäßig warmes Wasserbad einstellt und häufig umschüttelt. Eine Veränderung des Titors ist hierbei, soferne man die Erwärmung nicht zu hoch steigert, nicht zu befürchten.

3. Aufarbeitung der Silber- und Uranrückstände.

In Laboratorien, in welchen häufig mit Silber- oder Uranlösungen gearbeitet wird, empfiehlt es sich, alle diese Rückstände zu sammeln und sobald sich eine größere Menge derselben angesammelt hat, auf Silber, beziehungsweise Silbernitrat und auf Uranacetat zu verarbeiten. Es werden hierdurch nicht nur bedeutende Ersparnisse erzielt, sondern man gelangt auch in den Besitz vollkommen reiner Substanzen, welche sogleich wieder zur Darstellung titrirter Lösungen geeignet sind.

Die Silberrückstände werden in einem geräumigen Topfe gesammelt, da keine maßanalytische Bestimmung, bei welcher Silberlösung verwendet wird, mit einem Ueberschusse derselben endet, sondern das Silber stets als Halogen-, Cyan- oder Rhodansilber ausgefällt wird, enthält die sich über den Rückständen ansammelnde Flüssigkeit kein Silber gelöst und sie wird daher von Zeit zu Zeit weggegossen, während sich die Rückstände in Form eines dichten Ruchens auf dem Boden des Gefäßes ansammeln.

Zu deren Aufarbeitung wurden verschiedene Verfahren in Vorschlag gebracht, wir wollen im Nachstehenden die gebräuchlichsten derselben besprechen.

Halogensilbernieder schläge werden behufs Verarbeitung auf Silber mit Salzsäure macerirt, mit Wasser durch Decantiren ausgewaschen, hierauf durch Zugabe von verdünnter Salzsäure und Einlegen eines Zinkstabes oder eines blank geschleierten Eisenbleches bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt unter gelindem Erwärmen reducirt. Nach erfolgter Reduction, die nöthigenfalls durch Zugabe einer neuen Portion Salzsäure zu Ende geführt wird, wird die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit abgegossen, der am Zinkstabe oder Eisenblech haftende Niederschlag abgespritzt und mit warmem salzsauren Wasser, zuletzt mit Wasser durch Decantiren völlig ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Reaction auf Chlor mehr zeigt. Ist Chlor Silber aufzuarbeiten und ist dasselbe sehr verunreinigt, so wird es mit verdünntem Ammoniak ausgezogen und die Lösung nach dem Filtriren nochmals mit verdünnter Salzsäure gefällt.

Das auf diese Weise erhaltene fein vertheilte metallische Silber wird dann entweder in reiner Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und hierdurch Silbernitrat erhalten, welches man einige Male aus reinem Wasser umkrystallisirt, oder aber es wird zu einem Regulus niedergeschmolzen.

Ein anderes Verfahren zur Aufarbeitung der Silberrückstände besteht in Folgendem:

Man gießt von dem Gefäße, in welchem sich die Rückstände befinden, die klare überstehende Flüssigkeit ab und wäscht das Chlor- u. Silber mit warmen Wasser aus. Dann rührt man es mit Wasser in einer Porzellanschale an, setzt überschüssiges reines Alkali zu, erhitzt zum Sieden und trägt von Zeit zu Zeit kleine Stückchen Traubenzucker ein.

Hierdurch wird das Halogensilber zu metallischem Silber reducirt, welches sich als schweres körniges graues Pulver zu Boden setzt. Man achte darauf, daß die Flüssigkeit stets alkalisch reagirt.

can
Me
rein
stän
Chl
stän
und
voll
ang
schw

Sil
Bor
wen
glück
Dai
vorl
es i
mar
mitt
Wa
pap
zu
Sch
joso
in C
pete

welc
pho
Wei

Wa
Am
ist,
mor

Nach vollständiger Reduction wäscht man durch Decantiren mit heißem Wasser aus und behandelt eine kleine Menge des erhaltenen Silbers unter Erwärmen mit etwas reiner chlorfreier Salpetersäure; wenn hierdurch keine vollständige Lösung erzielt wird, sondern noch unlösliches Chlor Silber zurückbleibt, so war die Reduction eine unvollständige und muß diese durch erneuerten Zusatz von Alkali und Traubenzucker zu Ende geführt werden. Das reine vollkommen ausgewaschene Silber kann entweder, wie oben angegeben, auf Silbernitrat verarbeitet werden, oder man schmilzt dasselbe zu einem Regulus zusammen.

Zu diesem Zwecke wird das ausgewaschene metallische Silber getrocknet und gewogen und mit einer Lösung von Borax und salpetersaurem Kalium befeuchtet. Und zwar wendet man 5 Procent vom Gewichte des Silbers geglähten Borax und 0.5 Procent salpetersaures Kalium an. Dann wird das Gemenge getrocknet. Um das auf diese Weise vorbereitete Silber zum Regulus zu schmelzen, bringt man es in kleinen Portionen auf ein Kalksteinstück, in welches man eine kleine Höhlung gemacht hat, und schmilzt es hier mittelst des Gebläses. Den Regulus wirft man in eine mit Wasser gefüllte Porzellanschale, deren Boden mit Löschpapier bedeckt ist, um ein Einsmelzen in das Porzellan zu verhüten. Das Silber wird schließlich mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgefocht, getrocknet und so verwahrt oder sofort zu salpetersaurem Silber verarbeitet, indem man es in Salpetersäure löst, die Lösung eindunstet und das salpetersaure Silber auskrySTALLISIREN läßt.

Das Uran läßt sich aus den gelben Niederschlägen, welche sich bei der maßanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Uranlösung ergeben, in verschiedener Weise gewinnen.

Nach Gawałowski wird das Uranphosphat mit Wasser gewaschen, noch feucht in concentrirte Lösung von Ammoniumcarbonat eingetragen, bis diese damit gesättigt ist, von eventuell ausgeschiedenem Eisen abfiltrirt, Ammoniak bis zum ziemlichen Vorwalten zugefetzt, mit Magnesia-

mixtur gefällt und nach zwölfstündigem Stehen bei 30 bis 40 Grad abfiltrirt. Das Uran, welches nun frei von Phosphorsäure ist, wird bis auf die Hälfte eingedampft, Salzsäure bis zur sauren Reaction zugefetzt und zur Entfernung aller Kohlensäure erwärmt, hierauf durch Uebersättigen mit kohlenstoffreiem Ammoniak Uranoxydhydrat gefällt, dieses gut mit Wasser ausgewaschen und direct in Essig- oder Salpetersäure gelöst.

Nach einem anderen Verfahren werden die gesammelten Niederschläge, welche aus Uranphosphat, beziehungsweise Uranammoniumphosphat bestehen, durch Decantiren mit Wasser gewaschen, getrocknet, zerrieben und geglüht. Das Uranphosphat wird nun in heißer concentrirter Salpetersäure gelöst, wobei man grobkörniges Zinn im halben Gewichte des Uranphosphates zufügt, erwärmt, zur Trockne verdampft, im Sandbade mäßig erhitzt, wiederholt mit verdünnter Salpetersäure 1 : 4 ausgekocht, filtrirt, zur Krystallisation verdampft und die Krystalle auf Thonplatten getrocknet. Behufs Herstellung von Uranacetat wird die Lösung des Nitrates zur Trockne verdampft, erhitzt, bis keine Säuredämpfe mehr entweichen, das Uranoxyd in Essigsäure gelöst und die Lösung zur Krystallisation gebracht.

Nach F. Strohmeyer werden die getrockneten und gepulverten Uranrückstände mit dem vierfachen Gewichte an kohlenstoffreiem Kalium-Natrium und etwas Holzkohlenpulver gemischt und etwa eine halbe Stunde lang in einem hessischen oder eisernen Tiegel geschmolzen. Die erkaltete Schmelze wird mit heißem Wasser ausgelaugt und der Rückstand bis zur Entfernung aller Alkalien ausgewaschen. Man löst denselben in Salzsäure unter Hinzufügen von Salpetersäure und versetzt die eventuell filtrirte Lösung mit Ammoniak in geringem Ueberschusse. Der Niederschlag enthält das Uran mit Eisenoxydhydrat gemengt. Um Beide zu trennen, behandelt man den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag mit einer in der Kälte gesättigten Lösung von kohlenstoffreiem Ammon. Der frisch gefällte Uranniederschlag löst

sich
das
Lös-
trat
Au-
mo-
wa-

die
brt

sich leicht und vollständig in demselben auf. Man filtrirt das unlösliche Eisenoxyd ab, wäscht mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammon aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und concentrirt durch Eindampfen. Aus dieser Lösung schlägt man das Uran wieder mit Ammoniak nieder. Der Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen und in Essigsäure gelöst.

Dieses Verfahren besitzt den Vorzug, daß es gelingt, die gesammte Menge des Uranniederschlages in Lösung zu bringen.

is
on
ft,
it=
er=
at
in

en
ife
nit
as
er=
be=
ne
er=
ch=
ten
die
bis
in
ge=

nd
an
ver
jen
lze
bis
en=
ure
in
can
be=
er=
en=
löst

Anhang.

Die Bereitung und Prüfung der
chemischen Reagenzien.

Bei allen chemischen Operationen ist es von Wichtigkeit und für die Richtigkeit des Resultates ausschlaggebend, daß die Bestimmungen, seien sie nun qualitativer oder quantitativer Natur, unter Verwendung reiner Reagenzien vorgenommen werden. Wir haben wohl schon bei Besprechung der Darstellung der Normallösungen in einzelnen Fällen die Prüfung der hierzu dienenden Präparate mit Bezug auf deren Reinheit besprochen, doch stehen in einem chemischem Laboratorium außer diesen wenigen noch eine verhältnißmäßig große Zahl anderer Reagenzien in Verwendung, deren Darstellung und Prüfung wir im Nachstehenden kurz besprechen wollen. Wir ordnen dieselben in alphabetischer Reihenfolge, um das Auffinden der einzelnen Präparate zu erleichtern.

Aether $C_4H_{10}O$,
Molekulargewicht = 73.84.

Der Aether, manchmal fälschlich auch Schwefeläther genannt, richtig Aethyläther, bildet eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von neutraler Reaction. Der Siedepunkt liegt zwischen 34 und 36 Grad C. Er muß farblos

fein,
hint
stell
3 C
tion
Mer
leich

Flü
im
abjo
gege
dam

bar,
stan
dünn
Alko
S. :
Voll

Tab
wäß

Vol. Proc.

sein, darf beim langsamen Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen und muß neutral reagiren. Um dies festzustellen, schüttelt man etwa 10 Cbcm. Aether mit circa 3 Cbcm. Wasser, das Wasser darf dann keine saure Reaction zeigen. Die Dämpfe des Aethers wirken, in größeren Mengen eingeathmet, betäubend, auch sind dieselben sehr leicht entzündlich.

Alkohol $C_2H_5 \cdot OH$,
Molekulargewicht = 45.90.

Der Alkohol (Aethylalkohol) bildet eine klare, farblose Flüssigkeit, welche im reinen Zustande brennend süß schmeckt. Im vollkommen reinen, wasserfreien Zustande wird er als absoluter Alkohol bezeichnet. Er ist dann farblos, reagirt gegen Lackmuspapier neutral und hinterläßt beim Verdampfen keinen Rückstand.

Mit Wasser ist Alkohol in jedem Verhältnisse mischbar, wobei das specifische Gewicht, welches im reinen Zustande bei 15 Grad C. 0.796 beträgt, mit steigender Verdünnung zunimmt. Kennt man das specifische Gewicht eines Alkohols, welches ohne Mühe bestimmt werden kann (siehe S. 32), so läßt sich aus eigenen Tabellen der Gehalt an Volumprocenten absoluten Alkohols ablesen.

Tabelle über das Volumgewicht und den Gehalt eines wässerigen Alkohols in Volumprocenten bei 15.5 Grad C.

Volum-Proc. Alkohol	Volum- gewicht	Volum-Proc. Alkohol	Volum- gewicht	Volum-Proc. Alkohol	Volum- gewicht	Volum-Proc. Alkohol	Volum- gewicht
1	0.9971	26	0.9689	51	0.9315	76	0.8739
2	0.9961	27	0.9679	52	0.9295	77	0.8712
3	0.9947	28	0.9668	53	0.9275	78	0.8685
4	0.9933	29	0.9657	54	0.9254	79	0.8658
5	0.9919	30	0.9646	55	0.9234	80	0.8631

Vol.-Proc. Alkohol	Volum- gewicht	Vol.-Proc. Alkohol	Volum- gewicht	Vol.-Proc. Alkohol	Volum- gewicht	Vol.-Proc. Alkohol	Volum- gewicht
6	0-9306	31	0-9634	56	0-9213	81	0-8603
7	0-9893	32	0-9622	57	0-9192	82	0-8575
8	0-9881	33	0-9609	58	0-9170	83	0-8547
9	0-9869	34	0-9596	59	0-9148	84	0-8518
10	0-9857	35	0-9583	60	0-9126	85	0-8488
11	0-9845	36	0-9570	61	0-9104	86	0-8458
12	0-9834	37	0-9559	62	0-9082	87	0-8428
13	0-9823	38	0-9541	63	0-9059	88	0-8397
14	0-9812	39	0-9526	64	0-9036	89	0-8365
15	0-9802	40	0-9510	65	0-9013	90	0-8332
16	0-9791	41	0-9494	66	0-8989	91	0-8299
17	0-9781	42	0-9478	67	0-8965	92	0-8265
18	0-9771	43	0-9461	68	0-8941	93	0-8230
19	0-9761	44	0-9444	69	0-8917	94	0-8194
20	0-9751	45	0-9427	70	0-8892	95	0-8157
21	0-9741	46	0-9409	71	0-8867	96	0-8118
22	0-9731	47	0-9391	72	0-8842	97	0-8077
23	0-9720	48	0-9373	73	0-8817	98	0-8034
24	0-9710	49	0-9354	74	0-8791	99	0-7988
25	0-9700	50	0-9335	75	0-8765	100	0-7939

Aus den gefundenen Volumprocenten lassen sich die Gewichtsprocente finden, indem man das Volumgewicht des absoluten Alkoholes, welches nach Tralles 0-7939 beträgt, durch das Volumgewicht des vorliegenden Spiritus dividirt und den Quotienten mit dem Gehalt des betreffenden Spiritus, ausgedrückt in Volumprocenten, multiplicirt.

Ammoniak NH_3 ,

Molekulargewicht = 17-01.

Das Ammoniak bildet eine klare, farblose Flüssigkeit von stechendem Geruche, es muß beim Verdunsten ohne

Rückstand flüchtig sein, und darf ferner weder Schwefelsäure, noch Kohlensäure oder Chlor enthalten. Auf Schwefelsäure wird geprüft, indem man etwa 10 Cbcm. mit Salzsäure oder Essigsäure übersättigt und dann Chlorbaryumlösung zufügt. Es darf keine weiße Trübung, herrührend von schwefelsaurem Baryt entstehen. Zur Prüfung auf Salzsäure versetzt man die mit Salpetersäure angeäuerte Flüssigkeit mit einer Lösung von Silbernitrat, es darf weder eine Fällung noch ein Opalisieren, herrührend von Chlor Silber, auftreten. Kohlensäure ist abwesend, wenn durch Vermischen mit klarem Kalkwasser keine Trübung entsteht.

Der Gehalt des Ammoniaks an der Verbindung NH_3 kann durch Ermittlung des specifischen Gewichtes ermittelt werden.

Tabelle über das specifische Gewicht und den Gehalt wässriger Ammoniaklösungen bei 14 Grad C.

(Tabelle zu Seite 161.)

Spec. Gew.	Procente NH_3	Spec. Gew.	Procente NH_3
0.9959	1	0.9283	19
0.9915	2	0.9251	20
0.9873	3	0.9221	21
0.9831	4	0.9191	22
0.9790	5	0.9162	23
0.9749	6	0.9133	24
0.9709	7	0.9106	25
0.9670	8	0.9078	26
0.9631	9	0.9052	27
0.9593	10	0.9026	28
0.9556	11	0.9001	29
0.9520	12	0.8976	30
0.9484	13	0.8953	31
0.9449	14	0.8929	32
0.9414	15	0.8907	33
0.9380	16	0.8885	34
0.9347	17	0.8864	35
0.9314	18	0.8844	36

Als Reagenz verwendet man in der Regel eine Flüssigkeit, welche 10 bis 15 Procent Ammoniak enthält.

Ammoniumcarbonat $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2 + 2\text{CO}_2\text{H}\text{NH}_4$,
Mol.-Gew. = 254.

Das käufliche Salz, auch kohlensaures Ammon oder Hirschhornsalz genannt, entspricht in seiner Zusammensetzung beiläufig der oben angegebenen Formel. Es bildet weiße, harte, krystallinische Stücke und dient zur Fällung der alkalischen Erden, sowie zur Trennung derselben von Magnesia, wie auch zur Trennung des Schwefelarsens von Schwefelantimon. Die als Reagenz dienende Lösung wird bereitet, indem man 1 Theil des Salzes in 4 Theilen destillirtem Wasser löst und der Lösung ein Theil Ammoniak zufügt.

Das kohlensaure Ammon muß ohne nennenswerthen Rückstand flüchtig sein; die Abwesenheit von Schwefelsäure und Chlor wird in gleicher Weise, wie bei Ammoniak angegeben, nachgewiesen.

Ammoniumcitrat $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{CO}_2\text{NH}_4)_3$,
Mol.-Gew. 242.57.

Eine Lösung von citronensaurem Ammon in Wasser dient zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure in den Superphosphaten nach der Citratmethode, durch die Citronensäure werden nämlich Eisenoxyd und Thonerde, sowie andere Substanzen, welche sonst durch Ammoniak gefällt würden, in Lösung erhalten. Man bereitet die Lösung des citronensauren Ammons, indem man eine Lösung von Citronensäure in Wasser mit Ammoniak übersättigt. Siehe auch »Magnesiummischung«.

Ammoniumchlorid NH_4Cl ,
Mol.-Gew. 53.38.

Das Chlorammonium, Salmiak, bildet harte, krystallinische Stücke, welche geruchlos sind und stechend schmecken, es wird in wässriger Lösung verwendet, um gewisse Oxyde, wie Magnesia oder Manganoxydul in Lösung zu erhalten, wenn andere Oxyde durch Ammon oder durch ein anderes Reagenz gefällt werden. Man verwendet Lösungen, welche 10 bis 20 Theile Chlorammon in 100 Cbem. enthalten.

Die Lösung darf beim Verdunsten und Glühen des Rückstandes keinen nicht flüchtigen Rückstand hinterlassen, auch muß dieselbe vollkommen neutral reagiren.

Ammoniummolybdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$.

Das molybdänsaure Ammon bildet große farblose Krystalle und dient zur Fällung der Phosphorsäure und zur Trennung derselben von Eisenoxyd, Thonerde und Kalk. Man bereitet eine für diese Zwecke dienende Lösung, indem man 1 Theil des Salzes in 6 Theilen Wasser löst und soviel concentrirte Salpetersäure zufügt, daß die ausgeschiedene Molybdänssäure eben wieder gelöst wird. Frisch bereitete Molybdänlösung darf zur Fällung der Phosphorsäure nicht verwendet werden, ebenso darf sie jedoch auch nicht zu alt sein.

Ammoniumnitrat NH_4NO_3 ,
Mol.-Gew. 79.90.

Das salpetersaure Ammon bildet farblose, leicht in Wasser unter bedeutender Temperaturenniedrigung lösliche Krystalle. Das Salz dient zur Beschleunigung der Verbrennung von Filtern oder überhaupt zur Beschleunigung der Einäschung schwer verbrennender Substanzen und muß daher ohne Rückstand flüchtig sein. Die weitere Prüfung erfolgt in gleicher Weise, wie bei Ammoniak angegeben.

Ammoniumoxalat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$,
Mol.-Gew. 142 + H_2O .

Das oxalsaure Ammon bildet farblose, leicht lösliche Krystalle und dient, in wässriger Lösung 1 : 20, zur Fällung des Kalkes aus ammoniakalischer oder eßigsaurer Lösung. Die Lösung darf durch Schwefelwasserstoffwasser, sowie durch Schwefelammonium nicht getrübt werden, auch muß das Salz vollkommen flüchtig sein.

Ammoniumrhodanat NH_4CNS ,
Mol.-Gew. 75.97.

Das Sulfoeyanammonium, gewöhnlich Rhodanammonium genannt, ist farblos und löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Die Lösung in absolutem Alkohol muß vollkommen klar sein, sind Chloride oder Sulfate zugegen, so ist die Lösung trübe. Es wird in Lösungen 1 : 10 zum Nachweise des Eisens verwendet, mit welchem es, soferne das Eisen als Oxyd vorhanden ist, eine blutrothe, selbst in verdünnten Lösungen noch intensive Färbung liefert. Auch dient es in der Maßanalyse zur Fällung des Silbers, Kupfers und Quecksilbers. An Stelle des Ammoniumsalzes kann auch das Kaliumsalz KCNS verwendet werden.

Ammoniumsulfid $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Das Ammoniumsulfid, Schwefelammonium, bildet im reinen Zustande eine farblose oder nur schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von widerlichem Geruche. Es wird erhalten, indem man 500 Cbcm. concentrirtes Ammoniak mit Schwefelwasserstoff sättigt und dann weitere 500 Cbcm. Ammoniak hinzufügt. In der analytischen Chemie wird jedoch in der Regel das Ammonhydrothiothid $(\text{NH}_4)\text{HS}$ verwendet, welches man durch Sättigen von Ammoniak mit Schwefelwasserstoff erhält. Es ist ein wichtiges Gruppenreagens, indem durch dasselbe in alkalischer Lösung Zink,

Mangan, Nickel und Kobalt gefällt werden, außerdem dient es zur Trennung der Sulfide schwerer Metalle. Gelbes Schwefelammonium wird erhalten, indem man Schwefel in Schwefelammonium auflöst. Dasselbe enthält dann Polysulfide.

Arsentrioxyd $As_2 O_3$,
Mol.-Gew. 197.68.

Das Arsentrioxyd, gewöhnlich arsenige Säure genannt, bildet glasige oder porzellanähnliche Stücke. Es dient in der Makanalyse. Die wichtigste Verunreinigung ist jene durch Schwefelarsen. Dieses wird nachgewiesen, indem man eine Probe der langsamen Sublimation unterwirft. Das Schwefelarsen ist leichter flüchtig als die arsenige Säure und ist roth gefärbt, während die arsenige Säure selbst nur eine weiße Sublimation liefert. Im reinen Zustande muß letztere vollkommen flüchtig sein.

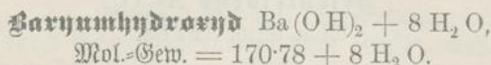
Baryumcarbonat $Ba CO_3$,
Mol.-Gew. 196.71.

Das Baryumcarbonat, kohlensaurer Baryt, bildet ein weißes, schweres Pulver und dient in der Analyse zur Trennung des Eisenoxydes und der Thonerde von Manganoxydul, Zinkoxyd, Kalk, Magnesia, und wird auch ferner zur Darstellung anderer Baryumsalze angewendet. Der kohlensaure Baryt muß vollständig in Säuren löslich sein, fällt man Lösung mit Schwefelsäure, so darf sich das klare Filtrat mit Alkohol nicht trüben und nach dem Eindampfen keinen Rückstand hinterlassen.

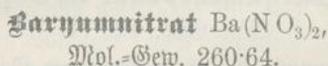
Baryumchlorid $Ba Cl_2 + 2 H_2 O$,
Mol.-Gew. = 207.60 + 2 $H_2 O$.

Das Baryumchlorid, Chlorbaryum, bildet farblose, leicht lösliche Krystalle, in wässriger Lösung 1:10 dient es zur qualitativen wie quantitativen Bestimmung der

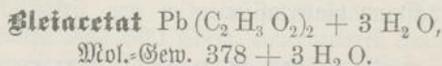
Schwefelsäure und deren Salze, mit welchen es einen weißen, unlöslichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt liefert. Die als Reagenz dienende Lösung muß klar sein und neutral reagiren; von der Reinheit überzeugt man sich in gleicher Weise, wie bei Baryumcarbonat angegeben.



Das Baryumhydroxyd, Aetzbaryt, bildet weiße, tafelförmige Krystalle, welche in heißem und kaltem Wasser, in ersterem leichter, löslich sind. Lösungen von Aetzbaryt finden sowohl in der Nachanalyse als auch zur Fällung der Magnesia, zum Nachweise der Kohlensäure, zur Entfernung der Schwefelsäure und Phosphorsäure Anwendung. Man verwendet Lösungen in Wasser im Verhältnisse 1 : 20. Die Prüfung auf Reinheit erfolgt in gleicher Weise, wie bei Baryumcarbonat angegeben.



Das Baryumnitrat, salpetersaurer Baryt, bildet weiße, in Wasser lösliche Krystalle, die Anwendung ist die gleiche, wie jene des Baryumchlorides, nur wählt man das Nitrat, wenn man kein Chlor in die Lösung bringen will. Von der Reinheit überzeugt man sich, wie bei Baryumcarbonat angegeben.



Eine Lösung dieses Salzes in Wasser (1 : 10), essigsaures Blei, Bleizucker genannt, dient zur Erkennung und Bestimmung verschiedener Säuren, wie Chromsäure, Phosphorsäure u. s. w. Bleiacetat muß löslich in mit Essigsäure angesäuertem Wasser sein, wird das Blei mittelst Schwefel-

wasserstoff als Bleisulfid ausgefällt, so darf das Filtrat nach dem Eindampfen keinen Rückstand hinterlassen.

Der Bleieisig, welcher zur Fällung der Nichtzuckerstoffe aus Rohzucker- und Melasseböhrungen dient, wird durch Digestion von Bleiglätte mit einer Lösung von Bleiacetat erhalten.

Bleichromat Pb Cr O_4 ,

Mol.-Gew. 322.68.

Das Bleichromat, chromsaures Blei, bildet ein gelbbraunes, schweres Pulver oder kleine braune Stückchen, es wird erhalten, indem man die Lösung eines Bleisalzes, z. B. Bleiacetat, mit einem Ueberschusse von Kaliumbichromat fällt und den Niederschlag mit Wasser auswäscht. Dann wird er geschmolzen und die erstarrte Schmelze in kleine Stücke gebrochen. Das chromsaure Blei findet in der Elementaranalyse Verwendung. Dasselbe darf beim Erhitzen keine Kohlenäure abgeben und auch keine in Wasser löslichen Bestandtheile enthalten.

Bleihyperoxyd Pb O_2 ,

Mol.-Gew. = 238.31.

Das Bleihyperoxyd, Bleisuperoxyd, bildet ein in Wasser unlösliches, schweres, dunkelbraunes Pulver. Es wird dargestellt, indem man Mennige in der Wärme mit einem Gemische von 1 Theil Salpetersäure und 2 Theilen Wasser längere Zeit digerirt. Das hinterbleibende braune Pulver wird schließlich durch gründliches Waschen mit destillirtem Wasser gereinigt. Das Bleihyperoxyd ist ein sehr kräftig wirkendes Oxydationsmittel.

Bleipapier.

Bleipapier wird bereitet, indem man weißes Filtrirpapier mit einer Lösung von Bleiacetat 1:10 tränkt, trocknet und in Streifen zerschneidet. Es dient als Reagenz

auf Schwefelwasserstoff, indem es durch denselben, nach vorhergehendem Anfeuchten, unter Abcheidung von Schwefelblei gebräunt wird. Auch kann es zur Ausföhrung der Tüpfelprobe bei Titration mit Schwefelalkalien verwendet werden.

Brom Br,

Atom-Gew. = 79.76.

Brom bildet eine schwere, fast schwarze Flüssigkeit, von höchst unangenehmem Geruche, deren Dampf in hohem Maße die Schleimhäute der Augen, sowie des Mundes und der Nase reizt. Es dient als sehr kräftiges Oxydationsmittel und wird sowohl in gasförmigem Zustande, als auch in wässeriger Lösung verwendet. Kaltes Wasser vermag 2 bis 3 Procente Brom zu lösen. (Bromwasser.) Natronlauge löst es unter Bildung von Natriumhypobromid, unterbromigsaurem Natrium (siehe dieses), welches zur Bestimmung des Stickstoffes mittelst des Azotometers verwendet wird.

Chlorcalcium $\text{Ca Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$,

Mol.-Gew. = 110.65 + 6H₂O.

Das krystallifirte Chlorcalcium bildet zerfließliche, farblose Krystalle, Lösungen dieser Verbindung dienen zum Nachweise organischer Säuren. Dieselben müssen neutral reagiren, farblos sein und dürfen weder durch Schwefelammonium braun gefärbt, noch durch Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung gefällt werden. Wird das wasserhaltige Salz auf ungefähr 200 Gr. erhitzt, so verliert es das Wasser und bildet eine weiße, poröse Masse (geschmolzenes Chlorcalcium), im gekörnten Zustande dient es dann zum Entwässern wasserhaltiger Lösungen, sowie zum Trocknen von Gasen. Da es auch aus der Luft begierig Feuchtigkeit anzieht, muß es in gut schließenden Gefäßen an trockenen Orten aufbewahrt werden.

Calciumhydroxyd $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

Mol.-Gew. = 73.83.

Wird gebrannter Kalk, ogenannter Aetzkalk, mit wenig Wasser übergossen, so zerfällt derselbe zu einem Pulver, welches aus Calciumhydroxyd besteht. Wird derartiges Calciumhydroxyd mit Wasser geschüttelt, so geht eine geringe Menge in Lösung. Dieses Kalkwasser, welches in ähnlicher Weise angewendet wird, wie Barytwasser, muß in gut schließenden Flaschen aufbewahrt werden.

Calciumhypochlorit CaCl_2O ,

Mol.-Gew. = 126.61.

Das Calciumhypochlorit, Chlorkalk, dient als kräftiges Oxydationsmittel und auch als Reagenz. Lösungen, welche immer frisch bereitet werden müssen, werden erhalten, indem man 1 Theil frischen Chlorkalk mit 9 Theilen Wasser verreibt, und die Lösung filtrirt.

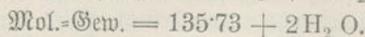
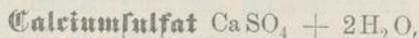
Der Chlorkalk wird auch zur Darstellung von Chlor verwendet, zu diesem Zwecke bedient man sich jener Sorte, welche in Form fester Würfel in den Handel gebracht wird. Man bringt derartige Würfel in einem Ripp'schen Gasentwicklungsapparate mit Salzsäure in Berührung.

Calciumoxyd CaO ,

Mol.-Gew. = 55.87.

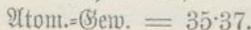
Der Calciumoxyd, Aetzkalk, bildet weiße, dichte Stücke, welche sich, mit Wasser befeuchtet, sehr stark erhitzen, wobei sie in Calciumhydroxyd übergehen. Aetzkalk dient zum Austreiben von Ammoniak aus dessen Salzen, ferner zur Bereitung des Kalkwassers. Der Natronkalk, ein Gemenge von Aetzkalk und Natriumhydroxyd dient zur Bindung der Kohlenäure bei der Elementaranalyse, auch findet er bei

der Stickstoffbestimmung nach Will-Barrentrapp zur Austreibung des Stickstoffes in Form von Ammoniak aus organischen Verbindungen Anwendung.



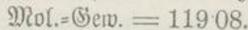
Wird krystallisiertes Calciumsulfat, Gyps, mit Wasser geschüttelt, so löst sich eine geringe Menge auf, diese klare Lösung dient zum Nachweis der Oxalsäure, sowie zur Unterscheidung von Baryum, Calcium und Strontium.

Chlor Cl,



Das Chlor ist ein Gas, welches eine gelblichgrüne Farbe besitzt, es wird durch Uebergießen eines Gemenges von Braunstein und Kochsalz mit Schwefelsäure gewonnen, oder auch aus Chlorkalk. In der Regel wird seine wässerige Lösung, das Chlorwasser verwendet, welche man erhält, indem man Chlorgas, welches mit Wasser und concentrirter Schwefelsäure gewaschen wurde, bis zur Sättigung in destillirtes Wasser einleitet. Die Lösung muß stark grüngelb gefärbt sein. Chlor ist ein kräftiges Oxydationsmittel, das Chlorwasser dient zum Nachweise von Jod und Brom. Chlor greift die Athmungsorgane sehr stark an und reizt zum Husten.

Chloroform CHCl_3 ,



Das Chloroform bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlich süßlichem Geruche, welche leicht flüchtig ist und bei 60 bis 62 Grad siedet. Das spec. Gewicht beträgt 1.486. Wird Chloroform anhaltend mit Wasser geschüttelt, so darf letzteres keine saure Reaction annehmen; die Abwesenheit von Chlor wird fest-

gestellt, indem man entweder das Wasser mit Silbernitrat prüft, oder aber das Chloroform mit Jodzinkstärkelösung schüttelt. Es darf keine Blaufärbung eintreten. Chloroform dient zum Nachweis von Jod und Brom in Gemengen, in größeren Mengen eingeathmet wirkt es betäubend.

Chlorwasserstoff HCl,

Mol.-Gew. = 36.37.

Im reinen Zustande bildet die wässrige Lösung des Chlorwasserstoffes, die Salzsäure, eine farblose Flüssigkeit, welche sich beim Verdünnen mit Wasser erwärmt. Die Säure muß frei von Schwefelsäure sein, was man durch Prüfen der verdünnten Säure mit Chlorbaryumlösung erfährt, ferner darf Schwefelwasserstoff auch nach längerer Einwirkung keinen Niederschlag hervorrufen. Die Abwesenheit von Arsen wird constatirt, indem man in einen sogenannten Erlenmeyer'schen Kolben einige Stückchen geförntes, chemisch reines Zink bringt und dasselbe mit der auf Arsen zu prüfenden, vorher verdünnten Salzsäure übergießt. Hierauf wird der Kolben mit einem Kautschukstößel verschlossen, durch welchen ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr führt. Es entwickelt sich Wasserstoff, enthält die Salzsäure Arsen, so wird dieses gleichzeitig in Arsenwasserstoff übergeführt. Sobald man sicher ist, daß alle früher in der Flasche vorhanden gewesene Luft verdrängt ist, entzündet man den an der Spitze des Glasrohres ausströmenden Wasserstoff. Hält man nun einen kalten Gegenstand, am besten den Deckel eines Porzellantiegels, in die Flamme, so bildet sich auf diesem auch nur bei Gegenwart ganz geringer Mengen von Arsen ein schwarzer Ring, welcher aus metallischem Arsen besteht. Das zu dieser Probe verwendete Zink muß vollkommen arsenfrei sein, wovon man sich vorher durch einen in gleicher Weise ausgeführten blinden Versuch unter Verwendung zuverlässig arsenfreier Salzsäure überzeugt. Bei Abwesenheit von Arsen tritt der schwarze Beschlag nicht auf. Man kann auch die Probe in

der Weise durchführen, daß man in den Hals des Kolbens, in welchem sich aus reinem Zink und der zu prüfenden Salzsäure Wasserstoff entwickelt, einen Baumwollpfropf bringt, um durch den Gasstrom mitgerissene Flüssigkeitstheilschen zurückzuhalten und dann über die Mündung des Kolbens Filtrirpapier zieht, auf welches man einen Tropfen einer concentrirten, nur schwach sauren Silbernitratlösung gebracht hat. Ist die Salzsäure arsenhaltig, so wird die mit Silbernitratlösung betupfte Stelle zunächst gelb und dann schwarz.

Tabelle über das spec. Gewicht, Grade Beaumé und Gehalt der Salzsäure bei 15 Grad C.

(Tabelle zu Seite 144.)

Spec. Gew.	Grade Beaumé	100 Theile Säure enthalten bei 15° C. Chlorwasserstoff HCl	Spec. Gew.	Grade Beaumé	100 Theile Säure enthalten bei 15° C. Chlorwasserstoff HCl
1·007	1	1·5	1·134	17	26·6
1·014	2	2·9	1·143	18	28·4
1·022	3	4·5	1·152	19	30·2
1·029	4	5·8	1·157	19·5	31·2
1·036	5	7·3	1·161	20	32·0
1·044	6	8·9	1·166	20·5	33·0
1·052	7	10·4	1·171	21	33·9
1·060	8	12·0	1·175	21·5	34·7
1·067	9	13·4	1·180	22	35·7
1·075	10	15·0	1·185	22·5	36·8
1·083	11	16·5	1·190	23	37·9
1·091	12	18·1	1·195	23·5	39·0
1·100	13	19·9	1·199	24	39·8
1·108	14	21·5	1·205	24·5	41·2
1·116	15	23·1	1·210	25	42·4
1·125	16	24·8	1·212	25·5	42·9

Je concentrirter eine Salzsäure ist, d. h. je mehr Chlorwasserstoff in der Volumeinheit gelöst ist, desto höher ist ihr spec. Gewicht. Ist dieses bestimmt worden, so läßt sich aus eigenen Tabellen der dem bekannten spec. Gewichte entsprechende Gehalt an Chlorwasserstoffgas HCl entnehmen.

Keine Salzsäure darf nach dem Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen und durch Jod blau gefärbte Stärke nicht entfärben.

Chromsäure CrO_3 ,

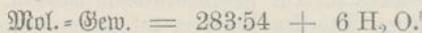
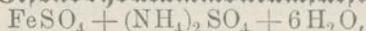
Molekulargewicht = 100.33.

Die Chromsäure bildet lange, dunkelrothe Nadeln, die klare Lösung derselben darf durch Chlorbaryumlösung in salzsaurer Lösung nicht getrübt werden. Sie findet als kräftiges Oxydationsmittel Verwendung.

Eisenammoniumsulfat $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$,

Mol.-Gew. = 531.06 + 24 H_2O .

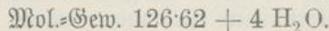
Eine Lösung des Eisenoxydammoniumsulfats wird in der Maßanalyse als Indicator zur Bestimmung der Halogene mittelst Silberlösung verwendet. Man bereitet dieselbe entweder in der Weise, daß man das Salz mit einer zur vollständigen Lösung nicht ausreichenden Menge Wasser übergießt, so daß eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung entsteht, oder man löst 6 Theile Eisenvitriol in Wasser, versetzt mit 2 Theilen concentrirter Schwefelsäure, giebt Salpetersäure zu und erwärmt solange, bis alles Eisenoxydul in Eisenoxyd übergeführt ist. Dies wird daran erkannt, daß eine Probe der Lösung mit rothem Blutlaugensalz keinen blauen Niederschlag mehr liefert. Schließlich fügt man noch 6 Theile Ammoniumsulfat zu und dampft zur Krystallisation ein.

Eisenoxydulammoniumsulfat

Dieses Salz, gewöhnlich als Mohr'sches Salz bezeichnet, bildet ein hellgrünes Pulver, oder Krystalle von der gleichen Farbe. Es dient zur Titerstellung der Permanganatlösung, sowie auch zu anderen Zwecken in der Maßanalyse. Die Darstellung dieses Salzes erfolgt, indem man 10 Theile Eisensulfat, Eisenvitriol, und 21 Theile Ammoniumsulfat in wenig warmem Wasser löst, und die Lösung krystallisiren läßt. (Siehe auch Seite 268.)

Eisenchlorid Fe_2Cl_6 ,

Das Eisenchlorid bildet amorphe, rothbraune, an der Luft zerfließende Massen und wird dargestellt, indem man blanke Eisennägel in reiner Salzsäure löst und unter Zusatz von wenig Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Die Lösung des Eisenchlorides in Wasser 1:20 darf durch Ferrocyankalium nicht blau gefärbt werden (Abwesenheit von Eisenchlorür), auch muß dieselbe neutral reagieren, weshalb ein Tropfen Ammoniak sofort eine Fällung hervorrufen muß.

Eisenchlorür $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$,

Das Eisenchlorür, welches hauptsächlich als Reduktionsmittel verwendet wird, bildet grüne, leicht zerfließende Krystalle und wird durch Lösen von Eisen in Salzsäure unter Luftabschluß erhalten.

Eisensulfat $\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$,

Mol.-Gew. + 151.70 + $7\text{H}_2\text{O}$.

Eisensulfat, Eisenvitriol, bildet grüingefärbte Krystalle, welche an der Luft rasch verwittern, und an der Oberfläche in Ferrisulfat übergehen. Es wird erhalten, indem man blankte Eisenstückchen, wie z. B. kleine Nägel, in verdünnter Schwefelsäure unter Luftabschluß löst und die Lösung zur Krystallisation bringt. Die Krystalle müssen in gut schließenden Gefäßen aufbewahrt werden. Die Lösung derselben muß klar sein, und darf nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt werden.

Essigsäure $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$,

Mol.-Gew. = 59.86.

Die Essigsäure bildet eine farblose Flüssigkeit, welche stechend riecht und im ganz concentrirten Zustande krystallisiert (Eisessig). Sie dient zur Trennung des Kalkes vom Eisen, Phosphorsäure u. s. w., indem durch oxalsaures Ammon auch aus essigsaurer Lösung Kalk gefällt wird.

Der Gehalt der reinen Säure an der Verbindung $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ läßt sich aus dem spec. Gewicht derselben ermitteln. (Siehe die Tabelle auf folgender Seite.)

Die Volumgewichte über (1.553)^{*} entsprechen also zwei Lösungen von verschiedenem Gehalte. Um zu erfahren, ob eine Säure vorliegt, welche das Dichtigkeitsmaximum von 78 Procent überschritten hat, braucht man nur dieselbe mit etwas Wasser zu verdünnen. Nimmt das Volumgewicht zu, so war die Säure stärker als 78procentig, im entgegengesetzten Falle war sie schwächer.

Keine Essigsäure darf beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen und weder mit Chlorbaryum, noch mit Silbernitrat einen Niederschlag geben.

* 1,0553

Tabelle über das Volumgewicht und den Gehalt der
Essigsäure bei 15 Grad C.

Proc. Essigsäure	Volum- Gewicht	Proc. Essigsäure	Volum- gewicht	Proc. Essigsäure	Volum- gewicht	Proc. Essigsäure	Volum- gewicht
0	0.9992	25	1.0350	50	1.0615	75	1.0746
1	1.0007	26	1.0363	51	1.0623	76	1.0747
2	1.0022	27	1.0375	52	1.0631	77	1.0748
3	1.0037	28	1.0388	53	1.0638	78	1.0748
4	1.0052	29	1.0400	54	1.0646	79	1.0748
5	1.0067	30	1.0412	55	1.0653	80	1.0748
6	1.0082	31	1.0424	56	1.0660	81	1.0747
7	1.0098	32	1.0436	57	1.0666	82	1.0746
8	1.0113	33	1.0447	58	1.0673	83	1.0744
9	1.0127	34	1.0459	59	1.0679	84	1.0742
10	1.0142	35	1.0470	60	1.0685	85	1.0739
11	1.0157	36	1.0481	61	1.0691	86	1.0736
12	1.0171	37	1.0492	62	1.0697	87	1.0731
13	1.0185	38	1.0502	63	1.0702	88	1.0726
14	1.0200	39	1.0513	64	1.0707	89	1.0720
15	1.0214	40	1.0523	65	1.0712	90	1.0713
16	1.0228	41	1.0533	66	1.0717	91	1.0705
17	1.0242	42	1.0543	67	1.0721	92	1.0696
18	1.0256	43	1.0552	68	1.0725	93	1.0686
19	1.0270	44	1.0562	69	1.0729	94	1.0674
20	1.0284	45	1.0571	70	1.0733	95	1.0660
21	1.0298	46	1.0580	71	1.0737	96	1.0644
22	1.0311	47	1.0589	72	1.0740	97	1.0625
23	1.0324	48	1.0598	73	1.0742	98	1.0604
24	1.0337	49	1.0607	74	1.0744	99	1.0580
						100	1.0553

Fehling'sche Lösung.

Die Fehling'sche Lösung dient zum Nachweise und zur quantitativen Bestimmung verschiedener Zuckerarten. Man bereitet einerseits eine Lösung von Kupfersulfat in Wasser, andererseits eine alkalische Seignettesalzlösung, die

getrennt aufbewahrt und erst unmittelbar vor dem Gebrauche zu gleichen Theilen gemischt werden.

Die Lösung I enthält 34·639 Gr. krystallisirten Kupfer-
vitriol gelöst in 500 Cbcm. Wasser.

Lösung II. 173 Gr. Seignettesalz werden in 400 Cbcm.
Wasser gelöst und die filtrirte Lösung mit 100 Cbcm.
Natronlauge (500 Gr. Natronhydrat auf 1 Liter) gemischt.

Beide Lösungen müssen vollständig klar sein.

Jod J,

Atomgewicht = 126·54.

Jod bildet schwarzbraune, metallisch glänzende Schuppen, welche in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind und sich im reinen Zustande vollständig beim Erwärmen verflüchtigen. Ueber die Darstellung von reinem Jod siehe Seite 320.

Jodzinkstärkelösung.

Man verreibt 4 Gr. Stärkemehl in einer Porzellanreißschale mit wenig Wasser und fügt die dadurch entstandene milchige Flüssigkeit unter Umrühren nach und nach zu einer kochenden Lösung von 20 Gr. reinem Zinkchlorid in 100 Cbcm. destillirtem Wasser. Man setzt das Kochen unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange fort, bis die Stärke fast vollständig gelöst und die Flüssigkeit nahezu klar geworden ist. Dann verdünnt man mit destillirtem Wasser, setzt 2 Gr. reines Zinjodid hinzu, füllt dann auf 1000 Cbcm. auf und filtrirt. Die Flüssigkeit darf sich, mit dem 50fachen Volumen Wasser verdünnt, nach dem Anfäuern mit Schwefelsäure nicht blau färben.

Kaliumbichromat $K_2Cr_2O_7$,

Mol.-Gew. = 294·68.

Das Kaliumbichromat, rothes chromsaures Kalium, bildet orangerothe Krystalle, welche leicht in Wasser löslich

sind. Es findet in der Maßanalyse Anwendung; aus Bleilösungen fällt es gelbes Bleichromat. Als Reagenz verwendet man Lösungen 1:10.

Kaliumchromat K_2CrO_4 ,

Mol.-Gew. = 194.35.

Das Kaliumchromat, gelbes oder neutrales chromsaures Kalium, dient in der Maßanalyse als Indicator und auch zur Bereitung von Titerflüssigkeiten. Es fällt ebenfalls Lösungen von Blei und Baryt.

Kaliumchlorat $KClO_3$,

Mol.-Gew. = 122.28

Das Kaliumchlorat, chlorsaures Kalium, bildet farblose Krystalle. Es dient als kräftiges Oxydationsmittel, sowie zur Darstellung von Sauerstoff. Mit Schwefel gemengt explodirt es durch Schlag oder Stoß sehr heftig.

Kaliumcyanid KCN ,

Mol.-Gew. = 65.01.

Das Kaliumcyanid, Cyankalium, bildet weiße Massen, und wird in der analytischen Chemie sowohl in fester Form, als auch in Lösung verwendet. Festes Cyankalium dient als Reduktionsmittel, die Lösung zur Trennung mancher Metalle, wie z. B. zur Trennung von Nickel und Kobalt, Kupfer und Cadmium. Die Lösung muß nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, wobei Blausäure entweicht, und Eindampfen auf dem Wasserbade einen klar und vollständig im Wasser löslichen Rückstand hinterlassen. An der Luft geht Cyankalium ziemlich rasch in kohlensaures Kalium über.

Kaliumeiseneyanid $K_6 Fe_2 (CN)_{12}$,
Mol.-Gew. = 657.70.

Kaliumeiseneyanid, Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz, bildet dunkelbraunrothe Krystalle. Die Lösung derselben wird zum Nachweise von Eisenoxydsalzen verwendet. Mit Eisenchlorid darf sie keinen blauen Niederschlag geben.

Tabelle über das spec. Gewicht und den Procentgehalt wässriger Lösungen von Ferricyankalium.

Procentgehalt	Spec. Gew.	Procentgehalt	Spec. Gew.
1	1.0051	16	1.0891
2	1.0103	17	1.0952
3	1.0155	18	1.1014
4	1.0208	19	1.1076
5	1.0261	20	1.1139
6	1.0315	21	1.1202
7	1.0370	22	1.1266
8	1.0426	23	1.1331
9	1.0482	24	1.1396
10	1.0538	25	1.1462
11	1.0595	26	1.1529
12	1.0653	27	1.1596
13	1.0712	28	1.1664
14	1.0771	29	1.1732
15	1.0831	30	1.1802

Kaliumeiseneyanür $K_3 Fe_2 (CN)_{12} + 6 H_2 O$,
Mol.-Gew. = 735.76 + 6 H₂O.

Kaliumeiseneyanür, Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz, bildet tafelförmige, citronengelbe Krystalle und dient zum Nachweise von Eisenoxydsalzen, mit welchen eine blaue Fällung entsteht. Mit Kupferoxydsalzen entsteht eine braune Fällung, desgleichen werden Uranlösungen mit

Vers. Maß-Analyse.

33

brauner Farbe gefärbt; man verwendet Lösungen im Verhältnisse 1 : 10. Es dient in der Maßanalyse zur Ausführung verschiedener Tüpfelproben.

Tabelle über das spec. Gewicht und den Procentgehalt wässriger Lösungen von Ferrocyankalium.

Procentgehalt an		Spec. Gew.	Procentgehalt an		Spec. Gew.
krySTALL. Salze	wässerr. Salze		krySTALL. Salze	wässerr. Salze	
1	0.872	1.0058	11	9.592	1.0669
2	1.744	1.0116	12	10.464	1.0734
3	2.611	1.0175	13	11.336	1.0800
4	3.488	1.0234	14	12.208	1.0866
5	4.360	1.0295	15	13.080	1.0932
6	5.232	1.0356	16	13.952	1.0999
7	6.104	1.0417	17	14.824	1.1067
8	6.976	1.0479	18	15.696	1.1136
9	7.848	1.0542	19	16.568	1.1205
10	8.720	1.0605	20	17.440	1.1275

Kaliumhydroxyd KOH,

Mol.-Gew. 55.99.

Lösungen von Aetzkali, Kaliumhydroxyd, in Wasser dienen in der analytischen Chemie zur Trennung von Thonerde und Chromoxyd, ferner zur Absorption von Kohlensäure und zur Austreibung von Ammoniak aus seinen Verbindungen. Von der Reinheit einer Lösung überzeugt man sich, indem man dieselbe mit Chlorammoniumlösung vermischt und längere Zeit stehen läßt. Es sollen sich nur ganz geringe Mengen von Thonerde abscheiden. Mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne verdampft, soll der Rückstand in Wasser vollkommen löslich sein. Lösungen von Kaliumhydroxyd in Alkohol, alkoholischer Kalilauge werden zur Untersuchung der Fette verwendet.

Tabelle über das spec. Gewicht und den Gehalt der Kalilauge bei 15 Grad C.

Procente KOH	Spec. Gew.	Procente KOH	Spec. Gew.
1	1·009	40	1·411
5	1·041	45	1·475
10	1·083	50	1·539
15	1·128	55	1·604
20	1·177	60	1·667
25	1·230	65	1·729
30	1·288	70	1·790
35	1·349		

Kaliumjodid KJ,

Mol.-Gew. = 165·57.

Das Kaliumjodid, Jodkalium bildet weiße, würfelförmige Krystalle, welche sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslich sind. Die Lösung darf durch Chlorbaryumlösung nicht getrübt werden, auch darf sie kein jodsaures Salz enthalten. Dieses wird in der Weise nachgewiesen, daß man zur Lösung verdünnte Schwefelsäure und Stärkелösung fügt. Letztere darf nicht blau gefärbt werden. Das Jodkalium dient als Lösungsmittel für Jod bei der Bereitung der Jodlösung, ferner zur Absorption von Chlor. Für die Zwecke der Maßanalyse muß es vollkommen frei von jodsaurem Kalium sein.

Kaliumnitrat KNO_3 .

Mol.-Gew. = 100·92.

Kaliumnitrat, Kalisalpeter, bildet farblose, kühlend schmeckende Krystalle und dient als Oxydationsmittel auf trockenem Wege, indem die zu oxydierende Substanz damit geschmolzen wird. In Wasser muß es, ohne einen Rückstand

zu hinterlassen, löslich sein, ferner darf es weder mit dem Silbernitrat noch mit Ammoniak oder Schwefelammonium einen Niederschlag oder eine Trübung geben.

Kaliumnitrit KNO_2 ,

Mol.-Gew. = 84.96.

Das Kaliumnitrit, salpetrigsaures Kalium, bildet weiße oder schwach gelblich gefärbte, sehr leicht zerfließliche Stängelchen. Es dient in wässriger Lösung 1 : 2 hauptsächlich zur Unterscheidung und Trennung des Kobalts von Nickel; die wässrige Lösung muß klar sein und darf durch Schwefelammonium nicht verändert werden.

Kaliumoxalat $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$,

Mol.-Gew. = 165.84.

Das Kaliumoxalat, oxalsaures Kalium, kommt gewöhnlich in unreinen, schwach gelblich gefärbten Krystallen im Handel vor und muß zur Reinigung aus heißem Wasser umkrystallisirt werden. Es dient zur Fällung des Kalkes aus neutraler oder essigsaurer Lösung als Oxalat, und findet auch in der Maßanalyse Verwendung, gewöhnlich wird jedoch hierzu das oxalsaure Ammon oder reine Oxalsäure verwendet.

Kaliumpermanganat KMnO_4 ,

Mol.-Gew. = 157.67.

Diese Verbindung bildet große, nadelförmige, dunkel schwarzroth gefärbte Krystalle und findet in der Maßanalyse hervorragende Verwendung. Es wirkt sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung kräftig oxydirend.

Kaliumrhodanat KCNS ,

Mol.-Gew. = 96.99.

Das Kaliumrhodanat, Rhodankalium, Schwefelcyan-
kalium, bildet farblose, klar in Wasser lösliche Krystalle.

Die Lösung 1 : 10 dient zum Nachweise geringer Mengen von Eisen und kann in gleicher Weise, wie das Rhodan- ammonium auch in der Maßanalyse verwendet werden. Die Lösung darf auf Zusatz von Chlorbaryum sich nicht trüben und nach Zugabe von Salzsäure keine rothe Färbung annehmen.

Kupferchlorür Cu Cl ,

Mol.-Gew. 98.55.

Kupferchlorür, Cuprochlorür, wird in der Weise dargestellt, daß man eine Lösung von Kupferchlorid mit Salzsäure und Kupferfeile oder gefälltem Kupfer kocht und zweckmäßig einige Platinschnitzel zusetzt. Aus der filtrirten Lösung fällt Wasser reines, krystallinisches Kupferchlorür, welches sich im feuchten Zustande am Lichte bald schmutzigviolett und schwarzblau färbt. Wird es jedoch bei Abschluß von Licht und Luft im Kohlensäureströme getrocknet, so nimmt es, dem Lichte ausgesetzt, nur eine schwach gelbliche Färbung an; dies kann man jedoch verhindern, indem man das frisch gefällte Chlorür mit einer Lösung von schwefliger Säure und dann mit Eisessig wäscht. Es findet hauptsächlich in der Gasanalyse Verwendung, kann jedoch auch zur quantitativen Bestimmung von Antimon- und Arsenwasserstoff dienen.

Kupfersulfat $\text{Cu SO}_4 + 5 \text{H}_2 \text{O}$,

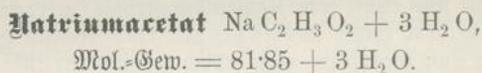
Mol.-Gew. = 159.00 + 5 $\text{H}_2 \text{O}$.

Das Kupfersulfat, Kupfervitriol, bildet schön tiefblaue, gut ausgebildete Krystalle, welche in Wasser löslich sind und leicht verwittern. Man verwendet Lösungen 1 : 10 zur Abcheidung der Jodwasserstoffsäure, zur Erkennung der arsenigen Säure, Arsenäure und Ferrocyanwasserstoffsäure. Mit letzterer und deren Salzen entsteht ein brauner Niederschlag von Ferrocyankupfer (Hatchettbraun). Die Lösung des Kupfersulfates darf nach dem Ausfällen des Kupfers

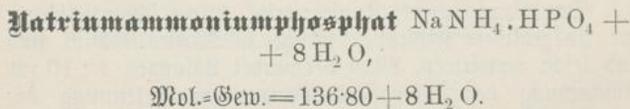
mittelft Schwefelwasserstoff und Abfiltriren vom Niederschlag durch Ammoniak und Schwefelammonium nicht weiter verändert werden.

Magnesiainixtur.

Die Magnesiainixtur wird zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure verwendet. Sie wird bereitet, indem man 66 Gr. krystallisirtes Magnesiumchlorid und 84 Gr. Chlorammonium in 1 Liter Wasser löst und hierauf 200 Cbcm. Ammoniak vom spec. Gew. 0.91 zusetzt. Nach längerem Stehen, wobei sich gewöhnlich ein flockiger Niederschlag absetzt, wird filtrirt. 25 Cbcm. genügen zur Fällung von 0.2 Gr. Phosphorsäure P_2O_5 .



Natriumacetat, essigsaures Natrium, dient zur Trennung des Eisens von Thonerde. In der Lösung des Natriumacetates darf nach dem Ansäuern mit Silbernitrat Salpetersäure und Chlorbaryum keine Fällung bewirken. Durch Erhitzen verliert Natriumacetat das Krystallwasser und erstarrt dann in perlmutterglänzenden Schuppen.



Dieses Salz, gewöhnlich Phosphorsalz genannt, findet in der Löhrohranalyse (Phosphorsalzperle) ausgedehnte Anwendung, überdies dient es auch zur Fällung der Ma-

gnesia als phosphorsaure Ammonmagnesia. Es wird dargestellt, indem man 6 Theile Natriumphosphat Na_3PO_4 und 1 Theil Chlorammonium in 2 Theilen heißem Wasser löst und die Lösung krystallisiren läßt. Das Salz wird dann noch mehrmals aus ganz schwach ammoniakalichem Wasser umkrystallisirt, bis eine in Wasser gelöste Probe nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird.

Natriumcarbonat $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$,

Mol.-Gew. = $105.83 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Natriumcarbonat, Soda, kommt schon in ziemlich reinem Zustande im Handel vor. Es wird zur Aufschließung unlöslicher Silicate und Sulfate, sowie in wässriger Lösung 1 : 5 als Fällungsmittel verwendet. Die Lösung muß klar sein und darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Chlorbaryum und Silbernitrat nicht getrübt werden. Um ganz reines Natriumcarbonat, wie es in der Analyse verwendet wird, darzustellen, glüht man vorher durch Waschen mit wenig kaltem Wasser gereinigtes Natriumbicarbonat so lange mäßig im Platintiegel, bis das Salz keine Abnahme des Gewichtes mehr erleidet.

Natriumhydroxyd NaOH ,

Mol.-Gew. = 39.95.

Natriumhydroxyd, Natriatron, wird in gleicher Weise angewendet und geprüft wie das Natrikali. Reine Natronlauge bereitet man aus metallischem Natrium in der Weise, daß man ein Stück desselben mittelst eines Messers von der anhaftenden braunen Kruste befreit, es in eine auf Wasser schwimmende geräumige Platinschale bringt und nun langsam Wasser zufügt, bis das Natrium vollständig gelöst ist.

Tabelle über das spec. Gewicht und den Gehalt wässriger
 Lösungen von Natriumhydroxyd bei 15 Grad C.

Procente Na O H	Spec. Gew.	Procente Na O H	Spec. Gew.
1	1.012	31	1.343
2	1.023	32	1.351
3	1.035	33	1.363
4	1.046	34	1.374
5	1.059	35	1.384
6	1.070	36	1.395
7	1.081	37	1.405
8	1.092	38	1.415
9	1.103	39	1.426
10	1.115	40	1.437
11	1.126	41	1.447
12	1.137	42	1.456
13	1.148	43	1.468
14	1.159	44	1.478
15	1.170	45	1.488
16	1.181	46	1.499
17	1.192	47	1.508
18	1.202	48	1.519
19	1.213	49	1.529
20	1.225	50	1.540
21	1.236	51	1.550
22	1.247	52	1.560
23	1.258	53	1.570
24	1.269	54	1.580
25	1.279	55	1.591
26	1.290	56	1.601
27	1.300	57	1.611
28	1.310	58	1.622
29	1.321	59	1.633
30	1.332	60	1.643

Natriumhypobromid Na O Br,
 Mol.-Gew. 118.71.

Natriumhypobromid dient zur azotometrischen Bestimmung des Ammoniaks und der Amide. Diese Verbindungen

werden durch unterbromigsaures Natrium unter Abspaltung des Stickstoffes im gasförmigen Zustande zerlegt. Eine Lösung von Natriumhypobromid wird erhalten, indem man zunächst 100 Gr. Natriumhydroxyd in 1250 Cbcm. Wasser löst und die Lösung stark abkühlt. Dann trägt man in dieselbe in kleinen Portionen und unter fortwährendem Umschütteln 25 Cbcm. Brom ein. Das Abkühlen ist erforderlich, da sonst nur sehr wenig unterbromigsaures Natrium, dagegen aber Bromnatrium entstehen würde. Die Lösung, welche eine gelbe Farbe besitzt, muß im Dunkeln aufbewahrt werden, ältere Lösungen verlieren mit der Zeit ihre Wirksamkeit.

Natriumnitrat NaNO_3 ,

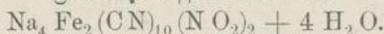
Mol.-Gew. 84.88.

Natriumnitrat, Natronsalpeter kommt im unreinen Zustande als Chilisalpeter im Handel vor und wird zu Düngungszwecken verwendet. Durch wiederholtes Umkrystallisiren kann er gereinigt werden. Vollständig reines Natriumnitrat wird durch Uebersättigen einer Lösung von kohlenstoffsaurem Natrium mit Salpetersäure und Eindampfen zur Trockne erhalten. Die Krystalle zerfließen sehr leicht an der Luft; die Anwendung ist die gleiche, wie bei Kaliumnitrat angegeben.

Natriumsulfid Na_2S ,

Mol.-Gew. 77.96.

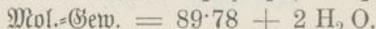
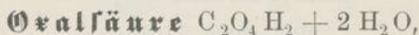
Das Natriumsulfid, Schwefelnatrium, wird in analoger Weise wie das Ammoniumsulfid dargestellt. Es wird in der quantitativen Analyse und zur Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl zur Fällung des Quecksilbers verwendet.

Nitroprussidnatrium

Nitroprussidnatrium bildet rothe Krystalle, welche sich leicht in Wasser lösen; es dient als Reagenz auf Alkalisulfide, mit welchen es eine blauviolette Färbung liefert. Um es darzustellen, übergießt man 1 Theil gepulvertes gelbes Blutlaugensalz mit 2 Theilen concentrirter Salpetersäure, fügt die gleiche Menge Wasser zu und erwärmt mäßig. Nachdem die Reaction beendet ist, wird filtrirt und die Lösung krystallisiren gelassen.

Nessler's Reagenz.

Nessler's Reagenz dient zum Nachweis des Ammoniaks. Sind größere Mengen vorhanden, so entsteht ein brauner Niederschlag, aber selbst sehr geringe Mengen geben sich noch durch das Auftreten einer gelben bis bräunlichen Färbung zu erkennen. Es wird dargestellt, indem man 50 Gr. Jodkalium in 50 Cbcm. heißem, destillirtem Wasser löst und mit einer concentrirten Quecksilberchloridlösung in solcher Menge versetzt, daß der dadurch entstehende Niederschlag nicht mehr vollständig in Lösung geht. Man filtrirt, vermischt mit einer Lösung von 150 Gr. Kaliumhydroxyd in 300 Cbcm. Wasser, verdünnt auf 1000 Cbcm., fügt noch eine kleine Menge der Quecksilberchloridlösung hinzu, läßt den Niederschlag sich absetzen und decantirt. Die Lösung muß in gut schließenden Flaschen aufbewahrt werden. Durch Licht wird dieselbe zersezt.



Die Oxalsäure, auch Kleesalz genannt, bildet weiße, nadelförmige Krystalle, das im Handel vorkommende Product ist in der Regel nicht sehr rein. Zu dessen Reinigung löst man das Salz in einer unzureichenden Wassermenge,

so daß etwa ein Viertel ungelöst bleibt, gießt die Lösung ab und läßt dieselbe unter beständigem Umrühren krystallisiren. Die Krystalle werden abgesogen und zwischen Filtrirpapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, bis sie glatt von diesem ablaufen. Das reine Salz muß sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigen, die Lösung desselben darf keine Chlorreaction geben. Es wird in der Maßanalyse verwendet und dient auch zur Fällung des Kalces aus ammoniakalischer Lösung.

Platinchlorid $\text{PtCl}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$,

Mol.-Gew. = $335.82 + 5 \text{H}_2\text{O}$.

Platinchlorid bildet gelbe krystallinische Massen, welche sich leicht in Wasser lösen. Es dient zur Erkennung und zur Bestimmung des Kaliums, mit welchem es in Alkohol unlösliches Kaliumplatinchlorid giebt. Gegen Ammoniak verhält es sich analog und bildet Ammoniumplatinchlorid, Platinjalmaik. Zur Darstellung werden mit Salpetersäure ausgekochte Platinabfälle in Königswasser (3 Theile concentrirte Salzsäure, 1 Theil concentrirte Salpetersäure) gelöst, zur Trockne verdampft, in salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen und nochmals zur Trockne verdampft. Die Lösung muß neutral reagiren, auch muß das Salz in Alkohol vollständig, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, löslich sein.

Phosphorsäure H_3PO_4 ,

Mol.-Gew. 97.80.

Die Phosphorsäure ist sehr leicht in Wasser löslich, besitzt einen angenehmen, rein sauren Geschmack und ist vollständig geruchlos. Concentrirte Phosphorsäurelösung erstarrt leicht zu einer krystallinischen Masse. Der Gehalt reiner wässriger Lösungen an Phosphorsäure kann durch Bestimmung des specifischen Gewichtes ermittelt werden.

Tabelle über das spec. Gewicht und den Gehalt wässeriger Phosphorsäurelösungen an Phosphorsäure und Phosphor-pentoxyd bei 15 Grad C.

Spec. Gewicht	Gewichtsprocente		Spec. Gewicht	Gewichtsprocente	
	H ₃ P O ₄	P ₂ O ₅		H ₃ P O ₄	P ₂ O ₅
1.508	68.46	49.60	1.247	38.98	28.24
1.492	66.82	48.41	1.236	37.68	27.30
1.476	65.00	47.10	1.226	36.38	26.36
1.464	62.98	45.63	1.211	34.21	24.79
1.453	62.63	45.38	1.197	32.06	23.23
1.442	60.91	44.13	1.185	30.46	22.07
1.434	60.66	43.95	1.173	28.86	20.91
1.426	59.72	43.28	1.162	27.23	19.73
1.418	58.81	42.61	1.153	25.96	18.81
1.401	57.41	41.65	1.144	24.69	17.89
1.392	56.39	40.86	1.136	23.99	16.95
1.384	55.37	40.12	1.124	21.58	15.64
1.376	54.74	39.66	1.113	19.78	14.33
1.369	54.12	39.21	1.109	18.28	13.25
1.356	52.45	38.00	1.095	16.81	12.18
1.347	51.58	37.37	1.081	14.41	10.44
1.339	50.71	36.74	1.073	13.15	9.53
1.328	49.89	36.15	1.066	11.89	8.62
1.315	48.06	34.82	1.056	10.20	7.39
1.302	46.22	33.49	1.047	8.51	6.17
1.293	45.14	32.71	1.039	5.72	4.15
1.285	44.08	31.94	1.022	4.18	3.03
1.276	42.83	31.03	1.014	2.63	1.91
1.268	41.58	30.13	1.006	1.09	0.79
1.257	40.24	29.16			

Freie Phosphorsäure wird in der Maß-Analyse verwendet, um Essigsäure aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen. So wird der essigsaure Kalk durch Phosphorsäure in phosphorsauren Kalk und Essigsäure zerlegt.

Quecksilberchlorid Hg Cl_2 ,

Mol.-Gew. 270.54.

Quecksilberchlorid, Sublimat, Mercurichlorid, bildet weiße Krystalle, welche in kaltem Wasser wenig, leichter dagegen in heißem Wasser löslich sind. Eine Lösung 1:20 dient in der analytischen Chemie zum Nachweise der Jodwasserstoffsäure und des Zinnoxidules. Salze des letzteren reduciren Quecksilberchloridlösung zu metallischem Quecksilber.

Quecksilberoxyd Hg O ,

Mol.-Gew. = 215.76.

Quecksilberoxyd wird als gelber Niederschlag erhalten, wenn man Quecksilberchlorid-Lösungen mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge fällt. Auf Platinblech gegläht, darf es keinen Rückstand hinterlassen. Es wird manchmal bei der Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl an Stelle des metallischen Quecksilbers als Oxydationsmittel erhalten.

Salpetersäure HNO_3 ,

Mol.-Gew. 62.89.

Im reinen Zustande bildet die Salpetersäure eine farblose Flüssigkeit, sie dient als Oxydationsmittel und zur Lösung von Metallen und deren Oxyden, Sulfiden u. s. w. Mit Silbernitrat dürfen verdünnte Lösungen keinen Niederschlag, beziehungsweise keine Trübung geben.

Der Gehalt der Salpetersäure an der Verbindung HNO_3 kann aus dem Volumgewicht derselben entnommen werden.

Tabelle über den Gehalt und das spec. Gewicht der Salpetersäure bei 0 Grad und bei 15 Grad C.

(Tabelle zu Seite 153.)

Spec. Gew. bei 0 Grad	Spec. Gew. bei 15 Grad	Procente HNO ₃	Spec. Gew. bei 0 Grad	Spec. Gew. bei 15 Grad	Procente HNO ₃
1.559	1.530	100.00	1.430	1.410	67.00
1.559	1.530	99.84	1.425	1.405	66.00
1.558	1.530	99.72	1.420	1.400	65.07
1.557	1.529	99.52	1.415	1.395	64.00
1.551	1.523	97.89	1.413	1.393	63.59
1.548	1.520	97.10	1.404	1.386	62.00
1.544	1.516	96.00	1.400	1.381	61.21
1.540	1.514	95.27	1.393	1.374	60.00
1.537	1.509	94.00	1.391	1.372	59.59
1.533	1.506	93.01	1.387	1.368	58.88
1.529	1.503	92.00	1.382	1.363	58.00
1.526	1.499	91.00	1.376	1.358	57.00
1.522	1.495	90.00	1.371	1.353	56.10
1.521	1.494	89.56	1.365	1.346	55.00
1.514	1.488	88.00	1.359	1.341	54.00
1.513	1.486	87.45	1.358	1.339	53.81
1.507	1.482	86.17	1.353	1.335	53.00
1.503	1.478	85.00	1.349	1.331	52.33
1.499	1.474	84.00	1.341	1.323	50.99
1.495	1.470	83.00	1.334	1.317	49.97
1.492	1.467	82.00	1.328	1.312	49.00
1.488	1.463	80.96	1.321	1.304	48.00
1.484	1.460	80.00	1.315	1.298	47.18
1.481	1.456	79.00	1.312	1.295	46.64
1.476	1.451	77.66	1.300	1.284	45.00
1.469	1.445	76.00	1.291	1.274	43.53
1.465	1.442	75.00	1.280	1.264	42.00
1.462	1.438	74.01	1.274	1.257	41.00
1.457	1.435	73.00	1.267	1.251	40.00
1.455	1.432	72.39	1.260	1.244	39.00
1.450	1.429	71.24	1.253	1.237	37.95
1.444	1.423	69.96	1.248	1.225	36.00
1.441	1.419	69.20	1.234	1.218	35.00
1.435	1.414	68.00	1.226	1.211	33.86

Schwefelige Säure SO_2 ,

Mol.-Gew. = 63.90.

Schwefelige Säure wird erhalten, indem man concentrirte Schwefelsäure auf Kupferspäne einwirken läßt und das Gas durch Wasser absorhirt. Sie findet als Reducionsmittel vielfache Anwendung.

Schwefelkohlenstoff CS_2 ,

Mol.-Gew. = 75.93.

Der Schwefelkohlenstoff bildet im reinen Zustande eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche leicht flüchtig ist und die höchst widerlich nach faulem Rettig riecht. Der Dampf ist sehr leicht entzündlich. Schwefelkohlenstoff muß neutral reagiren und darf nach dem Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen. Da er im Lichte Veränderungen erleidet, muß er im Dunkeln aufbewahrt werden. Er dient als Lösungsmittel für Jod, Brom und Schwefel. Auch Kautschuk löst sich in Schwefelkohlenstoff auf.

Schwefelsäure H_2SO_4 ,

Mol.-Gew. = 97.82.

Die Schwefelsäure bildet im reinen concentrirten Zustande eine farblose, ölige Flüssigkeit, sie muß ohne einen Rückstand zu hinterlassen auf dem Platinbleche flüchtig sein (Abwesenheit von Blei), ferner darf sie sich, mit concentrirter Eisenvitriollösung überichtet, an der Berührungsfläche nicht braun färben (Abwesenheit von Salpetersäure). Der Gehalt der Schwefelsäure kann durch Bestimmung des specifischen Gewichtes ermittelt werden.

Tabelle über den Gehalt und das spec. Gewicht der
Schwefelsäure bei 15 Grad C.

(Tabelle zu Seite 153.)

Spec. Gewicht	Procent H ₂ SO ₄	Spec. Gewicht	Procent H ₂ SO ₄
1.000	0.9	1.297	38.8
1.007	1.9	1.308	40.2
1.014	2.8	1.329	41.6
1.022	3.8	1.332	43.0
1.029	4.8	1.345	44.4
1.037	5.8	1.357	45.5
1.045	6.8	1.370	46.9
1.052	7.8	1.383	48.3
1.060	8.8	1.397	49.8
1.067	9.8	1.410	51.2
1.075	10.8	1.424	52.8
1.083	11.9	1.438	54.0
1.091	13.0	1.453	55.4
1.100	14.1	1.468	56.9
1.108	15.2	1.483	58.3
1.116	16.2	1.498	59.6
1.125	17.3	1.514	61.0
1.134	18.5	1.530	62.5
1.142	19.6	1.546	64.0
1.152	20.8	1.563	65.5
1.162	22.2	1.580	67.0
1.171	23.3	1.597	68.6
1.180	24.5	1.615	70.0
1.190	25.8	1.634	71.6
1.200	27.1	1.652	73.2
1.210	28.4	1.671	74.7
1.220	29.6	1.691	76.4
1.231	31.0	1.711	78.1
1.241	32.0	1.732	79.9
1.252	33.4	1.753	81.7
1.263	34.7	1.774	84.1
1.274	36.0	1.796	86.5
1.285	37.4	1.819	89.7

Schwefelwasserstoff H_2S ,

Mol.-Gew. = 33.98.

Schwefelwasserstoff wird erhalten, indem man Schwefel-eisen mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, was am besten in einem Ripp'schen Gasentwicklungsapparate geschieht. Man wäscht das sich entwickelnde, unangenehm riechende Gas in Wasser und leitet es in destillirtes Wasser ein, bis dieses stark nach dem Gase riecht. In der analytischen Chemie dient der gasförmige Schwefelwasserstoff oder das Schwefelwasserstoffwasser zum Ausfällen vieler Metalle, wie Blei, Cadmium, Kupfer, Zinn, Arsen u. s. w. Schwefelwasserstoffwasser zerfällt sich mit der Zeit unter Abscheidung von Schwefel, diese Zerlegung wird durch Licht befördert. Man muß daher Schwefelwasserstoffwasser in gut schließenden Flaschen im Dunkeln aufbewahren.

Silbernitrat $AgNO_3$,

Mol.-Gew. 169.55.

Silbernitrat wird durch Lösen von reinem Silber in reiner Salpetersäure, welche chlorfrei sein muß, und Umkrystallisiren des erhaltenen Salzes dargestellt. In einer Lösung 1 : 20 verwendet man dasselbe zum Nachweise, sowie zur quantitativen Bestimmung von Chlor, Brom und Jod. Ferner findet es in der Maßanalyse zur Bestimmung der genannten Körper ausgedehnte Anwendung.

Tannin $C_{14}H_{10}O_9$.

Tannin (Gerbsäure) wird aus den durch eine Gallwespe hervorgerufenen Eichengallen dargestellt; bildet ein in Wasser lösliches braunes Pulver, welches intensiv zusammenziehend schmeckt. Mit Eisen Salzen liefert die Lösung eine intensive, schwarze Färbung.

Weinsäure $C_4H_6O_6$.

Weinsäure, auch Weinstensäure genannt, bildet weiße, regelmäßige Krystalle, ihre Lösung dient als Reagenz auf

Versch. Maß-Analyse.

34

Kalium- und Ammoniumsalze. Wässrige Lösungen der Weinsäure schimmeln sehr leicht, es ist daher besser, die Lösung immer erst unmittelbar vor dem Gebrauche zu bereiten.

Zinnchlorür $\text{Sn Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$,

Mol.-Gew. = $188.09 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Zinnchlorür wird als kräftiges Reductionsmittel verwendet, so reducirt es z. B. Quecksilberchlorid zu metallischem Quecksilber, wobei es selbst in Zinnchlorid Sn Cl_2 übergeht. Es wird durch Lösen von reinem Zinn in concentrirter Salzsäure erhalten, die Lösung muß vollständig klar sein, man bewahrt sie über reinem Zinn auf.

**Tabelle über die Beziehungen zwischen Graden
Beaumé mit dem spec. Gewichte.**

(Tabelle zu Seite 34.)

A. Für Flüssigkeiten schwerer als Wasser.

Grade	Spec. Gewicht	Grade	Spec. Gewicht	Grade	Spec. Gewicht
0	1·0000	26	1·2153	51	1·5325
1	1·0068	27	1·2254	52	1·5487
2	1·0138	28	1·2357	53	1·5652
3	1·0208	29	1·2462	54	1·5820
4	1·0280	30	1·2569	55	1·5993
5	1·0353	31	1·2677	56	1·6169
6	1·0426	32	1·2783	57	1·6349
7	1·0501	33	1·2901	58	1·6533
8	1·0586	34	1·3015	59	1·6721
9	1·0653	35	1·3131	60	1·6914
10	1·0731	36	1·3250	61	1·7111
11	1·0810	37	1·3370	62	1·7313
12	1·0890	38	1·3494	63	1·7520
13	1·0972	39	1·3619	64	1·7731
14	1·1054	40	1·3746	65	1·7948
15	1·1138	41	1·3876	66	1·7181
16	1·1224	42	1·4009	67	1·8398
17	1·1310	43	1·4143	68	1·8632
18	1·1398	44	1·4281	69	1·8871
19	1·1487	45	1·4421	70	1·9117
20	1·1578	46	1·4574	71	1·9370
21	1·1670	47	1·4710	72	1·9620
22	1·1764	48	1·4860	73	1·9896
23	1·1859	49	1·5012	74	2·0167
24	1·1955	50	1·5167	75	2·0449
25	1·2053				

B. Für Flüssigkeiten leichter als Wasser.

Grade	Spec. Gewicht	Grade	Spec. Gewicht	Grade	Spec. Gewicht
10	1.0000	27	0.8957	44	0.8111
11	0.9932	28	0.8902	45	0.8066
12	0.9865	29	0.8848	46	0.8022
13	0.9799	30	0.8795	47	0.7978
14	0.9733	31	0.8742	48	0.7936
15	0.9669	32	0.8690	49	0.7892
16	0.9605	33	0.8659	50	0.7849
17	0.9542	34	0.8588	51	0.7807
18	0.9480	35	0.8538	52	0.7766
19	0.9420	36	0.8488	53	0.7725
20	0.9359	37	0.8439	54	0.7684
21	0.9300	38	0.8391	55	0.7643
22	0.9241	39	0.8343	56	0.7604
23	0.9183	40	0.8295	57	0.7565
24	0.9125	41	0.8248	58	0.7526
25	0.9068	42	0.8202	59	0.7487
26	0.9012	43	0.8156	60	0.7449

Die chemischen Elemente, deren Symbole, Atomgewichte und Werthigkeit.

H = 1. O = 15.96.

N a m e	Symbol	Werthig- keit	Atom- gewicht
Aluminium	Al	III	27.04
Antimon	Sb	III, V	119.60
Arfen	As	III, V	74.90
Barium	Ba	II	136.86
Beryllium	Be	II	9.08
Blei (Plumbum)	Pb	II	206.39
Bor	B	III	10.90
Brom	Br	I	79.76
Cäsium	Cs	I	132.70
Cadmium	Cd	II	111.70
Calcium	Ca	II	39.91
Cerium	Ce	III, IV	141.20
Chlor	Cl	I	35.37
Chrom	Cr	III, II	52.45
Didym	Di	III, V	145.00
Eisen (Ferrum)	Fe	II	55.88
Erbium	Er	III	166.00
Fluor	F	I	19.06
Gallium	Ga	II, III	69.90
Germanium	Ge	II, IV	72.32
Gold (Aurum)	Au	I, III	196.20
Indium	In	II, III	113.40
Iridium	Ir	III, IV	192.50
Jod	J	I	126.54
Kalium	K	I	39.03
Kobalt	Co	II	58.60
Kohlenstoff (Carbon)	C	IV	11.97
Kupfer (Cuprum)	Cu	II	63.18
Lanthan	La	III	138.50
Lithium	Li	I	7.01
Magnesium	Mg	II	23.94
Mangan	Mn	II	54.80
Molybdän	Mo	III, IV	95.90
Natrium	Na	I	22.99
Nickel	Ni	II	58.60
Niobium	Nb	IV	93.70

Na m e	S y m b o l	W e r t h i g - f e i t	A t o m - g e w i c h t
Osmium	Os	IV	191.12
Palladium	Pd	IV	106.20
Phosphor	P	III	30.96
Platin	Pt	IV	194.34
Quecksilber (Hydrargyrum)	Hg	II, I	199.80
Rhodium	Rh	IV	104.10
Rubidium	Rb	I	85.20
Ruthenium	Ru	IV	103.50
Sauerstoff (Oxygenium)	O	II	15.96
Scandium	Sc	III	43.97
Schwefel (Sulfur)	S	II	31.98
Selen	Se	II	78.87
Silber (Argentum)	Ag	I	107.66
Silicium	Si	IV, III	28.00
Stickstoff (Nitrogenium)	N	III	14.01
Strontium	Sr	II	87.30
Tantal	Ta	II	182.00
Tellur	Te	II	126.70
Thallium	Tl	I, III	203.70
Thorium	Th	IV	231.96
Titan	Ti	IV	50.25
Uran	U	IV	239.80
Vanadin	V	III, V	51.10
Wasserstoff (Hydrogenium)	H	I	1
Wismuth (Bismutum)	Bi	III	207.50
Wolfram	W	III, V	183.60
Ytterbium	Yb	III	172.60
Yttrium	Y	III	89.60
Zink	Zn	II	64.88
Zinn	Su	II, IV	117.35
Zirkonium	Zr	IV	90.40

Tabelle über den Gehalt der Normallösungen.

Benennung der Lösung	Formel	Molekular- oder Atom- gewicht	1 Liter Zehntel- Normal- lösung ent- hält Gr.
Alkalimetrie			
Salzsäure	HCl	36.37	3.637
Salpetersäure . . .	HNO ₃	62.89	6.289
Schwefelsäure . . .	H ₂ SO ₄	97.82	4.891
Oxalsäure	(COOH) ₂ + 2H ₂ O	125.70	6.285
Acidimetrie			
Kohlens. Natrium . .	Na ₂ CO ₃	105.83	5.2915
Kaliumhydroxyd . .	KOH	55.99	5.599
Natriumhydroxyd . .	NaOH	39.95	3.995
Ammoniak	NH ₃	17.01	1.701
Barytwasser	Ba(OH) ₂ + 8H ₂ O	314.46	15.723
Kalkwasser	Ca(OH) ₂	73.83	3.6915
Kohlens. Kalium . .	K ₂ CO ₃ + 2H ₂ O	173.83	8.6915
Oxydimetrie			
Kaliumpermanganat	KMnO ₄	157.67	3.1534
Oxalsäure	(COOH) ₂ + 2H ₂ O	125.70	6.2850
Kaliumbichromat . .	K ₂ Cr ₂ O ₇	294.68	4.9113
Mohr'sches Salz . .	FeSO ₄ + (NH ₄) ₂ SO ₄ + 6H ₂ O	391.30	3.9130
Jod	J	126.54	12.654
Natriumthiosulfat . .	Na ₂ S ₂ O ₃ + 5H ₂ O	247.64	24.764
Arsenige Säure . . .	As ₂ O ₃	197.68	4.442
Zinnchlorür	SnCl ₂ + 2H ₂ O	224.01	11.2005

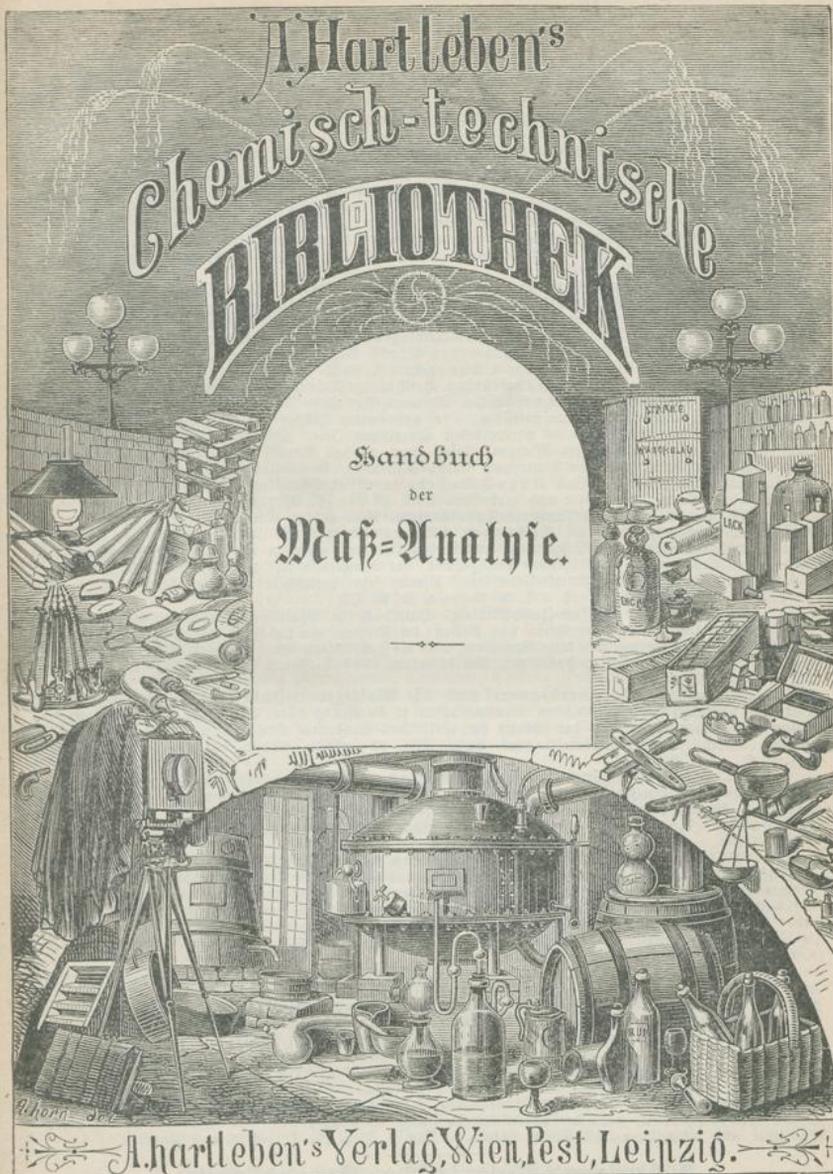
Benennung der Lösung	Formel	Molekular- oder Atomgewicht	1 Liter Zehntel-Normal-Lösung enthält Gr.
Fällungsmethoden			
Silbernitrat . . .	AgNO_3	169.55	16.955
Chlornatrium . . .	NaCl	58.36	5.836
Rhodanammou . . .	NH_4CNS	75.97	7.597
Rhodankalium . . .	KCNS	96.99	9.699
Schwefelnatrium . . .	Na_2S	77.96	3.898
Urannitrat	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	395.50	34.6*)
Kupfersulfat	$\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	248.80	24.88**)
Kaliumpermanganat	KMnO_4	157.67	3.160†)
Chlorbarium	$\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	243.52	12.167
Kaliumbichromat . . .	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294.68	7.367

*) 1 Cbcm. = 0.005 Gr. P_2O_5

**) Zur Bestimmung des Chans.

†) 1 Cbcm. = 0.00165 Gr. Mn.





A. Sartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

In zwanglosen Bänden. — Mit vielen Illustrationen. — Jeder Band einzeln zu haben.

In eleganten Ganzleiwandbänden, pro Band 45 Kreuzer = 80 Pf. Buchtag.

I. Band. **Die Ansbürge, Secte und Südwine.** Vollständige Anleitung zur Bereitung des Weines im Allgemeinen, zur Herstellung aller Gattungen Ausbrüche, Secte, spanischer, französischer, italienischer, griechischer, ungarischer, afrikanischer und asiatischer Weine und Ausbruchweine, nebst einem Anhange, enthaltend die Bereitung der Strohweine, Rosinen-, Deseu-, Kumm-, Beeren- und Kernobstweine. Auf Grundlage langjähriger Erfahrungen ausführlich und leichtfäglich geschildert von Karl Mater. Vierte, sehr vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 15 Abbild. 15 Bog. 8. Eleg. geh. 1 fl. 20 fr. = 2 M. 25 Pf.

II. Band. **Der chemisch-technische Brennerleiter. Populäres Handbuch der Spiritus- und Presshefe-Fabrikation.** Vollständige Anleitung zur Erzeugung von Spiritus und Presshefe aus Kartoffeln, Aukorn, Korn, Gerste, Hafer, Hirse, und Melasse; mit besonderer Berücksichtigung der neuesten Erfahrungen auf diesem Gebiete. Auf Grundlage viebjähriger Erfahrungen ausführlich und leichtfäglich geschildert von G. E. Idherr (früher von Alois Schönböck). Dritte, vollständig umgearbeitete Auflage. Mit 37 Abbild. 14 Bog. 8. Eleg. geh. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.

III. Band. **Die Biqueur-Fabrikation.** Vollständige Anleitung zur Herstellung aller Gattungen von Biqueuren, Crèmes, Quiles, gewöhnlicher Biqueure, Aquavie, Fruchtbranntweine (Ratafia), des Kumes, Arracs, Cognacs, der Bunsch-Essenzen, der gebrannten Wässer auf warmem und kaltem Wege, sowie der zur Biqueur-Fabrikation verwendeten ätherischen Öle, Tincturen, Essenzen, aromatischer Wässer, Farbstoffe und Früchten-Essenzen. Nebst einer großen Anzahl der besten Vorschriften zur Bereitung aller Gattungen von Biqueuren, Bitter-Biqueuren, Aquavien, Ratafia's, Bunsch-Essenzen, Arrac, Rum und Cognac. Von August Haber, geprüfter Chemiker und praktischer Destillateur. Mit 15 Abbild. Sechste, vermehrte und verbesserte Aufl. 26 Bog. 8. Eleg. geh. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

IV. Band. **Die Parfümerie-Fabrikation.** Vollständige Anleitung zur Darstellung aller Taschentuch-Parfüms, Nischalse, Nischpulver, Räucherwerke, aller Mittel zur Pflege der Haut, der Mundes und der Haare, der Schminken, Haarfarbenmittel und aller in der Toilettenkunst verwendeten Präparate, nebst einer ausführlichen Schilderung der Nischstoffe zc. zc. Von Dr. chem. Georg William Altkinon, Parfümerie-Fabrikant. Vierte, sehr vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 85 Abbild. 26 Bog. 8. Eleg. geh. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

V. Band. **Die Seifen-Fabrikation.** Handbuch für Praktiker. Enthaltend die vollständige Anleitung zur Darstellung aller Arten von Seifen im Kleinen wie im Fabriksbetriebe mit besonderer Rücksichtnahme auf warme und kalte Verseifung und die Fabrikation von Kurus- u. medic. Seifen. Von Friedrich Wittner, Seifen-Fabrikant. Mit 31 erläut. Abbild. Vierte Aufl. 17 Bog. 8. Eleg. geh. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.

VI. Band. **Die Bierbrauerei und die Malzgetraicht-Fabrikation.** Eine Darstellung aller in d. verhöf. Ländern üblichen Braumethoden u. Bereitung aller Bierorten, sowie der Fabrikation des Malzgetraichtes und der daraus herzuwickelnden Producte. Von Herm. Käßinger, techn. Brauerei-Leiter. Zweite vermehrte u. verb. Aufl. Mit 33 erläut. Abbild. 31 Bog. 8. Eleg. geh. 3 fl. 80 fr. = 6 Mart.

VII. Band. **Die Hündwaaren-Fabrikation.** Anleitung zur Fabrikation von Hündhölzchen, Hündterchen, Cigarren-Hündler und Hündluten, der Fabrikation der Hündwaaren mit Hilfe von amorphen Phosphor und gänzlich phosphorfreier Hündmassen, sowie der Fabrikation des Phosphors. Von Hof. Freitag. Zweite Auflage. Mit 28 erläut. Abbild. 11 Bog. 8. Eleg. geh. 1 fl. 35 fr. = 2 M. 50 Pf.

VIII. Band. **Die Beleuchtungsstoffe und deren Fabrikation.** Eine Darstellung aller zur Beleuchtung verwendeten Materialien tierischen und pflanzlichen Ursprungs, des Petroleum, des Stearins, der Theeröle und des Paraffins. Enthaltend die Schilderung ihrer Eigenschaften, ihrer Reinigung und praktischen Prüfung in Bezug auf ihre Reinheit und Leuchtkraft, nebst einem Anhange über die Verwerthung der flüssigen Kohlenwasserstoffe zur Lampenbeleuchtung und Gasbeleuchtung in Hause, in Fabriken und öffentlichen Localen. Von Eduard Berl, Chemiker. Mit 10 Abbild. 9 Bog. 8. Eleg. geh. 1 fl. 10 fr. = 2 Mart.

IX. Band. **Die Fabrikation der Lade, Firnisse, Buchdruckerfirnisse und des Siegel-lackes.** Handbuch für Praktiker. Enthaltend die ausführliche Beschreibung zur Darstellung aller flüssigen (geistigen) und fetten Firnisse, Lade und Siccativ, sowie die vollständige Anleitung zur Fabrikation des Siegel-lackes und Siegelwaches von den feinsten bis zu den gewöhnlichsten Sorten. Leichtfäglich geschildert von Erwin Andres, Lade- und Firnis-Fabrikant. Vierte Auflage. Mit 25 erläutenden Abbild. 16 Bog. 8. Eleg. geh. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.

X. Band. **Die Essigfabrikation.** Eine Darstellung der Essigfabrikation nach den ältesten und neueren Verfahrenswegen, der Schnell-Essigfabrikation, der Vereinigung von Eisessig und reiner Essigsäure aus Holzessig, sowie der Fabrikation des Weins, Tresterens, Malz-, Bieressigs und der aromatischen Essigsorten, nebst der praktischen Prüfung des Essigs. Von Dr. Josef Berlich. Vierte erweiterte und verbesserte Aufl. Mit 24 Abbild. 16 Bog. 8. Eleg. geh. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.

A. Sartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

X
Eine Dar
sämmtliche
Luft- und
Chemie. B
21 Bog. 8

X
über die G
die Berme
Masse), fi
nößigsten
gekammte
Polarten
10 Bog. 8

X
nach den
nebst einer
physikalisch
der ätheri
Wertes:
Eleg. geh.

X
auf künstl
Zweite M
Eleg. geh

X
verfäubl.
Mit 27 Ab

X
populäre
Weizen, 2

X
künstlichen
lich des A
und der V

X
Bestiger u
sehr verme

X
tinen, die
führl. Da

X
und Summ
i. Belcher
Bereit

X
Schritten.
Abb. 19 2

X
schmiere.
die f. Näh
beherlade
Chem. Mi

X
buch für
auch dem

X
Herstellung
Lackfabrik
Wien, E
geh. 4 fl.

X
Ein Hand
weßigaren
gerberet,
der neuen
Fabrikant.

X
Wolle und
Fabrikant
auf Grund
Victor J

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

XI. Band. Die Feuerwerkerei oder die Fabrication der Feuerwerkskörper. Eine Darstellung der gesamten Pyrotechnik, enthaltend die vorzüglichsten Vorschriften zur Anfertigung sämtlicher Feuerwerkskörper, als aller Arten von Leuchtfeuern, Sternen, Leuchtsternen, Raketen, der Luft- und Wasser-Feuerwerke, sowie einen Abriss der für den Feuerwerker wichtigen Grundlehren der Chemie. Von Aug. Schenbächer. Zweite, sehr vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 49 Abbild. 21 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 20 fr. = 4 Mart.

XII. Band. Die Meeresschaum- und Bernsteinwaaren-Fabrication. Mit einem Anhang über die Erzeugung hölzerner Pfeifenköpfe. Enthaltend: Die Fabrication der Seifen und Cigarrenspitzen; die Verwerthung der Meeresschaum- und Bernstein Abfälle, Erzeugung von Stummereischaum (Masse oder Massa), künstlichem Eisenstein, künstlicher Schmucksteine auf chemischem Wege; der zweckmäßigsten und nöthigsten Werkzeuge, Geräthchaften, Vorrichtungen und Hilfsstoffe. Ferner die Erzeugung der Delfölpe gekammter, geprengelter und Anilinar Waare. Endlich die Erzeugung der Holzpfeifen hierzu dienliche Holzarten, deren Färben, Weizen, Poliren u. dgl. Von G. M. Rauffer. Mit 5 Tafeln Abbildungen. 10 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 10 fr. = 2 Mart.

XIII. Band. Die Fabrication der ätherischen Oele. Anleitung zur Darstellung derselben nach den Methoden der Pressung, Destillation, Extraction, Dephacung, Maceration und Absorption, nebst einer ausführlichen Beschreibung aller bekannten ätherischen Oele in Bezug auf ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften und technische Verwendung, sowie der besten Verfabrungsarten zur Prüfung der ätherischen Oele auf ihre Reinheit. Von Dr. chem. George William Atkinson, Verfasser des Werkes: Die Parfümerie-Fabrication. Zweite verbesserte und vermehrte Aufl. Mit 36 Abbild. 14 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.

XIV. Band. Die Photographie oder die Anfertigung von bildlichen Darstellungen auf künstlichem Wege. Als Lehr- u. Handb. d. prakt. Seite bearb. u. herausgegeben v. Jul. Krüger. Zweite Auflage. Gänzlich neu bearbeitet von Ph. G. Jaroslaw Husnik. Mit 59 Abbild. 33 Bog. 8. Eleg. geb. 4 fl. = 7 M. 20 Pf.

XV. Band. Die Veim- und Gelatine-Fabrication. Eine auf prakt. Erfahr. begründ. gemeinverständl. Darstell. dieses Industriezweig. in f. ganz. Umfang. Von F. Dawidowski. Dritte Aufl. Mit 27 Abbild. 15 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.

XVI. Band. Die Stärke-Fabrication und die Fabrication des Traubenzuckers. Eine populäre Darstellung der Fabrication aller im Handel vorkommenden Stärkesorten, als der Kartoffel-, Weizens-, Mais-, Weis-, Arrow-root-Stärke, der Tapioca u. s. w.; der Waich- und Zollettsstärke und des künstlichen Sago, sowie der Verwerthung aller bei der Stärke-Fabrication sich ergebenden Abfälle, namentlich des Albers und der Fabrication des Dextrins, Stärkekugeln, Traubenzuckers, Kartoffelmehles und der Zucker-Coulour. Ein Handbuch für Stärke- und Traubenzucker-Fabrikanten, sowie für Defonomie-Besitzer und Branntweinbrenner. Von Felix Rehwalb, Stärke- und Traubenzucker-Fabrikant. Dritte, sehr vermehrte u. verbesserte Aufl. Mit 40 Abbild. 17 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.

XVII. Band. Die Tinten-Fabrication u. die Herstellung der Hektographen und Hektographirtinten, die Fabrication der Tinte, der Tintenstifte, der Stempeldruckerfarben sowie d. Waichblaus. Ausführl. Darstellung der Anfertigung aller Schreib-, Comptoir-, Copir- u. Hektographirtinten, aller farbigen und sympathetischen Tinten, d. chinesischen Tusche, lithographischen Stifte u. Tinten, unauflösl. Tinten z. Zeichen d. Wäsche, d. Hektographmassen, zw. z. Ausführung v. Schriften a. jedem beliebigen Materiale, d. Bereit. d. besten Waichblaus u. d. Stempeldruckerfarben. Nebst e. Anleit. z. Lebermachen aller Schriften. Nach eig. Erfahr. dargef. v. Sigmund Lehner, Chem. u. Fabric. Vierte Aufl. M. erläut. Abb. 19 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.

XVIII. Band. Die Fabrication der Schmiermittel, der Schuhwichse und Leder-schmiere. Darstellung aller bekannten Schmiermittel, als: Wagen-, Maschinen-, Schmiermittel, der Schmier-stoffe f. Näh- u. andere Arbeitsmaschinen u. der Mineralschmiererde, Uhrmacheröle; ferner, der Schuhwichse, Lederlade, des Dégras u. Lederfärberei f. alle Gattungen von Leder. Von Rich. Brunner, tech. Chem. Vierte Aufl. Mit 5 erläuternden Abbild. 15 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 20 fr. = 2 M. 25 Pf.

XIX. Band. Die Rohgerberei oder die Fabrication des lohgaren Leders. Ein Handbuch für Leder-Fabrikanten. Enthaltend die ausführliche Darstellung der Fabrication des lohgaren Leders auch dem gewöhnlichen und Schnellgerbe-Verfahren und der Metallfärberei; nebst der Anleitung zur Herstellung aller Gattungen Maschinenriemen-Leder, des Indiens-, Saffian-, Corduan-, Chagrins- und Lackleders, sowie zur Verwerthung der Abfälle, welche sich in Lederfabriken ergeben. Von Ferdinand Wiener, Leder-Fabrikant. Zweite sehr vermehrte und verbesserte Aufl. Mit 48 Abbild. 37 Bog. 8. Eleg. geb. 4 fl. = 7 M. 20 Pf.

XX. Band. Die Weißgerberei, Sämschgerberei und Pergament-Fabrication. Ein Handbuch für Leder-Fabrikanten. Enthaltend die ausführliche Darstellung der Fabrication des weißgaren Leders nach allen Verfabrungsweisen, des Glaceladers, Seifenleders u. s. w.; der Sämschgerberei, der Fabrication des Pergaments und der Lederfärberei, mit besonderer Berücksichtigung der neuesten Fortschritte auf dem Gebiete der Lederindustrie. Von Ferdinand Wiener, Leder-Fabrikant. Mit 20 Abbild. 27 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 75 fr. = 5 Mart.

XXI. Band. Die chemische Verarbeitung der Schafwolle oder das Ganze der Färberei von Wolle und wollenen Gespinnnen. Ein Hilfs- u. Lehrbuch für Färber, Färberei-Techniker, Tuch- u. Garn-Fabrikanten u. Solche, die es werden wollen. Dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft entsprechend u. auf Grund eigener langjähr. Erfahrungen im In- und Auslande vorzugsweise praktisch dargestellt. Von Victor Cielat, Färber u. Fabric.-Dirigent. Mit 29 Abb. 17 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 75 fr. = 5 Mart.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

XXII. Band. Das Gesamtgebiet des Lithdrucks, die Emalldruckphotographie, und anderweitige Vorrichtungen zur Umkehrung der negativen und positiven Glasschilde. Bearbeitet von J. Guénié, t. I. Professor in Prag. Dritte vermehrte Auflage. Mit 41 Abbild. u. 7 Tafeln. 18 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 20 fr. = 4 Mart.

XXIII. Band. Die Fabrication der Conserven und Canditen. Vollständige Darstellung aller Verfahren der Conservirung für Fleisch, Früchte, Gemüse, der Trockenfrüchte, der getrockneten Gemüse, Marmeladen, Fruchtläste u. s. w. und der Fabrication aller Arten von Canditen, als: candirter Früchte, der verschiedenen Bonbons, der Nock-Draps, der Dragées, Pralines &c. Von A. Hausner. Zweite, verbesserte und vermehrte Aufl. Mit 27 Abbild. 25 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

XXIV. Band. Die Fabrication des Surrogatcaffees und des Tafelcaffees. Enthaltend: Die ausführliche Beschreibung der Zubereitung des Caffeess und seiner Bestandtheile; der Darstellung der Caffeé-Surrogate aus allen hierzu verwendeten Materialien und die Fabrication aller Gattungen Tafelcaffees. Von K. Lehmann. 2. Aufl. Mit 21 Abbild. 12 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 10 fr. = 2 Mart.

XXV. Band. Die Ritte und Klebemittel. Ausführliche Anleitung zur Darstellung aller Arten von Ritten und Klebemitteln für Glas, Porzellan, Metalle, Leder, Eisen, Stein, Holz, Wasser, Leitung- und Dampfrohre, sowie der Del- Harz-, Kautschuk-, Gutaperchas, Gafens, Leims, Wasserglas-, Glycerin-, Kalk-, Gyps-, Eisen- und Zink-Ritte, des Marine-Leims, der Zahnritze, Felsobstoffs und der zu speciellen Zwecken dienenden Ritze und Klebemittel. Von Sigismund Lehner. Sehr verm. u. verb. Aufl. 10 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. = 1 M. 80 Pf.

XXVI. Band. Die Fabrication der Knochenkohle und des Thieröles. Eine Anleitung zur rationellen Darstellung der Knochenkohle oder des Epodiums und der pflanzlichen Kohle, der Verwerthung aller sich hierbei ergebenden Nebenproducte und zur Wiederbelebung der gebrauchten Knochenkohle. Von Wilhelm Frieberg, technischer Chemiker. Mit 13 Abbild. 15 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.

XXVII. Band. Die Verwerthung der Weinrückstände. Praktische Anleitung zur rationellen Verwerthung von Weintriefen, Weinhefe (Weinlager, Gellager und Weinstein. Mit einem Anhang: Die Erzeugung von Cognac und Weinspirit aus Wein. Handbuch für Weinproducenten, Weinhändler, Brennereitechniker, Fabrikanten chemischer Producte u. Chemiker. Von Antonio dal Piaz, Oenotechniker. Dritte vollständig umgearbeitete Aufl. Mit 30 Abbild. 15 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 35 fr. = 2 M. 50 Pf.

XXVIII. Band. Die Alkalien. Darstellung der Fabrication der gebräuchlichsten Kalis- und Natron-Verbindungen, der Soda, Potasche, des Salzes, Salpeters, Glaubersalzes, Wasserglases, Chromsalz, Sulfatnatrium, Natrium, Sulfatnatrium u. s. f., deren Anwendung und Prüfung. Von Dr. S. Bid. Fabriksdirector. Zweite verbesserte Auflage. Mit 57 Abbild. 27 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

XXIX. Band. Die Bronzwaaren-Fabrication. Anleitung zur Fabrication von Bronze- waaren aller Art, Darstellung ihres Gusses und Verarbeitens nach denselben, ihrer Färbung und Vergoldung, des Bronzirens überhaupt nach den älteren sowie bis zu den neuesten Verfahrungsweisen. Von Ludwig Müller, Metallwaaren-Fabrikant. Mit 5 Abbild. 16 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.

XXX. Band. Vollständiges Handbuch der Bleichkunst oder theoretische und praktische Anleitung zum Bleichen von Baumwolle, Flach, Hanf, Wolle, Seide, Jute, Chinagrass und Luffarfarbe sowie der daraus resultierenden Garne und gewebten oder gewirkten Stoffe und Fäulung. Nebst einem Anhang über zweckmäßiges Bleichen von Schmutzseiden, Schweinsborsten, Thierfellen, Knochen, Eisenseln, Wachs und Talg, Gubern (Lumpen), Papier, Stroh, Badechwämmen, Schellack und Guttapercha. Nach den neuesten Erfahrungen durchgängig prakt. bearb. von V. Nocté, techn. Chem. Zweite, vollst. umgearb. Aufl. Mit 56 Abbild. und 1 Text. 24 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 75 fr. = 5 Mart.

XXXI. Band. Die Fabrication von Kunstbutter, Sparbutter und Buttermilch. Eine Darstellung der Bereitung der edlen Butter nach den besten Methoden. Allgemein verständlich geschrieben von Victor Lang. Dritte Aufl. Mit 21 Abbild. 10 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. = 1 M. 80 Pf.

XXXII. Band. Die Natur der Ziegelthone und die Ziegel-Fabrication der Gegenwart. Handbuch für Ziegeltechniker, technische Chemiker, Bau- und Maschinen-Ingenieure, Industrielle und Landwirthe. Von Dr. Hermann Fricke. Mit 106 Abbild. Zweite sehr vermehrte Aufl. 36 Bog. 8. Eleg. geb. 4 fl. 60 fr. = 8 M. 30 Pf.

XXXIII. Band. Die Fabrication der Mineral- und Lackfarben. Enthaltend: Die Anleitung zur Darstellung aller künstl. Maler- u. Anstreicherfarben, der Emalls, Rufs u. Metallfarben. Ein Handbuch für Fabrikanten, Farbwarenhändler, Maler und Anstreicher. Dem neuesten Stande der Wissenschaft entsprechend dargestellt von Dr. Josef Berich. Mit 43 Abbild. Zweite Auflage. 42 Bog. 8. Eleg. geb. 4 fl. 20 fr. = 7 M. 60 Pf.

XXXIV. Band. Die künstlichen Düngemittel. Darstellung der Fabrication des Knochen-, Horn-, Blut-, Fleisch-Mehls, der Kalkdünger, des schwefelsauren Ammoniaks, der verschiedenen Arten Superphosphate, der Poudrette u. s. f., sowie Beschreibung des natürlichen Vorkommens der concentrirten Düngemittel. Ein Handbuch für Fabrikanten künstlicher Düngemittel, Landwirthe, Zuckerfabrikanten, Gewerbetreibende und Kaufleute. Von Dr. S. Bid. Fabrikant chemischer Producte. Zweite verm. Auflage. Mit 25 Abbild. 18 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

XXXV. Band. Die Zinnobergrube oder das Aetzen in Zinn zur Herstellung von Druckplatten aller Art, nebst Anleitung zum Aetzen in Kupfer, Messing, Stahl und andere Metalle. Auf Grund eigener praktischer, vielfähriger Erfahrungen bearbeitet und herausgegeben von J. u. L. R. u. g. r. Mit 11 Abbild. und 7 Tafeln. Dritte Auflage. 15 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

XX
unterricht
Chemikern.
Dr. pharm.
X
besondere
Interessente
Director de
X
Galvanische
Weiß. 61
61 Abbild.
X
Weinprobir
neuen in
Erfahrung
25 Bog. 8.
X
leber die
bituminöse
Chemiker i
X
vorkommen
Zinnmer
19 Abb. 1
X
besten Des
Schäffel
1 fl. 10 fr
X
platten all
schritte im
bearbeitet
Mit 6 Zill
X
darstellbar
wendung l
3 fl. 60 fr
X
Zusammen
Apoth. 2
X
hand- u
Schmelz-
neuesten
Chemiker.
X
zuders, de
Bermerth
dargestell
X
und in de
Bildungen
I
Beschreib
Schmelz-
von Gyps
Hocken u
Edward
geb. 1 fl.
I
Champag
fationss
Grund et
u. v. B
I
selben un
dargestell

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

XXXVI. Band. **Medicinische Specialitäten.** Eine Sammlung aller bis jetzt bekannten und unterrichteten medicinischen Heilmittel mit Angabe ihrer Zusammensetzung nach den bewährtesten Chemikern. Von S. F. Capaun-Karlowa, Apotheker. Dritte Auflage. Vollständig neu bearbeitet von Dr. pharm. Max v. Waldheim. 19 Bdg. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

XXXVII. Band. **Die Colorie der Baumwolle auf Garne und Gewebe mit besonderer Berücksichtigung der Türkischroth-Färberei.** Ein Lehr- und Handbuch für Interessenten dieser Branchen. Nach eigenen praktischen Erfahrungen zusammengestellt von Carl Romen, Director der Möllersdorfer Färberei etc. Mit 6 Abbild. 24 Bdn. 8. Eleg. geb. 2 fl. 20 fr. = 4 Marl.

XXXVIII. Band. **Die Galvanoplastik.** Ausführliches Lehrbuch der Galvanoplastik und Galvanostegie nach den neuest. theoret. Grundsätzen u. prakt. Erfahrungen bearbeitet. Von Julius S. Weisk. Vierte, völlig umgearb., verm. u. verb. Aufl. von J. F. Bachmann, Ingenieur. Mit 61 Abbild. 27 Bdg. 8. Eleg. geb. 2 fl. 20 fr. = 4 Marl.

XXXIX. Band. **Die Weinbereitung und Kellerwirthschaft.** Populäres Handbuch für Weinproducenten, Weinhändler und Kellermeister. Gemeinverständlich dargestellt auf Grundlage der neuesten wissenschaftlichen Forschungen der berühmtesten Denologen und eigenen langjährigen praktischen Erfahrungen von Antonio dal Pia. Dritte, neu bearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 64 Abbild. 25 Bdg. 8. Eleg. geb. 2 fl. 20 fr. = 4 Marl.

XL. Band. **Die technische Verwerthung des Steinkohlentheers,** nebst einem Anhang: Ueber die Darstellung des natürlichen Asphalttheers und Asphaltmastix aus den Asphaltsteinen und bituminösen Schiefern und Verwerthung der Nebenproducte. Von Dr. Georg Theniuss, technischer Chemiker in Wiener-Neustadt. Mit 20 Abbild. 12 Bdg. 8. Eleg. geb. 1 fl. 85 fr. = 2 M. 50 Pf.

XLI. Band. **Die Fabrication der Erdfarben.** Enthaltend: Die Beschreibung aller natürlich vorkommenden Erdfarben, deren Gewinnung und Zubereitung. Handbuch für Farben-Fabrikanten, Maler, Zimmermaler, Anstreicher und Farbwaren-Händler. Von Dr. Jos. Berich. Zweite Auflage. Mit 19 Abb. 16 Bdg. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Marl.

XLII. Band. **Desinfectionsmittel** oder Anleitung zur Anwendung der praktischen und besten Desinfectionsmittel, um Wohnräume, Krankensäle, Stallungen, Transportmittel, Leichenkammern, Schlachtfelder u. s. w. zu desinficiren. Von Wilhelm Federaß. 13 Bdg. 8. Eleg. geb. 1 fl. 10 fr. = 2 Marl.

XLIII. Band. **Die Lithographie,** oder: Eine Anleitung zur Herstellung druckbarer Metallplatten aller Art, sowohl für Halbton als auch für Strich- und Kornmanier, ferner die neuesten Fortschritte im Pigmentdruck und Woodbury-Verfahren (oder Reliefdruck), nebst anderweitigen Vorschriften. Bearbeitet von J. Hagnik, k. Professor in Prag. Zweite, vollständig neu bearbeitete Auflage. Mit 6 Illustrationen und 5 Tafeln. 14 Bdg. 8. Eleg. geb. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

XLIV. Band. **Die Fabrication der Anilinfarbstoffe** und aller anderen aus dem Theere darstellbaren Farbstoffe (Phenols, Naphthalins, Anthracens- und Resorcins-Farbstoffe) u. deren Anwendung in der Industrie. Bearbeitet von Dr. Josef Berich. Mit 15 Abbild. 34 Bdg. 8. Eleg. geb. 3 fl. 60 fr. = 6 M. 50 Pf.

XLV. Band. **Chemisch-technische Specialitäten und Geheimnisse,** mit Angabe ihrer Zusammenlegung nach d. bewähr. Chemikern. Alphab. zusammengest. v. S. F. Capaun-Karlowa, Apoth. Dritte Aufl. 18 Bdg. 8. Eleg. geb. 1 fl. 85 fr. = 2 M. 25 Pf.

XLVI. Band. **Die Woll- und Seidendruckerei in ihrem ganzen Umfange.** Ein prakt. Hand- und Lehrbuch für Druck-Fabrikanten, Färber u. techn. Chemiker. Enthaltend: das Drucken der Wollens, Halbwollens- u. Halbseidenstoffe, der Wollengarne u. seidenen Zeuge. Unter Berücksichtigung d. neuesten Erfind. u. unter Zugrundelegung langj. prakt. Erfahrung. Bearbeit. v. Vict. Jocklé, techn. Chemiker. Mit 54. Abbild. u. 4 Taf. 37 Bdg. 8. Eleg. geb. 3 fl. 60 fr. = 6 M. 50 Pf.

XLVII. Band. **Die Fabrication des Rübenzuckers,** enthaltend: Die Erzeugung des Brotzuckers, des Rohzuckers, die Herstellung von Raffinade- und Candiszucker nebst einem Anhang über die Verwerthung der Nebenproducte und Abfälle u. zum Gebrauche als Lehr- und Handbuch leichtföchlich dargestellt von Richard v. Kerner, Schmelzer. Mit 21 Abbild. 14 Bdg. 8. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Marl.

XLVIII. Band. **Farbenlehre.** Für die praktische Anwendung in den verchied. Gewerben und in der Kunstindustrie, bearb. von Alwin v. Bouwermanns. Zweite vermehrte Aufl. Mit 7 Abbildungen 16 Bdg. 8. Eleg. geb. 1 fl. 20 fr. = 2 M. 25 Pf.

XLIX. Band. **Vollständige Anleitung zum Formen und Gießen** oder genaue Beschreibung aller in den Künsten und Gewerben dafür angewandten Materialien, als Gyps, Wachs, Schmelz, Lein, Harz, Gutta-percha, Thon, Lehm, Sand und deren Behandlung behufs Darstellung von Gypsfiguren, Stuccatur, Thon-, Cement- und Steingut-Waaren, sowie beim Guß von Statuen, Glocken und den in der Messing-, Zink-, Blei- und Stengießerei vorkommenden Gegenständen. Von Eduard Uhlenbutz. Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 17 Abbild. 12 Bdg. 8. Eleg. geb. 1 fl. 10 fr. = 2 Marl.

L. Band **Die Bereitung der Schaumweine.** Mit besonderer Berücksichtigung der französischen Champagner-Fabrication. Genau Anweisung und Erläuterung der vollständigen rationellen Fabricationsweise aller moussirenden Weine und Champagner. Mit Benützung des Robinet'schen Werkes, auf Grund eigener praktischer Erfahrungen und wissenschaftlicher Kenntnisse dargestellt und erläutert von A. v. Kerner. Mit 28 Abbild. 25 Bdg. 8. Eleg. geb. 2 fl. 75 fr. = 5 Marl.

LI. Band. **Kalk und Kalkmörtel.** Auftreten und Natur des Kalksteines, das Vorkommen desselben und seine Anwendung zu Kalkmörtel. Nach dem gegenwärtigen Stande der Theorie und Praxis dargestellt von Dr. Hermann Zwiß. Mit 30 Abbild. 15 Bdg. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Marl.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

LXVII. Band. Das Holz und seine Destillations-Producte. Ueber die Abstammung u. d. das Vorkommen der verschiedenen Hölzer. Ueber Holz, Holzleimstoff, Holzcellulose, Holzimprägnirung u. Holzconserverung, Meller- und Retorten-Verkohlung, Holzessig u. seine techn. Verarbeitung, Holztheer u. seine Destillationsproducte, Holztheeröl u. Holzkohlen nebst einem Anhange: Ueber Gaszerzeugung aus Holz. Ein Handbuch f. Waldbesitzer, Forstbeamte, Lehrer, Chem., Techn. u. Ingenieure, nach den neuesten Erfahrungen praktisch u. wissenschaftl. bearbeitet v. Dr. Georg Theinisch, techn. Chemiker in Wiener-Neustadt. 2. verb. u. verm. Aufl. Mit 42 Abbild. 23 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

LXVIII. Band. Die Marmorirungskunst. Ein Lehr-, Hand- u. Musterbuch f. Buchbindereien, Summpapierfabriken u. verwandte Geschäfte. Von J. B. Boed. Mit 44 Abbildungen. Zweite vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. 12 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. = 1 M. 80 Pf.

LXIX. Band. Die Fabrication des Wachsstiches, des amerikanischen Ledertuches, des Wachs-Laffets, der Maler- und Zeichen-Leinwand, sowie die Fabrication des Theertuches, der Dachpappe und die Darstellung der unverbrennlichen und aegerbten Gewebe. Den Bedürfnissen der Praktiker entsprechend. Von N. Hütinger. Mit 11 Abbild. 13 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 35 fr. = 2 M. 50 Pf.

LXX. Band. Das Celluloid, seine Rohmaterialien, Fabrication, Eigenschaften und technische Verwendung. Für Celluloid- und Celluloidwaaren-Fabrikanten, für alle Celluloid verarbeitenden Gewerbe, Zahnärzte u. Zahntechniker. Von Dr. Fr. Böckmann, 2. gänzlich umgearbeitete Auflage. Mit 45 Abbild. 10 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. = 1 M. 80 Pf.

LXXI. Band. Das Ultramarin und seine Verfertigung nach dem jetzigen Stande dieser Industrie. Von G. Fürstenau. Mit 25 Abbild. 7 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. = 1 M. 80 Pf.

LXXII. Band. Petroleum und Erdwachs. Darstellung der Gewinnung von Erdöl und Erdwachs (Ceresin), deren Verarbeitung auf Leuchtöle und Paraffin, sowie aller anderen aus denselben zu gewinnenden Producte, mit einem Anhang, betreffend die Fabrication von Photogen, Solaröl und Paraffin aus Braunkohlentheer. Mit besonderer Rücksichtnahme auf die aus Petroleum dargestellten Leuchtöle, deren Aufbewahrung und technische Prüfung. Von Arthur Burgmann, Chemiker. Mit 12 Abbild. 16 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

LXXIII. Band. Das Löthen und die Bearbeitung der Metalle. Eine Darstellung aller Arten von Lotz, Löthmitteln und Löthapparaten, sowie der Behandlung der Metalle während der Bearbeitung. Handbuch für Praktiker. Nach eigenen Erfahrungen bearb. von Edmund Schöffler. Zweite sehr verm. u. erweiterte Aufl. Mit 25 Abbild. 18 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.

LXXIV. Band. Die Gasbeleuchtung im Haus und die Selbsthilfe des Gas-Consumenten. Prakt. Anleitung f. Herstell. zweckmäßiger Gasbeleuchtungen, m. Angabe der Mittel, eine möglichen große Gasersparnis zu erzielen. Von A. Müller. Mit 84 Abbild. 11 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 10 fr. = 2 Mart.

LXXV. Band. Die Untersuchung der im Handel und Gewerbe gebräuchlichsten Stoffe (einschließlich der Nahrungsmittel). Gemeinverständlich dargestellt von Dr. S. Pfa. Ein Handbuch für Handel- und Gewerbetreibende jeder Art, für Apotheker, Photographen, Landwirthe, Medicinal- und Polizeibeamte. Mit 16 Abbild. 14 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

LXXVI. Band. Das Verginnen, Verginzen, Vernickeln, Verkupfern und das Ueberziehen von Metallen mit anderen Metallen überhaupt. Eine Darstellung praktischer Methoden zur Anfertigung aller Metallüberzüge aus Zinn, Zink, Blei, Kupfer, Silber, Gold, Platin, Nickel, Kobalt und Stahl, sowie der Patina, der oxydirten Metalle und der Bronzungen. Handbuch für Metallarbeiter und Kunstindustrielle. Von Friedrich Hartmann. Dritte verbesserte Aufl. Mit 3 Abbild. 17 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.

LXXVII. Band. Kurzgefasste Chemie der Rübenfasser-Reinigung. Zum Gebrauche f. prakt. Zucker-Fabrikanten. Von B. Sptora und F. Schiller. 19 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

LXXVIII. Band. Die Mineral-Malerei. Neues Verfahren zur Herstellung witterungsbeständiger Wandgemälde. Technisch-wissenschaftliche Anleitung von A. Keim. 6 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. = 1 M. 80 Pf.

LXXIX. Band. Die Chocolate-Fabrication. Eine Darstellung der verschiedenen Verfahren zur Anfertigung aller Sorten Chocoladen, der hierbei in Anwendung kommenden Materialien u. Maschinen. Nach d. neuesten Stande der Techn. gezeichnet v. Ernst Saldau. Mit 34 Abbild. 16 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

LXXX. Band. Die Briquette-Industrie und die Brennmaterialien. Mit einem Anhange: Die Anlage der Dampfkessel und Gasgeneratoren mit besonderer Berücksichtigung der rauchfreien Verbrennung. Von Dr. Friedrich Zünemann, technischer Chemiker. Mit 48 Abbild. 26 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 75 fr. = 5 Mart.

LXXXI. Band. Die Darstellung des Eisens u. der Eisenzubereitung. Handb. f. Hüttenleute u. sonstige Eisenarbeiter, für Techniker, Händler mit Eisen und Metallwaaren, für Gewerbes- und Fachschulen etc. Von Eduard Janning. Mit 73 Abbild. 17 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

LXXXII. Band. Die Lederfabrikation und die Fabrication des Lackleders. Ein Handbuch für Lederfärber und Lackierer. Anleitung zur Herstellung aller Arten von färbigen Glaceleder nach dem Auskreischen und Tauchverfahren, sowie mit Hilfe der Theerfarben, zum Färben von schweblichem sämischgarem und lohgarem Leder, zur Saffian-, Corbuan-, Chagrinfärberei etc. und zur Fabrication von schwarzem und färbigem Lackleder. Von Ferdinand Wiener, Leder-Fabrikant. Mit 16 Abbild. Zweite sehr vermehrte und verbesserte Auflage. 15 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.

LXXXIII. Band. Die Fette und Oele. Darstellung der Gewinnung und der Eigenschaften aller Fette und Oele, der Fettsäuren, der Fettsäure- und Oelzuckerfabrikation, der Kerzenfabrikation. Nach dem neuesten Stande der Technik leichtföhrlich gezeichnet von Friedrich Thalmann. Zweite, sehr vermehrte und verbesserte Aufl. Mit 41 Abbild. 17 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

LXXXIV. Band. **Die Fabrication der mouffirenden Getränke.** Praktische Anleitung zur Fabrication aller mouffirenden Wässer, Limonaden, Weine etc. und gründliche Beschreibung der hierzu nöthigen Apparate. Von Dr. E. Lubmann. Dritte Aufl. des in erster Aufl. von Oskar Meiß verfaßten Werkes. Mit 31 Abbild. 18 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 10 fr. = 2 Mark.

LXXXV. Band. **Gold, Silber und Edelsteine.** Handbuch für Gold-, Silbers-, Bronzearbeiter und Juweliere. Vollständige Anleitung zur technischen Bearbeitung der Edelmetalle, enthaltend das Legiren, Gießen, Bearbeiten, Emailiren, Färben und Drybiren, das Vergolden, Incrustiren und Schmücken der Gold- und Silberwaaren mit Edelsteinen und die Fabrication des Imitationschmuckes. Von Aler. Wagner. 2. Aufl. Mit 14 Abbild. 18 Bog. 8. Eleg. geb. Preis 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

LXXXVI. Band. **Die Fabrication der Aether und Grundessenzen.** Die Aether, Fruchtaether, Fruchtesenzen, Fruchtextracte, Fruchtshirube, Tincturen z. Färben u. Nahrungsmittel. Nach d. neuesten Erfahrungen bearb. v. Dr. Th. Gorarius. 2., vollst. neu bearb. und erw. Auflage. Von August Haber. Mit 14 Abbild. 18 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

LXXXVII. Band. **Die technischen Vollendungs-Arbeiten der Holz-Industrie,** das Schleifen, Weizen, Poliren, Lackiren, Anstreichen und Vergolden des Holzes, nebst der Darstellung der hierzu verwendbaren Materialien in ihren Hauptgrundzügen. Von L. F. Andés. Dritte vollständig umgearbeitete und verbesserte Auflage. Mit 40 Abbild. 17 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 35 fr. = 2 M. 50 Pf.

LXXXVIII. Band. **Die Fabrication von Albumin und Eierconserven.** Eine Darstellung der Eigenschaften der Eiweißkörper und der Fabrication von Eier- und Mutalbumin, des Patens- und Naturalalbumins, der Eier- und Dotter-Conserven und der zur Conservirung frischer Eier dienenden Verfahren. Von Karl Ruprecht. Mit 13 Abbild. 11 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 20 fr. = 2 M. 25 Pf.

LXXXIX. Band. **Die Feuchtigkeit der Wohngebäude,** der Mauerfraß und Holzschwamm, nach Ursache, Weisen und Wirkung betrachtet und die Mittel zur Verhütung sowie zur sicheren und nachlässigsten Beseitigung dieser Uebel unter besonderer Hervorhebung eines neuen und praktisch bewährten Verfahrens zur Trockenlegung feuchter Wände und Wohnungen. Für Baumeister, Bautechniker, Gutserwalter, Färber, Maler und Hausbesitzer. Von A. Klein, technischer Director in München. Mit 14 Abbild. 8 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 35 fr. = 2 M. 50 Pf.

XC. Band. **Die Verzierung der Gläser durch den Sandstrahl.** Vollständige Unterweisung zur Mattverzierung von Tafel- und Hohlglas mit besonderer Berücksichtigung der Verletzungsartefel. Viele neue Verfahren: Das Lackiren der Gläser. Die Maitdecoracion von Porzellan und Steingut. Das Mattiren und Verzieren der Metalle. Nebst einem Anhange: Die Sandblas-Maschinen. Von J. B. Müller, Glasstecher. Mit 8 Abbild. 11 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 35 fr. = 2 M. 50 Pf.

XCI. Band. **Die Fabrication des Alauns,** der schwefelsauren und essigsauren Thonerde, des Weinsteines und Bleisulfats. Von Friedrich Finemann, technischer Chemiker. Mit 9 Abbild. 13 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 35 fr. = 2 M. 50 Pf.

XCII. Band. **Die Tapete,** ihre ästhetische Bedeutung und technische Darstellung, sowie kurze Beschreibung der Buntpapier-Fabrication. Zum Gebrauche für Maler, Zeichner, Tapeten- und Buntpapier-Fabrikanten. Von Th. Seemann. Mit 42 Abbild. 16 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.

XCI. Band. **Die Glas-, Porzellan- und Email-Malerei in ihrem ganzen Umfange.** Ausführliche Anleitung zur Anfertigung sämmtlicher bis jetzt zur Glas-, Porzellan-, Email-, Fayence- und Steingut-Malerei gebräuchlichen Farben und Flüsse, nebst vollständiger Darstellung des Brennens dieser verschiedenen Stoffe. Unter Zugrundelegung der neuesten Erfindungen und auf Grund eigener in Sevres und anderen großen Malereien und Fabriken erworbenen Kenntnisse bearb. und herausg. von Felix Hermann. Zweite sehr vermehrte Auflage. Mit 18 Abbild. 23 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.

XCV. Band. **Die Conservirungsmittel.** Ihre Anwendung in den Gärungsgewerben und zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln. Eine Darstellung der Eigenschaften der Conservirungsmittel und deren Anmenbung in der Bierbrauerei, Weinbereitung, Essig- und Preßhese-Fabrication etc. Von Dr. Josef Berch. Mit 8 Abbild. 13 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 35 fr. = 2 M. 50 Pf.

XCVI. Band. **Die elektrische Beleuchtung und ihre Anwendung in der Praxis.** Verfaßt von Dr. Alfred v. Urbanitzky. Zweite Aufl. Mit 169 Abbild. 20 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.

XCVI. Band. **Preßhese, Kuchhese und Backpulver.** Ausführliche Anleitung zur Darstellung von Preßhese nach allen benannten Methoden, zur Bereitung der Kuchhese und der verschiedenen Arten von Backpulver. Praktisch gelehrt von Adolf Wilfert. Zweite Aufl. Mit 18 Abbild. 17 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 10 fr. = 2 Mark.

XCVII. Band. **Der praktische Eisen- und Eisenwaaren-Kenner.** Kaufm.-techn. Eisenwaarenkunde. Ein Handb. f. Händler mit Eisen- u. Stahlwaaren, Fabrikanten, Exp.- u. Importeure, Agenten f. Eisenbahn- u. Baubehörden, Handels- u. Gewerbeschulen etc. Von E. J. v. J. u. G. dipl. Ingen. u. Nebact., früher Eisenwerks-Director. Mit 98 Abbild. 37 Bog. 8. Eleg. geb. 3 fl. 30 fr. = 6 Mark.

XCVIII. Band. **Die Keramik oder Die Fabrication von Töpfer-Geschir, Steingut, Fayence, Steinzeug, Terralith, sowie von französischem, englischem und Hartporzellan.** Anleitung für Praktiker zur Darstellung aller Arten keramischer Waaren nach deutschem, französischem u. englischem Verfahren. Von Ludwig Wipflinger. Mit 45 Abbild. 24 Bogen. 8. Eleg. geb. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

IO. Band. **Das Altheerin.** Seine Darst., seine Verb. u. Anw. in d. Gewerben, in d. Seifen-Fabrik, Parfümerie u. Sprengschußf. Für Chem., Parfümeure, Seifen-Fabrik, Apoth., Sprengtechn. u. Industrielte geich. von S. W. Kopppe. Mit 20 Abbild. 13 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 35 fr. = 2 M. 50 Pf.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

C
für Buchl
d. Bildes
Autotypie
Mit 14 Abb
C
producten
Fischbein,
Bildh.-Ar
Behner.
C
S. G. A.
C
Darstellun
41 Abbild.
C
fahrungen
C
Verfahren
Theeres i
von Dyal
überliche
C
in Verh
Appallir
Chemiker.
3 M. 25 P
C
der land
isches San
chemie u
Praxis v
C
S. Schul
C
dieser Me
auf phyl
Mit 8 M
C
der Vera
Leim, D
geb. 2 fl.
C
Berücksich
9 Bog.
C
des Bro
8. Eleg.
C
Drathind
die Anfo
119 Abbi
C
stellung o
fugeln, d
kommend
89 Abbil
C
Ausführt
Darstell.
Mit 50 P
C
Praktisch
Farben i
gestellt v

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

C. Band. **Handbuch der Chemigraphie**, Hochätzung in Zink, Kupfer und anderen Metallen für Buchdruck mittelst Umdruck von Autographien und Photogrammen, directer Copirung od. Radrirung d. Bildes a. d. Platte (Chromogummis- u. Chromalbuminverfahren, Asphalt- u. americk. Emailprozess, Autotypie, Photochemigr. Galcochemigr. u. Photochromotypie). Von W. F. Toiffel. Zweite Aufl. Mit 14 Abbild. 17 Bg. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

CI. Band. **Die Imitationen**. Eine Anleitung zur Nachahmung von Natur- und Kunstproducten, als: Eisenbein, Schildpatt, Perlen und Perlmutter, Korallen, Bernstein, Horn, Strichhorn, Fischbein, Mabaßer u., sowie zur Anfertigung von Kunst-Steinmassen, Nachbildungen von Holzschuhen, Bildh.-Arbeiten, Mosaiken, Maränen, Leder, Seide u. s. w. Für Gewerbetr. u. Künstler. Von E. G. u. d. Lehner. Zweite, sehr erweiterte Aufl. Mit 10 Abbild. 17 Bg. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

CII. Band. **Die Fabrication der Copals, Terpentindl- und Spiritus-Lade**. Von L. G. Andé's. 2. umgearb. Aufl. Mit 84 Abbild. 34 Bg. 8. Eleg. geb. 3 fl. = 5 M. 40 Pf.

CIII. Band. **Kupfer und Messing**, sowie alle technisch wichtigen Kupferlegirungen, ihre Darstellungsmeth., Eigenschaften und Weiterverarbeitg. zu Handelswaren. Von Ed. Faping. Mit 41 Abbild. 14 Bg. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.

CIV. Band. **Die Verreibung der Brenneri-Kunstbefe**. Auf Grundlage vieljähriger Erfahrungen geschildert von Josef Reiss, Brenneri-Director. 4 Bg. 8. Eleg. geb. 80 fr. = 1 M. 50 Pf.

CV. Band. **Die Verweihung des Holzes auf chemischem Wege**. Eine Darstellung des Verfahrens zur Gewinnung der Destillationsproducte des Holzes, der Essigsäure, des Holzgeistes, des Theeres und der Theerölle, des Creosotes, des Knochens, des Knochens, des Knochens, der Kohlen Die Fabrication von Draxsäure, Alkohol und Cellulose, der Gerbs- und Farbstoff-Extracte aus Rinden und Hölzern, der ätherischen Oele und Harze. Für Practiker geschildert von Dr. Josef Berich. Zweite, sehr vermehrte Auflage. Mit 68 Abbild. 23 Bg. 8. Eleg. geb. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

CVI. Band. **Die Fabrication der Dachpappe und der Anstrichmasse für Pappdächer** in Verbindung mit der Theer-Destillation nebst Anfertigung aller Arten von Pappbedachungen und Asphaltirungen. Ein Handbuch für Dachpappe-Fabrikanten, Baubeamte, Bau-Techniker, Dachbeder und Chemiker. Von Dr. E. Submann, techn. Chemiker. Mit 47 Abbild. 16 Bg. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

CVII. Band. **Anleitung zur chemischen Untersuchung und rationalen Beurtheilung der landwirthschaftlich wichtigsten Stoffe**. Ein den praktischen Bedürfnissen angepaßtes analytisches Handbuch für Landwirthe, Fabrikanten künstlicher Düngemittel, Chemiker, Lehrer der Agricultur-Chemie und Subdirekte höherer landwirthschaftlicher Lehranstalten. Nach dem neuesten Stande der Praxis verfaßt von Robert Feins. Mit 15 Abbild. 19 Bg. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

CVIII. Band. **Das Lichtbrennverfahren** in theoretischer u. praktischer Beziehung. Von H. Schuberth. Zweite Aufl. Mit 7 Abbild. 10 Bg. 8. Eleg. geb. 80 fr. = 1 M. 50 Pf.

CIX. Band. **Zinn, Zinn und Blei**. Eine ausführliche Darstellung der Eigenschaften dieser Metalle, ihrer Legirungen unter einander und mit anderen Metallen, sowie ihrer Verarbeitung auf physikalischen Wege. Für Metallarbeiter und Kunst-Industrielle geschildert von Carl Richter. Mit 8 Abbild. 18 Bg. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

CX. Band. **Die Verweihung der Knochen auf chemischem Wege**. Eine Darstellung der Verarbeitung von Knochen auf alle aus denselben gewinnbaren Producte, insbesondere von Fett, Leim, Düngemitteln und Phosphor. Von Wilhelm Friedberg. Mit 20 Abbild. 20 Bg. 8. Eleg. geb. 2 fl. 20 fr. = 4 Mart.

CXI. Band. **Die Fabrication der wichtigsten Antimon-Präparate**. Mit besonderer Berücksichtigung des Brechweinstein und Goldschwefels. Von Julius Dehme. Mit 27 Abbild. 9 Bg. 8. Eleg. geb. 1 fl. 10 fr. = 2 Mart.

CXII. Band. **Handbuch der Photographie der Neuzeit**. Mit besonderer Berücksichtigung des Bromsilber-Gelatine-Emulsions-Verfahrens. Von Julius Krüger. Mit 61 Abbild. 21 Bg. 8. Eleg. geb. 2 fl. 20 fr. = 4 Mart.

CXIII. Band. **Draht und Drahtwaren**. Praktisches Hilfs- und Handbuch für die gesammte Drahtindustrie, Eisens- und Metallwarenhändler, Gewerbe- und Fachschulen. Mit besonderer Rücksicht auf die Anforderungen der Elektrotechnik. Von Eduard Faping, Ingenieur und Nebacteur. Mit 119 Abbild. 29 Bg. 8. Eleg. geb. 3 fl. 60 fr. = 6 M. 50 Pf.

CXIV. Band. **Die Fabrication der Toilette-Seifen**. Praktische Anleitung zur Darstellung aller Arten von Toilette-Seifen auf kaltem und warmem Wege, der Glycerin-Seife, der Seifensugeln, der Schaumseifen und der Seifen-Specialitäten. Mit Rücksicht auf die hierbei in Verwendung kommenden Maschinen und Apparate geschildert von Friedrich Wittner, Seifenfabrikant. Mit 39 Abbild. 21 Bg. 8. Eleg. geb. 2 fl. 20 fr. = 4 Mart.

CXV. Band. **Praktisches Handbuch für Anstreicher und Lackirer**. Anleitung zur Ausführung aller Anstreicher-, Lackirer-, Vergolter- und Schriftenmalerei-Arbeiten, nebst eingehender Darstell. aller verwend. Rohstoffe u. Utensilien von L. G. Andé's. Zweite, vollständig umgearbeitete Aufl. Mit 50 Abbild. 22 Bg. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

CXVI. Band. **Die praktische Anwendung der Theerfarben in der Industrie**. Praktische Anleitung zur rationalen Darstellung der Anilins-, Benzyl-, Naphtalin- und Anbracen-Farben in der Färberei, Druckerei, Pumpapapier-, Tinten- und Bindwarenfabrication. Praktisch dargestellt von E. J. Söbdl, Chemiker. Mit 20 Abbild. 12 Bg. 8. Eleg. geb. 1 fl. 85 fr. = 2 M. 50 Pf.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

CXVII. Band. Die Verarbeitung des Hornes, Eisenbeins, Schildpatts, der Knochen und der Perlmutter. Abstammung und Eigenschaften dieser Rohstoffe, ihre Zubereitung, Färbung u. Verwendung in der Drechslerei, Kamm- und Knopffabrikation, sowie in anderen Gewerben. Ein Handbuch für Horn- u. Bein-Arbeiter, Kammacher, Knopffabrikanten, Drechsler, Spielwaaren-Fabrikanten zc. von Louis Edgar Andés. Mit 32 Abbild. 16 Bog. 8. Geg. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.

CXVIII. Band. Die Kartoffel- und Getreidebrennerei. Handbuch für Spiritusfabrikanten u. Brennereileiter, Landwirthe und Techniker. Enthaltend: Die praktische Anleitung zur Darstellung von Spiritus aus Kartoffeln, Getreide, Mais und Reis, nach den älteren Methoden und nach dem Hochdruckverfahren. Dem neuesten Standpunkte der Wissenschaft und Praxis gemäß populär gezeichnet von Adolf Wilsfert. Mit 88 Abbild. 29 Bog. 8. Geg. 3 fl. = 5 M. 40 Pf.

CXIX. Band. Die Reproductions-Photographie sowohl für Galton als Strichmanier nebst den bewährtesten Copirprocessen zur Uebertragung photographischer Glasbilder aller Art auf Zinn und Stein. Von J. Husnik, k. k. Prof. am I. Staats-Realgymn. in Prag, Ehrenmitglied der Photogr. Vereine zu Prag und Berlin zc. Zweite bedeutend erw. u. besonders f. d. Autotypie u. d. achromatischen Verfahren umgearb. Aufl. Mit 40 Abbild. u. 5 Tafeln. 17 Bog. 8. Geg. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

CXX. Band. Die Weizen, ihre Darstellung, Prüfung und Anwendung. Für den prakt. Färber und Fungdrucker bearb. von S. Wolff, Lehrer der Chemie am Bürgerlich. Technikum in Winterthur. 13 Bog. 8. Geg. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.

CXXI. Band. Die Fabrication des Aluminiums und der Alkalimetalle. Von Dr. Stanislaus Mieranski. Mit 27 Abbild. 9 Bog. 8. Geg. 1 fl. 10 fr. = 2 Mark.

CXXII. Band. Die Technik der Reproduction von Militär-Karten und Plänen nebst ihrer Vervielfältigung, mit besonderer Berücksichtigung jener Verfahren, welche im k. k. militär-geographischen Institute zu Wien ausgeübt werden. Von Othmar Volkmer, k. k. Oberlieutenant der Artillerie und Vorstand der technischen Gruppe im k. k. militär-geographischen Institute. Mit 57 Abbild. im Texte und einer Tafel. 21 Bog. 8. Geg. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

CXXIII. Band. Die Kohlenäure. Eine ausführliche Darstellung der Eigenschaften, des Vorkommens, der Herstellung und technischen Verwendung dieser Substanz. Ein Handbuch für Chemiker, Apotheker, Fabrikanten künstlicher Mineralwässer, Bierbrauer und Gashirthe. Von Dr. G. Lohmann, Chemiker. Mit 47 Abbild. 16 Bog. 8. Geg. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.

CXXIV. Band. Die Fabrication der Siegel- und Flaschenlacte. Enthaltend die Anleitung zur Erzeugung von Siegels- und Flaschenlacte, die eingehende Darstellung der Rohmaterialien, Umrillen und maschinellen Vorrichtungen. Mit einem Anbange: Die Fabricat. d. Brauers, Bäckers, Schuhmacher- u. Bürstendeches. Von Louis Edgar Andés. Mit 21 Abbild. 15 Bog. 8. Geg. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.

CXXV. Band. Die Feigwaaren-Fabrication. Mit einem Anbange: Die Baniers- und Mutschelwehl-Fabrication. Eine auf praktische Erfahrung begründete, gemeinverständliche Darstellung der Fabrication aller Arten Feigwaaren, sowie des Baniers- und Mutschelwehles mittelst Maschinenbetriebes, nebst einer Schilderung sämmtlicher Maschinen und der verschiedenen Rohproducte. Mit Beschreibung und Plan einer Feigwaaren-Fabrik. Leichtfänglich gezeichnet von Friedrich Dertel, Feigwaaren-Fabrikant (Jury-Mitglied der bayrischen Landesausstellung 1882, Grundr. Nahrungsmittel), Mitarbeiter der allgemeinen Bäder- und Conditor-Zeitung in Stuttgart. Mit 43 Abbild. 11 Bog. 8. Geg. 1 fl. 35 fr. = 2 M. 50 Pf.

CXXVI. Band. Praktische Anleitung zur Schriftmalerei mit besonderer Berücksichtigung der Construction und Berechnung von Schriften für bestimmte Flächen, sowie der Herstellung von Glas-Glanzbergoldung und Versilberung für Glasfirmentafeln zc. Nach eigenen praktischen Erfahrungen bearbeitet von Robert Hagen. Mit 18 Abbild. 7 Bog. 8. Geg. 1 fl. = 1 M. 80 Pf.

CXXVII. Band. Die Meißler- und Retorten-Verkohlung. Die liegenden und stehenden Meißler. Die gemauerten Holzverkohlungs-Ofen und die Retorten-Verkohlung. Ueber Kiefern, Kien- und Buchenholztheer-Erzeugung, sowie Birkentheer-Gewinnung. Die technisch-chemische Bearbeitung der Nebenproducte der Holzverkohlung, wie Holzessig, Holzgeist und Holztheer. Die Rothholz-Fabrication, das schwarze und graue Rothholz. Die Holzgeist-Erzeugung und die Verarbeitung des Holztheers auf leichte und schwere Holztheerde, sowie die Erzeugung des Holztheerparaffins und Verwertung des Holztheerpeches. Nebst einem Anbange: Ueber die Rutzfabrikation aus hars. Hölzern, Harzen, hars. Abfällen und Holztheerden. Ein Handbuch f. Herrschaftsbesitzer, Forstbeamte, Fabrikanten, Chemiker, Techniker u. Praktiker. Nach den neuest. Erfahrung. prakt. u. wissenschaftl. bearb. von Dr. Georg Thinius, Chemiker u. Techniker in Wr.-Neustadt Mit 80 Abbild. 22 Bog. 8. Geg. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

CXXVIII. Band. Die Schleif-, Polir- und Putzmittel für Metalle aller Art, Glas, Holz, Edelsteine, Horn, Schildpatt, Perlmutter, Steine zc., ihr Vorkommen, ihre Eigenschaften, Herstell. u. Gebrauch, nebst Herstell. d. gebräuchlichsten Schleifvorrichtung. Ein Handbuch für techn. u. gewerb. Schulen, Eisenwerke, Maschinenfabriken, Glas-, Metall- u. Holz-Anbauanstalten, Gewerbetreibende u. Kaufleute. Von Vic. Bahburg. Mit 66 Abbild. 23 Bog. 8. Geg. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

CXXIX. Band. Lehrbuch der Verarbeitung der Nahtha oder des Erddies auf Leucht- und Schmirdele. Von F. M. Kosmähler. Mit 25 Abbild. 8 Bog. 8. Geg. 1 fl. 10 fr. = 2 Mark.

CXXX. Band. Die Zinkätzung (Chemigraphie, Zintotypie). Eine fassliche Anleit. nach d. neuesten Fortschritten alle mit d. bekann. Manieren auf Zinn o. ein anderes Metall übertrag. Bilder hoch zu ägen u. f. d. typograph. Presse gezeig. Druckplatten herzustellen. Von J. Husnik, k. k. Prof. am I. St.-Realgymn. in Prag. Mit 26 Abb. u. 4 Taf. 2. Aufl. 13 Bog. 8. Geg. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

und Dr
Fabrikat
gehörige
Fiederer
und Ber
Korffstein

lichen an
Kleinigun
Bachspa
techn. Ju

Anwend
Anwend
B o l f g

Appretu
Berwen
biche Mi
Färber.

O.
und Frii
Pflaume
Gaber,

hardt.
Zweite

hardt.
Wissensch

Mierzj
166 Abb

Sands,
besond.
Wasser
bearbeite
Hambur

Construc
Bon G d

Mierz
Geg. 9

Mierz
menden

Indust
Geg. 9

rational
Herbert
koffen,
Handbu
14 Bog

Darmit
22 Bog

Eine St
daraus
verarbe

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

CXXXI. Band. Die Fabrication der Kautschuk- und Leimmasse-Typen, Stempel und Druckplatten, sowie die Verarbeitung des Korkes und der Korkabfälle. Darstellung der Fabrication von Kautschuk- und Leimmasse-Typen und Stempel, der Celluloid-Stampgläser, der dazugehörigen Apparate, Vorrichtungen, der erforderlichen Stempelfarben, der Buch- und Steindruckwalzen, Fladerdruckplatten, elastischen Formen für Stein- und Gypsfuß; ferner der Gewinnung, Eigenschaften, Fladerdruckplatten, elastischen Formen für Stein- und Gypsfuß; ferner der Gewinnung, Eigenschaften und Verarbeitung des Korkes zu Kropfen, der hierbei reinigenden Abfälle zu künstlichen Kropfen, Korksteinen etc. Von August Seifan. Mit 65 Abbild. 21 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.

CXXXII. Band. Das Wachs und seine technische Verwendung. Darstellung der natürlichen animalischen und vegetabilischen Wachsarten, des Mineralwachses (Ceresin), ihrer Gewinnung, Reinigung, Verfälschung und Anwendung in der Kerzenfabrication, zu Wachsfiguren, Wachsapapier, Salben u. Pasten, Pomaden, Farben, Lederchromieren, Fußbodenwachsen u. vielen anderen techn. Zwecken. Von Ludwig Sedna. Mit 33 Abbild. 10 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 35 fr. = 2 M. 50 Pf.

CXXXIII. Band. Asbest und Feuerschutz. Enthaltend: Vorkommen, Verarbeitung und Anwendung des Asbestes, sowie die Feuerschutz in Theatern, öffentlichen Gebäuden u. s. w., durch Anwendung von Asbestpräparaten, Imprägnierungen und sonstigen bewährten Vorkehrungen. Von Wolfgang Venerand. Mit 47 Abbild. 15 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

CXXXIV. Band. Die Appreturmittel und ihre Verwendung. Darstellung aller in der Appretur verwendeten Hilfsstoffe, ihrer spec. Eigenschaften, d. Zubereitung zu Appreturmassen u. ihrer Verwendung. 3. Appreturen v. leinenen, baumwollenen, seidenen u. wollenen Geweben; feuerfichere u. wasserdichte Appreturen u. d. hauptsächlich. maschinellen Vorrichtung. Ein Handb. u. Hilfsb. f. Appreteure, Drucker, Färber, Bleicher. Wäschereien. Von F. W. Flecken. Mit 38 Abb. 25 Bg. 8. Eleg. geb. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

CXXXV. Band. Die Fabrication von Rum, Arrak und Cognac und allen Arten von Obst- und Früchtenbranntweinen, sowie die Darstellung der besten Nachahmungen von Rum, Arrak, Cognac, Pflanzenbranntwein (Silbzwanz), Kirchwasser u. s. w. Nach eigenen Erfahrungen geschilb. von August Gader, gerb. Chemiker u. pract. Destillateur. M. 45 Abbild. 25 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

CXXXVI. Band. Handb. d. pract. Seifen-Fabricat. In 2 Bänden. Von Alwin Engelhardt. I. Band. Die in der Seifen-Fabricat. angewend. Rohmaterialien, Maschinen u. Geräthschaften. Zweite Auflage. Mit 110 Abbild. 28 Bog. 8. Eleg. geb. 3 fl. 30 fr. = 6 Mark.

CXXXVII. Band. Handb. d. pract. Seifen-Fabricat. In 2 Bänden. Von Alwin Engelhardt. II. Band. Die geamnte Seifen-Fabrication nach dem neuesten Standpunkte der Praxis und Wissenschaft. Zweite Auflage. Mit 23 Abbild. 30 Bog. 8. Eleg. geb. 3 fl. 30 fr. = 6 Mark.

CXXXVIII. Band. Handbuch der practischen Papier-Fabrication. Von Dr. Stanislaus Nierzinski. Erster Band: Die Herstellung des Papiers aus Hahern auf der Papiermaschine. Mit 166 Abbild. u. mehr. Tafeln. 30 Bog. 8. Eleg. geb. 3 fl. 30 fr. = 6 Mark. (Siehe auch die Bände 141, 142.)

CXXXIX. Band. Die Filter für Haus- und Gewerbe. Eine Beschreibung der wichtigsten Sands, Gemische, Papiere, Kohle, Eisen-, Stein-, Schwamm- u. s. w. Filter u. der Filterpressen. Mit besond. Berücksichtigung d. verchied. Verfahren zur Untersuchung, Klärung u. Reinigung d. Wassers u. d. Wasserreinigung von Städten. Für Behörden, Fabrikanten, Chemiker, Techniker, Haushaltungen u. s. w. bearbeitet von Richard Krüger, Ingenieur, Lehrer an den techn. Fachschulen der Stadt Buxtehude bei Hamburg. Mit 72 Abbild. 17 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

CXL. Band. Fleisch- und Fleischwaaren. Pract. Handb. f. die ges. Fleischindustrie, f. Schlachtenwerke, Constructions-Verfahren, Maschinen- u. Metallwaaren-Fabriken, sowie f. d. Innerr. techn. u. Fachschulen. Von Eduard Haping, Ingenieur u. Redact. Mit 125 Abb. 28 Bog. 8. geb. 3 fl. Eleg. = 5 M. 40 Pf.

CXLI. Band. Handbuch der practischen Papier-Fabrication. Von Dr. Stanislaus Nierzinski. Zweiter Band. Die Erzeugnisse der Hahern. Mit 114 Abbild. 21 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark. (Siehe auch Band 138 und 142.)

CXLII. Band. Handbuch der practischen Papier-Fabrication. Von Dr. Stanislaus Nierzinski. Dritter Band. Anleitung zur Untersuchung der in der Papier-Fabrication vorkommenden Rohprodukte. Mit 28 Abb. 15 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf. (S. auch Bd. 138 u. 141.)

CXLIII. Band. Wasserglas und Zufusorienerde, deren Natur und Bedeutung für Industrie, Technik und die Gewerbe. Von Hermann Krüger. Mit 32 Abbild. 13 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.

CXLIV. Band. Die Verwerthung der Holzabfälle. Einreichende Darstellung der rationellen Verarbeitung aller Holzabfälle, namentlich der Sägepläne, ausgenühten Farbbölzer und Gerberbinden als Seignismaterialien, zu chemischen Producten, zu künstlichen Holzmassen, Explosivstoffen, in der Landwirthschaft als Düngemittel und zu vielen anderen technischen Zwecken. Ein Handbuch für Waldbesitzer, Holzindustrielle, Landwirthe etc. Von Ernst Hubbard. Mit 35 Abbild. 14 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.

CXLV. Band. Die Walz-Fabrication. Eine Darstellung der Bereitung von Grün-, Luft- u. Darmmalz nach den gewöhnl. u. d. verchiedenen mechan. Verfahren. Von Karl Weber. Mit 77 Abbild. 22 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

CXLVI. Band. Chemisch-technisches Receptbuch für die geamnte Metall-Industrie. Eine Sammlung ausgewählter Vorschriften für die Bearbeitung aller Metalle, Decoration u. Verschönerung daraus gefertigter Arbeiten, sowie deren Conservirung. Ein unentbehrl. Hilfs- u. Handbuch für alle Metall verarbeitenden Gewerbe. Von Heinrich Bergmann. 18 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

XXLVII. Band. Die Gerb- und Farbstoff-Extracte. Von Dr. Stanislaus Nierzynski. Mit 59 Abbild. 15 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

XXLVIII. Band. Die Dampf-Brauerei. Eine Darstellung des gesamten Brauwesens nach dem neuesten Stande des Gewerbes. Mit besond. Berücksichtigung der Dickmaisch- (Decoctions-) Brauerei nach bairischer, Wiener und böhmischer Braumethode und des Dampfbetriebes. Für Praktiker geschickelt von Franz Cassian, Brauereileiter. Mit 55 Abbild. 24 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 75 fr. = 5 Mark.

XXLIX. Band. Praktisches Handbuch für Korbslechter. Enthaltend die Zurichtung der Flechtweiden und Verarbeitung derselben zu Flechtwaaren, die Verarbeitung des spanischen Rohres, des Strohes, die Herstellung von Spararterwaaren, Strohmatte und Mohrdecken, das Bleichen, Färben, Lackiren und Verolben der Flechtarbeiten, das Bleichen und Färben des Strohes u. s. w. Von Louis Edgar Andés. Mit 82 Abbild. 19 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

OL. Band. Handbuch der praktischen Kerzen-Fabrikation. Von Alwin Engelhardt. Mit 58 Abbild. 27 Bog. 8. Eleg. geb. 3 fl. 30 fr. = 6 Mark.

OLI. Band. Die Fabrikation künstlicher plastischer Massen, sowie der künstlichen Steine, Kunststeine, Stein- und Gemenngüsse. Eine ausführliche Anleitung zur Herstellung aller Arten künstlicher plastischer Massen aus Papier, Papier- und Holzstoff, Cellulose, Holzabfällen, Gyps, Kreide, Seim, Schwefel, Chlorzink und vielen anderen, bis nun wenig verwendeten Stoffen, sowie des Stein- und Gemenngusses unter Berücksichtigung der Fortschritte bis auf die jüngste Zeit. Von Johannes Döfer. Mit 44 Abbild. 19 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.

OLII. Band. Die Färberei à Ressort und das Färben der Schminkefedern. Leichtfaßliche Anleitung, gewebte Stoffe aller Art neu zu färben oder umzufärben und Schminkefedern zu appretiren und zu färben. Von Alfred Brauner. Mit 13 Abbild. 12 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.

OLIII. Band. Die Brillen, das dioptrische Fernrohr und Mikroskop. Ein Handbuch für praktische Optiker von Dr. Carl Neumann. Nebst einem Anhange, enthaltend die Burowsche Brillen-Scala und das Wichtigste aus dem Productions- und Preisverzeichnisse der Glasklemperei für optische Zwecke von Schott & Gen in Jena. Mit 95 Abbild. 17 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.

OLIV. Band. Die Fabrikation der Silber- und Quecksilber-Spiegel oder das Belegen der Spiegel auf chemischem und mechanischem Wege. Von Ferdinand Cremer. Mit 37 Abbild. 12 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.

OLV. Band. Die Technik der Radirung. Eine Anf. z. Radiren u. Riegen auf Kupfer. Von J. Koller, f. f. Professor. 11 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.

OLVI. Band. Die Herstellung der Abziehbilder (Metachromatypie, Decalcomanie) der Blech- und Transparentdrucke nebst der Lehre der Uebertragungs-, Um- u. Ueberdruckverfahren. Von Wilhelm Sanger. Mit 8 Abbild. 13 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.

OLVII. Band. Das Trocknen, Bleichen, Färben, Bronziren und Vergolden natürlicher Blumen und Gräser sowie sonstiger Pflanzentheile und ihre Verwendung zu Bouquets, Kränzen und Decorationen. Ein Handbuch für praktische Gärtner, Induirielle, Blumen- und Bouquets-fabrikanten Auf Grund langjähriger praktischer Erfahrungen zusammengestellt von W. Braunsdorf. Mit 4 Abbild. 12 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.

OLVIII. Band. Die Fabrikation der deutschen, französischen und englischen Wagen-Fette. Leichtfaßlich geschildert für Wagenfett-Fabrikanten, Seifen-Fabrikanten, für Interessenten der Fett- und Delbranche. Von Hermann Kräzer. Mit 24 Abbild. 13 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.

OLIX. Band. Haus-Specialitäten. Von Adolf Romáčka. Mit 12 Abbild. 15 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.

OLX. Band. Betrieb der Galvanoplastik mit dynamo-elektrischen Maschinen zu Zwecken der graphischen Künste von Ottomar Volkmer. Mit 47 Abbild. 16 Bog. 8. Eleg. geb. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.

OLXI. Band. Die Rübenbrennerei. Dargestellt nach den praktischen Erfahrungen der Neuzeit von Hermann Vriem. Mit 14 Abbild. und einem Situationsplane. 13 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.

OLXII. Band. Das Riegen der Metalle für kunstgewerbliche Zwecke. Nebst einer Zusammenstellung der wichtigsten Verfahren zur Verschönerung gegläter Gegenstände. Nach eigenen Erfahrungen unter Benützung der besten Hilfsmittel bearbeitet von F. Schubert. Mit 24 Abbild. 17 Bog. 8. Eleg. geb. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

Anleitung
der meh-
in Bern-
107 Abb

fischen
Verfah-
Mit 16

Sammel-
und Br-
Buchbin-
Vorrich-
2 fl. 20

Beurtbe
über di
C. Sch

Extra
Dele, f
Anhang
für Fa
bearbei

bei Erl
besseru
druck-2

fabrika-
weilung
ferner
Bifarbe
und bun-
legung
Erfind-
56 AB

berer i

D. G.

sthe E
das G
auf G
86 Abi

neueste

Bewin-
Bauge-
Krag

Band

der de
für da
Kritik

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

OLXIII. Band. **Handbuch der praktischen Toilettefeifen: Fabrication.** Praktische Anleitung zur Darstellung aller Sorten von deutschen, englischen und französischen Toilettefeifen, sowie der medicinischen Seifen, Glycerinseifen und der Seifenspecialitäten. Unter Berücksichtigung der hierzu in Verwendung kommenden Rohmaterialien, Maschinen und Apparate. Von Alwin Engelhardt. Mit 107 Abbildungen. 31 Bog. 8. Eleg. geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mart.

OLXIV. Band. **Praktische Herstellung von Lösungen.** Ein Handbuch zum raschen und sicheren Auffinden der Lösungsmittel aller technisch und industriell wichtigen festen Körper, sowie zur Herstellung von Lösungen solcher Stoffe für Techniker und Industrielle. Von Dr. Theodor Koller. Mit 16 Abbild. 23 Bog. 8. Eleg. geh. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

OLXV. Band. **Der Gold- und Farbendruck auf Calico, Leder, Beinwand, Papier, Sammet, Seide und andere Stoffe.** Ein Lehrbuch des Hand- und Pressgoldens, sowie des Farbendruckes und Bronzedruckes. Nebst Anhang: Grundriß der Farbentheorie und Ornamentik. Zum Gebrauche für Buchbinder, Hand- und Pressgoldarbeiter, Leberarbeiter und Buntpapierdrucker mit Berücksichtigung der neuesten Fortschritte und Erfahrungen bearbeitet von Eduard Grosse. Mit 102 Abbild. 18 Bog. 8. Geh. 2 fl. 20 fr. = 4 Mart.

OLXVI. Band. **Die künstlerische Photographie.** Nebst einem Anhang über die Beurtheilung und technische Behandlung der Negative photographischer Porträts und Landschaften, sowie über die chemische und künstliche Retouche, Momentaufnahmen und Magnesiumlichtbilder. Von C. Schindl. Mit 38 Abbild. und einer Lichtdrucktafel. 22 Bog. 8. Geh. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

OLXVII. Band. **Die Fabrication der nichttrübenden ätherischen Essenzen und Extracte.** Vollst. Anleit. 3. Darstell. d. sog. extraharten, in 50%igem Spiritus löslichen ätherischen Oele, sowie der Mischungs-Essenzen, Extract-Essenzen, Frucht-Essenzen und der Fruchtäther. Nebst einem Anhang: Die Creieig. d. in der Liqueur-Fabrik. 3. Anwend. kommenden Farbtincturen. Ein Handb. für Fabricanten, Materialwaarenhändler und Kaufleute. Auf Grundlage eigener Erfahrungen praktisch bearbeitet von Heinrich Popper. Mit 15 Abbild. 18 Bog. 8. Geh. 1 fl. 80 fr. = 3 M. 25 Pf.

OLXVIII. Band. **Das Photographiren.** Ein Rathgeber für Amateure und Fachphotographen bei Erlernung und Ausübung dieser Kunst. Mit Berücksichtigung der neuesten Erfindungen und Verbesserungen auf diesem Gebiete. Herausgegeben von J. F. Schmid. Mit 54 Abbild. und einer Farbendruck-Beilage. 19 Bog. 8. Geh. 2 fl. 20 fr. = 4 Mart.

OLXIX. Band. **Oel- und Buchdruckfarben.** Praktisches Handbuch für Firnis- und Farbenfabrikanten enthaltend das Reinigen und Bleichen des Leinöles nach verschiedenen Methoden, Nachweitung der Verfälschungen desselben sowie der Leinölfirnisse und der zu Farben verwendeten Körper; ferner die Fabrication der Leinölfirnisse, der Oel- und Firnisfarben für Anstriche jeder Art, der Kunstfarben (Malerfarben), der Buchdruckfirnisse, der Flamms- und Lampenröthe, der Buchdruckwässer und bunten Druckfarben, nebst eingehender Beschreibung aller maschinellen Vorrichtungen. Unter Zugrundelegung langjähriger eigener Erfahrungen und mit Benützung aller seitherigen Neuerungen und Erfindungen leichtfaßlich dargestellt von Louis Edgar Audé, Lad- und Firnisfabrikant. Mit 56 Abbild. 19 Bog. 8. Geh. 2 fl. 20 fr. = 4 Mart.

OLXX. Band. **Chemie für Gewerbetreibende.** Darstell. d. Grundlegenden chem. Wissensth. u. deren Anwend. in d. Gewerben. Von Dr. F. Kötner. Mit 70 Abbild. 33 Bog. 8. Geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mart.

OLXXI. Band. **Theoretisch-praktisches Handbuch der Gas-Installation.** Von E. Coglievina, Ingenieur. Mit 70 Abbild. 23 Bog. 8. Geh. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.

OLXXII. Band. **Die Fabrication und Raffinirung des Glases.** Genaue, übersichtliche Beschreibung der gesamten Glasindustrie, wichtig für den Fabricanten, Raffineur, als auch für das Betriebsaufsichtspersonal, mit Berücksichtigung der neuesten Errungenschaften auf diesem Gebiete und auf Grund eigener, vielfeitiger, praktischer Erfahrungen bearbeitet von Wilhelm Mertens. Mit 86 Abbild. 27 Bog. 8. Geh. 3 fl. = 5 M. 40 Pf.

OLXXIII. Band. **Die internationale Wurst- u. Fleischwaaren-Fabrication.** Nach den neuesten Erfahrungen bearb. von R. Merges. Mit 29 Abbild. 13 Bog. 8. Geh. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.

OLXXIV. Band. **Die natürlichen Gesteine, ihre chemisch-mineralogische Zusammenlegung, Gewinnung, Prüfung, Bearbeitung und Conservirung.** Für Architekten, Bau- und Bergingenieure, Baugewerks- und Steinmetzmeister, sowie für Steinbruchbesitzer, Baubehörden u. s. w. Von Richard Krüger, Bauingenieur. Erster Band. Mit 7 Abbild. 18 Bog. 8. Geh. 2 fl. 20 fr. = 4 Mart.

OLXXV. Band. **Die natürlichen Gesteine u. s. w.** Von Richard Krüger. Zweiter Band. Mit 109 Abbild. 20 Bog. 8. Geh. 2 fl. 20 fr. = 4 Mart.

OLXXVI. Band. **Das Buch des Conditors oder Anleitung zur praktischen Erzeugung der verschiedensten Artifel aus dem Conditoreisack.** Buch für Conditore, Hotels, große Kichen und für das Haus, enthält 589 der vorzüglichsten Recepte von allen in das Conditoreisack einschlagenden Artikeln. Von Franz Urban, Conditior. Mit 37 Tafeln. 30 Bog. 8. Geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mart.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

- CLXXXVII. Band. **Die Blumenbinderet in ihrem ganzen Umfange.** Die Herstellung sämtlicher Binderartikel und Decorationen, wie Kränze, Bouquets, Gütlerden etc. Ein Handbuch für praktische Gärtner, Industrielle, Blumen- und Bouquetfabrikanten. Auf wissenschaftlichen und praktischen Grundlagen bearbeitet von B. Braunsdorf. Mit 61 Abbild. 20 Bog. 8. Geh. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.
- CLXXXVIII. Band. **Chemische Präparatekunde.** Handbuch der Darstellung und Gewinnung der am häufigsten vorkommenden chemischen Körper. Für Techniker, Gewerbetreibende und Industrielle. Von Dr. Theodor Koller. Mit 20 Abbild. 25 Bog. 8. Geh. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.
- CLXXXIX. Band. **Das Gesamtgebiet der Vergolderet,** nach den neuesten Fortschritten und Verbesserungen. Die Herstellung von Decorationsgegenständen aus Holz, Steinmasse, Gußmasse; ferner die Anleitung zur echten und unechten Glanz- und Mattvergoldung von Holz, Eisen, Marmor, Sandstein, Glas u. s. w., sowie zum Verfilbern, Bronziren und Fäzmalen und der Herstellung von Holz-, Cuivre poli-, Porzellan- und Majolika-Imitation. Die Fabrication und Verarbeitung der Leisten. Von Otto Kengisch. Vergolder. Mit 70 Abbild. 15 Bog. 8. Geh. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.
- CLXXX. Band. **Praktischer Unterricht in der heutigen Färbereifärberei, Lappenfärberei mit Küpenführung und chemische und Nachwäscherei.** Von Louis Van, praktischer Färbereimeister. 12 Bog. 8. Geh. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.
- CLXXXI. Band. **Faschenbuch bestbewährter Vorschriften für die gangbarsten Handverkaufsartikel der Apotheken und Drogenhandlungen.** Unter Mitarbeiterschaft Dr. Kindermanns verfaßt von B. Mr. Adolf Bomačka. 8 Bog. 8. Geh. 80 fr. = 1 M. 50 Pf.
- CLXXXII. Band. **Die Herstellung künstlicher Blumen und Pflanzen aus Stoff und Papier.** 1. Band: Die Herstellung der einzelnen Pflanzentheile, wie: Laubs, Blumen- und Kelchblätter, Staubfäden und Pistille. Ein Handbuch für Blumenarbeiterinnen, Modistinnen, Blumen- und Bouquetfabrikanten. Unter Berücksichtigung der neuesten Fortschritte auf diesem Gebiete bearbeitet von B. Braunsdorf. Mit 110 Abbild. 19 Bog. 8. Geh. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.
- CLXXXIII. Band. **Die Herstellung künstlicher Blumen und Pflanzen aus Stoff und Papier.** 2. Band. Die Herstellung künstlicher Blumen, Gräser, Palmen, Farnekräuter, Blattpflanzen und Früchte. Ein Handbuch für Blumenarbeiterinnen, Modistinnen, Blumen- und Bouquetfabrikanten. Unter Berücksichtigung der neuesten Fortschritte auf diesem Gebiete bearbeitet von B. Braunsdorf. Mit 60 Abbild. 19 Bog. 8. Geh. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.
- CLXXXIV. Band. **Die Praxis der Anilinfärberei und Druckeret auf Baumwolle.** Enthaltend die in neuerer und neuester Zeit in der Praxis in Aufnahme gekommenen Herstellungsmethoden: Schtärerei mit Anilinfarben, das Anilinschwarz und andere auf der Färberei selbst zu entwickelnde Farben. Anwendung der Anilinfarben zum Zeugdruck. Von B. S. Sorghel, Färbereischemiker. Mit 13 Abbild. 26 Bog. 8. Geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mark.
- CLXXXV. Band. **Die Untersuchung v. Feuerungs-Anlagen.** Eine Anleitung zur Anstellung von Selbstversuchen von H. Freih. Fürtner v. Jostorff, Correspond. der k. geol. Reichsanstalt, Chemiker der Oest. albin. Montangesellschaft. x. Mit 49 Abbild. 34 Bog. 8. Geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mark.
- CLXXXVI. Band. **Die Cognac- u. Weinbrenn-Fabrication,** sowie die Trester u. Hefebrennweinstrennerei. Von Ant. dal Riaz. Mit 37 Abbild. 12 Bog. 8. Geh. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.
- CLXXXVII. Band. **Das Sandstrahl-Gebläse im Dienste der Glasfabrication.** Genauere übersichtliche Beschreibung des Mattirens und Verziersens der Hohl- und Tafelgläser mittelst des Sandstrahles, unter Zuhilfenahme von verschiedenartigen Schablonen u. Umbruderverfahren u. genauer Skizzirung aller neuesten Apparate und auf Grund eigener, vielfeltiger und praktischer Erfahrungen verfaßt von W. I. Helmer. Mit 27 Abbild. 7 Bog. 8. Geh. 1 fl. 10 fr. = 2 Mark.
- CLXXXVIII. Band. **Die Steingutfabrication.** Für die Praxis bearbeitet von Gustav Steinbrecht. Mit 86 Abbild. 16 Bog. 8. Geh. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.
- CLXXXIX. Band. **Die Fabrication der Leuchtgase u. d. neuest. Forsch. Ueber Steins u. Braunkohlens, Torf-, Holz-, Garz-, Oel-, Petroleum-, Schiefers-, Knochen-, Walffeis- u. d. neuest. Wasser- u. carbonisirten Leuchtgase.** Berwerth, d. Nebenproducte, wie alle Leuchtgasbehälter, Leuchtgasbehälter, Ammoniakwasser, Gase u. Retortenrückstände. Nebst einem Anhang: Ueber die Untersuchung der Leuchtgase nach den neuesten Methoden. Ein Handbuch f. Gasanstalten, Ingenieure, Chemiker u. Fabrikanten. Von Dr. Georg Thinius in Br. Neustadt. Mit 155 Abbild. 40 Bog. 8. Geh. 4 fl. 40 fr. = 8 Mark.
- CLXXXX. Band. **Anleitung zur Bestimmung des wirksamen Gerbstoffes in den Naturgerbstoffen.** Von Carl Scherl. 6 Bog. 8. Geh. 1 fl. 10 fr. = 2 Mark.
- CLXXXXI. Band. **Die Farben zur Decoration von Steingut, Fayence und Majolika.** Eine kurze Anleitung zur Vereitung der farbigen Glasuren auf Hartsteingut, Fayence und auf ordinärem Steingut, Majolika, der Farbflüsse, der Farbkörper, Unterglasuren, Aufglasuren, für feingelbe Fayencen, sog. Steingutcharfener-Farben, Majolikafarben etc., sowie kurze Behandl. sämtl. zur Vereit. nöthigen Rohmaterialien. Bearbeitet von C. B. Smoboda. 9 Bog. 8. Geh. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.
- CLXXXXII. Band. **Das Ganze der Kürschnerei.** Gründliches Lehrbuch alles Wissenswerthen über Waarenkunde, Zurichteret, Färberei und Bearbeitung der Pelzwerke. Von Paul Cabausz, praktischer Kürschnermeister. Mit 72 Abbild. 28 Bog. 8. Geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mark.
- CLXXXXIII. Band. **Die Champagner-Fabrication und Erzeugung imprägnirter Schaumweine.** Von Ant. dal Riaz, Denotechn. Mit 63 Abb. 18 Bog. 8. Geh. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.
- CLXXXXIV. Band. **Die Negativ-Netouge nach Kunst- und Naturgesetzen.** Mit besonderer Berücksichtigung der Operation: Belichtung, Entwicklung, Exposition und des photograph. Publikums. Ein Lehrbuch der künstlerischen Netouge für Berufsphotographen und Netougeure. Von Hans Arnold, Photograph. Mit 52 Abbild. 34 Bog. 8. Geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mark.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

geböriger
Dr. Theodor
der Färberei
Gläser b
Wäskirt
Färberei
und eige
Chemiker
ist, und
finden.
Wachs,
Praktisch
nützung
Gegenw
haltend
loße W
12 Bog.
Praktisch
Leberfä
für Fu
hände u
Gefäße
Von Dr
bringun
Bon Ed
11 Bog.
Verfahr
Glas. 2
Praxis
und Ca
Zuckerf
von Dr.
tation,
Consum
Bo u 18
Silfsm
von Dr
hellung
wissend
Mit 17
Fleisch-
Gutbe
89 Abb
von B
Praktisch
Präpar
gegenst
materia
Einricht
Mit 17

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

CLXXXXV. Band. **Die Vielfältigungs- und Copir-Verfahren** nebst den dazu gehörigen Apparaten und Utensilien. Nach praktischen Erfahrungen und Ergebnissen dargestellt von Dr. Theodor Koller. Mit 23 Abbild. 16 Bog. 8. Geh. 1 fl. 65 fr. = 4 Mark.

CLXXXXVI. **Die Kunst der Glasmasse-Verarbeitung.** Genaue übersichtliche Beschreibung der Herstellung aller Glasgegenstände, nebst Skizzirung der wichtigsten Stadien, welche die einzelnen Gläser bei ihrer Erzeugung durchzumachen haben. Nach eigener, langjähriger Praxis beschrieben und illustriert von Franz Fischer. Mit 277 Abbild. 11 Bogen. 8. Geh. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.

CLXXXXVII. Band. **Die Kattun-Druckerei.** Ein praktisches Handbuch der Bleicherei, Färberei, Druckerei und Appretur der Baumwollgewebe. Unter Berücksichtigung der neuesten Erfindungen und eigenen, langjähr. Erfahrungen herausgegeben v. D. F. Harton, Colorist u. S. S. Sorhlet, Chemiker. Mit 30 gedruckten Kattunproben, deren genaue Herstellung im Texte des Buches enthalten ist, und 39 Abbildungen der neuesten Maschinen, welche heute in der Kattun-Druckerei Verwendung finden. 25 Bog. 8. Geh. 4 fl. = 7 Mark 20 Pf.

CLXXXXVIII. Band. **Die Herstellung künstlicher Blumen** aus Flech, Wolle, Sand, Wachs, Leder, Federn, Chenille, Haaren, Perlen, Fischschuppen, Muscheln, Moos und anderen Stoffen. Praktisches Lehr- und Handbuch für Modistinnen, Blumenarbeiterinnen und Fabrikanten. Mit Vermittlung der neuesten und bewährtesten Hilfsmittel und unter Berücksichtigung aller Anforderungen der Gegenwart geschilbert von W. Braunsdorf. Mit 30 Abbild. 14 Bog. 8. Geh. 1 fl. 65 fr. = 3 Mark.

CLXXXXIX. Band. **Praktischer Unterricht in der heutigen Wollenfärberei.** Enthaltend Wäscherei und Carbonisirung, Alizarin-, Holz-, Säure-, Anilin- und Waidfärberei für lose Wolle, Garne und Strüke. Von Louis Lau und Alwin Hampe, praktische Färbermeister. 12 Bog. 8. Geh. 1 fl. 35 fr. = 2 M. 50 Pf.

CC. Band. **Die Fabrication der Stiefelwäse und der Lederconferbungsmittel.** Praktische Anleitung zur Herstellung von Stiefeln und Schuhwäsen, Lederappreturen, Lederlacken, Lederfärbungen, Lederarbeiten, Oberleder-, Fellebener-, Lederwerk und Wägen, Militär-Ausrüstungsgegenstände u. s. w. Von E. Andés. Mit 19 Abbild. 18 Bog. 8. Geh. 2 fl. 20 fr. = 4 Mark.

CCI. Band. **Fabrication, Veredlung und Wisiren der Fässer, Bottiche u. anderer Gefäße.** Hand- u. Hilfsbuch f. Böttcher, Binder u. Fassfabrikanten, Böttner, Schäffer, Küfer, Küper u. A. Von Otto Voigt. Mit 104 Abbild. u. vielen Tabellen. 22 Bog. 8. Geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mark.

CCII. Band. **Die Technik der Bildhaueret** oder Theoret.-prakt. Anleitung zur Hervorbringung plastischer Kunstwerke. Zur Selbstbelehrung sowie zur Benützung in Kunst- u. Gewerbeschulen. Von Eduard Uhlenthub, Bildhauer des Friedrich-Denkmal in Bromberg zc. zc. Mit 33 Abbild. 11 Bog. 8. Geh. 1 fl. 35 fr. = 2 M. 50 Pf.

CCIII. Band. **Das Gesamtgebiet der Photokeramik** oder sämmtliche photographische Verfahren zur praktischen Darstellung keramischer Decorationen auf Porzellan, Fayence, Steingut und Glas. Von A. Kitzling. Mit 12 Abbild. 8 Bog. 8. Geh. 1 fl. 10 fr. = 2 Mark.

CCIV. Band. **Die Fabrication des Rübenzuckers.** Ein Hilfs- und Handbuch für die Praxis und den Selbstunterricht, umfassend: die Darstellung von Roh- und Conzunjucker, Raffinade und Candis. Die Entzuckerungsverfahren der Melasse, sowie die Verwerthung der Abfallsproducte der Zuckerrabrication. Unter besond. Berücksicht. der neuzeit. Fortschritte auf dem Gebiete der Zuckertechnik verf. von Dr. Ernst Steudn, techn. Chemiker. Mit 90 Abbild. 22 Bog. 8. Geh. 2 fl. 75 fr. = 5 Mark.

CCV. Band. **Vegetabilische und Mineral-Maschinenöle** (Schmiermittel) deren Fabrication, Raffinirung, Entfäuerung, Eigenschaften und Verwendung. Ein Handbuch für Fabrikanten und Conzumenten von Schmierölen. Nach dem neuesten Stande dieses höchst wichtigen Industriezweiges von Louis Edgar Andés. Mit 61 Abbild. 26 Bog. 8. Geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mark.

CCVI. Band. **Die Untersuchung des Zuckers und zuckerhaltiger Stoffe,** sowie der Hilfsmaterialien der Zuckerrindrie. Dem neuesten Standpunkte der Wissenschaft entsprechend dargestellt von Dr. Ernst Steudn, techn. Chemiker. Mit 93 Abbild. 27 Bog. 8. Geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mark.

CCVII. Band. **Die Technik der Verbandstoff-Fabrication.** Ein Handbuch der Herstellung und Fabrication der Verbandstoffe, sowie der Antiseptica und Desinfectionsmittel auf neuester wissenschaftlicher Grundlage für Techniker, Industrielle und Fabrikanten. Von Dr. Theodor Koller. Mit 17 Abbild. 25 Bog. 8. Geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mark.

CCVIII. Band **Das Conserviren der Nahrungs- und Genussmittel.** Fabrication von Fleisch-, Fisch-, Gemüße-, Obst- u. Conserven. Praktisches Handbuch für Conservfabriken, Landwirthe, Gutsverwaltungen, Schwaaerenhändler, Haushaltungen u. s. w. Von Louis Edgar Andés. Mit 89 Abbild. 29 Bog. 8. Geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mark.

CCIX. Band. **Das Conserviren von Thierbälgen** (Ausstopfen von Thieren aller Art) von Pflanzen und allen Natur- und Kunyproducten mit Ausschluß der Nahrungs- und Genussmittel. Praktische Anleitung zum Ausstopfen, Präpariren, Conserviren, Selektirten von Thieren aller Arten, Präpariren und Conserviren von Pflanzen und zur Conservirung aller wie immer benannten Gebrauchsgegenstände. Von Louis Edgar Andés. Mit 44 Abbild. 21 Bog. 8. Geh. 2 fl. 75 fr. = 5 Mark.

CCX. Band. **Die Mälkereit.** Ein Handbuch des Mälkenbetriebes. Umfassend: Die Rohmaterialien, Maschinen und Geräthe der Mälch-, Halb- und Hochmälkerei, sowie die Untage und Einrichtung moderner Mälchabflissiments und der Mälchfabriken. Zeitgemäß dargestellt von Richard Thaler, Ingenieur. Mit XVII Tafeln (167 Abbild.). 30 Bog. 8. Geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mark.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

- CCXI. Band. **Die Obstweinbereitung nebst Obst- u. Beeren-Brauntweimbrennerei.** Von Antonio dal Bias. Mit 51 Abbild. 23 Bog. 8. Geh. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.
- CCXII. Band. **Das Conserviren des Holzes.** Von Louis Edgar Andés. Mit 54 Abbild. 18 Bog. 8. Geh. 2 fl. 20 fr. = 4 Mart.
- CCXIII. Band. **Die Wollschlächerei** d. ungespinn. Baumwolle. Enth. die bewährtesten älteren, sowie d. neuesten Färbemeth. über diesen wichtigen Industriezweig, d. genaue Anwend. echter, natürl. u. künstl. Farbstoffe, Oxydations- u. Diazotir-Verf. Von Eduard Herzinger, Färbereitechn. Mitarbeiter verschiedener Fachzeitschriften. Mit 2 Abbild. 6 Bog. 8. Geh. 1 fl. 10 fr. = 2 Mart.
- CCXIV. Band. **Das Raffiniren des Weinsteinés und die Darstellung der Weinsteinäure.** Mit Angabe der Prüfungsmethoden der Rohweinsteine auf ihren Handelswerth. Für Großindus. sowie f. Weinbauer bearbeitet v. Dr. S. C. Stiefel Mit 8 Abb. 7 Bog. 8. Geh. 1 fl. 10 fr. = 2 M.
- CCXV. Band. **Grundriß der Thonwaaren-Industrie oder Keramik.** Von Carl B. Swoboda. Mit 36 Abbild. 14 Bog. 8. Geh. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.
- CCXVI. Band. **Die Brotbereitung.** Umfassend: Die Theorie des Bäckergewerbes, die Beschreibung der Rohmaterialien, Geräthe und Apparate zur rationalen Brotbereitung, sowie die Methoden zur Untersuchung und Beurtheilung von Mehl, Dese u. Brot. Nebst einem Anhang: Die Einrichtung von Brotfabriken und kleineren Bäckereien. Unter Berücksichtigung der neuesten Erfahrungen u. Fortschritte geich. von Dr. Wilhelm Verjch. Mit 102 Abbild. 27 Bog. 8. Geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mart.
- CCXVII. Band. **Milch und Molkeerprodukte.** Ein Handbuch des Molkeerbetriebes. Umfassend: Die Gewinnung und Conservirung der Milch, die Bereitung von Butter und Käse, Kefir und Kумы und der Nebenprodukte des Molkeerbetriebes, sowie die Untersuchung von Milch und Butter. Den neuesten Standpunkte entsprechend dargestellt von F e r d i n a n d B a u m e i s t e r. Mit 143 Abbild. und 10 Tabellen. 28 Bog. 8. Geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mart.
- CCXVIII. Band. **Die lichtempfindlichen Papiere der Photographie.** Ein Leitfaden für Berufs- und Amateur-Photographen. Von Dr. S. C. Stiefel. Mit 21 Abbildungen. 13 Bog. 8. Geh. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.
- CCXIX. Band. **Die Imprägnirungs-Technik.** Handbuch der Darstellung aller säulnißwiderstehenden, wasserdichten u. feuerficheren Stoffe. Für Techniker, Fabrikanten u. Industrielle. Von Dr. Th. Koller. Mit 45 Abbild. 30 Bog. 8. Geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mart.
- CCXX. Band. **Gummi arabicum und dessen Surrogate in festem und flüssigem Zustande.** Darstellung der Sorten u. Eigenschaften des arabischen Gummi, seiner Veräufschungen, Fabrication des Dextrins u. anderer Stärkeproducte, sowie der Surrogate für Gummi aus Dextrin u. anderen Materialien. Ein Hand- u. Hilfsb. f. alle Conumenten von Gummi u. d. Ersatzmitteln u. für Fabrikant. u. Hekemittel. Von L. E. Andés. Mit 42 Abbild. 16 Bog. 8. Geh. 1 fl. 65 fr. = 3 Mart.
- CCXXI. Band. **Thomasschlacke und natürliche Phosphate.** Ein Handbuch für Eisenwerksbesitzer, Eisen techniker, Düngerfabrikanten, Düngereändler und Landwirthe. Umfassend: Die Gewinnung und Eigenschaften der Thomasschlacke, die Verarbeitung derselben für Düngungszwecke und die Anwendung des Thomasschlackeamehles in der Landwirtschaft; ferner die Eigenschaften der natürlichen Phosphate, deren Verwendung und Verarbeitung, sowie die Gewinnung von Thomasschlacke und anderen phosphoräurehaltigen Düngemitteln. Den modernen Anschauungen entsprechend dargestellt von August Wiesner. Mit 28 Abbild. 18 Bog. 8. Geh. 2 fl. 20 fr. = 4 Mart.
- CCXXII. Band. **Feuerficher-, Geruchlos- und Wasserdichtmachen aller Materialien,** die zu technischen und sonstigen Zwecken verwendet werden, mit einem Anhang: Die Fabrication des Binoleums. Von Louis Edgar Andés. Mit 44 Abbildungen. 20 Bog. 8. Geh. 2 fl. 50 fr. = 4 M. 50 Pf.
- CCXXIII. Band. **Papier-Specialitäten.** Praktische Anleitung zur Herstellung von den verschiedensten Zwecken dienenden Papierfabrikaten, wie Pergamentpapiere, Abziehpapiere, Conservirungspapiere, Fladerpapiere, Feuerfichere und Sicherheitspapiere, Schleifpapiere, Paus- und Copierpapiere, Schreib- und Umdruckpapiere, Lederpapiere, leuchtende Papiere, Schildpatt- und Elfenbeinpapiere, Metallpapiere, der bunten Papiere u. s. w., u. s. w. und Gegenständen aus Papier. Von Louis Edgar Andés. Mit 48 Abbildungen. 20 Bog. 8. Geh. 2 fl. 20 fr. = 4 Mart.
- CCXXIV. Band. **Die Chan-Verbindungen.** Ein Handbuch für Fabrikanten, Chemiker, Aerzte, Apotheker, Droguisten, Galvanisire, Photographen u. s. w. Umfassend: Die Darstellung von Chancalcium, gelbem und rothem Blutfangentalz, Verflüner- und Turnduffblau und allen anderen technisch wichtigen Chanverbindungen, sowie deren Anwendung in der Technik. Nach den neuesten Erfahrungen bearbeitet von Dr. Friedrich Feuerbach, technischer Chemiker. Mit 25 Abbildungen. 27 Bog. 8. Geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mart.
- CCXXV. Band. **Vegetabilische Fette und Oele,** ihre praktische Darstellung, Reinigung, Verwerthung zu den verschiedensten Zwecken, ihre Eigenschaften, Veräufschungen und Untersuchung. Ein Handbuch für Oelfabrikanten, Raffineure, Kerzen-, Seifen- und Schmierölfabrikanten und die gesammte Oel- und Fettindustrie. Von Louis Edgar Andés. Mit 94 Abbildungen. 24 Bog. 8. Geh. 2 fl. 75 fr. = 5 Mart.
- CCXXVI. Band. **Die Kälte-Industrie.** Handbuch der praktischen Verwerthung der Kälte in der Technik und Industrie. Von Dr. Theodor Koller. Mit 55 Abbildungen. 29 Bog. 8. Geh. 3 fl. 30 fr. = 6 Mart.

Jeder Band ist einzeln zu haben. In eleganten Ganzleiwandbänden, Zuschlag pro Band 45 Kr. = 80 Pf. zu den oben bemerkten Preisen.

A. Hartleben's Verlag in Wien, Pest und Leipzig.

eret.
Mit
testen
chter,
rechn.
Sein
Für
2 M.
r l B.
e Bez
: Mez
: Ein
ungen
Marf.
iebes.
stefir
und
Mit
faben
Wog.
uñiß
Bon
igen
ngen,
ein u.
i. für
Marf.
Eifen
: Die
zwecke
n der
omas
echend
alien,
n des
fr. =
n den
ungs
Piere,
Piere,
o u i s
mifer,
ellung
berer
n Er
ngen.
gung,
nung.
id die
og. 8.
stätte
Geb.
tr. =

