

DV 4538¹⁰

W. L. L.

Zu

Q

Zum Gebrauche im chemischen Laboratorium des Staates zu München.

Anleitung

zur

Quantitativen chemischen Analyse

nach

Cl. Zimmermann.

Von

H. v. Pechmann.

10. Auflage.

MÜNCHEN

Chemisches Laboratorium des Staates

1901.

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
- Med.-Histor. Abt. -
Düsseldorf
15993

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
- Med.-Histor. Abt. -
Düsseldorf

Inhalt.

I. Teil. Gewichtsanalyse.		Seite
Einleitung. Apparate		1
Allgemeine Regeln		3
Berechnung der Analysen		6
Atomgewichte		9
I. Abschnitt.		
I. Chlornatrium		10
II. Cuprisulfat		12
III. Phosphorsaures Natrium		14
IV. Kupferkies		15
V. Dolomit		18
VI. Bleinitrat		21
VII. Quecksilberchlorid und Wismutnitrat		22
VIII. Arsenbestimmung durch Destillation		23
IX. Zink-Ammoniumsulfat		24
X. Eisen und Aluminium		26
XI. Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat		27
II. Abschnitt.		
XII. Arsenige Säure und Brechweinstein		28
XIII. Nickelmünze		30
XIV. Granat		31
XV. Kohlensäurebestimmung		33
XVI. Seignettesalz		36
XVII. Feldspat		37
XVIII. Nickel- und Kobalt-Kaliumsulfat		38
XIX. Fahlerz		39
XX. Legirung von Antimon und Zinn		46
XXI. Gasometrische Bestimmung der Salpetersäure		47
XXII. Elektrolytische Bestimmung des Kupfers		50
II. Teil. Massanalyse.		
Einleitung		53
Messgefäße		54
Titerflüssigkeiten		56

Die wichtigsten massanalytischen Methoden.	
I. Herstellung von $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure	58
II. Gay-Lussac'sche Silberbestimmungsmethode	60
III. Alkalimetrie und Acidimetrie	64
IV. Oxydations- und Reductionsmethoden.	
1. Jodometrie	70
2. Oxydationsmethoden mit Kaliumpermanganat	76
V. Fällungsmethoden.	
1. Mohr'sche Methode	80
2. Bestimmung der Blausäure und löslicher Cyan- verbindungen	81
3. Silber- und Kupferbestimmung durch Rhodan- ammonium	82
4. Phosphorsäurebestimmung	85
5. Zuckerbestimmung	87

Zur Beachtung.

Bei der Ausführung quantitativer Analysen müssen scrupulöseste Genauigkeit und Reinlichkeit herrschen. Alle Gefässe etc. müssen absolut rein sein. Der Arbeitsplatz muss sauber sein.

Die zur Analyse bestimmten Substanzen müssen in gut verschlossenen Gefässen (Wägeröhrchen) aufbewahrt werden.

Die Bedingungen der einzelnen Methoden müssen strenge eingehalten werden.

Es ist im allgemeinen zweckmässig, mit concentrirten Lösungen zu arbeiten. Die Lösungen sollen im Verlaufe der Analyse möglichst wenig verdünnt werden. Zur Erreichung dieses Zieles gehe man rationell mit den Fällungsmitteln um und wasche systematisch, womöglich an der Saugpumpe, aus.

Um die quantitative Zusammensetzung einer Substanz zu bestimmen, ist es zweckmässig, nebeneinander zwei sich gegenseitig controlirende Analysen auszuführen.

Hat man Verluste erlitten, so ist die Analyse unbrauchbar. Die Resultate einer brauchbaren Analyse dürfen von der Theorie im allgemeinen um nicht mehr als 0,2% differiren. Hat man bei einfachen Körpern Differenzen, die mehr als 0,3% betragen, so soll die Analyse wiederholt werden.

I. THEIL.

Gewichtsanalyse.

Einleitung.

Für die Gewichtsanalyse sind folgende Gegenstände nötig:

Ein analytischer Gewichtssatz.

Ein Platintiegel. Zur Reinigung wird er mit feuchtem Seesand abgescheuert, abgetrocknet und ausgeglüht.

Ein starker Platindraht von circa 20—30 cm Länge zum Verbrennen der Filter.

Platinconus. Dieser dient für die Saugpumpe und wird aus geglühtem Platinblech hergestellt, indem man in eine kreisrunde Scheibe, ungefähr von der Grösse eines Zehnpfennigstückes, einen Radius schneidet und es dann in dem sogenannten Conusdreher formt. Die Öffnung an der Spitze soll nicht zu klein gemacht werden. Vor dem Gebrauch muss er in den Conusdreher gebracht werden, wenn er verbogen erscheint.

Exsiccator. In denselben bringt man alle Gegenstände vor und nach der Wägung. Er wird benützt, um geglühte oder in der Wärme getrocknete hygroskopische Substanzen vor der Wägung erkalten zu lassen. Man bringt in den Exsiccator als feuchtigkeit-absorbirendes Mittel concentrirte Schwefelsäure oder geschmolzenes Chlorcalcium. Zur Aufnahme des zu wägenden Gefässes dient ein Dreifuss aus Glas oder aus mit Platinblech oder Thonröhren umkleidetem Eisendraht. Die im Exsiccator aufzubewahrenden Gegenstände dürfen mit dem Trockenmittel nicht in Berührung kommen.

Bunsen'sche Wasserluftpumpe. Sie hat den Zweck, durch Herstellung eines luftverdünnten Raumes die Filtration von Flüssig-

keiten und das Auswaschen der Niederschläge zu beschleunigen. Dazu ist nötig ein

Filtrirkolben von starkem Glas mit doppelt durchbohrtem **Kautschukpfropf** und ein **dickwandiger Gummischlauch** nebst **Klemmschraube**, welche letztere zwischen Pumpe und Filtrirkolben angebracht zur Regulierung des Druckes dient.

2 kleine Porzellantiegel mit Deckel, sowie ein Goochtiigel mit Vorstoss und Gummistopfen.

1—2 grosse Porzellantiegel, circa 8 cm hoch und 7 cm weit, mit 2 darauf passenden Uhrgläsern, zu Oxydationen.

2 mittelgrosse durchbohrte Uhrgläser.

Ein Verbrennungsteller.

Wäge- oder Substanz-Röhrchen. Sie dienen zur Aufnahme der abzuwägenden und zu analysirenden Substanz und sollen mit eingeschliffenen Glasstopfen versehen sein.

Weite Gläschen mit eingeschliffenen Glasstopfen zum Wägen der Filter.

Gute Trichter. Sie sollen womöglich einen Winkel von 60° bilden und eben im Glase sein.

An beiden Enden rundgeschmolzene Glasstäbe.

Mit Platinblech oder Thonröhren versehene Eisendrahdreiecke.

Messingpincette, zweckmässig mit Platinspitzen versehen, zum Anfassen von Platingefässen.

Gänsefedern. Man benützt sie in Form von sogenannten Federfahnen, um an Gefässen anhaftende Substanzteilchen auf das Filter zu bringen. Der ganze Kiel der Feder wird bis auf einen Teil an der Spitze sorgfältig entfedert und letztere gerade abgeschnitten.

Schwarzes und gelbes Glanzpapier. Es dient als Unterlage bei Überführung einer Substanz aus einem Gefässe in ein anderes, um etwa abgesprungene Partikelchen mittels der Federfahne leicht zu dem Übrigen spülen zu können.

Filter. Zur Ausführung quantitativer Analysen darf nur gereinigtes Filtrirpapier benützt werden. Auch das sogenannte schwedische Filtrirpapier muss gereinigt werden. Man schneidet zu diesem Zwecke Filtrirpapier in quadratische Stücke von circa 10 cm Seitenlänge und lässt diese in einer grossen Porzellanschale mit angesäuertem Wasser bedeckt (1 Teil Salpetersäure auf 100 Teile Wasser) ungefähr einen Tag stehen. Nachdem sie dann auf das Sorgfältigste bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser ausgewaschen worden sind, trocknet man sie bei 100° .

Filter, welche mangelhaft ausgewaschen sind, werden nach dem Trocknen brüchig und sind unbrauchbar.

Empfehlenswert sind die Filter von Schleicher & Schüll Nr. 589, 7 und 10 cm Durchmesser; das Gewicht ihrer Asche ist bekannt.

Bestimmung des Gewichtes der Filterasche. Es ist erforderlich, das Gewicht der Asche der bei quantitativen Analysen verwendeten Filter zu kennen, um dasselbe nach der Wägung in Abzug bringen zu können. Um dies ein für alle Mal festzustellen, verfährt man folgendermassen. Man glüht zunächst einen kleinen Platintiegel aus, wägt ihn, nachdem man ihn circa 20 Minuten im Exsiccator erkalten liess, stellt ihn auf eine Porzellanplatte (Verbrennungsteller), umwickelt ein rundgeschnittenes Filter von bestimmter Grösse spiralförmig mit einem Platindraht, verbrennt es in der Flamme und lässt die Asche in den Tiegel fallen. Auf diese Weise werden 5 Filter von derselben Grösse verbrannt, worauf man den Tiegel mit der Filterasche glüht, im Exsiccator erkalten lässt und wägt. Das Gewicht des leeren Tiegels von dem nunmehrigen abgezogen gibt das Gewicht der 5 Filteraschen; dieses durch 5 dividirt das Aschengewicht eines Filters. Die erhaltene Zahl wird bei den Analysen, bei welchen Filter derselben Grösse verascht werden, in Berechnung gezogen, indem man von der gefundenen Substanzmenge das Aschengewicht des Filters subtrahirt.

Allgemeine Regeln.

Gebrauch der Wage. Die Substanz kommt immer auf die linke Wagschale; sie wird nie unmittelbar auf die Wage gelegt, sondern immer in passenden Gefässen zur Wägung gebracht. In der Regel wägt man zuerst das Gefäss, bringt dann die Substanz hinein, wägt wieder und erhält das Gewicht der Substanz als Differenz der beiden Wägungen. — Die zu wägenden Objekte sowohl, als die Gewichte müssen nie mit der Hand, sondern immer mit einer Pincette angefasst werden. Die zu wägenden Gegenstände dürfen nie warm sein.

Man belaste die Wagschalen nie oder nehme nie eine Veränderung darauf vor, ohne die Wage vorher vollkommen arretirt

zu haben. Feine analytische Wagen dürfen mit nicht mehr als höchstens 80 g belastet werden. Man wägt bis zur vierten Decimale. — Die Aufschreibung der Gewichte wird zuerst nach den Lücken im Gewichtskästchen vorgenommen und beim Einlegen der Gewichte von der Wage in das Kästchen controlirt.

Anzuwendende Substanzmenge. Man wägt für die einzelne quantitative Analyse, wenn der zu bestimmende Körper in grösserer Menge in der Substanz enthalten ist, circa 0,5 g, für Chlorbestimmungen circa 0,3 g, für die Analyse von Mineralien dagegen, welche die einzelnen Bestandteile, die sämmtlich in einer Portion Substanz bestimmt werden sollen, nur in geringer Menge enthalten, circa 1 g ab. Die Abwägung geschieht meist im Wägeröhrchen. Man wägt Röhrchen + Substanz, entnimmt die nötige Menge der letzteren und wägt wieder; die Differenz entspricht der angewandten Substanz.

Fällung. Bei der Fällung eines Niederschlags halte man genau Temperatur, Concentration der Lösung etc. ein, wie es die betreffende Methode vorschreibt. Man überzeuge sich ferner stets durch einen Controlversuch, ob die Fällung eine vollständige ist; hat man z. B. Salzsäure durch Silbernitrat zu fällen, so muss man nach dem Absitzen des Niederschlags sich durch Zusatz einiger Tropfen Silberlösung zur klaren Flüssigkeit überzeugen, ob die zur vollständigen Ausfällung der Salzsäure nötige Menge des Reagenzes zugesetzt worden war.

Filtration. Beim Filtriren von Flüssigkeiten Sorge man vor allem für gut in die Trichter passende Filter, was sich in der Regel durch geeignetes Biegen der letzteren erreichen lässt. Das Filter darf unter keinen Umständen über den Rand des Trichters hinausragen, sondern soll ungefähr einen Centimeter unterhalb desselben endigen. Es muss einerseits möglichst klein, andererseits so gross gewählt werden, dass es der Niederschlag kaum mehr als zur Hälfte anfüllt. Das Filter muss ferner an den Trichter so anliegen, dass zwischen Filter und Trichter sich keine Luftblasen zeigen. Zu dem Zwecke presst man es mit dem linken Zeigefinger fest an den Trichter an, spritzt Wasser darauf und saugt es mit dem Munde fest.

Es gelte als Regel, Niederschläge erst dann abzufiltriren, wenn sie sich in der Flüssigkeit völlig abgesetzt haben.

Vor dem Filtriren bringe man an den Rand des Gefässes, in dem sich die zu filtrirende Flüssigkeit befindet, mittels des in den

Haaren angefetteten Fingers eine ganz dünne Fettschicht, vorausgesetzt, dass man wässrige Lösungen zu filtriren hat (?). Die Flüssigkeit giesse man, ohne den Niederschlag aufzurühren, an einem an den Enden rundgeschmolzenen Glasstabe auf den Rand des Filters. Ist die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit filtrirt, so bringe man den Niederschlag selbst aufs Filter und spüle etwa am Gefässe festhaltende Teilchen mittels der Spritzflasche und der Federfahne ebenfalls darauf.

Absaugen. Viele Niederschläge werden unter Anwendung der Bunsen'schen Pumpe abgesaugt. Abgesaugt können nicht werden: Chlorsilber, Baryumsulfat, Calciumoxalat, Mangansulfür und einige andere; abzusaugen sind vor allem die schleimigen Niederschläge der Metalle der Schwefelammoniumgruppe.

Wenn man absaugen will, so müssen Conus und Filter tadellos sein. Das Filter reisst nur, wenn der Conus verbogen ist und das Filter schlecht anliegt.

Auswaschen. Beim Auswaschen des auf dem Filter befindlichen Niederschlags leite man stets den Wasserstrahl auf den Rand des Filters, der frei von Niederschlag ist, sonst läuft man Gefahr, dass Substanzteilchen über den Rand des Filters hinaufgezogen werden. Man überzeuge sich ferner stets von der Vollständigkeit des Auswaschens. Hiezu dient die Prüfung der Reaktion des Waschwassers oder Untersuchung desselben auf das Fällungsmittel.

Trocknen. Sollen Filter und Niederschlag getrocknet und nachher gegläht werden, so schliesst man den Trichter mit Filtrirpapier und setzt ihn in den Dampftrockenkasten. Wenn Filter und Niederschlag direkt gewogen werden sollen, so wird bei 105° im Toluolbad getrocknet.

Gebrauch von Platingefässen. Platingefässe dürfen nur auf Dreiecken gegläht werden, welche mit Platinblech oder Thonröhren umkleidet sind. Sie dürfen, namentlich glühend, nicht mit Eisenzangen, sondern nur mit Messingpincetten oder Pincetten mit Platinspitzen angefasst werden. Man erhitze so, dass der Boden des Tiegels glühend ist, und hüte sich, mit einer russenden Flamme zu erhitzen. Silber-, Blei-, Zinn-, Wismut-, Arsen-, Antimonverbindungen, Ätzalkalien, Ätzbaryt, Magnesiumphosphat und Manganphosphat u. a. dürfen nicht in Platingefässen gegläht oder geschmolzen werden, da sie dieselben zerstören; (?) die genannten Verbindungen werden in Porzellantiegeln, ätzende Alkalien in Silbertiegeln gegläht. —

Nach dem Glühen lässt man die Tiegel auf ca. 50—100° abkühlen und setzt sie dann in den Exsiccator. Man gewöhne sich daran, Platingefässe sofort nach dem Gebrauch zu reinigen und zu poliren; dies geschieht am besten durch Abreiben mit Seesand; Flecken entferne man durch Schmelzen mit saurem, schwefelsaurem Alkali(?).

Abdampfen. Hat man Flüssigkeiten abzdampfen, so nehme man diese Operation im allgemeinen nicht in Glasgefässen, sondern in Platin- oder Porzellanschalen vor. Das Abdampfen selbst soll auf dem Wasserbade bewerkstelligt werden. Schwach saure Flüssigkeiten können indess auch in schief gestellten höchstens zur Hälfte gefüllten Glaskolben auf dem Drahtnetz über freier Flamme, oder auf einer Asbestplatte im Becherglase concentrirt werden. Die Flüssigkeiten sind durch grosse Trichter vor dem einfallenden Staub zu schützen.

Trocknen. Die meisten festen Körper müssen getrocknet werden, ehe man zur Analyse schreitet, um das mechanisch anhaftende Wasser zu entfernen. Dabei ist in jedem einzelnen Falle zu berücksichtigen, ob das chemisch gebundene Wasser beim Liegen an der Luft, im Exsiccator oder beim Erhitzen fortgeht.

Berechnung der Analysen.

Für die Berechnung der Analysen ist die Kenntniss der Atomgewichte der Elemente sowie der Zusammensetzung und der Molekulargewichte der Verbindungen nötig. Die Atomgewichte finden sich in der Tabelle Seite 9.

Hat man z. B. Chlornatrium (abgewogen z. B. 0,2862 g) analysirt und als Resultat der Chlorbestimmung 0,7012 Chlorsilber erhalten, so fragt es sich vor allem, wie viel Chlor in der gefundenen Menge Chlorsilber enthalten ist. Um dies zu erfahren, stellt man folgende Betrachtung an. In einem Molekül Chlorsilber ist ein Atom Chlor, also in je 143,5 g AgCl je 35,5 g Cl, enthalten. Diese Zahlen drücken das constante Verhältniss aus, in welchem beliebige Quantitäten Chlorsilber zu den darin enthaltenen Chlormengen stehen. Es muss daher auch die gefundene Menge Chlorsilber, d. i. 0,7012 g, zu der darin enthaltenen Menge, welche aufgesucht und vorläufig mit x bezeichnet werden

soll, in dem abgegebenen Verhältniss stehen. Aus diesem Grunde kann man folgende Proportion aufstellen:

$$143,5 : 35,5 = 0,7012 : x.$$

Die Auflösung dieser Proportion, d. h. die Berechnung des x, beruht auf dem Lehrsätze, dass das Produkt der äusseren Glieder gleich dem Produkte der inneren Glieder ist. Im vorliegenden Falle hat man also:

$$143,5 \cdot x = 35,5 \cdot 0,7012, \text{ also } x = \frac{35,5 \cdot 0,7012}{143,5} = \frac{24,8926}{143,5} = 0,1735 \text{ Chlor.}$$

Man hat demnach gefunden, dass in 0,7012 g Chlorsilber, und folglich auch in der zur Analyse angewendeten Menge Chlornatrium, 0,1735 g Chlor enthalten sind. Da es üblich ist, das Resultat der Analyse in Procenten auszudrücken, so stellt man folgende Proportion auf:

0,2862 (angewandte NaCl) : 0,1735 (gefundenes Cl) = 100 : x,
und erhält als $x = 60,62$ den Procentgehalt des Chlornatriums an Chlor.

Behufs Bestimmung des Natriums wird das Chlornatrium durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Natriumsulfat verwandelt und letzteres gewogen. Die Berechnung gestaltet sich ganz wie oben.

Es seien z. B. angewendet worden 0,4124 g Kochsalz und gefunden worden 0,5002 Natriumsulfat. In dieser Menge Natriumsulfat sind nach der Gleichung:

$$142 \text{ (Molekül des Na}_2\text{SO}_4) : 46 \text{ (Na}_2) = 0,5002 : x,$$

$$x = 0,1620 \text{ g Natrium enthalten.}$$

Da diese Grösse aber gleich sein muss dem Natriumgehalt des angewandten Kochsalzes, so erhält man den Procentgehalt des letzteren nach der Gleichung:

$$0,4124 \text{ (angewandtes NaCl) : } 0,1620 \text{ (gefundenes Na) = } 100 : x,$$

$$x = 39,28\% \text{ Natrium.}$$

Die Procente werden bis auf 2 Decimalen ausgerechnet. Die Ergebnisse der Analyse werden übersichtlich zusammengestellt und zwar behufs Beurteilung ihrer Genauigkeit so, dass neben die gefundenen Procentzahlen die durch Rechnung ermittelten theoretischen Procentzahlen zu stehen kommen. Eine vollständige Analyse des Chlornatriums führt zu folgender Aufschreibung:

Berechnet für NaCl	Gefunden
Na 39,32	39,28 %
Cl 60,68	60,62 "
100,00	99,90 %

Bei der Analyse von Sauerstoffverbindungen berechnet man das Metall als Oxyd und die Säure als Anhydrid, z. B. bei Kupfervitriol das Kupfer als CuO, die Schwefelsäure als SO₃. Eine Analyse dieses Salzes mit gleichzeitiger Berücksichtigung des Krystallwassers (s. S. 13) führt zu folgender Tabelle:

Berechnet für CuSO ₄ .5H ₂ O	Gefunden
CuO 31,86	31,75 %
SO ₃ 32,10	32,15 „
4H ₂ O 28,83	28,80 „
H ₂ O 7,21	7,25 „
100,00	99,95 %

Berechnung der Formel aus dem Resultat der Analyse.

Hat man die procentische Zusammensetzung einer Substanz ermittelt, so kann man die empirische Formel derselben berechnen auf Grund folgender Erwägung:

Verhalten sich die Bestandteile A, B, C einer chemischen Verbindung x ihrem Gewichte nach wie a:b:c und sind ihre Atom- resp. Molekulargewichte m_a, m_b und m_c, so müssen sich die Quotienten $\frac{a}{m_a}$, $\frac{b}{m_b}$ und $\frac{c}{m_c}$ zu einander verhalten, wie die Anzahl der Atome resp. der Moleküle von A, B und C. Warum? Was versteht man unter dem Gesetz der constanten Proportionen? Was unter dem Gesetz der multiplen Proportionen?

Man dividire also die gefundenen Procentzahlen durch die entsprechenden Atom- resp. Molekulargewichte und sehe zu, in welchem einfachsten Verhältniss die Quotienten zu einander stehen. Diese Verhältnisszahlen ergeben ohne weiteres die Formel.

Beispiel. Kupferkies. Man habe gefunden

Cu	34,72 %
Fe	30,40 „
S	34,65 „

Nach Division durch die Atomgewichte (Cu = 63,5, Fe = 56, S = 32) erhält man die Quotienten 0,547, 0,543, 1,082. Diese Zahlen verhalten sich, wie man sieht, fast genau wie 1:1:2; die Formel der analysirten Verbindung ist demnach CuFeS₂.

Atomgewichte der häufiger vorkommenden Elemente.

0 = 16,00.

Namen	Symbol	Abgerundete Atom- gewichte	Atom- gewichte	Namen	Symbol	Abgerundete Atom- gewichte	Atom- gewichte
Aluminium	Al	27,0	27,08	Magnesium	Mg	24,0	24,37
Antimon	Sb	120,0	120,34	Mangan	Mn	55,0	55,09
Arsen	As	75,0	75,00	Molybdän	Mo	96,0	96,10
Baryum	Ba	137,0	137,04	Natrium	Na	23,0	23,06
Blei	Pb	207,0	206,91	Nickel	Ni	59,0	58,50
Bor	B	11,0	11,01	Phosphor	P	31,0	31,03
Brom	Br	80,0	79,96	Platin	Pt	195,0	194,83
Cadmium	Cd	112,0	112,08	Quecksilber	Hg	200,0	200,36
Calcium	Ca	40,0	40,00	Sauerstoff	O	16,0	16,00
Chlor	Cl	35,5	35,453	Schwefel	S	32,0	32,06
Chrom	Cr	52,0	52,15	Silber	Ag	108,0	107,938
Eisen	Fe	56,0	56,00	Silicium	Si	28,0	28,40
Fluor	Fl	19,0	19,00	Stickstoff	N	14,0	14,041
Gold	Au	197,0	197,25	Strontium	Sr	87,5	87,52
Jod	J	127,0	126,86	Uran	Ur	239,0	239,40
Kalium	K	39,0	39,14	Wasserstoff	H	1,0	1,00 ¹⁾
Kobalt	Co	59,0	59,00	Wismut	Bi	208,0	208,00
Kohlenstoff	C	12,0	12,00	Wolfram	W	184,0	184,00
Kupfer	Cu	63,5	63,44	Zink	Zn	65,0	65,38
Lithium	Li	7,0	7,03	Zinn	Sn	118,0	118,10

Zur Beachtung! Bei der Berechnung der Analysen bediene man sich der „abgerundeten Atomgewichte“.

¹⁾ Eigentlich 1,008.

Beispiele zur Gewichtsanalyse.

I. Abschnitt.

I. Chlornatrium, NaCl.

Das gewöhnliche Kochsalz enthält stets etwas Natriumsulfat, Magnesiumchlorid und Calciumsulfat. Um reines, für die quantitative Analyse verwendbares Salz zu erhalten, stellt man eine concentrirte Lösung von Kochsalz her, filtrirt, wenn nötig, und sättigt sie dann in der Kälte mit Salzsäuregas. Letzteres stellt man in dem Apparate Fig. 1 durch langsames Zutropfeln von englischer

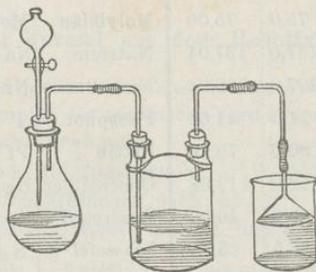


Fig. 1.

Schwefelsäure in concentrirte Salzsäure mittels eines Tropftrichters dar. Die Woulff'sche Flasche dient als Waschflasche und wird mit reiner concentrirter Salzsäure beschickt. Da das Chlornatrium in concentrirter Salzsäure fast unlöslich ist, so scheidet es sich nach und nach in kleinen Kryställchen ab. Nachdem die Ausfällung beendet ist, saugt man die Krystallmasse auf einen Trichter ohne Filter unter Anwendung eines Platinconus mittels der Pumpe ab, wäscht sie einigemal mit concentrirter Salzsäure, trocknet und erhitzt dann das Salz in einer Platinschale zu schwachem Glühen. Das gereinigte Salz wird in gut schliessenden Gefäßen aufbewahrt.

Chlor als AgCl. Man wäge ungefähr 0,3 g Substanz in ein Becherglas ab, löse in Wasser, säure mit einigen Tropfen reiner Salpetersäure an, bringe tropfenweise eine Lösung von salpetersaurem Silber zu, so lange noch ein Niederschlag hervorgerufen

wird, und erwärme auf circa 70° . Der entstandene, weisse, käsige Niederschlag ballt sich bei längerem Umrühren mit dem Glasstab zu Klumpen zusammen. Durch Zusatz eines Tropfens Silberlösung muss man sich, wenn die Flüssigkeit durchsichtig genug geworden ist, von der Vollständigkeit der Fällung überzeugen. Nun lässt man im Dunkeln (?) stehen, bis die Flüssigkeit vollkommen geklärt ist, giesst dieselbe durch ein kleines Filter, bringt dann den Niederschlag darauf und wäscht ihn zuerst mit Wasser, dem man ein paar Tropfen Salpetersäure zugesetzt hat, und schliesslich mit reinem, kochendem Wasser auf dem Filter völlig aus (Controle?). Man trocknet das Chlorsilber im Luftbad. Unterdessen setzt man einen kleinen Porzellantiegel sammt Deckel in ein auf einem Gestell befindliches Platin- oder Thondreieck, glüht ihn einige Minuten aus, so dass namentlich der Boden des Tiegels glühend ist, lässt auf $50-100^{\circ}$ abkühlen und bringt dann mittels Pincette in den Exsiccator. Nach völligem Erkalten wird gewogen.

NB. Man muss geglühte Porzellengefässe etwa 30 bis 40 Minuten im Exsiccator erkalten lassen und darf sie erst dann wägen, sonst erleidet man durch Temperaturdifferenzen (?) Fehler in der Analyse. Geglühte Platingefässe können nach etwa 20 Minuten gewogen werden.

Das getrocknete Chlorsilber trennt man so gut als möglich durch Drücken von dem Filter und schüttet es in den auf schwarzem Glanzpapier stehenden Porzellantiegel. Das Filter faltet man mehrfach zusammen und verbrennt es auf dem umgekehrt auf einem Thondreieck liegenden Tiegeldeckel. Um das durch Reduktion entstandene metallische Silber wieder in Chlorsilber überzuführen, gibt man mittels eines Glasstabes einen Tropfen Salpetersäure auf die Asche, hierauf einen Tropfen Salzsäure, verdampft die geringe Menge Flüssigkeit vorsichtig und erhitzt dann den bedeckten Tiegel, bis das Chlorsilber eben schmilzt. Nach dem Erkalten wägt man den Tiegel. Man vergesse nicht, hier wie in ähnlichen Fällen, die mitgewogene Filterasche in Abzug zu bringen. Berechnung s. S. 6. Besser filtrirt man das Chlorsilber in einen Goochtiegel, dessen durchlöcherter Boden mit einem feinen Asbestfilz bedeckt ist, und trocknet bei ca. 130° . Man vermeidet auf diese Weise das Behandeln mit HNO_3 und HCl , sowie die Correction für das Gewicht der Filterasche.

Die Chlorbestimmung ist mindestens dreimal auszuführen.

Natrium als Na_2SO_4 . Man verwendet für diese Bestimmung einen sogenannten Fingertiegel aus Platin, welcher durch seine Länge einen durch etwaiges Spritzen möglichen Substanzverlust verhindert. Dieser wird in einem Stative befestigt, das mit einem Gehäuse (Muffel) zur Concentration der Wärme versehen ist.

NB. Statt des Fingertiegels kann man auch einen gewöhnlichen grösseren Platintiegel benützen. Man muss aber dann beim Verjagen der Schwefelsäure (siehe unten) sehr vorsichtig sein; mit bewegter Flamme erhitzen, oder den Tiegel auf ein doppeltes Drahtnetz stellen.

Nach dem Glühen und Wägen des Tiegels bringt man in denselben circa 0,2 g Chlornatrium, wägt wieder, setzt den Tiegel in die Muffel und benetzt nun die Substanz tropfenweise mit wenig reiner concentrirter Schwefelsäure, worauf man vorn ganz gelinde erwärmt (Vorgang ?). Man fährt mit dem gelinden Erwärmen fort, bis keine salzsauren Dämpfe mehr entweichen (Prüfung auf dieselben?), dann erwärmt man stärker von vorn nach rückwärts, um die überschüssige Schwefelsäure zu verjagen. Man glüht schliesslich heftig, wirft einige kleine Stückchen Ammoniumcarbonat in den Tiegel, um etwa noch vorhandenes primäres Natriumsulfat in secundäres überzuführen (Formulirung des Vorgangs?), lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Man glüht hierauf nochmals und wägt wieder; das Gewicht muss constant geblieben sein. — Die Bestimmung ist zweimal auszuführen.

II. Cuprisulfat, $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Die Substanz wird durch zweimaliges Unkrystallisiren gereinigt; die Krystalle werden zuerst zwischen Fliesspapier abgepresst, dann in der Reibschale zerrieben und wieder zwischen Fliesspapier gepresst, bis dieses ganz trocken bleibt und die Substanz auf dem Papier läuft, ohne an demselben festzuhalten.

Kupfer als CuO . (Zwei Bestimmungen nebeneinander auszuführen.) Man löst die abgewogene Menge Substanz in einer Porzellanschale in Wasser, erhitzt die verdünnte Lösung auf dem Wasserbade und trägt tropfenweise verdünnte Natronlauge ein, bis die Flüssigkeit alkalische Reaction zeigt. Wenn der Niederschlag (?) völlig schwarz geworden ist, hört man mit dem Kochen auf, lässt absitzen und decantirt sofort auf ein mit Conus versehenes, mit der Pumpe verbundenes, gut anliegendes feuchtes

Filter. Man erhitzt dann den Niederschlag in der Schale wieder mit Wasser, decantirt abermals auf das Filter, wiederholt dies mehreremale und bringt schliesslich den Niederschlag selbst aufs Filter, wo er mit heissem Wasser noch völlig ausgewaschen wird. Von den Wänden der Schale nicht loszubringendes Kupferoxyd löst man in ein paar Tropfen Salpetersäure, spült die Lösung in einen gewogenen Porzellantiegel, dampft vorsichtig ein und glüht. Dann bringt man den auf der Pumpe abgesaugten Niederschlag sammt dem Filter noch feucht in den nämlichen Tiegel, trocknet bei 100° , verbrennt das Filter im Tiegel und glüht bis zum constanten Gewicht. Nach dem Wägen prüfe man auf etwaige alkalische Reaction des mit Wasser befeuchteten Glührückstandes; sollte er alkalisch reagiren, so muss im Tiegel mit heissem Wasser gewaschen und nochmals geglüht werden. Prüfung auf Gewichtskonstanz!

Schwefelsäure als BaSO_4 . (Zwei Bestimmungen nebeneinander auszuführen.) Man löst die abgewogene Substanz in einem Becherglas in Wasser, säuert stark mit Salzsäure an (?), erwärmt sodann fast bis zum Kochen und fügt aus einem Reagircylinder kochend heisse ebenfalls angesäuerte Chlorbaryumlösung zu. Man erhält die Flüssigkeit noch kurze Zeit nahe am Sieden und lässt dann das gebildete Baryumsulfat sich völlig absetzen.

Es ist absolut nötig, die Abscheidung von schwefelsaurem Baryum stets in der Siedehitze vorzunehmen, andernfalls geht der Niederschlag durchs Filter, da derselbe in der Kälte gefällt amorph und äusserst feinpulverig ist. Der ohne Anwendung der Pumpe abfiltrirte und auf dem Filter mit heissem Wasser völlig ausgewaschene Niederschlag (Controle?) wird mit dem Filter in einem gewogenen Platintiegel so lange geglüht, bis der Rückstand rein weiss ist. Baryumsulfat wird zwar durch Kohle partiell zu Schwefelbaryum reducirt, letzteres aber beim Glühen an der Luft wieder in Sulfat zurückverwandelt. Prüfung auf Gewichtskonstanz!

Wasser. Man wägt in einem vorher ausgeglühten und gewogenen kleinen Porzellantiegel circa 0,5 g des Salzes ab und bringt die Substanz 1—2 Stunden in ein auf 105° erwärmtes Luftbad, wobei das Salz 4 Moleküle Krystallwasser verliert. Man wiederholt diese Operationen je $\frac{1}{2}$ Stunde lang, bis zwei aufeinander-

folgende Wägungen dasselbe Resultat ergeben. Alsdann erwärmt man auf circa 220 bis 240°, wobei das Salz ganz wasserfrei wird, indem es eine weisse Masse bildet, die sehr begierig Wasser anzieht und sich dadurch wieder bläut. Ist das Gewicht bei zwei aufeinanderfolgenden Wägungen constant, so ist die Bestimmung als beendet anzusehen. Es ist darauf zu achten, dass der Tiegel nach dem Erwärmen rasch in den Exsiccator gebracht wird wegen der grossen Hygroskopität des wasserärmeren, resp. wasserfreien Cuprisulfats.

III. Phosphorsaures Natrium, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$.

Das gewöhnliche Salz ist häufig mit Glaubersalz verunreinigt; in diesem Falle Reinigung durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, Zerreiben der Krystalle etc. wie bei II.

Natrium als Na Cl. Man löst die abgewogene Menge Substanz in einem Becherglase in Wasser, versetzt die Lösung mit Eisenchlorid in geringem Ueberschuss (man verwendet am besten eine Eisenlösung von bekanntem Gehalt), erhitzt nahezu zum Kochen und fällt mit Ammoniak in geringem Ueberschuss unter Zusatz von etwas Salmiak (Formulirung des Vorganges?). Sofort nach dem Absitzen des Niederschlags saugt man die farblose, heisse Flüssigkeit an der Pumpe auf einem mit Conus versehenen Filter ab und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus (Controle?). Das Filtrat dampft man zunächst in einer Porzellanschale ein, dann bei kleinerem Volumen der Flüssigkeit in einer vorher ausgeglühten und gewogenen Platinschale zur Trockene ab, verjagt durch vorsichtiges gelindes Erwärmen die Ammoniumsalze (?) (am besten bewegt man anfangs die Flamme beständig unter der Schale hin und her, um einseitige Erhitzung zu vermeiden) und erhitzt, wenn Dämpfe nicht mehr auftreten, etwas stärker, aber nur bis zur dunkelsten Rotglut der Schale, da Chlornatrium bei höherer Temperatur flüchtig ist. Nach dem Erkalten wägt man und berechnet das Natrium als wasserfreies Oxyd aus der erhaltenen Menge Kochsalz. Die Probe auf Gewichtskonstanz ist auch hier anzustellen.

Phosphorsäure als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Man löst die abgewogene Salzmenge in einem Becherglase in Wasser, setzt in der Kälte etwas Chlorammonlösung und dann das sogenannte Magnesiagemisch zu,

so lange noch ein Niederschlag entsteht. Beim Umrühren soll man die Gefässwände mit dem Glasstab nicht berühren. (Das Magnesiagemisch stellt man sich her durch Lösen von 10 g krystallisiertem Chlormagnesium und 14 g Salmiak in 130 ccm Wasser, denen man 70 g concentrirtes Ammoniak zusetzte. Ein etwa entstehender Niederschlag ist abzufiltriren.) Man fügt alsdann noch ein Drittel des ganzen Volumens der Flüssigkeit Ammoniak zu und lässt circa 12 Stunden stehen. (Was bezweckt der Zusatz von Salmiak? Zusammensetzung des Niederschlags?) Der Niederschlag wird nach dem Abfiltriren mit einer Mischung von 3 Teilen Wasser und 1 Teil Ammoniak so lange gewaschen, bis das Waschwasser nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Chlorreaktion mehr giebt (?). Länger setze man das Auswaschen nicht fort (?).

Der Niederschlag wird nach dem Trocknen bei 100° vom Filter möglichst losgemacht, in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht und das Filter ebenso behandelt, wie es bei Chlorsilber geschehen. Hierauf wird der Tiegel vorsichtig gelinde erhitzt, bis Wasser und Ammoniak (?) entfernt sind, und dann 5 Minuten vor dem Gebläse geglüht. Das Endproduct ist pyrophosphorsaures Magnesium, das gewogen wird. (Vorgang beim Glühen?)

Wasser. Man wägt eine Portion Salz in einen ausgeglühten und gewogenen Platintiegel, erwärmt zuerst vorsichtig vom Griff des aufgelegten Deckels her und glüht später. Das Salz verliert hiebei zuerst alles Krystallwasser und schliesslich, indem es in Pyrophosphat übergeht, noch das Constitutionswasser (Formulirung?). Man glüht so lange, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen Gewichtsconstanz ergeben.

IV. Kupferkies, CuFeS_2 .

Hat man Mineralien zu analysiren, so müssen dieselben, um sie für die anzuwendenden Reagentien leicht angreifbar zu machen, sorgfältigst zerkleinert werden.

Zerkleinern. Man umwickelt einige Stückchen des Minerals mit Papier, zerkleinert sie im Stahlmörser und zerreibt sie dann in kleinen Portionen in einer Achatschale, so lange bis eine herausgenommene Probe der Substanz, zwischen den Fingern gerieben, sich mehlig anfühlt und zwischen den Zähnen nicht mehr

knirscht. In solcher Form werden Kupferkies und überhaupt alle Mineralien analysirt.

Am besten ist es, in einer Portion des Minerals den Schwefel, in einer zweiten Kupfer und Eisen zu bestimmen.

Kupfer, Eisen, Gangart. Das staubfeine Material wird in einen grossen Porzellantiegel (ungefähr 7 cm hoch, 8 cm weit) abgewogen und darin mit möglichst wenig Wasser eben befeuchtet. Ungefähr 15 Minuten später stellt man den Tiegel in ein mit kaltem Wasser gefülltes Schälchen, übergiesst auf einmal mit überschüssiger roter, rauchender Salpetersäure (15–20 ccm) und bedeckt sofort mit einem Uhrglas. Nachdem die unter Entwicklung roter Dämpfe vor sich gehende Reaktion vorüber ist, bringt man den bedeckten Tiegel auf das Wasserbad und digerirt so lange, bis der auf der Oberfläche schwimmende Schwefel oxydirt ist. So lange unoxydierter Schwefel vorhanden ist, muss durch Nachgiessen von rauchender Salpetersäure dafür gesorgt werden, dass der Inhalt des Tiegels nicht trocken wird. Dann nimmt man das Uhrglas ab, spritzt es in den Tiegel ab und verdampft vollständig bis zur Trockene. Der Rückstand wird auf dem Wasserbade in möglichst wenig Salzsäure gelöst, wobei man auch sieht, ob der Schwefel vollständig oxydirt ist. Die Flüssigkeit prüft man auf etwa vorhandene, ungelöste Gangart durch Umrühren mit einem Glasstab (Knirschen); ist solche vorhanden, so verdünnt man mit Wasser, wäscht das Unlösliche nach dem Abfiltriren sorgfältig aus, glüht und wägt.

In das in einem verschlossenen Erlenmeyerkolben befindliche Filtrat oder, bei Abwesenheit von Gangart, in die mit Wasser verdünnte salzsaure Lösung des Abdampfungsrückstandes leitet man zur Fällung des Kupfers in der Wärme eine halbe Stunde lang Schwefelwasserstoff ein (Vorgang?). Sofort nach dem Absetzen wird der Niederschlag abfiltrirt, mit schwach schwefelwasserstoffhaltigem Wasser (?) gewaschen und bei 100° getrocknet.

Das so erhaltene Schwefelkupfer kann entweder in CuO oder in Cu_2S übergeführt und als solches gewogen werden.

Kupfer als CuO . In diesem Falle bringt man den getrockneten Niederschlag vom Filter in den früher zur Oxydation benutzten grossen Porzellantiegel, verbrennt das Filter am Platindraht, fügt die Asche zum Niederschlag und führt die Oxydation mit Salpetersäure in ähnlicher Weise aus, wie es oben angegeben

wurde. Die Lösung des so entstandenen Kupfernitrats wird schliesslich mit reinem Aetzkali gefällt und das Kupfer als Oxyd gewogen (siehe II.).

Kupfer als Cu_2S . Bei der Bestimmung des Kupfers als Kupfersulfid, welche Methode vorzuziehen ist, verfährt man auf folgende Weise (vgl. Fig. 2). Man bringt das getrocknete Kupfersulfid in

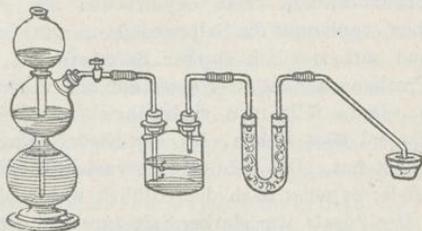


Fig. 2.

einen ausgeglühten und gewogenen sogenannten Rose'schen Tiegel, verbrennt das Filter am Platindraht, wirft die Asche in den Tiegel, mengt die Substanz mittels eines Platindrahts mit reinen Schwefelblumen (sie dürfen beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen), bringt eine dünne Schicht Schwefel oben auf den Niederschlag und leitet nun durch Natronlauge gewaschenen und durch Chlorcalcium getrockneten Wasserstoff ohne zu erwärmen darüber, bis alle atmosphärische Luft verdrängt ist. Man erhitzt dann mit einem guten Bunsen'schen Brenner zu schwacher Rotglut, lässt nach circa $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserstoffstrom abkühlen, bringt in den Exsiccator und wägt (Vorgang?). Man wiederholt das Glühen im Wasserstoff, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen constantes Gewicht ergeben.

Eisen als Fe_2O_3 . Das eisenhaltige Filtrat vom Schwefelkupfer (in welcher Oxydationsstufe befindet sich das Eisen?) wird wenn nötig eingedampft oder mindestens zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs im Becherglase zum Sieden erhitzt und alsdann durch Zusatz von wenig Kaliumchlorat oder einigen Tropfen roter rauchender Salpetersäure oxydirt (?). Nach dem Verjagen des Chlors oder nachdem man bis zur Hellfärbung erwärmt hat, fällt man in der Hitze mit überschüssigem Ammoniak alles Eisen als Hydroxyd und filtrirt dasselbe noch heiss. Auf sorgfältiges

Auswaschen des Niederschlags hat man zu achten (Verhalten von Chlorammonium und Eisenoxyd beim Glühen?). Der Niederschlag wird sammt dem Filter noch feucht in einen gewogenen Platintiegel gebracht und hier ebenso getrocknet und geglüht, wie es in II. für Kupferoxyd angegeben wurde. Das Eisen wird schliesslich als Eisenoxyd gewogen.

Schwefel als BaSO_4 . Man oxydirt den Kupferkies genau ebenso wie oben, verdampft die Salpetersäure sorgfältig (?), nimmt den Rückstand mit ziemlich starker Salzsäure auf, verdampft wieder zur Trockene, nimmt in Wasser auf und säuert stark mit Salzsäure an. Dann fällt man siedendheiss mit heisser Chlorbaryumlösung und lässt stehen, bis der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat. Das gebildete Baryumsulfat wird nach II. weiter behandelt; es muss nach dem Glühen weiss sein (?).

NB. Der Zusatz von starker Salzsäure hat den Zweck, zu verhindern, dass mit dem schwefelsauren Baryum Eisensalze niederfallen.

Man kann auch Kupfer, Eisen und Schwefel in einer Portion des Minerals bestimmen; welches wäre dann der Gang der Analyse?

V. Dolomit.

(CaCO_3 , MgCO_3 und Gangart.)

Das nach IV. gepulverte und abgewogene Mineral (gegen 1 g) wird in einem mit Uhrglas bedeckten (?) Becherglase in verdünnter Salzsäure unter Erwärmen gelöst. Etwa ungelöst bleibende Gangart ist wie bei IV. zu behandeln. Es ist nicht zu vergessen, das Uhrglas in das Becherglas abzuspritzen.

Calcium als CaO . Zu der warmen Lösung fügt man einen Ueberschuss von Ammoniumoxalat und soviel Ammoniak, dass die Flüssigkeit darnach riecht. (Warum ist ein Zusatz von Salmiak nicht mehr nötig und weshalb muss solcher vorhanden sein?) Dann lässt man circa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtrirt die Flüssigkeit ohne Anwendung der Saugpumpe ab und wäscht den aufs Filter gebrachten Niederschlag mit heissem Wasser gut aus (Controle?). Man giesse nicht eher wieder Wasser auf das Filter, als bis die Flüssigkeit vollständig abgetropft ist, sonst geht dieselbe leicht trüb durch. Der Niederschlag (Formel?) wird nach dem Trocknen in einem tarirten Platintiegel bei aufgelegtem Deckel zuerst über der einfachen

Gasflamme, dann circa 10 Minuten lang über dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht (Endprodukt?).

NB. Da das Calciumoxalat bei der Fällung leicht etwas oxalsaures Ammonium-Magnesium mit niederreist, so empfiehlt es sich für genaue Analysen, den Niederschlag nach dem Glühen in Salzsäure zu lösen, von neuem durch Ammoniak unter Zusatz von Ammoniumoxalat zu fällen und dann wie oben zu behandeln. Die beiden Mg-haltigen Filtrate sind dann zu vereinigen.

Magnesium als $Mg_2P_2O_7$. Das Filtrat (resp. die Filtrate) vom Calciumoxalat, worin das Magnesium enthalten ist, wird wenn nötig auf dem Wasserbade eingeengt und nach dem Erkalten durch eine Lösung von gewöhnlichem, phosphorsaurem Natrium die Magnesia als phosphorsaures Ammonium-Magnesium gefällt. (Die Bedingungen der Fällung und die weitere Behandlung siehe III.)

Kohlensäure durch Gewichtsverlust.

1. Methode. (Bei allen Carbonaten anwendbar, welche in der Glühhitze dissociiren.) Die Kohlensäure wird, durch bis zur Gewichtskonstanz wiederholtes, 10 Minuten langes Glühen der im Platintiegel abgewogenen Substanz über dem Gebläse bestimmt. Der Gewichtsverlust entspricht der Menge des in dem Mineral enthaltenen Kohlendioxydes.

2. Methode.¹⁾ (Bei allen Carbonaten anwendbar, welche durch Salzsäure leicht zersetzt werden.) Hiezu ist, vgl. Fig. 3, Folgendes erforderlich:

1) Ein Apparat zur Kohlensäurebestimmung nach Bunsen. a, b und c sind trennbare Teile, die durch einfaches Einsetzen zusammengefügt werden können; die Dichtungen werden durch Stückchen dünnen Gummischlauchs bewirkt, welche mit etwas Olivenöl angefettet sind. a ist ein Rohr, welches mit Chlorcalcium gefüllt ist; zu dessen Füllung bringt man zuerst etwas Baumwolle in die Kugel und drückt dieselbe mit einem Glasstabe an, füllt dann mittels einer Pincette mit erbsengrossen Stückchen granulirten Chlorcalciums nahezu voll und setzt einen Baumwollenpfropf darauf. Zum Verschluss dient ein guter, durchbohrter Kork, der ein kurzes Glasröhrchen trägt und aussen mit Siegelack zu überziehen ist. Durch das so zubereitete Chlorcalciumrohr leitet man 10 bis 15 Minuten einen mässigen Strom Kohlensäure und verdrängt dann die Kohlensäure wieder durch Durch-

1 Nur für Chemiker.

saugen von Luft mittels der Pumpe (?). Dann ist es zum Gebrauche bereit. *b* ist ein Kölbchen, das zur Aufnahme der zu analysirenden Substanz dient; *c* ist das Säurereservoir, welches zur Hälfte mit 5procentiger Salzsäure beschickt wird; *d* eine Platinschlinge zum Aufhängen des Apparates an der Wage.

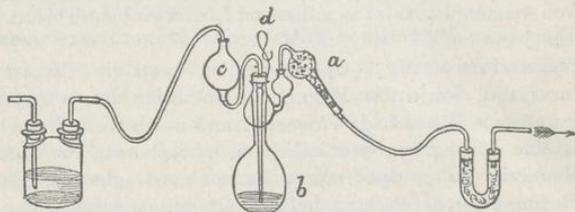


Fig. 3.

2) Eine mit concentrirter Schwefelsäure beschickte Woulf'sche Flasche.

3) Ein Chlorcalciumrohr, welches wie eben beschrieben beschickt und nach dem Gebrauche durch zwei kurze Stückchen Gummischlauch, welche einerseits rund geschmolzene Glasstäbchen tragen, verschlossen wird (?).

4) Eine Bunsen'sche Pumpe nebst längerem Gummischlauch, der gut auf das Chlorcalciumrohr passt und mit einer Klemmschraube versehen ist, um später den Luftstrom reguliren zu können.

Beschickung des Apparates. Man entfernt den Teil *c* und bringt in das Kölbchen *b* aus einem längeren, engen Wägetröhrchen ungefähr 1 g des feinst gepulverten Dolomits, worauf der mit 5procentiger Salzsäure zur Hälfte gefüllte Teil *c* wieder eingesetzt wird. Alsdann lässt man den äusserlich sorgfältig gereinigten Apparat, welcher an beiden Enden mit Kautschukverschlüssen versehen ist, eine Stunde im Wägezimmer stehen, nimmt hierauf die Verschlüsse ab und wägt.

Ausführung der Analyse. Man befestigt an dem Ende des Chlorcalciumrohres *a* einen Kautschukschlauch und lässt durch Ansaugen Salzsäure aus der Kugel *c* in das Kölbchen *b* übersteigen. Die Kohlensäure entweicht durch *a*, wo durch das Chlorcalcium das mitgeführte Wasser zurückgehalten wird; die Wirkung der Salzsäure kann man durch gelindes Erwärmen unterstützen.

Sobald das Carbonat vollständig zersetzt ist, fasst man den Apparat an dem Halse mit der Hand und bewegt ihn vorsichtig über einer kleinen Gasflamme, so dass die Flüssigkeit in ganz gelindes Sieden kommt; man darf nur so lange erwärmen, als man den Apparat noch bequem mit den Fingern halten kann. Nachdem diese Operation in entsprechenden Pausen zwei bis dreimal wiederholt ist, lässt man den Apparat erkalten. Nun verbindet man ihn unter Einschaltung des Chlorcalciumrohres mit der Saugvorrichtung, wie es aus der Figur ersichtlich ist. Man lässt alsdann mittels der Pumpe einen langsamen Luftstrom, der eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Woulf'sche Flasche passirt hat (?), (man zähle 2—3 Blasen in der Sekunde) durch das ganze System 10—15 Minuten lang streichen; derselbe dient dazu, die im Gefässe b noch vorhandene Kohlensäure zu verdrängen. Nach Unterbrechung des Luftstromes erhitzt man die Flüssigkeit in b nochmals zum gelinden Sieden, lässt wieder erkalten und saugt abermals 10 Minuten Luft durch. Alsdann wird der Apparat ausgeschaltet, äusserlich sorgfältig gereinigt und nach einstündigem Stehen im Wägezimmer gewogen. Erwärmen und Durchsaugen von Luft ist bis zur Gewichtsconstanz zu wiederholen. Der Verlust entspricht der ausgetriebenen Kohlensäure.

VI. Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$.

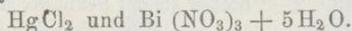
Blei als $PbSO_4$. I. Verfahren: In einem ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel wägt man reines, krystallisirtes Bleinitrat ab, löst das Salz in etwas Wasser, setzt verdünnte Schwefelsäure in geringem Ueberschuss zu und verdampft zunächst auf dem Wasserbade. Später erwärmt man gelinde und sehr vorsichtig über der freien Flamme, indem man den Tiegel zweckmässig auf Asbest stellt, bis alle überschüssige Schwefelsäure entwichen ist. Schliesslich erhitzt man etwas stärker, lässt den Tiegel erkalten, wägt das gebildete $PbSO_4$ und rechnet auf Bleinitrat um.

II. Verfahren: Die abgewogene Menge Bleinitrat wird in mässig viel Wasser gelöst und alsdann der Lösung so lange verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Nach circa 12stündigem Stehen wird das gebildete Bleisulfat filtrirt, zuerst mit sehr verdünnter Schwefelsäure, dann mit einem Gemenge von verdünnter Schwefelsäure und Alkohol und schliesslich bis zur Verdrängung der Säure mit Alkohol aus-

gewaschen (?). Auf die vollständige Entfernung der Säure ist besonders zu achten, da sonst das Filter beim Trocknen verkohlt. Der bei 100° getrocknete Niederschlag wird vom Filter möglichst vollständig losgelöst und in einen gewogenen Porzellantiegel gebracht; das Filter verbrennt man für sich am Platindraht und gibt dessen Asche in den Tiegel, worauf man zuletzt bei abgenommenem Deckel (?) mässig glüht. Der Rückstand ist Bleisulfat, das gewogen wird.

Am bequemsten bestimmt man das Blei elektrolytisch als Bleidioxid (?).

VII. Quecksilberchlorid und Wismutnitrat.



Wismut als Bi_2S_3 . Man löst gegen 1 g des Gemenges in wenig Wasser, setzt Chlornatriumlösung zu und verdünnt stark mit Wasser, wodurch das Wismut als basisches Chlorwismut BiOCl gefällt wird. Nach einiger Zeit prüft man, ob ein weiterer Wasserzusatz noch eine Trübung hervorruft. Erkennt man die Fällung als beendet, so saugt man das gebildete Wismutoxychlorid ab und wäscht es mit kaltem Wasser völlig aus. Das noch feuchte Oxychlorid löst man alsdann auf dem Filter in warmer Salzsäure, wäscht das Filter sorgfältig mit warmer, verdünnter Salzsäure aus und fällt das Wismut durch Einleiten von Schwefelwasserstoff als Sulfid (?). In der Zwischenzeit hat man ein Filter von geeigneter Grösse bei 105° getrocknet und gewogen.

NB. Zum Trocknen der Filter werden dieselben auf einem Uhrglas eine Stunde lang im Trockenkasten auf 105° erhitzt und dann mittels einer Pincette direkt aus dem Trockenkasten in ein mit Glasstopfen verschliessbares, weites Wägeröhrchen eingeführt. Nach kurzer Zeit kann gewogen werden. Das Trocknen muss bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt werden. Regel ist, dass zur Aufnahme der Filter, seien dieselben nun leer oder mit Substanz gefüllt, dienende Wägeröhrchen nicht zu erhitzen.

Zur Filtration von Niederschlägen, welche nicht über 150° erhitzt werden dürfen, eignet sich in vielen Fällen der Goochtiegel mehr als das getrocknete Filter. Solche Niederschläge sind beispielsweise Bi_2S_3 , HgS , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , As_2S_5 etc. Der Goochtiegel ist schneller auf constantes Gewicht zu bringen und gestattet schnellere Filtration als das getrocknete Papierfilter.

In das wie angegeben vorbereitete Filter wird nun das Schwefelwismut abfiltrirt und mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus-

gewaschen (?). Um etwa vorhandenen Schwefel zu entfernen, wäscht man dann den Niederschlag 3—4 mal mit Alkohol, füllt das Filter 4 mal mit Schwefelkohlenstoff an und verdrängt schliesslich letzteren wieder durch Alkohol; hierauf trocknet man den Niederschlag, ohne ihn aus dem Trichter zu nehmen, im Dampftrockenkasten, faltet dann das Filter paketartig zusammen, trocknet es auf einem Uhrglas bei $105^{\circ} \frac{1}{2}$ —1 Stunde und wägt im Wägeröhrchen. Es ist auf Procente krystallisirtes Wismutnitrat umzurechnen.

Quecksilber. 1. Methode. Das Filtrat von Wismutoxychlorid welches das Quecksilberchlorid enthält, wird, wenn es zu verdünnt ist, eingeeengt und in der Kälte mit überschüssiger phosphoriger Säure versetzt (Vorgang?). Man lässt circa 12 Stunden stehen, sammelt dann das vollständig als Chlorür gefällte Quecksilber auf einem bei 105° getrockneten und gewogenen Filter, wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus, trocknet bei 105° , wägt als $HgCl$ und berechnet auf $HgCl_2$.

2. Methode. Statt das Quecksilber als Chlorür abzuscheiden, kann man dasselbe auch durch Schwefelwasserstoff fällen, das gebildete Quecksilbersulfid auf einem bei 105° getrockneten Filter abfiltriren und mit Wasser auswaschen. Den dem Schwefelquecksilber etwa beigemengten Schwefel entfernt man genau ebenso, wie es bei Schwefelwismut angegeben ist, trocknet hierauf den Niederschlag bei 105° und wägt.

Diese Methode ist ebenso genau als die erste und hat überdies den Vorzug grosser Bequemlichkeit für sich.

VIII. Bestimmung des Arsens in arsensaurem Kalium (KH_2AsO_4) durch Destillation.

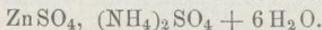
Das Arsen lässt sich nur in dem Falle, dass es als Trioxyd vorhanden ist, durch Destillation mit Salzsäure als Arsentrichlorid (?) abscheiden und im Destillat als Arsentrisulfid (oder jodometrisch, siehe im II. Teil) bestimmen. In den meisten Fällen aber erhält man Arsen als Arsensäure; um nun auch hier das Destillationsverfahren anwenden zu können, ist der Zusatz von Ferrochloridlösung nötig, wodurch die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt wird, welche dann durch Destillation mit Salzsäure als Trichlorid abgetrieben werden kann.

Man bringt die abgewogene Menge Substanz (circa 0,1—0,2 g) in einen Rundkolben von ungefähr 600 ccm Inhalt mit langem

Halse, welcher schräg unter einem Winkel von circa 45° gestellt und durch ein gebogenes Glasrohr mit einem Liebig'schen Kühler verbunden ist. Als Vorlage dient ein Erlenmeyer'scher Kolben von circa $\frac{3}{4}$ Liter Inhalt. Zur Verbindung der Glasröhre mit dem Rundkolben verwendet man einen gut passenden Korkstopfen. Man löst die Substanz in Salzsäure, setzt 10 bis 20 ccm einer kaltgesättigten Lösung von Ferrochlorid und soviel circa 20 procentige Salzsäure (4 Teile rauchender Säure und 3—4 Teile Wasser) zu, dass die Flüssigkeit ein Volumen von circa 150 ccm einnimmt, und erhitzt zum Kochen, so dass in der Minute 2 bis 3 ccm übergehen. Wenn das Volumen des Kolbeninhalts auf circa 30 bis 35 ccm gesunken ist, so unterbricht man die Destillation. Die Punkte, bis zu welchen die Volumina 150 ccm resp. 30 bis 35 ccm reichen, hat man vorher durch auf den Kolben aufgeklebte Papierstreifen bezeichnet. Bei kleinen Mengen von Arsen (bis 0,01 g) genügt einmalige Destillation, bei grösseren Mengen fügt man zu dem abgekühlten Kolbeninhalt vom neuem 100 ccm 20 procentiger Salzsäure und etwas FeCl_2 -Lösung und destillirt wieder bis auf 30 ccm ab, nötigenfalls wird diese Operation wiederholt, auf alle Fälle aber so lange, als das Destillat noch eine Arsenreaktion gibt. Das im sauren Destillate enthaltene Arsen wird durch Schwefelwasserstoff in der Kälte gefällt (?), der Niederschlag auf einem bei 105° getrockneten und gewogenen Filter abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und zuletzt wieder mit Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen bei 105° gewogen.

Die Bestimmung des Arsens neben sämtlichen Metallen kann nach dieser Methode bewerkstelligt werden und ist ausser bei Gegenwart von Zinn und Antimon eine vollständige. Sind grössere Mengen von diesen Metallen zugegen, so gehen sehr kleine Mengen derselben in das Destillat. Für die Bestimmung von Arsen allein ist dies gleichgültig, da die mit übergangenen geringen Mengen der beiden anderen Metalle aus der stark sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden.

IX. Zink-Ammoniumsulfat.



Die Krystalle werden wie früher angegeben zerrieben, getrocknet und in ein Röhrchen gefüllt.

Ammoniak als Pt. Zur Bestimmung desselben bedient man sich desselben Destillationsapparates wie bei der Arsendestillation. Ein Rundkolben von mittlerer Grösse, der zur Aufnahme der Substanz dient, wird direkt mit einem Liebig'schen Kühler verbunden. Als Vorlage dient eine Volhard'sche Vorlage, welche mit verdünnter Salzsäure soweit gefüllt wird, dass die nach der Birne führende Oeffnung eben verschlossen ist. Das Kühlrohr ist mit der Vorlage durch einen dicht schliessenden Kautschukstopfen verbunden und endet etwas oberhalb des Flüssigkeits-Niveaus. Man bringt die abgewogene Substanz in den Rundkolben, setzt eine genügende Menge mässig concentrirter Natronlauge zu und erhitzt den Kolbeninhalt so lange zum gelinden Sieden, bis wenigstens $\frac{1}{3}$ der im Kolben anfänglich enthaltenen Flüssigkeit abdestillirt ist (Vorgang?). Man giesst dann den Inhalt der Vorlage in eine kleine Porzellanschale, spült die Vorlage wiederholt mit Wasser sorgfältig aus, setzt überschüssige reine Platinchloridlösung zu (die Lösung darf beim Abdampfen und Wiederaufnehmen mit Wasser keinen Rückstand hinterlassen, näheres siehe XVI.) und verdampft auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene. Den Rückstand übergiesst man mit einem Gemisch von drei Volumen Alkohol und ein Volumen Aether, lässt kurze Zeit stehen, bringt den Niederschlag aufs Filter, wäscht ihn mit obiger Mischung aus, trocknet bei 100° und glüht in einem gewogenen bedeckten Platintiegel vorsichtig, bis das Filter vollständig verkohlt ist, später bei Luftzutritt stärker, bis alle Kohle verbrannt ist. Es bleibt metallisches Platin zurück, das gewogen und auf Ammoniak umgerechnet wird.

NB. Die Ammoniakbestimmung kann unter Anwendung desselben Apparates auch titrimetrisch ausgeführt werden, indem man in die Vorlage eine bestimmte Menge titrirter Säure gibt und nach dem Ueberdestilliren des Ammoniaks den Rest an freier Säure mittels Normalalkali bestimmt. Näheres siehe im II. Teil unter Alkalimetrie.

Zink als ZnO. Man löst die abgewogene Menge Salz in einem Erlenmeyer'schen Kolben in Wasser und versetzt mit einer reichlichen Menge einer Lösung von Schwefelcyanammonium. Hierauf setzt man das Gefäss auf das Wasserbad, erwärmt auf circa $60-70^{\circ}$ und leitet in die Flüssigkeit 2 Stunden lang Schwefelwasserstoff ein, wobei nach und nach alles Metall als

weisses Schwefelzink ausfällt. Dasselbe wird nach dem vollständigen Absitzen, und nachdem man sich überzeugt hat, dass durch erneutes Einleiten von Schwefelwasserstoff keine Fällung mehr bewirkt wird, abfiltrirt, mit Wasser, dem etwas Rhodanammonium zugesetzt ist, ausgewaschen und bei bedecktem Trichter in erwärmter Salzsäure gelöst. Die Lösung lässt man direkt in eine ausgeglühte und vorher gewogene Platinschale fließen, dampft auf dem Wasserbade bis fast zur Trockene ab, setzt überschüssiges, reines geschlämmtes Quecksilberoxyd zu, bis die Masse ein gelbes Aussehen hat, dampft wieder ab (der Abdampfungsrückstand muss gelb gefärbt sein durch überschüssiges Quecksilberoxyd) und glüht unter dem Abzuge. Das zurückbleibende Zinkoxyd wird als solches zur Wägung gebracht. Princip der Methode und Formulirung der einzelnen Phasen derselben?

Wasser. Die abgewogene Salzmenge wird in einem Porzellan- oder Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz bei 150° im Luftbade erhitzt.

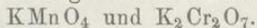
X. Eisen und Aluminium.

Eisen als Fe_2O_3 . Die abgewogene Substanz, ein Gemenge von gewöhnlichem und Eisenalaun, wird in wenig Wasser aufgenommen und in kleinen Portionen in heisse Natronlauge (aus metallischem Natrium zu bereiten; Vorsicht!), welche sich in einer Platinschale auf dem Wasserbade befindet, eingetragen (Vorgang?). Man verdünnt mit Wasser, saugt das gefällte alkalihaltige Eisenhydroxyd ab, wäscht es mit heissem Wasser und fällt es nach dem Lösen in Salzsäure nochmals durch Ammoniak in der Siedehitze. (Die weitere Behandlung des Niederschlags siehe IV.)

Aluminium als Al_2O_3 . Das alkalische Filtrat, welches die Thonerde enthält, wird vorsichtig mit Salzsäure angesäuert und in der Siedehitze mit Ammoniak versetzt (Vorgang?). Nachdem das überschüssige Ammoniak weggekocht ist, wird der Niederschlag abgesaugt und nach gründlichem Auswaschen mit heissem Wasser sammt dem Filter in einen gewogenen Platintiegel gebracht, wo er bei aufgelegtem Deckel getrocknet, dann gelinde und später stark geglüht und gewogen wird. Der Glührückstand muss weiss sein (?).

Eisen und Aluminium werden am zweckmässigsten durch Combination von Gewichts- und Massanalyse bestimmt. Vgl. II. Teil, Permanganatmethoden.

XI. Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat.



Chrom als Cr_2O_3 . Man löst das abgewogene Gemenge in einem Kölbchen, in welches ein Trichter gesetzt ist, in wenig Wasser, fügt concentrirte Salzsäure zu und kocht, bis die Chlorentwicklung nachlässt; hierauf setzt man noch einige Tropfen Alkohol zu und kocht wieder, bis die Reduction beendet ist (Formulirung des Vorgangs?). Man verdampft dann den grössten Teil der freien Säure, neutralisirt den Rest derselben in der Wärme möglichst mit kohlensaurem Natrium (bei viel Säure nimmt man zweckmässig krystallisirtes Salz) und setzt zur völlig erkalteten Flüssigkeit frisch bereitetes geschlämmtes Baryumcarbonat in geringem Ueberschuss, worauf man das Ganze einige Zeit in der Kälte stehen lässt, bis die Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist. Man saugt ab und wäscht hierauf den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, löst ihn vorsichtig in Salzsäure, entfernt das in Lösung befindliche Baryum durch Schwefelsäure in der Siedehitze und filtrirt nach dem Absetzen. Das mit den Waschwässern vereinigte Filtrat wird in der Siedehitze mit Ammoniak versetzt zur Fällung des Chroms als Hydroxyd. Nun wird so lange gekocht, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, dann wird der Niederschlag abgesaugt und nach dem Auswaschen mit heissem Wasser sammt dem Filter in einen gewogenen Platintiegel gebracht, wo er bei aufgelegtem Deckel zuerst getrocknet, dann gelinde und zuletzt stark geätzt wird.

Mangan als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Aus dem Filtrate von der Fällung mittels Baryumcarbonats, welches Manganchlorür und Chlorbaryum enthält, wird zuerst das Baryum durch Schwefelsäure entfernt. Alsdann versetzt man die eventuell eingeengte und durch Ammoniak nahezu neutralisirte Lösung mit einem Ueberschuss einer Lösung von Natriumphosphat, löst den entstandenen weissen Niederschlag (?), ohne ihn abfiltrirt zu haben, durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, erhitzt bis zum Sieden und fügt Ammoniak im Ueberschuss hinzu, alsdann wird auf dem Wasserbade erwärmt,

bis der Niederschlag (?) in Form von krystallinischen Flittern sich abgesetzt hat, filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet, in einem Porzellantiegel gegläht und gewogen, wie bei der Phosphorsäurebestimmung angegeben (siehe Nr. III.). Das Manganpyrophosphat $Mn_2P_2O_7$ ist auf Kaliumpermanganat $KMnO_4$ umzurechnen.

II. Abschnitt.

XII. Arsenige Säure und Brechweinstein.

Man bringt ca. 1 g des abgewogenen Gemenges in ein Becherglas, erwärmt mit einer verdünnten Lösung von reinem Aetzkali (?) und setzt dann überschüssige Salzsäure zu, wobei klare Lösung erfolgen soll. In letztere leitet man bis zur vollständigen Ausfällung der Metalle Schwefelwasserstoff ein, saugt den Niederschlag (?) ab und spült ihn nach dem Auswaschen mittels einer Federfahne in einen grossen Porzellantiegel (Grösse wie bei IV.). Den auf dem Filter verbleibenden Rest löst man im Trichter in verdünnter Kalilauge (?), welche man direkt in den Tiegel laufen lässt, und wäscht das Filter sorgfältig aus (Controle?). Ist der Tiegel über die Hälfte gefüllt, so muss die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade eingeengt werden. Nachdem dies geschehen, löst man 8—10 g Stangenkali in derselben auf und leitet nun (siehe Fig. 4) in diese alkalische Flüssigkeit unter Erwärmen auf dem Wasserbade einen lebhaften Strom von luftfreiem, mit Wasser gewaschenem Chlor, wobei der Tiegel mit einem durchbohrten Uhrglas bedeckt zu halten ist. Man setzt das Einleiten so lange fort, bis die Flüssigkeit dauernd stark nach Chlor riecht; bleibt Schwefel ungelöst, so ist es nötig, von neuem Alkali zuzusetzen. (Was enthält schliesslich die alkalische Lösung?) Man nimmt dann das Zuleitungsrohr aus der Flüssigkeit und bringt an seine Stelle einen kleinen Trichter. Ersteres wird mit etwas Salzsäure in ein kleines Bechergläschen abgespült; diese Salzsäure fügt man hierauf allmählich durch den Trichter zur alkalischen Lösung und fährt mit dem vorsichtigen Zusatz von concentrirter Salzsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbade fort, bis die Lösung stark sauer ist (Vorgang?). Man wartet, bis die Chlorentwicklung sehr schwach geworden ist, nimmt dann das Uhrglas vom Tiegel ab und dampft die Lösung auf dem Wasser-

bad
neu
cent
kan
Kol

gies
Flü
wok
abs
sof
Luf
dur
auf
zue
Sch
und

bade bis auf $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Volumens ein. Man setzt von neuem das gleiche Volumen concentrirter Salzsäure zu und concentrirt wie oben, bis kein freies Chlor mehr nachgewiesen werden kann. Endlich spült man die Flüssigkeit in einen geräumigen Kolben von circa 1 Liter Inhalt.

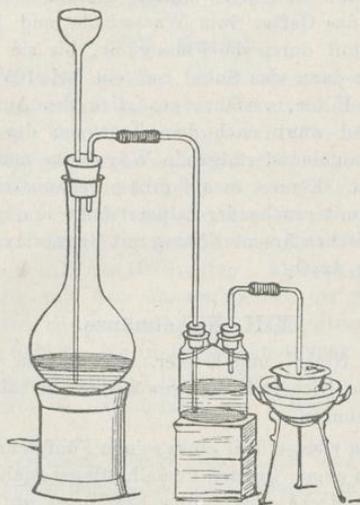


Fig. 4.

Antimon als Sb_2S_5 . Zu der völlig erkalteten Lösung giesst man frischgesättigtes Schwefelwasserstoffwasser, bis die Flüssigkeit deutlich darnach riecht (auf 0,1 Antimon etwa 130 ccm), wobei sich das Antimon rasch in roten Flocken als Pentasulfid abscheiden muss. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wird sofort durch einen lebhaften, mittels der Saugpumpe erzeugten Luftstrom völlig verjagt, wovon man sich überzeugen muss (wodurch?). Das gefällte Antimonpentasulfid wird an der Saugpumpe auf ein bei 105° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht, zuerst mit Wasser, dann 3–4mal mit Alkohol, ebenso oft mit Schwefelkohlenstoff, schliesslich wieder mit Alkohol gewaschen und dann bei 105° im Luftbade bis zur Gewichtsconstanz getrocknet

Arsen als As_2S_5 . Das Filtrat, welches das Arsen enthält, bringt man in ein grosses Becherglas, welches nur zur Hälfte gefüllt sein darf, bedeckt mit einem durchbohrten Uhrglas, erwärmt die Flüssigkeit im Wasserbade bei 70° und leitet dann 2 Stunden lang Schwefelwasserstoff ein, wodurch alles Arsen als Pentasulfid gefällt wird. Kann man keine weitere Fällung mehr beobachten, so nimmt man das Gefäss vom Wasserbade und leitet langsam Schwefelwasserstoff durch die Flüssigkeit, bis sie völlig erkaltet ist. Man saugt dann das Sulfid auf ein bei 105° getrocknetes und gewogenes Filter, verfährt bezüglich des Auswaschens wie bei Antimon und wägt nach dem Trocknen des Niederschlags bei 105° ; zwei aufeinanderfolgende Wägungen müssen Gewichtskonstanz ergeben. Kommt es auf grosse Genauigkeit an, so pflegt man das As_2S_5 mit rauchender Salpetersäure zu oxydiren und aus der ammoniakalischen Arsenatlösung mit Magnesiamixtur zu fällen. Wägung als $Mg_2As_2O_7$.

XIII. Nickelmünze.

Sie enthält Nickel und Kupfer. Auf Spuren von Eisen und Zink, welche die Nickelmünzen gewöhnlich enthalten, ist keine Rücksicht zu nehmen.

Man löst den vierten Teil eines reinen Fünfpfennigstücks nach dem Abwägen in einem grossen Porzellantiegel (siehe IV.), der mit einem Uhrglas bedeckt wird, unter Erwärmen auf dem Wasserbade in Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockene ein, spült den Rückstand mit Wasser vollständig in ein Becherglas, säuert schwach mit Salzsäure an (?) und fällt in der Kälte das Kupfer durch halbständiges Einleiten von Schwefelwasserstoff aus (Controle?).

Kupfer als Cu_2S . Das gefällte Kupfersulfid werde als Cu_2S zur Wägung gebracht. Man verfähre nach IV.

Nickel als NiO . Das Filtrat vom Schwefelkupfer, welches das Nickel enthält, wird zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs zum Kochen erhitzt und der eventuell abgeschiedene Schwefel abfiltrirt. Die erhaltene Lösung erhitzt man sodann in einer Platin- oder Porzellanschale zum Sieden und versetzt mit reinem Aetzkali im Ueberschuss. Das hiedurch gefällte Nickelhydroxydul wird bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion der Flüssigkeit durch

Decantation auf ein Filter, dann auf dem Filter noch einigemal mit heissem Wasser gewaschen, feucht mit dem Filter in einen gewogenen Platintiegel gebracht, getrocknet, geglüht und als Nickeloxyd gewogen. Das geglühte und gewogene Nickeloxyd muss mit Wasser befeuchtet und auf einen etwaigen Gehalt an Alkali mit Curcumapapier geprüft werden (?).

XIV. Granat.

Das Mineral wird zunächst im Stahlmörser zerkleinert, und dann in der Achatschale zu einem äusserst feinen, unfühlbaren Pulver zerrieben. Von diesem wäge man 0,5—1,0 g in einen geräumigen Platintiegel, bringe die sechsfache Menge eines trockenen, gepulverten Gemisches von Kaliumcarbonat (7 Teile) und Natriumcarbonat (5 Teile) hinzu, und bewirke durch vorsichtiges Umrühren mit einem dünnen Glasstabe eine gleichförmige Mischung des Silicatpulvers mit den Carbonaten. Alsdann erhitze man zunächst vorsichtig mit dem Bunsenbrenner bis zum Zusammensintern der Masse, und schliesslich bei aufgelegtem Deckel längere Zeit über dem Gebläse, bis in der geschmolzenen Masse kein Auftreten von Gasblasen mehr zu beobachten ist (?). Hatte man fein genug gepulvert, so ist alsdann das Silicat vollständig aufgeschlossen (?).

Man lasse erkalten, bringe den Tiegel und den Deckel in ein möglichst hohes Becherglas, giesse Wasser zu, bis der Tiegel gerade bedeckt ist, und füge dann unter Erwärmen auf dem Wasserbade in kleinen Portionen Salzsäure hinzu, bis keine CO_2 -Entwicklung mehr stattfindet. Das Becherglas ist mit einem Uhrglas zu bedecken.

Kieselsäure. Man bringe die salzsaure Lösung mit der darin suspendirten Kieselsäure in eine Porzellan- oder besser in eine Platinschale; Tiegel und Deckel sind natürlich sorgfältig abzuspülen. Dann dampfe man auf dem Wasserbade ein und erhitze den Rückstand auf dem Wasserbade unter Umrühren so lange, bis derselbe staubig trocken geworden ist, befeuchte alsdann mit 10—15 Tropfen verdünnter Salzsäure und wiederhole das Eintrocknen. Erst nach zweimaligem, vollständigem Eintrocknen kann man sicher sein, dass die Kieselsäure ganz unlöslich geworden ist. Sodann digerire man etwa $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure, filtrire die Lösung von der Kieselsäure ab,

wasche gut aus (Controle auf Cl!), bringe das Filter feucht in einen Platintiegel, trockne durch vorsichtiges Erhitzen vom Deckelgriff aus, verbrenne, glühe und wäge.¹⁾

Eisen und Aluminium. Das Filtrat von der Kieselsäure wird in einer Porzellan- oder Platinschale mit kohlenstofffreiem (?) Ammoniak²⁾ in geringem Ueberschuss versetzt, erwärmt und das Gemenge von Aluminium- und Eisenoxydhydrat abgesaugt. Auf das Auswaschen ist grosse Sorgfalt zu verwenden. Den Niederschlag bringt man durch Abklatschen möglichst vollständig in eine Porzellanschale, wäscht das wieder zusammengelegte und in den Trichter eingesetzte Filter mit warmer, verdünnter HCl völlig aus (die salzsaure Lösung lässt man gleich in die Schale mit dem Niederschlag eintropfen), fügt eventuell noch etwas Salzsäure zu, erwärmt bis zur völligen Lösung und dampft die Flüssigkeit bis auf ein kleines Volum ein. Man verdünnt mit etwas Wasser und giesst die Lösung in kochend heisse, in einer Porzellanschale befindliche Natronlauge (1 g metallisches Na auf 100 ccm Wasser). Das gefällte Eisenoxydhydrat wird abfiltrirt, sorgfältig gewaschen, mit dem Filter feucht in einen Platintiegel gebracht, getrocknet, verbrannt, geglüht und als Fe_2O_3 gewogen.

Das Filtrat versetze man mit Salzsäure in geringem Ueberschuss, fälle das Aluminium mit Ammoniak, filtrirte ab und bestimme als Al_2O_3 .

Anmerkung. Sowohl der Eisen-, als auch der Aluminiumniederschlag lässt sich von Alkali nur sehr schwierig durch Auswaschen völlig befreien; bei genauen Analysen muss man daher beide Niederschläge in Salzsäure lösen und nochmals mit Ammoniak fällen. Das Eisenoxydhydrat kann man auf dem Filter lösen, die Thonerde muss durch Abklatschen vom Filter möglichst entfernt werden, bevor man in Salzsäure löst.

1) Meist enthält die Kieselsäure geringe Mengen Eisen, das sich durch Auswaschen nicht ganz entfernen lässt. Bei genauen Analysen übergiesst man daher das SiO_2 nach dem Wägen mit etwa 1 ccm Flussssäure, fügt 2 Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu, dampft zur Trockene ein und erhitzt den Rückstand bis zu eben beginnender Rotglut (?). Dann wägt man wieder und bringt das zurückgebliebene Fe_2O_3 von dem SiO_2 in Abzug. Dasselbe ist sodann in einigen Tropfen conc. Salzsäure zu lösen und mit dem Filtrat von der Kieselsäure zu vereinigen.

2) Nöthigenfalls ist eine kleine Quantität Ammoniak durch Destilliren über Kalk von Kohlensäure zu befreien.

Mangan. Die meisten Granaten enthalten kleine Mengen (bis zu 10/o Mangan,¹⁾ welches sich fast vollständig in dem Filtrat von Eisen und Aluminium vorfindet. Um dasselbe zu bestimmen, versetzt man die ammoniakalische Lösung mit circa 1/2 ccm reinem Wasserstoffsuperoxyd, lässt 24 Stunden bei mässiger Wärme stehen, filtrirt den entstandenen Niederschlag (?) ab und bestimmt das Mangan entweder als Pyrophosphat (siehe Nr. XI.) oder als Sulfat (durch Lösung in Salzsäure, Eindampfen nach Zusatz von 2 bis 3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure und schwaches Glühen).

Calcium und Magnesium werden im Filtrat nach der bei Dolomit (Nr. V.) gegebenen Vorschrift getrennt und bestimmt.

Man berechne aus dem Resultat der Analyse die Formel des Minerals! (Siehe S. 8.)

XV. Kohlensäurebestimmung.

Bestimmungsweisen der Kohlensäure durch Glühen oder Behandlung mit Salzsäure zersetzbarer Substanzen nach den sogenannten Verlustmethoden sind schon früher (V.) angeführt worden.

Die Methode der direkten Wägung ist allgemein anwendbar bei den Carbonaten. Folgende Apparate sind erforderlich:

1) Ein Kaliapparat, welcher zur Absorption der Kohlensäure dient. Derselbe wird mit concentrirter Kalilauge (1 Teil Aetzkali auf 2 Teile Wasser) gefüllt und zwar saugt man so viel davon in den Apparat, dass die drei unteren Kugeln etwas mehr als zur Hälfte gefüllt sind. Man befestigt ferner an ihm mittels eines durchbohrten Korkstopfens ein kleines Röhrchen, das in eine verengte offene Spitze ausläuft und auf folgende Weise beschickt wird. Zunächst an die Spitze bringt man etwas Glaswolle, auf diese eine Schicht von grobkörnigem Natronkalk, wieder etwas Glaswolle, dann schliesst man mit einem durchbohrten Stopfen, verbindet das Röhrchen mit der kleineren Kugel des Kaliapparates und verstreicht den Kork mit einer dünnen Schichte feinen Siegel-lacks. Bei Nichtgebrauch des Kaliapparates verschliesst man seine Enden mit Stückchen Gummischlauch, in die man gut passende rundgeschmolzene Glasstäbchen steckt. Am (Liebig'schen) Apparat

¹⁾ Erkennbar an der grünen Farbe der nach dem Aufschliessen erhaltenen Schmelze.

wird ferner ein Platindraht in Form einer Schlinge angebracht, mittels deren er am Wagbalken aufgehängt werden kann.

2) Zwei Chlorcalciumröhren zum Trocknen von Kohlensäure und Luft. Herstellung und Handhabung siehe unter V.: Sättigen mit Kohlensäure und Entfernen der nicht absorbirten Kohlensäure durch einen Luftstrom.

3) Eine Bunsen'sche Pumpe mit einem längeren Kautschukschlauch, welcher gut auf das Chlorcalciumrohr passt und an dem sich eine Klemmschraube befindet, um später den Luftstrom reguliren zu können. Die Pumpe wird vor dem Versuch mit dem Kaliapparat verbunden und die Klemmschraube so gestellt, dass beim Saugen der Pumpe ein langsamer Luftstrom (man zähle höchstens 2 Blasen in der Sekunde) den Kaliapparat passirt.

4) Ein Verbrennungsrohr von ca. 30 cm Länge und 1 cm Durchmesser. Dieses muss innerlich vollkommen von Staub und Feuchtigkeit befreit werden. Die Kanten der beiden Enden sind rund zu schmelzen.

5) Ein Porzellanschiffchen zur Aufnahme der zu analysirenden Substanz und des zur Zersetzung dieser dienenden Kaliumdichromates.

6) Eine Woulf'sche Flasche mit Natronlauge, mittels welcher der später durch den Apparat zu saugende Luftstrom von Kohlensäure befreit werden soll.

Ausführung der Analyse.

Wägung des Kaliapparates. Nachdem derselbe äusserlich sorgfältig gereinigt worden ist und zur Ausgleichung der Temperatur eine Stunde im Wägezimmer gestanden hat, wird er nach Entfernung der Verschlüsse gewogen.

Beschickung der Röhre und des Schiffchens. Man vermischt die zu analysirende Substanz in einer kleinen Achatreischale mit etwa dem 4fachen Gewicht trockenen Kaliumdichromates und verreibt zu einem feinen Pulver. Dieses füllt man in das Schiffchen und entfernt die in der Reibschale noch haftenden Theilchen durch gepulvertes Dichromat, das man zuoberst auf das Schiffchen verteilt. Dieses wird dann bis in die Mitte des Verbrennungsrohres eingeschoben, ohne dass von der Beschickung etwas im Rohre verstreut wird.

Zusammenstellung des Apparates. (Fig. 5.) Man legt das Verbrennungsrohr in einen kleinen Verbrennungssofen und verbindet es mittels eines Kautschukstopfens mit einem Chlorcalciumrohr, welches weiter mit dem gewogenen Kaliapparat durch einen Kautschukschlauch in Verbindung gebracht wird, und zwar so, dass die grössere Kugel dem Chlorcalciumrohr benachbart ist. An das Röhrchen des Kaliapparates befestigt man das zweite Chlorcalciumrohr, damit während des Versuches keine Feuchtigkeit in den Kaliapparat dringen kann. Alle Verschlüsse müssen luftdicht sein. Prüfung darauf vor Beginn der Operation. Das andere Ende des Verbrennungsrohres wird mit einem durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in welchem ein durch Kautschukschlauch mit der Woulf'schen Flasche verbundener Glashahn steckt.

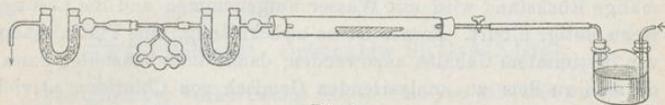


Fig. 5.

Ausführung. Nachdem man den Glashahn geschlossen hat, wird das Verbrennungsrohr an dem dem Kaliapparat zugekehrten Ende beginnend langsam erhitzt, bis schliesslich der Inhalt des Schiffchens zusammenschmilzt und die Gasentwicklung nachgelassen hat. Dies erkennt man daran, dass keine Gasblasen mehr durch den Kaliapparat getrieben werden. Nun befestigt man das zweite Chlorcalciumrohr (s. o.) an der vorher regulirten, schwach saugenden Pumpe, öffnet den Glashahn langsam und lässt pro Sekunde ungefähr eine Gasblase durch den Kaliapparat treten. Nach 30 Minuten unterbricht man die Operation, nimmt den Kaliapparat ab, verschliesst und wägt ihn nach Ablauf einer Stunde, genau wie oben angegeben wurde.

NB. Nach der vorstehenden Methode kann man in wasserhaltigen Carbonaten Wasser und Kohlensäure gleichzeitig bestimmen, nur muss dann ausser dem Kaliapparat auch das erste Chlorcalciumrohr, welches das Wasser aufzunehmen hat, gewogen und zwischen den Glashahn und die Woulf'sche Flasche eine zweite Flasche mit concentrirter Schwefelsäure oder ein Chlorcalciumrohr eingeschaltet werden (?). Im Uebrigen

verfährt man wie oben angegeben. Das zur Verwendung kommende Kaliumbichromat muss in diesem Falle vor dem Versuche natürlich sorgfältig getrocknet worden sein.

XVI. Seignettesalz $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Trennung von Kalium und Natrium. Das durch Umkrystallisiren gereinigte, vollständig trockene, abgewogene Salz (0,5 bis 0,7 g) wird in einem bedeckten Platintiegel verascht und der Glührückstand nach dem Erkalten völlig mit Wasser ausgezogen. Die filtrirte Lösung wird in einer mit einem Uhrglas bedeckten (?) Platinschale vorsichtig mit Salzsäure angesäuert und mit einer 10procentigen Platinchloridlösung im Ueberschuss (?) versetzt.

Die anzuwendende Platinchloridlösung muss rein sein. Eventuell muss sie zur Entfernung von Oxyden des Stickstoffes (Prüfung?) wiederholt zur Trockene abgedampft werden; der jedesmalige Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und die Lösung, wenn nötig, filtrirt. Ferner ist es zweckmässig, eine Platinlösung von bestimmtem Gehalte anzuwenden, damit man beurteilen kann, ob man zu dem zu analysirenden Gemisch von Chloriden so viel Platinchlorid zugesetzt hat, dass nicht nur das Chlorkalium, sondern auch alles Chlornatrium in das Platindoppelsalz übergeführt worden ist (?).

Kalium als K_2PtCl_6 . Man verdampft die Lösung auf dem Wasserbade, bis eine reichliche Krystallabscheidung stattgefunden hat, gibt dann das 4—5fache Volumen Alkohol hinzu, lässt einige Zeit stehen (die über den Krystallen stehende Flüssigkeit muss deutlich gelb gefärbt sein) und decantirt auf ein gewogenes, bei 105° getrocknetes Filter, das mit Alkohol befeuchtet ist. Nun wäscht man in der Schale mit Alkohol, alsbald mit einem Gemenge gleicher Teile Alkohol und Aether, sammelt den Niederschlag auf dem Filter und wäscht noch einige Male mit Alkohol-Aether. Filter und Niederschlag werden schliesslich bei 105° 1—2 Stunden lang getrocknet und gewogen. Um genaue Resultate zu erhalten, muss das Salz nach dem Wägen durch Glühen im Wasserstoffstrom zersetzt (?) und aus der erhaltenen Menge Platin die in der analysirten Mischung vorhandene Menge Kalium berechnet werden ($1 \text{ Pt} = 2 \text{ K}$).

Natrium als NaCl oder Na_2SO_4 . Das Filtrat, welches Natriumplatinchlorid, Alkohol und Aether enthält, wird in ein mit einem

Kühler verbundenes Kölbchen gebracht und auf dem Wasserbade anfangs gelinde, später stärker so lange erwärmt, bis Alkohol und Aether abdestillirt sind (Aether siedet bei 35°, Alkohol bei 78°). Alsdann leitet man durch die Flüssigkeit im direkten Sonnenlichte so lange Wasserstoffgas, bis dieselbe farblos geworden ist, worauf man sie 3 Stunden verstopft stehen lässt. Durch diese Behandlung wird alles Platin als Metall aus der Flüssigkeit abgeschieden und kann abfiltrirt werden. (Das Platin kann auch dadurch entfernt werden, dass man die Flüssigkeit mit wenig Ameisensäure so lange in das heisse Wasserbad stellt, bis sie entfärbt ist.) Das Filtrat verdampft man in einer geglühten und gewogenen Platinschale zur Trockene, erhitzt gelinde (?) und wägt das zurückbleibende Chlornatrium (vergleiche III.), oder man führt das Chlornatrium durch Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure in das Natriumsulfat über und wägt (nach I.).

XVII. Feldspat, Orthoklas $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlK}[\text{Na}]$.

Bezüglich der Vorbereitung für die Analyse gilt das unter IV. und XIV. Gesagte. Zunächst hat man das Mineral qualitativ zu untersuchen. Auch hier ist die Substanz zu äusserst feinem, zwischen den Zähnen nicht mehr knirschendem Pulver zu zerreiben.

Kieselsäure, Aluminium, Eisen, sowie etwa vorhandenes Calcium und Magnesium sind in derselben Weise zu bestimmen, wie bei Granat (Nr. XIV.) angegeben.

Alkalien. Um in Silicaten die Alkalien bestimmen zu können, verfährt man auf folgende Weise. Das abgewogene Silicat wird in einem grösseren Platintiegel mit der 7fachen Menge von reinem Fluorammonium (welches beim Glühen keinen Rückstand hinterlassen darf) gemengt, auf dem Wasserbade erwärmt und sehr wenig Wasser hinzugefügt, so dass sich das Ganze, während es warm ist, zu einem Brei anrühren lässt. Wenn nach weiterem Erwärmen und zeitweisem Umrühren mit einem Platindraht die Masse trocken geworden ist, erhitzt man gelinde über einer kleinen Gasflamme und steigert nach einigen Stunden schliesslich die Temperatur bis zur dunkelsten Rotglühhitze. Wenn sich keine Dämpfe (?) mehr entwickeln, wird mit wenig verdünnter Schwefelsäure übergossen und die überschüssige Schwefelsäure abgeraucht. (Man hüte sich vor der äusserst schädlichen Wirkung der entweichenden Dämpfe

und operire immer unter einem Abzuge.) Der Rückstand wird längere Zeit mit warmer Salzsäure behandelt, wodurch eine klare Lösung entstehen muss, andernfalls muss der unlösliche Rückstand abfiltrirt und nochmals der Einwirkung von Fluorammonium unterworfen werden. Aus der erhaltenen Lösung fällt man die Schwefelsäure mittels Chlorbaryum in der Siedehitze, fügt, ohne das Baryumsulfat zu entfernen, Ammoniak und Ammoniumcarbonat zu (was enthält der Niederschlag?), filtrirt und wäscht völlig aus. Nachdem das Filtrat in einer grossen Platinschale eingedampft und durch gelindes Erhitzen die Ammoniumsalze verjagt sind, nimmt man den Rückstand mit Wasser auf und bestimmt die als Chlorid vorhandenen Alkalien nach XVI, vorausgesetzt, dass Kalium und Natrium zugleich zugegen sind; wenn nicht, so bestimmt man das Kalium als Chlorid oder besser als Sulfat. Enthält das Filtrat auch Magnesia, so verfährt man ebenso, wie zur Trennung von Kalium und Natrium angegeben ist. Man erhält dann das Magnesium zusammen mit Natrium als Chlorid. Zur quantitativen Bestimmung wägt man $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2$, nimmt mit Wasser auf, bestimmt letzteres durch Fällung als Ammoniummagnesiumphosphat nach V. und berechnet das Natrium aus der Differenz.

Andere Aufschliessungsmethoden von Silicaten zum Zwecke der Bestimmung von Alkalien mittels freier Fluorwasserstoffsäure oder Borsäure siehe in den Handbüchern der quantitativen Analyse.

XVIII. Nickel- und Kobalt-Kaliumsulfat.

$\text{NiSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoSO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Liebig'sche Methode.

Nickel als NiO. Die abgewogene Substanz wird in einer Platin- oder Porzellanschale in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade mit so viel reiner Kalilauge versetzt, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Dann setzt man unter fortwährendem Erwärmen eine Lösung von reinem Cyankalium zu, bis die zuerst entstandene Fällung sich wieder gelöst hat und die Flüssigkeit nach Blausäure riecht. Nachdem man noch 45 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt hat (?) (das verdampfte Wasser muss ersetzt werden), fügt man zu der warmen Lösung so viel reines, geschlammtes Quecksilberoxyd, dass der Niederschlag (?) gelb gefärbt

ist. Nun erwärmt man noch eine Stunde, lässt erkalten, filtrirt und wäscht aus; nach dem Trocknen wird unter dem Abzug (?) bis zur Gewichtsconstanz geglüht.

Kobalt als Co. Das Filtrat (?) wird mit Salpetersäure sorgfältig neutralisirt und mit einer möglichst neutralen Lösung von Mercuronitrat versetzt. Der Niederschlag (?) wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen in einen gewogenen und ausgeglühten Rose'schen Tiegel gebracht, unter dem Abzug geglüht und das Produkt (?) schliesslich im Wasserstoffstrom über einem Bunsen'schen Brenner bei starker Glühhitze zu Metall reducirt.

Nach dem Wägen prüft man das Metall auf etwaige alkalische Reaktion (?), wäscht es, im Falle eine solche zu beobachten ist, mit siedendem Wasser, trocknet es wieder, glüht von Neuem im Wasserstoffstrom und wägt.

Eine andere Methode zur Trennung von Kobalt und Nickel mittels salpetrigsauren Kali's nach Fischer und Stromeyer siehe die Handbücher der quantitativen Analyse.

XIX. Fahlerz.

1. Methode von Berzelius und Rose.

Die Fahlerze enthalten Arsen, Antimon, Schwefel, Eisen, Kupfer und ausserdem häufig wechselnde Mengen von Quecksilber, Silber, Blei, Wismut und Zink. Die qualitative Zusammensetzung des Minerals, welches sehr häufig auch Gangart enthält, muss zum Zwecke der quantitativen Analyse bekannt sein.

Metalle. Von dem möglichst fein gepulverten Mineral (ca. 5 g) wird mittels eines Wägeröhrchens in eine schwer schmelzbare Kugelröhre¹⁾ (Fig. 6) circa 1 g abgewogen, worauf letztere mit einer mit Glaswolle gefüllten, horizontalen Röhre verbunden wird. Die Glaswolle ist mit einer Mischung von 4 Teilen verdünnter Salzsäure (1:4) und 1 Teil 10 procentiger Weinsäure getränkt. Das enge Ende der zweiten Röhre steht mittels eines Kautschukschlauches mit einem Natronlauge enthaltenden Gefässe in Verbindung, das zur Absorption des überschüssigen Chlors dient.

1) Es ist ebenso zweckmässig, statt der Kugelröhre ein kurzes, beiderseits rundgeschmolzenes Verbrennungsrohr anzuwenden, in welches die in einem Porzellanschiffchen befindliche und vorher darin abgewogene Substanz eingeschoben wird.

Am andern Ende schliesst sich an die Kugelhöhren ein mit Wasch- und Trockenapparaten verbundener Chlorentwicklungsapparat. Man leitet, nachdem man sich von der Dichte der Verschlüsse überzeugt hat, einen langsamen Strom völlig getrockneten Chlors durch die Kugelhöhre, welche sich durch die Einwirkung des Chlors auf das Fahlerz anfangs von selbst erhitzt. Es ist gut, die Substanz in der Kugelhöhre während der Operation von Zeit zu Zeit etwas zu schütteln, damit das Fahlerz allseitig mit Chlor in Berührung kommt. Hat sie sich wieder abgekühlt, so erwärmt man die Kugel mit einer Flamme gelinde, wobei die flüchtigen Chloride von den nicht flüchtigen durch Sublimation geschieden werden.

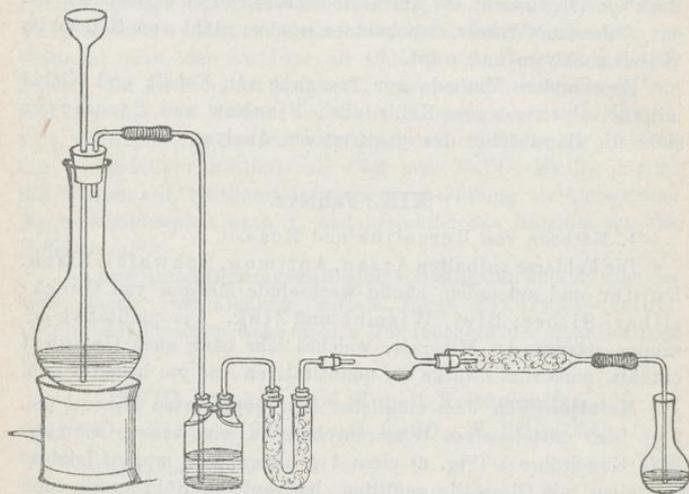


Fig. 6.

Verflüchtigt werden: S, As, Sb, Hg, ein Teil des Fe, bei sehr starkem Erhitzen der Kugel auch etwas Zn.

Nicht verflüchtigt werden: Cu, Ag und der grössere Teil von Fe und Zn.

Erkennt man die Sublimation als beendet, so schneidet man die Kugelhöhre an ihrem kurzen Ende an einer Stelle, welche durch Erwärmen vorher frei von Sublimat zu machen ist, ab,

bringt das Sublimat durch Salzsäure und Weinsäure in Lösung und wäscht die mit Glaswolle gefüllte Röhre unter Zuhilfenahme der Saugpumpe wiederholt mit Wasser, wenn nötig unter Zusatz von Salzsäure, sorgfältig aus. (Controle, Vorgang bei der Einwirkung des Chlors auf das Fahlerz?)

Analyse des sublimirten Theils des Minerals. Man erhitzt die Lösung (was enthält sie?), bis sie gänzlich chlorfrei ist, und fällt in gelinder Wärme mittels Schwefelwasserstoff As und Sb als Sulfide, saugt den Niederschlag nach dem Absitzen ab, wäscht ihn gut aus und verfährt dann bezüglich der Bestimmung des As und Sb so, wie es in XII. ausführlich beschrieben wurde.

Enthält das zu analysirende Fahlerz auch Quecksilber, so fällt dieses mit As und Sb als Schwefelquecksilber nieder. In diesem Falle bringt man den ausgewaschenen und trocken gesaugten Niederschlag mittels einer Federfahne in ein Becherglas, gibt reine Kalilauge in genügender Menge zu (Vorgang?) und filtrirt von dem ungelöst bleibenden HgS ab. Nach dem Auswaschen löst man letzteres in Salzsäure unter Zusatz von chloresurem Kalium (?) und bestimmt das Hg schliesslich als Sulfid nach VII.

Das Filtrat von dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag, in welchem sich ein Teil des im Fahlerz enthaltenen Eisens befindet, bringt man später zu dem Filtrat von dem aus dem nicht sublimirten Teil des Fahlerzes stammenden Schwefelwasserstoffniederschlag.

Analyse des in der Kugelhöhre zurückgebliebenen Theils. Man stellt die Kugelhöhre in ein Becherglas, bringt Salzsäure dazu und lässt sie längere Zeit unter Erwärmen damit in Berührung. Enthält das Fahlerz Silber, so bleibt dieses hiebei als unlösliches AgCl zurück und wird nach dem Abfiltriren und Auswaschen nach I. bestimmt. Enthält das Mineral Gangart, so bleibt dieselbe ebenfalls ungelöst und wird nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen im Platintiegel geglüht und gewogen. Sind Silber und Gangart gleichzeitig vorhanden, so trennt man dieselben durch Ausziehen mit Ammoniak oder Cyankalium etc.

Die von dem Chlorsilber und der Gangart abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff gefällt, wodurch das Kupfer als CuS abgeschieden wird, das man dann nach XIII. weiter be-

handelt. Das erhaltene Schwefelkupfer ist auf seine Reinheit zu prüfen, vor Allem auf einen etwaigen Arsengehalt, da ein solcher auf unvollständige Zersetzung des Fahlerzes schliessen lassen würde.

Im Filtrate von CuS sind Eisen und Zink enthalten. Man bringt zu demselben noch obiges eisenhaltige Filtrat (aus dem sublimirten Teil des Fahlerzes), concentrirt die Flüssigkeit wenn nötig und fällt in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit Ammoniak und Schwefelammonium (?). Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen und in Salzsäure gelöst. Nachdem die erhaltene Lösung durch chloresaures Kalium oxydirt (?) und das freie Chlor wieder verjagt ist, wird das Eisen durch Baryumcarbonat gefällt, wie es in XI. für Chrom angegeben ist.

Das zinkhaltige Filtrat wird durch Schwefelsäure barytfrei gemacht und das Zink alsdann durch Natriumcarbonat am besten in einer Platinschale in der Siedehitze als basisches Zinkcarbonat (?) gefällt. Der Niederschlag wird nach dem Absitzen filtrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Schliesslich bringt man ihn möglichst vollständig vom Filter in einen gewogenen Platintiegel und glüht ihn; das Filter wird für sich verbrannt (?) (Vorgang?).

Schwefel. Die Schwefelbestimmung im Fahlerz führt man durch Oxydation mit chloresaurem Kalium, besser gelbem Quecksilberoxyd, in einer schwer schmelzbaren, an einem Ende zugeschmolzenen Röhre (Fig. 7) aus. Bei der Anwendung von Queck-

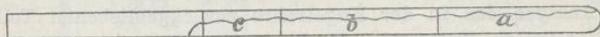


Fig. 7.

silberoxyd soll sie eine Länge von 40 cm haben. Das nötige Quecksilberoxyd (20 g) wird in einer Schale auf dem Wasserbad völlig getrocknet und einen Tag in den Exsiccator gestellt. Ferner ist reines wasserfreies Natriumcarbonat (40 g) erforderlich, welches man vor dem Gebrauch in einen Tiegel über der freien Flamme gelinde erhitzt und im Exsiccator erkalten lässt. Das getrocknete Quecksilberoxyd wird mit ungefähr der nämlichen Gewichtsmenge des Carbonates in einer Reibschale innig gemengt, worauf die Röhre mit einer gegen 20 cm langen Schicht dieser Mischung

(a+b) beschickt wird. Man bringt jetzt mittels eines längeren, engen Wägeröhrchens das zu analysirende Fablerz darauf, mischt es mittels eines kupfernen Drahtes aufs Innigste mit dem Oxydationsgemenge und zwar in der Weise, dass schliesslich das Oxydationsgemenge (a) und dessen Mischung (b) mit dem Fablerz je eine circa 10 cm lange Schicht bilden. Nun wird der Mischdraht mit einer geringen Quantität des Oxydationsgemenges abgespült und endlich eine 5 cm lange Schicht (c) Natriumcarbonat daraufgebracht, so dass circa 15 cm des Rohres leer bleiben.

Es wird jetzt ein Kanal geklopft, das Rohr in einen kleinen, unter dem Abzug aufgestellten Verbrennungsofen gebracht und ein Kolben zum Auffangen des abdestillirenden Quecksilbers vorgelegt. Dann erhitzt man das Rohr auf der offenen Seite beginnend allmählich gegen das geschlossene Ende zu, worin sich das reine Oxydationsgemisch befindet (Vorgang?). Schliesslich erhitzt man die ganze Röhre zum Rotglühen. Nach 15 Minuten ist der Versuch beendet. Nun dreht man die Flammen allmählich aus, so dass das Rohr langsam abkühlt, ohne zu zerspringen. Dann schüttet man den Inhalt des Rohres in ein Becherglas, löst ihn in Wasser auf, filtrirt und säuert bei bedecktem Glase vorsichtig mit Salzsäure an. Hierauf fällt man die Schwefelsäure mittels Chlorbaryum unter Beobachtung der früher angegebenen Bedingungen (II.). Man prüfe das geglühte und gewogene Baryumsulfat auf seine Reinheit (?); es muss weiss sein. Ist es stark durch Metalloxyd verunreinigt, so wird es durch Schmelzen mit Natrium, Kaliumcarbonat im Platintiegel aufgeschlossen und die Schwefelsäure aus der filtrirten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung der Schmelze wieder durch Chlorbaryum abgeschieden. — Droht das Rohr beim Abkühlen zu springen, so bringt man es heiss in eine grosse mit Wasser gefüllte Porzellanschale, wodurch es in kleine Teile zerspringt.

2. Methode von Bunsen.

Metalle ausser Quecksilber; Gangart. 1,0—1,5 g des feinst gepulverten Minerals werden in einem nicht zu kleinen Platintiegel gewogen und auf dem Wasserbade mit Schwefelkalium digerirt.

Die Schwefelkaliumlösung wird dargestellt, indem man etwa 10—20 g reines Aetzkali in der 8—10fachen Menge Wasser

auflöst, die Lösung in zwei gleiche Teile teilt, die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff sättigt (?) und die andere Hälfte dazu gibt (?). Haben sich in der Flüssigkeit schwarze Flocken (?) abgeschieden, so muss sie filtrirt werden.

Das Fahlerz wird im Platintiegel mit so viel Schwefelkaliumlösung übergossen, dass der Tiegel höchstens zu zwei Drittel gefüllt ist, und unter zeitweisem Umrühren mit einem Platindraht 20—30 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Dann lässt man absitzen und decantirt direkt in ein grosses, 1—2 Liter fassendes Becherglas. Die Aussenwand des Tiegels muss mit Wasser abgespritzt werden. Diese Behandlung des Erzes mit Schwefelkalium wird 6mal ausgeführt. Dann verdünnt man den Inhalt des Becherglases auf 1—1½ Liter, lässt stehen, bis das abgeschiedene Schwefeleisen (?) sich abgesetzt hat, und filtrirt durch ein kleines Filter. Das Filter wird ausgewaschen. Aus dem Filtrat werden durch verdünnte Schwefelsäure Schwefelarsen und Schwefelantimon gefällt: Portion I.

Das Schwefeleisen enthaltende Filter wird getrocknet, eingeäschert und sammt dem im Schwefelkalium ungelöst gebliebenen, vorher getrockneten Rückstand in einen grossen Porzellantiegel gebracht, darin mit 30—40 cem rauchender Salpetersäure übergossen, mit einem Uhrglas bedeckt und nach Beendigung der lebhaften Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollkommen aufgeschlossen. Dann wird zur Trockene verdampft, der Rückstand ½ Stunde mit Schwefelkalium erwärmt und dann in einem grossen Becherglase auf 1—1½ Liter verdünnt. Die geklärte Flüssigkeit wird abfiltrirt.

Das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das gefällte Schwefelarsen und Schwefelantimon (Portion II) sammt Portion I abgesaugt. Die Sulfide werden noch feucht in einen grossen Porzellantiegel gebracht, ohne das Filter aus dem Trichter zu nehmen oder zu zerreißen, in reiner, nicht zu concentrirter Kalilauge gelöst, die Flüssigkeit durch das alte Filter gegossen, letzteres mit heissem Wasser ausgewaschen und die Lösung (?) nach eventuellem Einengen im Porzellantiegel nach Zusatz von 8—10 g reinem Aetzkali durch Einleiten eines raschen Chlorstromes oxydirt. Weitere Behandlung nach XII.

Der Niederschlag, d. h. der auch bei der zweiten Behandlung mit Schwefelkalium darin unlösliche Teil des Minerals wird

nach dem Trocknen sammt dem eingäscherten Filter in einem grossen Porzellantiegel mit rauchender Salpetersäure übergossen, zur Trockene eingedampft, dann zweimal mit verdünnter Schwefelsäure stark eingedampft, mit Wasser verdünnt und filtrirt. Auf dem Filter bleiben Gangart und eventuell Bleisulfat. Dieselben werden geglüht und gewogen. Nach der Wägung wird — soferne Blei vorhanden ist — alles in ein Becherglas gebracht und durch wiederholtes Auskochen mit verdünnter Salpetersäure das Bleisulfat extrahirt. Die als Rückstand bleibende Gangart wird abermals geglüht und gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt die Menge des Bleisulfates. (Zur Controle kann die mit Schwefelsäure versetzte salpetersaure Lösung des Bleisulfates eingetrocknet und letzteres direkt zur Wägung gebracht werden.)

Im Filtrat von Gangart und Bleisulfat sind alle übrigen Metalle enthalten. Man versetzt mit einigen Tropfen concentrirter Salzsäure und lässt 12 Stunden stehen, wodurch das Silber ausgefällt wird.

Aus dem Filtrat von Silber wird durch Schwefelwasserstoff das Kupfer abgeschieden und nach dem Glühen im Wasserstoffstrom als Sulfür gewogen. (Die Bestimmung des Quecksilbers geschieht in einer besonderen Portion?)

Das Filtrat vom Schwefelkupfer wird nach Wegkochen des Schwefelwasserstoffs heiss mit Soda neutralisirt und mit bernsteinsaurem Natrium versetzt, wodurch Eisen gefällt wird (?). Das Filtrat wird concentrirt, sich ausscheidendes Eisen am nächsten Tag abfiltrirt, mit der ersten Portion vereinigt und nach dem Glühen an der Luft (?) zur Wägung gebracht. Der Glührückstand darf nicht alkalisch reagiren (?).

Aus dem Filtrat vom Eisen fällt man durch Natriumcarbonat die geringen Mengen der übrigen Metalle (Zn, Ni, Ca etc.) zusammen aus und wägt nach dem Glühen ohne weitere Trennung.

Quecksilber. Die Bestimmung des Quecksilbers wird auf trockenem Wege durch Glühen der Substanz mit vollkommen entwässertem Aetzkalk oder besser Bleioxyd ausgeführt. In eine schwer schmelzbare, einerseits zugeschmolzene Glasröhre von 50 bis 55 cm Länge wird eine circa 5 cm lange Schicht Magnesit, eine 10—12 cm lange Schicht Bleioxyd, hierauf aus einem längeren,

engen Wägeröhrchen die Substanz gebracht und mittels eines kupfernen Mischdrahtes innig mit dem Metalloxyd gemischt. Schliesslich bringt man noch eine 10—15 cm lange Schicht Oxyd in die Röhre, klopft einen Kanal und verschliesst mit einem lockeren Asbestpfropfen. Das Rohr wird in einem kleinen Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt; ihr gereinigtes, leeres Ende muss mindestens 20 cm aus dem Ofen hervorragen. Das Quecksilber condensirt sich im kalten Teil des Rohres (?); derselbe wird zuletzt durch einen Tropfen Wasser abgesprengt, gewogen und nach Entfernung des Metalls durch Erhitzen zurückgewogen.

Schwefel. Siehe S. 42.

XX. Legirung von Antimon und Zinn.

Man bringt die abgewogene Menge der zerkleinerten Legirung in einen grossen Porzellantiegel (siehe IV.) und setzt nach und nach reine Salpetersäure (circa 1,4 sp. G.) zu, wobei man sich vor Verlusten durch Bedecken des Tiegels mit einem Uhrglas schützt (Vorgang?). Nachdem die heftige Einwirkung vorüber ist, erwärmt man auf dem Wasserbade, nimmt, nachdem man die Oxydation als beendet erkannt hat, das Uhrglas ab und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein.

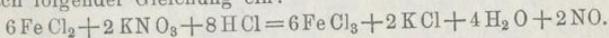
Antimon als Sb_2S_5 . Der Rückstand wird in einen Silbertiegel gebracht, der Porzellantiegel mit Natronlauge ausgespült, die Flüssigkeit ebenfalls in den Silbertiegel übergeführt und dann zur Trockene abgedampft. Hierauf gibt man in den Tiegel die achtfache Menge festes Aetznatron und hält durch Erhitzen über der kleinen Flamme eines Bunsen'schen Brenners die Masse einige Zeit im Schmelzen (Vorgang?). Die erkaltete Schmelze behandelt man so lange mit heissem Wasser, bis der ungelöste Teil feinkörnig erscheint, und setzt dann zur Verdünnung eine Mischung von einem Volumen Alkohol und drei Volumen Wasser zu, worauf man 24 Stunden unter zeitweisem Umrühren stehen lässt. Der ungelöst bleibende Teil wird abfiltrirt und mit obiger Mischung, der man noch einige Tropfen Sodalösung zugesetzt hat, ausgewaschen (Controle?). Nachdem man den Niederschlag vom Filter in ein Bechergläschen gespült hat, lässt man heisse Salzsäure durch das ursprüngliche Filter in das Gläschen fliessen und füllt, eventuell nach dem Verdünnen

der erhaltenen Lösung mit Wasser in der Kälte das Sb durch Schwefelwasserstoff als Sulfid (?), welches weiter nach XII. behandelt wird.

Zinn als SnO_2 . In das Filtrat vom sauren pyroantimonsauren Natrium, welches das Zinn enthält (in welcher Form?), wird nach dem Uebersättigen mit Salzsäure Schwefelwasserstoff eingeleitet und der erhaltene Niederschlag bei bedecktem Glas an einem warmen Ort circa 24 Stunden absitzen gelassen. Man filtrirt dann das Schwefelzinn (?) ab, wäscht es mit Wasser aus und trocknet es. Hierauf bringt man den Niederschlag vom Filter in einen ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel von mittlerer Grösse, wärmt zuerst bei bedecktem Tiegel an und erhitzt hierauf nach Abnahme des Deckels stärker (Rösten?). Das Filter wird für sich verbrannt und die Asche zu dem Uebrigen gegeben. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, setzt man vorsichtig (?) etwa Salpetersäure (1,4 sp. G.) zu, erwärmt auf dem Wasserbade, dampft später zur Trockene ab und glüht schliesslich den Rückstand mittels des Gebläses unter zeitweiser Zugabe kleiner Stückchen Ammoniumcarbonates (Grund?), worauf man erkalten lässt und wägt. Bleibt nach wiederholtem Glühen unter Zusatz von Ammoniumcarbonat das Gewicht constant, so ist die Bestimmung als beendet anzusehen.

XXI. Gasometrische Bestimmung der Salpetersäure in Kaliumnitrat.

Salpetersaure Salze wirken in saurer Lösung auf Ferrochlorid nach folgender Gleichung ein:



Auf diese Reaktion gründet sich eine Methode zur Bestimmung von Salpetersäure und von Nitraten, indem man die Menge des gebildeten Stickoxydes volumetrisch bestimmt und daraus den Salpetersäuregehalt der zu analysirenden Substanz berechnet.

Für diese Methode ist der Apparat Fig. 8 nötig.¹⁾ A ist ein circa 150 ccm fassendes Kölbchen, welches zur Aufnahme der zu analysirenden Substanz dient und mit einem doppelt durchbohrten

1) Einfachere Form vgl. Kratschmer, Zeitschrift f. analyt. Chemie 26, 208.

Kautschukstopfen verschlossen wird, der die beiden gebogenen Röhren *bc* und *fg* enthält. Erstere ist unterhalb des Stopfens zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen, letztere ragt nicht unter der Oeffnung des Stopfens heraus. Die Röhren sind bei *c* und *g* mit den Röhren *id* und *kh* durch enge Kautschukschläuche verbunden und an diesen Stellen durch Klemmschrauben verschliessbar. Ueber das untere Ende der Röhre *kh* ist ein Stückchen Kautschukschlauch gezogen, um sie vor dem Zerbrechen zu schützen. *B* ist eine Glaswanne, die mit 10procentiger Natronlauge oder gesättigter Kochsalzlösung gefüllt ist. *C* ein in $\frac{1}{10}$ ccm getheiltes, enges, mit ausgekochter Natronlauge oder Kochsalzlösung gefülltes Eudiometer. Man bezeichnet an dem Kölbchen *A* durch aufgeklebte Papierstreifen, wie weit das Volumen von 10 ccm reicht.

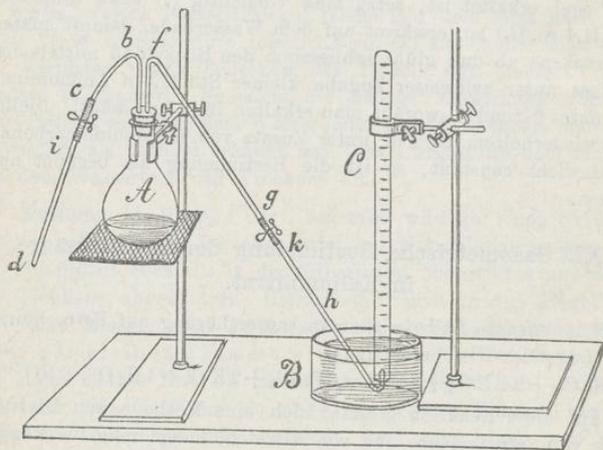


Fig. 8.

Die zu analysirende Substanz (höchstens 0,15 bis 0,2 g) wird in das Kölbchen *A* gewogen und hier in einer ausgemessenen Menge Wasser aufgelöst. Hierauf kocht man bei offenen Röhren, um durch die Wasserdämpfe die atmosphärische Luft zu verdrängen (Grund?), und bringt nach einiger Zeit das untere Ende des

Entwicklungsrohres fgkh in die Natronlauge resp. Chlornatriumlösung, so dass die Wasserdämpfe durch dieselbe entweichen müssen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschukschlauch bei g mit den Fingern zusammen, wodurch, falls das Kochen schon lange genug fortgesetzt war, die Natronlauge rasch in dem Teil kh emporsteigen muss. Ist dies der Fall, so schliesst man die Klemmschraube bei g und lässt die Wasserdämpfe durch bcid entweichen, bis das Volumen der Flüssigkeit im Kölbchen nur mehr circa 10 ccm beträgt, worauf man die Flamme wegnimmt und die Klemmschraube bei c schliesst. Man füllt jetzt di mit Wasser, bringt das gefüllte Eudiometer über hk und wartet einige Minuten, bis sich durch Zusammenziehung der Schläuche bei g und c die Bildung eines Vacuums zu erkennen gibt. Unterdessen giesst man nahezu gesättigte, stark saure Ferrochloridlösung in ein kleines Becherglas, auf welchem durch aufgeklebte Papierstreifen die Volumina von je 25 ccm Flüssigkeit bezeichnet sind, taucht dann die Röhre di in dieselbe, öffnet den Quetschhahn bei c, lässt circa 25 ccm der Lösung entfliessen und schliesst c wieder. Man erwärmt jetzt A zuerst gelinde, bis die Kautschukschläuche bei c und g sich etwas aufblähen, dann öffnet man den Quetschhahn bei g und treibt das entwickelte Stickoxydul in das Eudiometer über. Später erhitzt man stärker, bis sich das Gasvolumen in C nicht mehr vermehrt. Es destillirt zuletzt Salzsäure über, die mit Begierde von der Natronlauge absorbiert wird, wodurch ein knatterndes Geräusch entsteht. Unter keinen Umständen darf Eisenlösung in das Eudiometer kommen.

Bedingungen für das Gelingen der Methode sind: 1) dass der Apparat vollständig schliesst; 2) dass man durch die entwickelten Wasserdämpfe jede Spur von Luft aus dem Apparate verdrängt; 3) dass nichts überspritzt.

Nach vollständigem Uebertreiben des Stickoxydes nimmt man das Einleitungsrohr kh aus dem Eudiometer und stellt letzteres in einen grossen Glascylinder, welcher so weit mit kaltem Wasser gefüllt ist, dass es darin völlig untergetaucht werden kann; das Ueberführen geschieht mit Hilfe eines kleinen Porzellanschälchens. Nach ungefähr einer Stunde bestimmt man die Temperatur des Wassers, notirt den Barometerstand, zieht das Eudiometer so weit aus dem Wasser, dass die Flüssigkeit innerhalb und ausserhalb der Röhre gleich hoch steht, und liest das Volumen des Gases ab.

Letzteres wird auf 0° C. und 760 mm Barometerstand nach folgender Formel reducirt:

$$V_1 = \frac{V (b-h)}{760 (1+at)}$$

V_1 = reducirtes Volum.

V = abgelesenes Volum.

b = beobachteter Barometerstand in Millimetern.

h = Tension (?) des Wasserdampfes bei der beobachteten Temperatur t in Millimetern Quecksilber.

t = Temperatur des Wassers in Centigraden.

a = 0,00366 ist der Ausdehnungscoefficient für Gase (?).

Tabelle für die Tension des Wasserdampfes von 10—23° C.

Temp. = t	Tens. = h	Temp. = t	Tens. = h
10° C.	9,1 mm	17° C.	14,4 mm
11 "	9,8 "	18 "	15,4 "
12 "	10,4 "	19 "	16,3 "
13 "	11,1 "	20 "	17,4 "
14 "	11,9 "	21 "	18,5 "
15 "	12,7 "	22 "	19,7 "
16 "	13,5 "	23 "	20,9 "

Multiplicirt man die durch V_1 ausgedrückte Anzahl Cubikcentimeter Stickoxyd mit $0,0896 \cdot 15 = 1,344$ ($0,0896$ mg ist das Gewicht von 1 ccm H, und NO ist 15 mal so schwer, warum?), so erhält man das Gewicht des entwickelten NO in mg. Die entsprechende Gewichtsmenge Salpetersäureanhydrid (N_2O_5) erhält man daraus durch Multiplication mit $\frac{54}{30} = 1,8$ (warum?), demnach aus V_1 durch Multiplication mit $\frac{0,0896 \cdot 15 \cdot 54}{30} = 2,419$.

XXII. Elektrolytische Bestimmung des Kupfers in Kupfersulfat.

Leitet man durch eine nicht zu stark saure Kupfersalzlösung einen elektrischen Strom, so wird an der negativen Elektrode das Metall abgeschieden, während die mit letzterem verbundenen Bestandteile des Salzes an die positive Elektrode gehen (?). Dieser

Vorgang, Elektrolyse, lässt sich zur quantitativen Bestimmung vieler Metalle verwerten.

Es sind hiezu folgende Gegenstände erforderlich:

- 1) Eine 9 cm weite, ungefähr 150—180 ccm fassende Platinschale als negative Elektrode.
- 2) Eine als positive Elektrode dienende Platinscheibe.
- 3) Ein in der Mitte fein durchbohrtes Uhrglas zur Bedeckung der Platinschale.
- 4) Ein zum Tragen der Elektroden geeignetes Stativ mit metallischen Contacten.
- 5) Ein Bunsen'scher Brenner, dessen Röhre abgeschraubt wird.
- 6) Ein oder zwei Bunsen'sche Elemente mit zwei nicht zu dünnen Leitungsdrähten. Behufs Füllung der Elemente wird zuerst die Schwefelsäure (1 : 20) und dann die Salpetersäure eingegossen. Für die folgende Kupferbestimmung werden 2 Bunsen'sche Elemente zu einem Elemente verbunden.

Die Ausführung der elektrolytischen Bestimmung des Kupfers gestaltet sich folgendermassen. Etwa 0,4 g reiner krystallisirter Kupfervitriol werden in die mit Alkohol gewaschene, im Luftbade getrocknete und gewogene Platinschale eingewogen, in wenig Wasser aufgenommen und mit so viel einer kalt gesättigten Lösung von oxalsaurem Ammonium versetzt (?), dass das Gesamtvolum der Flüssigkeit 120—150 ccm beträgt. Hierauf wird die Schale auf den für sie bestimmten Ring des Statives gesetzt, die elektropositive Elektrode in die Flüssigkeit eingeführt und letztere gleichzeitig mit dem durchbohrten Uhrglas bedeckt. Nun erwärmt man mittels eines einige Millimeter hohen Gasflämmchens, wie man es erhält, wenn man von einem Bunsen'schen Brenner die Röhre abschraubt, auf 40—50° und bewerkstelligt durch einen sehr schwachen (?) Strom die elektrolytische Zersetzung des Salzes. Die Schale wird zu diesem Zwecke mittels der Leitungsdrähte mit dem Zink, die Scheibe mit der Kohle der combinirten Bunsen'schen Elemente verbunden.

Das Kupfer scheidet sich allmählich als roter, glänzender festhaftender Ueberzug in der Platinschale ab. Das während der 4—6 Stunden in Anspruch nehmenden Operation verdampfende Wasser ist vorsichtig wieder zu ersetzen. Setzt man, nachdem

die ursprüngliche, tiefblaue Farbe der Lösung abgenommen hat, 15—20 ccm gesättigte Oxalsäurelösung zu, so erfolgt die Abscheidung noch rascher. Man unterbricht den Strom, wenn sich in einem herausgenommenen Tropfen der Flüssigkeit mit Ferrocyankalium kein Kupfer mehr nachweisen lässt, entleert die Schale, spült dreimal mit kaltem Wasser, dann ebenso oft mit Alkohol aus, trocknet im Luftbade und wägt. Die Differenz der beiden Wägungen ist als metallisches Kupfer in Rechnung zu ziehen.

B
ir
P
a
d
z
w
sc
ii
C

v
C
d
S
C

V
st
S
m

II. TEIL.

Massanalyse.

(Volumetrische oder Titriranalyse.)

Einleitung.

Bei der Gewichtsanalyse werden, wie wir gesehen haben, die Bestandteile der zu analysirenden Verbindung durch eine Reaktion in eine passende Form übergeführt, und die Menge des Endproduktes dieser Reaktion durch Wägung ermittelt. Die massanalytische Bestimmung einer Substanz dagegen beruht darauf, dass man ermittelt, wieviel einer bestimmten Substanz mit dem zu analysirenden Körper in Reaktion tritt. Will man beispielsweise das Chlor im Chlornatrium gewichtsanalytisch bestimmen, so führt man dasselbe durch Zusatz von Silbernitrat in Chlorsilber über, wägt dieses und berechnet aus der Menge des AgCl die des Cl . Dieselbe Reaktion, die nach der Gleichung



verläuft, benutzt man bei der massanalytischen Bestimmung des Chlors nur mit dem Unterschied, dass man hier nicht die Menge des gebildeten Chlorsilbers bestimmt, sondern feststellt, wieviel Silbernitrat in Reaktion treten muss, um sämtliches Chlor in Chlorsilber überzuführen.

Für gewöhnlich verfährt man bei der Massanalyse in der Weise, dass man eine Lösung, deren Gehalt an wirksamer Substanz (Titer) vorher genau festgestellt ist, auf die zu analysirende Substanz einwirken lässt, und mittels passender Messgefäße ermittelt, wie viele Cubikcentimeter dieser Lösungen zur Vollendung

einer Reaktion, zur Erzielung eines chemischen Effectes nötig sind. Die Massanalyse führt rascher und einfacher zum Ziele als die Gewichtsanalyse, die Zahl der Titrirmethoden jedoch, die an Genauigkeit mit den gewichtsanalytischen wetteifern können, ist eine verhältnismässig geringe. Für die Praxis hat die volumetrische Analyse in Folge der Einfachheit der Ausführung und des geringen Zeitaufwandes, welchen die meisten massanalytischen Methoden erfordern, ausserordentlichen Wert.

Messgefässe.

Als Einheit des Volumens der Flüssigkeit dient der Cubicentimeter, $1000 \text{ ccm} = 1 \text{ Liter}$. Alle bei der Massanalyse verwendeten Gefässe beziehen sich auf diese Volumeneinheit. Dieselben führen den Namen: Büretten, Pipetten, Messkolben und Messcylinder. Sie müssen alle graduirt sein, d. h. man muss an ihnen ablesen können, wie viele Cubicentimeter sie fassen. Die Graduierung geschieht mit Wasser bei einer Temperatur von $17,5^{\circ} \text{ C.} (= 14^{\circ} \text{ R.})$.

a) Büretten. Die Bürette ist im allgemeinen eine cylindrische Glasröhre von verschiedener Länge und verschiedenem Durchmesser, welche in $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10} \text{ ccm}$ geteilt ist. Man unterscheidet zwei Arten von Büretten, die Mohr'sche (Ausflussbürette) und die Gay-Lussac'sche (Ausgussbürette); erstere verwendet man in der Regel, letztere nur bei Flüssigkeiten, welche Kautschuk angreifen, z. B. Jod- oder Kaliumpermanganatlösung. Bei der Mohr'schen Bürette Sorge man für gute Kautschukverschlüsse und Klemmen, damit man nicht durch Abtropfen der Flüssigkeit Verluste erleidet, sowie für ein enges Ausflussröhrchen, aus welchem sich die Luft leicht verdrängen lässt. Die Gay-Lussac'sche Bürette muss eine Ausflussöffnung haben, in welcher kein Tropfen der Flüssigkeit durch Capillarität haften bleiben kann. An Stelle der letzteren benützt man auch Mohr'sche Büretten mit Glashahn; letzterer muss ohne Dichtungsmittel (Fett) schliessen.

Ueber das Ablesen. Hat man aus der Bürette Flüssigkeit abgelassen, so warte man mit dem Ablesen des Flüssigkeitsstandes, bis die in der Bürette bleibende Flüssigkeit zusammengelaufen ist und das Niveau derselben sich nicht mehr ändert.

Dann halte man die Gay-Lussac'sche Bürette frei mit dem Daumen und Zeigefinger in senkrechter Lage, bringe das Flüssigkeitsniveau in gleiche Höhe mit dem Auge und bestimme dann den Stand der Flüssigkeit. Gegen die Mohr'sche Bürette stelle man sich ebenfalls so, dass das Auge mit dem Flüssigkeitsniveau sich auf gleicher Höhe befindet. Man gewöhne sich, stets in gleicher Weise abzulesen, d. h. stets den nämlichen Teil des Meniscus der Flüssigkeit zum Ablesen zu wählen. Unter Meniscus versteht man die concave Oberfläche, welche eine in Röhren befindliche Flüssigkeit in Folge ihrer Adhäsion an der Gefässwand bildet. Das genaue Ablesen wird durch die Anwendung eines zur Hälfte mit schwarzem Papier beklebten Stückchens weissen Pappendeckels erleichtert, welches man mit dem schwarzen Teile nach unten an der Bürette so befestigt, dass das Flüssigkeitsniveau ein wenig (2—3 mm) über der Grenzlinie von Schwarz und Weiss steht und dadurch auf dem weissen Streifen in Folge des Reflexes ein deutlich schwarzes Segment erscheint. Man liest dann bei durchsichtigen Flüssigkeiten nach dem Stande des untersten Teiles des Segmentes ab. Bei dunklen Flüssigkeiten, z. B. Jodlösung, wählt man zweckmässig den oberen Rand des Meniscus zum Ablesen.

Sollten bei dem Entleeren der Bürette einzelne Tropfen der Flüssigkeit an den Wänden festhaftend bleiben, so reinige man die Bürette mit Aether, um vorhandenes Fett zu entfernen, oder bei anderen Verunreinigungen mit geeigneten Lösungsmitteln, z. B. bei Mangandioxyd mit schwefliger Säure. Auch eine heisse Mischung von Oxalsäure und concentrirter Schwefelsäure reinigt die Büretten sehr gut.

b) Pipetten. Man unterscheidet Voll- und Messpipetten.

Die gewöhnlichen oder Vollpipetten sind Glasröhren, welche in der Mitte bauchförmig erweitert und unten zu einer Ausflussspitze verengt sind. Sie fassen ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen, welches auf ihnen angegeben ist. An dem oberen Teile der Pipette bezeichnet eine Marke, wie weit das betreffende Volumen reicht. Die Pipetten werden benützt, um eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter (5, 10, 50, 100 etc.) aus einem Gefässe herauszunehmen. Man taucht sie zu diesem Zwecke trocken in die betreffende Flüssigkeit, saugt am oberen Ende schwach, bis die Flüssigkeit

etwas über die Marke am Halse der Pipette emporgestiegen ist, bedeckt dann das obere Ende rasch mit dem Zeigefinger und bringt die aus dem Gefässe gezogene Pipette auf Augenhöhe. Jetzt lässt man durch vorsichtiges Lüften des Fingers die Flüssigkeit bis zur Marke abtropfen, drückt den Finger wieder fest auf und lässt schliesslich die Flüssigkeit in das betreffende Gefäss ausfliessen. Man entfernt dann die Pipette, ohne sie abzustreifen oder auszublasen. Soll sie abgestreift werden, so ist dies auf der Pipette ausdrücklich angegeben, z. B. „auf Abstrich 30 Sekunden“; man müsste in diesem Falle nach dem Abfliessen der Flüssigkeit aus der Pipette 30 Sekunden warten und dann die Tropfen, welche sich unten angesammelt haben, an der Wand des Gefässes abstreifen.

Die Messpipetten sind enge, cylindrische Röhren, welche in der Regel in $\frac{1}{10}$ ccm geteilt sind und hauptsächlich dazu dienen, kleine Flüssigkeitsvolumina abzuziehen.

c) **Messkolben.** Diese sind Kolben von dünnem Glase mit langem, engem Halse und eingeschliffenem Glasstopfen. Auf dem Halse ist durch eine Marke angegeben, wie weit das betreffende Flüssigkeitsvolumen reicht. Man benützt Messkolben von 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ etc. Liter Inhalt. Man muss sie vorsichtig handhaben und nur auf dem Wasserbade erhitzen. Sie dienen zur Herstellung der titrirten Lösungen.

d) **Messcylinder.** Diese unterscheiden sich, abgesehen von ihrer Form, von den Messkolben dadurch, dass auf ihnen alle grösseren Bruchteile eines Liters, meistens von je 10 ccm, angegeben sind. Sie dienen hauptsächlich dazu, Flüssigkeiten auf ein bestimmtes Volumen zu verdünnen, wenn es auf absolute Genauigkeit nicht ankommt, sowie zur Herstellung von Flüssigkeiten, deren Gehalt erst genau festgestellt werden muss.

Titerflüssigkeiten.

Unter Titer versteht man den bekannten Gehalt einer Flüssigkeit an wirksamer Substanz. Eine Flüssigkeit, deren Titer bestimmt worden ist, nennt man Titerflüssigkeit. Man hat für die einzelnen Methoden verschiedene Titerflüssigkeiten nötig. Man unterscheidet Normallösungen und empirische Lösungen.

Normallösung nennt man eine Titerflüssigkeit, welche in einem Liter so viel Gramme der betreffenden Substanz enthält, als deren Aequivalentgewicht (?) beträgt. Eine Normal-silberlösung erhält man demnach, wenn 108 g Silber (genauer 107,934 g) in Salpetersäure gelöst und mit Wasser zum Liter verdünnt werden; diese Lösung enthält in 1 ccm den tausendsten Teil des Atomgewichtes des Silbers in Grammen, d. i. 0,108 g Ag. Eine Zehntelnormalsilberlösung erhält man, wenn man nur den zehnten Teil davon, also 10,8 g Silber löst; diese enthält in 1 ccm 0,0108 g Ag. — Eine Normalsalzsäure enthält 36,5 g (genau 36,4537), eine $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure 3,65 g Chlorwasserstoff im Liter. Normalschwefelsäure enthält im Liter die Hälfte des Molekulargewichtes, d. i. 49 g, weil der Wirkungswert der zweibasischen Schwefelsäure doppelt so gross als derjenige der Salzsäure ist.

Empirische Lösungen nennt man solche, deren Gehalt an wirksamer Substanz in keinem einfachen Verhältniss zum Aequivalent der Substanz steht. In der Regel zieht man Normal-lösungen vor.

Zur Herstellung der Titerflüssigkeiten bedient man sich der Messkolben. Man bringt zu diesem Zweck die abgewogene Menge der Titersubstanz mittels eines Trichters in den auf Glanzpapier stehenden Kolben, löst in Wasser, lässt wenn nötig die Lösung sich bis zur Zimmertemperatur abkühlen oder erwärmen und füllt dann den Kolben unter öfterem Umschütteln mit Wasser bis etwas unterhalb der am Halse befindlichen Marke; schliesslich lässt man vorsichtig tropfenweise Wasser zufließen, bis der unterste Teil des Meniscus der Flüssigkeit, während der Kolben auf Augenhöhe gehalten wird, eben auf der Marke aufsteht. Besteht die Marke aus zwei Strichen, so stelle man auf den unteren ein.¹⁾ Nachdem man den Stopfen auf den Kolben gesetzt hat, schüttelt man längere Zeit tüchtig um und bewahrt die jetzt zum Gebrauche fertige Flüssigkeit in Stöpsel-flaschen (nicht im Messkolben selbst!) auf. Es ist zweckmässig, die zur Aufbewahrung der Normallösungen dienenden Flaschen

1) Wenn der Kolben bis zur unteren Marke gefüllt ist, so besitzt sein Inhalt das Volum, welches auf dem Kolben angegeben ist; ist er bis zur oberen Marke angefüllt, so entspricht das ausfliessende Flüssigkeitsquantum der Angabe.

mit Etiquetten zu versehen, auf welchen der Titer der betreffenden Lösungen, sowie die Coëfficienten für die entsprechenden Substanzen verzeichnet sind.

Manche Substanzen lassen sich nicht so rein oder so trocken erhalten, um sie mit der für die Herstellung von Normallösungen nötigen Genauigkeit abwiegen zu können. In diesem Falle wägt man in der Regel etwas mehr von der betreffenden Substanz, als erforderlich ist, annähernd ab und erhält nach der Auflösung zum Liter eine Flüssigkeit, deren wahrer Gehalt an Titersubstanz erst durch eine Normallösung oder eine Gewichtsanalyse ermittelt werden muss. (Näheres im speziellen Teil.)

Die wichtigsten massanalytischen Methoden.

I. Herstellung von $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure mittels Natriumcarbonat.

1 Liter $\frac{1}{10}$ -HCl enthält 3,65 g HCl.

Man geht von reiner, concentrirter Salzsäure aus und bestimmt zunächst mittels des Aräometers deren specifisches Gewicht, woraus sich nach folgender Tabelle der Gehalt an Chlorwasserstoff annähernd ermitteln lässt.

100 Gewichtsteile Säure enthalten HCl	Specifisches Gewicht bei 15°
20,91	1,105
23,72	1,120
25,0	1,124
25,96	1,131
28,54	1,141
29,72	1,150
31,50	1,159
34,24	1,173
36,63	1,184
38,67	1,194
40,45	1,202

Hat man z. B. ein spec. Gewicht von 1,19 gefunden, so liegt eine Salzsäure vor, welche, wie man durch Interpolation findet, circa 38% Chlorwasserstoff enthält, d. h. in je 100 Teilen befinden sich 38 Teile HCl und 62 Teile H₂O. Vorläufig stellt man nun eine Salzsäure dar, welche einen etwas höheren Gehalt an Chlorwasserstoff besitzt als $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure. Letztere enthält im Liter 3,65 g HCl. Aus der Proportion $100:38 = x:3,65$ folgt, dass $x = 9,6$ g der zum Ausgangspunkt gewählten Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 zum Liter zu verdünnen sind. Man wägt daher etwa 10 g davon ab, bringt sie in den Mischcylinder, verdünnt mit Wasser zu 1 Liter und mischt die Flüssigkeit durch Schütteln.

Nun wird eine ziemlich genaue Gehaltsbestimmung dieser Säure vorgenommen. Man bedient sich dabei reinen kohlen-sauren Natriums. 20–25 g reinstes krystallisiertes Salz des Handels werden in höchstens der doppelten Menge Wasser gelöst, filtrirt und mit gut gewaschenem Kohlendioxid gesättigt. Das nach längerer Zeit als feinpulveriger Niederschlag ausfallende saure kohlen-saure Natrium wird an der Pumpe abgesaugt, einige Male mit kaltem Wasser gedeckt, dann getrocknet und zuletzt im Platintiegel langsam zu gelindem Glühen erhitzt. Man lässt im Exsiccator erkalten. Ungefähr 1 g des reinen Salzes wird bis auf die vierte Decimalstelle genau abgewogen, in ein 100 Cubik-centimeterkölbchen gebracht, in Wasser gelöst und bis zur Marke gefüllt.

Je 20 ccm dieser Lösung werden herauspipettirt, in ein auf weisser Unterlage befindliches Becherglas gebracht und mit wenigen Tropfen Methyloangelösung (1:1000) oder Cochenilletinctur vermischt. Die einzustellende Salzsäure lässt man aus einer Bürette so lange unter fortwährendem Umrühren zufließen (die linke Hand am Quetschhahn, in der rechten den Glasstab), zuletzt vorsichtig und tropfenweise, bis die Farbe der Lösung eben in Rosenrot bezw. Gelb übergegangen ist. Das beste Kriterium für die Endreaktion ist die Unmöglichkeit, die Einfallstelle des letzten Tropfens der Farbe nach zu erkennen. — Man wiederholt den Versuch, bis man übereinstimmende Resultate hat.

Berechnung. Gesetzt, die abgewogene Menge Natriumcarbonat betrage 1,0520 g, so würden der Neutralisation mit Salz-

säure dann unterworfen je 0,2104 g. Da das Aequivalentgewicht 53 g des Na_2CO_3 1000 ccm Normalsalzsäure entspricht, so entsprechen 5,3 g Na_2CO_3 1000 ccm $\frac{1}{10}\text{-HCl}$, und die zur einzelnen Titration angewandte Menge von 0,2104 g (nach der Proportion 5,3 : 1000 = 0,2104 : x) 39,6 ccm $\frac{1}{10}\text{-HCl}$. Angenommen, dass zu den einzelnen Titrations 37 ccm erforderlich waren, so heisst das, dass in 37 ccm der einzustellenden Salzsäure so viel Chlorwasserstoff enthalten ist, als in 39,6 ccm enthalten sein soll. Man muss daher je 37 ccm mit 2,6 ccm Wasser verdünnen um $\frac{1}{10}\text{-Normalsäure}$ zu erhalten. Man berechnet nun, wie viel Wasser einer grösseren Säuremenge zugefügt werden muss, führt die Verdünnung aus und controlirt durch eine wiederholte Titration mit Natriumcarbonat.

Die so eingestellte Salzsäure ist für viele Zwecke brauchbar; noch genauer wird die Titerstellung mit Silberlösung als Grundlage, s. S. 63.

II. Gay-Lussac'sche Silberbestimmungsmethode.

Princip. Bringt man zu verdünnter Salzsäure oder löslichen Chloriden nach dem Ansäuern mit Salpetersäure Silbernitratlösung zu, so fällt sofort weisses unlösliches Chlorsilber nieder, das sich durch Schütteln leicht zusammenballt, wodurch die überstehende Flüssigkeit völlig klar wird. Setzt man nun wieder wenig Silberlösung zu, so zeigt sich in der klaren Flüssigkeit neuerdings eine wolkige Trübung von Chlorsilber. Klärt man die Flüssigkeit durch Schütteln und fährt abwechselnd mit dem Zusatz von Silberlösung und Schütteln fort, so kommt man schliesslich auf einen Punkt, wo ein erneuter Zusatz von Silberlösung in der klaren Flüssigkeit keine Trübung mehr hervorruft. Diesen Vorgang, der natürlich ebenso verläuft, wenn man umgekehrt verfährt, d. h. zu einer Silberlösung Salzsäure oder eine lösliche Chlorverbindung, z. B. Chlornatrium, bringt, hat Gay-Lussac zur massanalytischen Bestimmung sowohl des Silbers als löslicher Chlorverbindungen benützt und dadurch eine der genauesten und nicht bloss für die Wissenschaft, sondern auch für die Praxis (Münzlaboratorien etc.) wertvollsten Titrimethoden geschaffen. Diese Methode, welche eigentlich unter die später zu besprechenden Fällungsanalysen einzureihen wäre, wird aus Zweckmässigkeitsgründen gleich hier abgehandelt.

wen
Silb
 $\frac{1}{2}$ I
Salz
rühr
zu.
träg
Das
welk
Mar
nur
zuch
wäs
und
Erw
dur
Chl
und
zu I
auf
Salp
0,5°
Um
auf
hat,
den
mit
mit
in e

gew
Nor
ab
Abv
Feil
Das
Wa
Säu

Vorbereitende Arbeiten. Als Normalflüssigkeit verwendet man $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung, welche aus möglichst reinem Silber dargestellt wird. Man löst 3 Markstücke (hat man nur $\frac{1}{2}$ Liter nötig, die Hälfte) in Salpetersäure, fällt das Silber mit Salzsäure, wäscht das gebildete Chlorsilber heiss aus (Controle?), rührt es mit Wasser an und setzt überschüssiges reines Alkali zu. Hierauf erhitzt man in einer Porzellanschale zum Sieden und trägt von Zeit zu Zeit Traubenzucker in kleinen Stückchen ein. Das Chlorsilber wird hiedurch zu metallischem Silber reducirt, welches sich als schwere körnige graue Masse zu Boden setzt. Man achte darauf, dass die Flüssigkeit stets alkalisch reagirt und nur eine zur Reduction eben genügende Menge Traubenzucker zugesetzt wird. Nach der völligen Abscheidung des Silbers wäscht man durch Decantiren mit heissem Wasser aus (Controle?) und behandelt eine kleine Menge des erhaltenen Metalls unter Erwärmen mit etwas reiner chlorfreier Salpetersäure. Wenn hiedurch keine klare Lösung erzielt wird, sondern noch unlösliches Chlorsilber zurückbleibt, so war die Reduction eine unvollkommene und muss durch erneuten Zusatz von Alkali und Traubenzucker zu Ende geführt werden. Das reine Silber wird getrocknet, auf der Handwage gewogen und mit einer Lösung von Borax und Salpeter (5% vom Gewichte des Silbers geglühter Borax und 0,5% Salpeter) befeuchtet, worauf man das Gemenge trocknet. Um das Silber zu schmelzen, bringt man es in kleinen Portionen auf ein Kalkstück, in welches man ein kleines Grübchen gemacht hat, und schmilzt es hier mittels des Gebläses zu einem Regulus, den man in eine mit Wasser gefüllte Porzellanschale, deren Boden mit Fliesspapier bedeckt ist, wirft. Das Silber wird schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, getrocknet, geglüht und in einem verswohl chliessbaren Gefässe aufbewahrt.

Darstellung der $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung. Da das Atomgewicht des Silbers 107,934 g ist, so wägt man, um 1 Liter $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung zu erhalten, 10,7934 g Silber aufs Genaueste ab und bedient sich hiebei, um kleine Gewichts differenzen beim Abwägen von grösseren Silberkörnern zu heben, einer reinen guten Feile oder einer sogenannten Kneifzange mit Stahlschneiden. Das abgewogene Metall wird in einem Literkolben auf dem Wasserbade in wenig reiner Salpetersäure gelöst, die salpetrige Säure völlig verjagt (Probe?), was durch zeitweises Einblasen von

Luft rasch bewirkt wird, und die Lösung nach dem Erkalten mit Wasser bis zu 1 Liter verdünnt. Bezüglich des Mischens der Lösung etc. s. S. 57.

1 cem der $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung enthält 0,01079 g Ag, und entspricht der äquivalenten Menge, d. i. 0,00365 g HCl. Um sicher zu sein, richtig gearbeitet zu haben, empfiehlt es sich, 40 cem der Lösung mit einer Pipette herauszunehmen und deren Silbergehalt durch eine Gewichtsanalyse zu bestimmen oder die Lösung titrimetrisch durch reines Chlornatrium (s. unten) zu controliren.

Anwendung. Mittels der $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung kann man Chloride (ebenso Bromide und Jodide) massanalytisch bestimmen. Man bedient sich des Gay-Lussac'schen Verfahrens in der Regel dann, wenn der Gehalt an Halogen schon annähernd bekannt ist.

Bestimmung des Chlorgehalts in reinem Chlornatrium, gleichzeitig als Controle der $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung. Man wäge circa 0,15 g frisch ausgeglühtes reines Chlornatrium ab und bringe es ohne Verlust in ein mit gutschliessendem Glasstöpsel versehenes Stöpselglas von 400—500 cem Inhalt. Dann löst man in Wasser, so dass das Glas etwa zur Hälfte gefüllt ist, und setzt der erhaltenen Lösung einige Tropfen chlorfreie Salpetersäure zu. Man lässt alsdann aus einer Mohr'schen Bürette auf einmal etwas weniger Silberlösung (um 0,3—0,5 cem weniger) fließen, als man zur totalen Abscheidung des Chlors als erforderlich berechnet hat. Dann verschliesst man die Flasche und schüttelt nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade heftig, bis sich der Niederschlag zusammengeballt hat und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Nachdem man die Flasche geöffnet und den Stopfen sorgfältig abgespült hat, setzt man von neuem einen Tropfen Silberlösung zu, schüttelt wieder und wiederholt diese Manipulation so oft, bis ein neuerefallender Tropfen in der Flüssigkeit keine Trübung mehr hervorruft. Hat man bei der ersten Probe den Punkt nicht genau feststellen können, so muss man das zweite Mal in der Nähe des Ausfällungspunktes recht sorgfältig austitriren. Zuletzt liest man die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung ab. Das Produkt aus dieser Zahl und dem Coefficienten der $\frac{1}{10}$ -Silberlösung für Chlor (0,00365) ergibt den Chlorgehalt des analysirten Chlornatriums,

woraus der Procentgehalt berechnet wird. — Hat man die Titration zur Controle der Silberlösung ausgeführt, so müssen Theorie und Versuch übereinstimmen.

Einstellung der $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure nach Gay-Lussac.
1 ccm enthält 0,00365 g HCl und ist äquivalent 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-silberlösung = 0,01079 Ag.

Die beste Grundlage für die Normalsalzsäure bildet das Silber, resp. die daraus dargestellte $\frac{1}{10}$ -Silberlösung. Die vorläufig durch Natriumcarbonat eingestellte Säure wird auf die oben beschriebene Art der Titration mittels $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung unterworfen. Man zieht zu dem Ende zu den einzelnen Versuchen 20 ccm Salzsäure mit der Pipette ab und bringt sie in das Stöpselglas, in dem die Titration ausgeführt wird. Es müssen genau 20 ccm Silberlösung bis zur Endreaktion erforderlich sein. Sollte man einen Bruchteil eines Cubikcentimeters mehr brauchen, also etwa 20,1 ccm, so folgt daraus, dass in 20,0 ccm der Salzsäure so viel HCl enthalten ist, als in 20,1 ccm enthalten sein sollen, und die Salzsäure daher zu stark ist. Weiter folgt, dass man eine Salzsäure von der gewünschten Concentration daraus gewinnen kann, wenn man je 20,0 ccm auf 20,1 ccm, durch Zusatz von je 0,1 ccm Wasser, bringt. Man findet durch eine einfache Rechnung, mit wie viel Wasser eine bestimmte, grössere Anzahl Cubikcentimeter, etwa 800 oder 900 ccm, der Salzsäure verdünnt werden müssen, um $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure zu erhalten. Man misst die Volumina mittels Messflaschen, Vollpipetten und Messpipetten ab und mischt in einem grossen, trockenen Becherglas. Die so gewonnene Säure wird von neuem mit der $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung controlirt.

Hat man sich auf solche Weise eine $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure hergestellt, so ist man dadurch auch in den Stand gesetzt, den Silbergehalt von Lösungen und damit auch von silberhaltigen Substanzen, wie z. B. Legirungen, aufs Genaueste zu bestimmen.

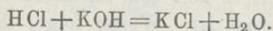
Bestimmung des Silbergehalts eines Zwanzigpfennigstückes.
Man löse ein Zwanzigpfennigstück nach dem Abwägen in einem 100 ccm-Kölbchen in reiner Salpetersäure, verjage die salpetrige Säure, fülle nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke auf, ziehe zu den einzelnen Versuchen je 25 ccm der Lösung in die Stöpselflasche, in der titirt wird, ab und lasse dann aus einer

mit titrierter Salzsäure gefüllten Bürette auf einmal fast die ganze Salzsäuremenge zufließen, die man als zur vollständigen Ausfällung des Silbers nötig berechnet hat. Bezüglich der weiteren Ausführung gilt das bei der Titrierung von Chlornatrium Gesagte.

III. Alkalimetrie und Acidimetrie.

Unter Alkalimetrie und Acidimetrie versteht man die massanalytische Bestimmung des Gehalts von ätzenden und kohlen-sauren Alkalien und Ammoniak, auch alkalischen Erden, beziehungsweise von Säurelösungen an Reinsubstanz.

Princip. Starke Säuren wie Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure u. a. bilden mit den obengenannten Basen neutral reagirende Salze. Betrachtet man den Vorgang der Neutralisation mit Rücksicht auf die Mengenverhältnisse der aufeinander wirkenden Körper, so findet man, dass z. B. 36,5 g HCl mit 56,0 g KOH das neutral reagirende KCl bilden nach der Gleichung:



Wendet man einen Ueberschuss von der Säure oder der Basis an, also mehr als dieser Gleichung entspricht, so bleibt Säure, beziehungsweise Basis unverbunden. Der geringste Ueberschuss gibt sich deutlich durch die Einwirkung zu erkennen, welche starke Säuren oder Basen dadurch auf gewisse organische Farbstoffe ausüben, dass sie denselben charakteristische Färbungen erteilen. Das Auftreten einer solchen Färbung deutet den Endpunkt der Reaction an, und die Substanzen (Farbstoffe), welche dies verursachen, heissen aus diesem Grunde Indicatoren. Auf der Anwendung titrierter Säure- und Alkalilösungen einerseits und von geeigneten Indicatoren andererseits beruhen Alkali- und Acidimetrie.

1. Alkalimetri.

Darstellung der nötigen Lösungen. Als Normalsäure für die Alkalimetrie bedient man sich der $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure, deren Titerstellung besprochen wurde.¹⁾ Hat man einmal

¹⁾ Wenn an die Genauigkeit der Analysen geringere Ansprüche gestellt werden, so kann man nach Mohr Oxalsäure als Normalsäure anwenden. Sie hat vor den übrigen Normalsäuren den Vorzug, dass sie im festen Zustande genau

$\frac{1}{10}$ -Normalsäure, so kann man mittels derselben beliebige Mengen Normalalkali und mit demselben wieder Normalsäure darstellen.

Zur Herstellung eines Liters einer alkalischen, kohlen säure freien Flüssigkeit verfährt man auf folgende Weise. Man wägt circa 7—8 g reinstes Aetzkali des Handels (Kalium hydric. fus, alkoh. depur.) ab, löst es in etwa einem Liter heissen Wassers, setzt einen Löffel voll frisch gelöschten Kalk zu, schüttelt gut um und lässt in einer mit Natronkalkrohr (?) verschlossenen Flasche klar absitzen. Wenn sich die Flüssigkeit völlig geklärt hat, zieht man die überstehende Kalilauge mittels eines Hebers in eine Flasche ab, deren Korkstopfen ebenfalls mit einem Natronkalkrohr versehen sein muss.

Indicatoren. Empfindliche Indicatoren sind für Alkali- und Acidimetrie ebenso wichtig wie genaue Normallösungen. Ein für alle Aufgaben der Alkalimetrie brauchbarer Indicator ist der Lackmusfarbstoff, welcher durch starke Säuren hellrot, durch freie Kohlensäure weinrot und durch ätzende und kohlen saure Alkalien blau gefärbt wird. Seine Lösung, die Lackmustinctur, wird auf folgende Weise aus rohem Lackmus dargestellt. Käuflicher Lackmus wird zerrieben, drei bis viermal mit 85 procentigem Alkohol ausgekocht und die erhaltene Flüssigkeit, welche keine Verwendung findet, abfiltrirt. Die zurückbleibende Masse wird,

abgewogen und daher nach Auflösung und geeigneter Verdünnung sofort als Normalsäure benützt werden kann; dagegen hat sie den Nachteil, dass sie schwierig absolut rein darzustellen ist. Um sie von dem gewöhnlich beigemengten sauren oxalsäuren Kalium und anderen Verunreinigungen zu befreien, löst man die krystallisirte Säure des Handels (50 g) in einem Kolben in der 2—3 fachen Menge heisser 12—15 procentiger Salzsäure (40 g reine rauchende Säure und 80 g Wasser), giesst die heisse Lösung durch ein Faltenfilter und bringt sie unter häufigem Umschütteln zur Krystallisation. Das ausgeschiedene Krystallmehl wird in einem Trichter mit Platinconus abgesaugt, mit kleinen Mengen Wasser bis zum Zurücktreten der Chlorreaktion (nach Zusatz von Salpetersäure) gewaschen und dann nochmals aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene krystallisirte Oxalsäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$), welche im trockenen Zustand an der Luft weder Wasser absorbiert noch verwittert, muss auf ihre Reinheit dadurch geprüft werden, dass eine Portion auf dem Platinblech verbrannt wird, wobei sie keinen Rückstand hinterlassen darf; auch darf sie keine Chlorreaktion geben.

Man stellt zweckmässig $\frac{1}{10}$ -Normaloxalsäure dar, indem man 6,3 g der auf geschilderte Weise gereinigten, an der Luft getrockneten Säure genau abwägt, im Messkolben in Wasser löst und auf 1 Liter bringt. Darauf kann dann $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge eingestellt werden. Methylorange darf dabei nicht als Indicator angewendet werden.

nachdem der Alkohol durch Trocknen auf dem Wasserbade entfernt wurde, mit destillirtem Wasser (auf 1 Teil Lackmus 6 Teile Wasser) digerirt und nach dem Absetzen filtrirt. Das blaue Filtrat ist, nachdem es mit verdünnter Salzsäure eben bis zur Violettfärbung versetzt worden, als Indicator verwendbar. Die Lösung muss durch eine Spur Alkali blau, durch eine Spur Säure rot werden. Die Lackmustinctur bewahrt man in einer mit durchbohrtem Korkstopfen versehenen Flasche auf; in den Stopfen steckt man ein an beiden Seiten offenes, mit etwas Baumwolle gefülltes Glasröhrchen (?). Man nimmt zu den einzelnen Versuchen beiläufig 1 ccm der Lösung; die zu titirende Flüssigkeit soll eben deutlich blau oder rot gefärbt sein.

Lackmustinctur findet Anwendung zur Titration von fixen Alkalien und Ammoniak; Carbonate werden kochend titirt. Obwohl sie demnach allgemeine Anwendung finden kann, wird sie in den meisten Fällen doch von anderen Indicatoren an Empfindlichkeit übertroffen. Während man für Titration von Alkalien zweckmässig Lackmus anwendet, verdienen für kohlen saure Alkalien Methylorange oder Cochenille den Vorzug.

Methylorange ist ein Theerfarbstoff, welcher durch Alkalien, kohlen saure Alkalien und Ammoniak gelb und durch Mineralsäuren, nicht durch Kohlensäure, Oxalsäure etc. intensiv rosenrot gefärbt wird. Man benützt die verdünnte wässrige Lösung. Der Farbenübergang ist sehr scharf. Für Alkalien und Carbonate brauchbar.

Cochenilletinctur wird durch Erwärmen von Cochenille mit 20 Theilen Weingeist und 80 Theilen Wasser und nachheriger Filtration als gelbrote Lösung erhalten. Alkalien, auch kohlen saure Alkalien, Ammoniak, alkalische Erden rufen eine violette Färbung hervor, welche durch Säuren, nicht durch Kohlensäure, wieder in Gelb übergeht. Anwendung ähnlich wie Methylorange.

Ein sehr brauchbarer Indicator ist endlich eine einprocentige Lösung von Phenolphthaleïn in 70 procentigem Alkohol. Dieselbe ist farblos und wird durch Säuren und saure kohlen saure Alkalien nicht, durch ätzende Alkalien (weniger durch kohlen saure Alkalien, kaum durch Ammoniak) purpurrot gefärbt. Sie findet bei der Titration fixer Alkalien ohne weiteres Anwendung. Für Ammoniak ist sie nicht zu empfehlen. Bei Carbonaten führt

man
nach

Norr
5,6 g
vore
mit
der
Lac
zufli
ums
trete
eint
der
der
cyl
1 cc
Auf
Röh

koh
des
Lösu
Lac
Lösu
Farb
Koh
Farb
und
rot

man am besten eine Restanalyse (s. S. 68) aus, nachdem man nach dem Ansäuern gekocht und wieder abgekühlt hat.

Titerstellung der $\frac{1}{10}$ -Kalilauge. Es ist zweckmässig, $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge für die Titration zu verwenden; eine solche muss 5,6 g KOH im Liter enthalten. Zur Darstellung bestimmt man vorerst den Gehalt der oben gewonnenen Kalilauge durch Titration mit $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure. Man zieht 20 ccm Kalilauge mittels der Pipette in ein Becherglas ab, verdünnt mit Wasser, färbt mit Lackmus blau und lässt nun aus einer Bürette titrirte Salzsäure zufließen, bis eben die blaue Farbe der Flüssigkeit in Hellrot umschlägt. Es soll hierbei keine violette Zwischenfärbung auftreten (?), sondern der Uebergang von Blau in Rot unmittelbar eintreten. Ist die Kalilauge $\frac{1}{10}$ -normal, so müssen bis zum Eintritt der Endreaktion 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsäure verbraucht werden; ist der Verbrauch ein grösserer, so muss die Kalilauge im Mischcylinder verdünnt werden bis zu dem Grade, dass 1 ccm genau 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Säure entspricht. (Vgl. Einstellung der $\frac{1}{10}$ -Salzsäure.) Auf der Bürette, welche die Kalilauge enthält, muss immer ein Röhrchen mit Natronkalk stecken (?).

Man hat jetzt folgende Verhältnisse:

1 ccm $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure	=	0,00365 g HCl
1 " " "	=	0,0056 " KOH
1 " " "	=	0,0040 " NaOH
1 " " "	=	0,0069 " K_2CO_3
1 " " "	=	0,0053 " Na_2CO_3
1 " " "	=	0,0017 " HN_3 u. s. f.

Anwendung.

Bestimmung des Gehalts von Soda oder Pottasche an kohlenbarem oder ätzendem Alkali. 1) Man wägt circa 5 g des Materials ab, löst zu 1 Liter und titrirt je 50 ccm dieser Lösung in einem Erlenmeyer'schen Kochkolben. Man färbt mit Lackmus, erhitzt zum Sieden und lässt in die siedend heisse Lösung aus einer Bürette titrirte Salzsäure fließen, bis die blaue Farbe in Weinrot (?) übergeht, kocht wieder, bis die gelöste Kohlensäure ausgetrieben und dadurch die ursprüngliche blaue Farbe der Lösung zurückgekehrt ist, setzt von neuem Salzsäure zu und fährt auf diese Weise fort, bis die Flüssigkeit eine zwiebelrote Farbe annimmt, die sich beim Kochen nicht mehr ändert.

5*

Vorzuziehen ist es, titrirte Salzsäure im Ueberschuss zuzugeben, also sofort auf deutlich Hellrot der Lösung zu titrieren, zu kochen und aus einer zweiten mit der titrirten Kalilauge gefüllten Bürette diese bis zum Eintreten der blauen Farbe zuzufliessen zu lassen. Man hat in diesem Falle die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Normalkalilauge von der ursprünglich zugesetzten Anzahl Cubikcentimeter Normalsalzsäure abzuziehen: „Resttitration“. Hat man zur Titration einer bekannten Menge Soda z. B. 10 ccm $\frac{1}{10}$ -HCl gebraucht, wovon 1 ccm als durch die $\frac{1}{10}$ -KOH zurücktitrirt abzuziehen ist, so gibt das Produkt 9·0,004 den Gehalt der Soda an NaOH oder das Produkt 9·0,0053 den Gehalt der Soda an Na_2CO_3 , woraus sich leicht der procentische Gehalt berechnen lässt.

2) Diese Titration ist zweckmässiger mit Methylorange oder Cochenille als Indicator, und zwar in der Kälte auszuführen.

Wenn man bei der Anwendung von $\frac{1}{10}$ -Normallösungen so viel vom Untersuchungsobject der Analyse unterwirft, als der hundertste Teil des Aequivalentgewichts des zu bestimmenden Körpers in Grammen ausgedrückt beträgt, so drückt die Zahl der zur Titration verbrauchten Cubikcentimeter ohne weiteres den verlangten Procentgehalt aus.

Will man z. B. den Procentgehalt einer Soda an NaOH, so unterwirft man 0,4 g, will man den Procentgehalt an Na_2CO_3 feststellen, so nimmt man 0,53 g davon zur Titration. Zweckmässiger wägt man 4,0 resp. 5,3 g ab, löst zu 1000 ccm und unterwirft je 100 ccm der Titration, oder besser (?) nur 50 ccm, wobei natürlich das mit 2 multiplicirte Resultat die Procente ergibt.

3) Auch Phenolphthaleïn ist anwendbar. Man versetzt mit titrirter Salzsäure im Ueberschuss, kocht, kühlt ab und titrirt mit Kali zurück auf Rot; dadurch erfährt man den Gehalt an ätzendem oder kohlen saurem Alkali.

Man kann ätzendes neben kohlen saurem Alkali (auch letzteres neben saurem kohlen saurem Alkali) mit annähernder Genauigkeit bestimmen, wenn man zuerst mit Säure in der Kälte auf farblos titrirt, dann mit überschüssiger Säure versetzt, kocht, abkühlt und mit Kali zurücktitrirt (Vorgang?). Auch diese Titration ist auszuführen.

bar
phta
ande
reagi
färbt

die C
Salze
desti
schri
Anza
lage,
Amn
gebu
die
zum
den
Salze
Amn

Anw
Am
phta

zu b
zieht
den
misc
setzt
titrir
Säur
brau
zu p
ihre
in a

Bestimmung des Ammoniaks. Alle Indicatoren sind brauchbar ausser Phenolphthaleïn, weil eine rote alkalische Phenolphthaleïnlösung durch Ammoniumsalze entfärbt wird, oder mit anderen Worten eine auf Curcuma- oder Lackmuspapier alkalisch reagierende Ammonsalzlösung durch Phenolphthaleïn nicht rot gefärbt wird.

Freies Ammoniak wird wie fixes Alkali titriert. Man bestimme die Concentration des Ammoniaks auf dem Reagensgestell. Aus Salzen wird es vorher durch Kochen mit Natronlauge überdestillirt, wie bei den Beispielen zur Gewichtsanalyse (IX.) beschrieben wurde. Man bringt in diesem Falle eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter von $\frac{1}{10}$ -Normalsalzsäure in die Vorlage, färbt mit etwas Lackmustinctur und destillirt dann das Ammoniak über. Man titriert schliesslich die nicht an die Base gebundene Säure in der Vorlage mit $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge, bis die rote Farbe der Lösung in Blau umschlägt. Zieht man die zum Zurücktitriren verbrauchten Cubikcentimeter Kalilauge von den ursprünglich in die Vorlage gebrachten Cubikcentimetern Salzsäure ab und multiplicirt mit 0,0017, so erhält man das Ammoniak.

2. Acidimetrie.

Indicatoren. In der Acidimetrie können dieselben Indicatoren Anwendung finden, deren man sich in der Alkalimetrie bedient. Am zweckmässigsten jedoch ist die Verwendung von Phenolphthaleïn.

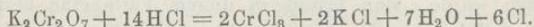
Anwendung. Um den Gehalt von Säurelösungen an Säure zu bestimmen, bedient man sich der $\frac{1}{10}$ -Normalkalilauge. Man zieht eine bestimmte Anzahl Cubikcentimeter der zu untersuchenden Säure in einen 100 ccm-Kolben ab, füllt bis zur Marke und mischt. Dann pipettirt man je 20 ccm in ein Becherglas, versetzt mit Wasser und wenigen Tropfen Phenolphthaleïn und titriert in der Kälte mit $\frac{1}{10}$ -Normalalkali bis rot. Um bei stärkeren Säuren nicht zu grosse Mengen von Normalflüssigkeit zu verbrauchen, ist es zweckmässig, zuerst das spezifische Gewicht der zu prüfenden Säure mittels des Aräometers und so annähernd ihre Stärke zu ermitteln. Dann verdünnt man vor der Titration in angemessener Weise mit Wasser.

1 cem	1/10-Normalkalilauge	= 0,0049	g H ₂ SO ₄
1 "	"	= 0,0063	" HNO ₃
1 "	"	= 0,0060	" C ₂ H ₄ O ₂
1 "	"	= 0,00365	" HCl.

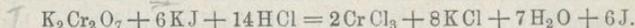
IV. Oxydations- und Reductionsmethoden.

1. Jodometrie.

Princip. Concentrirte Salzsäure wirkt auf Kaliumdichromat in der Wärme folgendermassen ein:



Jodkalium dagegen bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure schon in der Kälte nach folgender Gleichung:



Jod und unterschwefligsaures Natrium setzen sich in folgender Weise um:



Auf den letzten beiden Vorgängen beruht die sogenannte Jodometrie, welche im ersten Teile ihres Verlaufs eine Oxydations-, im zweiten Teile eine Reductionsmethode genannt werden kann.

Kaliumdichromat dient zweckmässig als Grundlage der Jodometrie, weil es in sehr reinem Zustand erhalten werden kann. Nach obiger Gleichung kann man berechnen, wie viel Jod durch die Einwirkung einer bestimmten Menge Kaliumdichromat auf angesäuerte Jodkaliumlösung in Freiheit gesetzt wird. Das ausgeschiedene Jod kann weiterhin durch unterschwefligsaures Natrium in farbloses Jodnatrium übergeführt werden. Man besitzt in verdünnter Stärkelösung ein treffliches Mittel, das Ende letzterer Reaktion zu erkennen, da die geringsten Mengen freien Jods die Stärkelösung intensiv blau färben. Wenn man nun weiss, wie viel Jod durch eine bestimmte Menge Natriumthiosulfat in Jodnatrium übergeführt wird, so kann man auch berechnen, wie viel Jod, und indirekt wie viel Chlor ein auf ähnliche Weise wie Kaliumdichromat wirkender Körper in Freiheit zu setzen vermag, und erhält dadurch Aufschluss über die Reinheit oder Stärke der zu analysirenden Substanz.

Darstellung der nötigen Lösungen.

1) $1/10$ -Normalkaliumdichromatlösung. Das käufliche Kaliumdichromat muss vor allem zur Reinigung dreimal umkrystallisiert werden. Zu diesem Zwecke löst man 20–25 g des Salzes in einem Kolben in möglichst wenig kochendem Wasser, filtrirt heiss durch ein Faltenfilter in einen zweiten Kolben und kühlt rasch ab. Das so erhaltene Krystallpulver wird trocken gesaugt und dann noch zweimal in derselben Weise umkrystallisiert. Nachdem es schliesslich auf dem Wasserbade getrocknet worden ist, bringt man es in einen Porzellantiegel, welcher in einem zweiten grösseren, mit rohem Kaliumdichromat gefüllten steht. Hierauf erhitzt man über der Bunsen'schen Flamme einige Zeit so hoch, dass das Salz im äusseren, nicht aber im inneren Tiegel eben geschmolzen bleibt. Es muss sich schliesslich klar in Wasser lösen (?). Nachdem der Tiegel im Exsiccator erkaltet ist, pulvert man das Salz, das sich ausserordentlich leicht vom Tiegel löst, und füllt es in ein gut verschliessbares Glas. Die Kaliumdichromatlösung wird so eingestellt, dass sie einer $1/10$ -Jodlösung äquivalent ist. Aus der Seite 70 aufgestellten Gleichung geht hervor, dass 6.126,86 g Jod 295 g Kaliumdichromat, also 12,686 g Jod, d. i. der Jodgehalt eines Liters $1/10$ -Jodlösung, $\frac{295}{60} = 4,9167$ g

Kaliumdichromat entsprechen. Man wägt daher diese Menge sorgfältig ab, löst in einem Literkolben, verdünnt und verfährt weiter so, wie es für die Herstellung von Normallösungen früher angegeben wurde.

2) Lösung von unterschwefligsaurem Natrium. Wegen etwaiger Unreinheit oder Feuchtigkeit des Salzes kann die titrirte Lösung nicht direkt dargestellt werden. Man wägt daher etwas mehr Salz ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$) als für eine $1/10$ -Normallösung nötig wäre, nämlich 25 g auf der Handwage ab, löst das Salz im Mischcylinder in Wasser und verdünnt zum Liter. Titerstellung siehe weiter unten.

3) Stärkelösung. Auf die Bereitung derselben verwende man besondere Sorgfalt. Man erhitze ungefähr 3–4 g gute Stärke mit 1– $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser auf circa 80° unter häufigem Umschütteln und decantire auf ein Faltenfilter. Die so bereitete Stärkelösung hält sich nur kurze Zeit brauchbar zur Titration und muss öfter

erneuert werden. Durch grössere Jodmengen wird sie grün, durch geringere blau gefärbt. Verdorbene Stärkelösung wird nicht blau, sondern rötlich bis braun. Hat man längere Zeit Stärkelösung nötig, so bereite man eine solche dadurch, dass man 4 g Stärke, 20 g Zinkchlorid, 100 g Wasser unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange kocht, bis das Stärkemehl fast völlig gelöst ist. Dann wird die Flüssigkeit ungefähr zum Liter verdünnt und filtrirt. Man erhält so eine farblose, nur wenig opalisierende Flüssigkeit.

4) Jodkaliumlösung. Circa 10 g Jodkalium in 250 ccm, d. i. annähernd $\frac{2}{10}$ -normal.

5) Nachdem alles vorbereitet ist, schreitet man zur **Titerstellung des unterschwefligsauren Natriums** mittels der Chromatlösung. Man gibt circa 30 ccm Jodkaliumlösung in ein Becherglas, säuert mit 4–5 ccm concentrirter Salzsäure an und verdünnt mit 150–200 ccm Wasser. Unter tüchtigem Umschütteln bringt man hierauf mittels der Pipette 20 ccm Chromatlösung zu (Vorgang?). Alsdann lässt man aus einer Bürette die Thiosulfatlösung zufließen, wodurch die anfänglich stark braune Lösung allmählich heller wird, setzt, wenn sie hellgelb ist, einige Cubikcentimeter Stärkelösung zu und fährt nun so lange tropfenweise mit dem Zusatz des Thiosulfates fort, bis die blaue Farbe der Jodstärke eben verschwindet.

Berechnung des Titers. 1 ccm Chromatlösung entspricht 0,012686 g Jod, 20 ccm also 0,25372 g Jod. Diese Menge wurde also von der angewandten Menge Chromat freigemacht und ist der gebrauchten Anzahl Cubikcentimeter Thiosulfatlösung gleichwertig. Daraus berechnet man die Wassermenge, welche zugefügt werden muss, um eine $\frac{1}{10}$ -Normallösung zu erhalten. Da die Thiosulfatlösung nicht dauernd haltbar ist, kann man auch so verfahren, dass man nur ausrechnet, wie viel Jod 1 ccm Thiosulfatlösung entspricht, und die erhaltene Zahl, den „Titer für Jod“, bei allen Titrationsen in Rechnung bringt.

6. $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung. Sie wird angewendet zur Titration von arseniger Säure etc., sowie um nach beendeter Titration mit unterschwefligsaurem Natrium, nach dem Verschwinden der blauen Farbe der Jodstärke, mit einer Jodlösung von bestimmtem Gehalt bis zum Auftreten der blauen Farbe zurücktitriren zu können.

Man stelle einen halben Liter $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung her, in welcher 6,343 g reines Jod enthalten sind. Die Einstellung

geschieht am besten mit Hilfe der $\frac{1}{10}$ -Thiosulfatlösung. Man bringt 6,5–7 g sublimirtes Jod in ein $\frac{1}{2}$ -Litermassgefäß und löst es in circa 10 g Jodkalium und 100 ccm Wasser völlig auf. Dann verdünnt man zu 500 ccm. Nun pipettirt man 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat in ein Becherglas, gibt Wasser und etwas Stärkelösung hinzu und lässt aus einer Gay-Lussac'schen Bürette von der Jodlösung zufließen, bis eben Blaufärbung eintritt. Die dazu nötigen Cubikcentimeter Jodlösung sind gleichwertig mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Thiosulfat. Die Gesamtmenge der Jodlösung ist nach Massgabe dieses Resultates mit Wasser auf $\frac{1}{10}$ -Jodlösung zu verdünnen. Controle durch wiederholte Titration.

Weniger genau und weniger bequem ist es, Jod als Grundlage zu wählen, statt Dichromat. In diesem Falle bereitet man zuerst aus besonders gereinigtem Jod $\frac{1}{10}$ -Jodlösung und stellt darauf die Thiosulfatlösung ein. Man sublimirt käufliches Jod unter Zusatz einiger Körnchen Jodkalium (?) zwischen zwei Uhrgläsern bei ganz mässiger Wärme auf dem Sandbade. Das in grossen Nadeln sublimirte Jod kratzt man ab, bringt es über concentrirte Schwefelsäure in den Exsiccator und bewahrt es in einem gut schliessenden Gefässe auf. Man wägt dann in einem mit Glasstopfen verschliessbaren Wägerschälchen 6,343 g Jod ab, bringt dieses in einen $\frac{1}{2}$ -Literkolben und löst wie oben unter Zusatz von circa 10 g Jodkalium und wenig Wasser unter häufigem Umschütteln. Nach der vollständigen Auflösung des Jods verdünnt man mit Wasser zu 500 ccm.

Anwendung der Jodometrie.

Jodometrisch können im allgemeinen Substanzen, welche aus Salzsäure Chlor oder aus Jodwasserstoff Jod frei machen, sowie solche, welche umgekehrt Jod zu Jodwasserstoff zu reduciren vermögen, bestimmt werden.

Analyse des Braunsteins. Dasselbe Verfahren ist für PbO_2 , Ni(OH)_2 , Co(OH)_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ etc. anwendbar. Bestimmung des wirksamen (?) Sauerstoffs. Man erwärmt die betreffende Substanz mit concentrirter Salzsäure, leitet das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung und bestimmt die ausgeschiedene Jodmenge mittels Thiosulfatlösung. Diese so vielfach anwendbare und treffliche Methode rührt von Bunsen her.

Man bedient sich des Apparates Fig. 9. Ein kleines Rundkölbchen ist mittels festschliessenden Kautschukschlauchs mit einer Gasleitungsröhre, die eine kleine Kugel enthält, verbunden. Die Gasleitungsröhre führt in eine umgekehrte Kugelretorte, welche zur Aufnahme der Jodkaliumlösung dient. Man wägt in das gut getrocknete Kölbchen ungefähr 0,2 g feingepulverten Braunstein ab, bringt concentrirte Salzsäure darauf, so dass das Kölbchen etwa ein Drittel gefüllt ist, und verbindet es mit der Gasleitungsröhre. Der Bauch der Retorte wird vollständig mit Jodkaliumlösung gefüllt. Nun wird die Retorte eingeklemmt, jedoch so, dass sie drehbar bleibt, und das Gasleitungsrohr eingeführt, siehe Fig. 9. Man erhitzt dann die Säure im Kölbchen vorsichtig zum Kochen, worauf die ausgetriebene Luft die Flüssigkeit aus dem Bauch der Retorte in den Hals drängt. Nun dreht man rasch die Retorte, um die Luft austreten zu lassen, bringt sie ebenso rasch wieder in die ursprüngliche Lage und wiederholt diese Manipulation so oft als nötig. Das übergehende Chlor wird völlig von der Jodkaliumlösung absorbiert, wodurch letztere sich braun färbt. Man kocht so lange, bis die Substanz völlig gelöst, die Flüssigkeit im Kölbchen sehr concentrirt ist und die

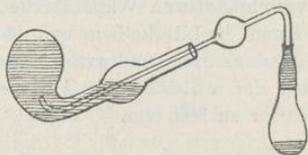


Fig. 9.

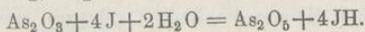
überdestillirenden Salzsäuredämpfe ein knarrendes Geräusch in der Retorte hervorrufen. Während der ganzen Operation hüte man sich, die Flamme unter dem Kolben wegzunehmen. Wenn man die Reaktion als beendet erkennt, zieht man, ohne die Flammen zu entfernen, das Kölbchen mit dem Gasleitungsrohr rasch aus der Retorte und hängt letzteres an der Kugel im Halse der Retorte fest. Man macht schliesslich das Kölbchen von dem Gasleitungsrohr los und spült letzteres sorgfältig in ein grosses Becherglas ab. Hierauf kühlt man die Retorte durch einen Wasserstrahl, bringt ihren Inhalt ebenfalls in das Becherglas und titrirt nun mit unterschwefligsaurem Natrium bis farblos.

Die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Thiosulfatlösung, mit ihrem Coefficienten für Jod multiplicirt, gibt die durch den Braunstein ausgeschiedene Jodmenge, aus der man den Procentgehalt des Minerals an Mangandioxyd berechnet.

Analyse des Chlorkalks. Es werden 3,55 g Chlorkalk auf der Handwage abgewogen, in einer Reibschale mit Wasser gleichmässig angerieben, in einen Literkolben gespült und zum Liter verdünnt. Man bringt dann 50 ccm der durchgeschüttelten Lösung zu circa 30 ccm in einem Becherglase befindlicher Jodkaliumlösung, säuert mit 3—4 ccm concentrirter Salzsäure an und titrirt das ausgeschiedene Jod. Multiplicirt man die Zahl der gebrauchten Cubikcentimeter mit 2, so hat man die Procente wirksames Chlor (?).

Bestimmung des Gehalts des Bromwassers an Brom. Man zieht mittels einer Pipette, die nicht durch Ansaugen, sondern besser durch Aufsteigenlassen der Flüssigkeit gefüllt wird, 10 ccm Bromwasser in ein Becherglas ab, in welchem sich Jodkaliumlösung (wieviel?) befindet, und titrirt das ausgeschiedene Jod.

Titration der arsenigen Säure mittels Jodlösung. Jod wirkt auf eine Lösung von arseniger Säure, namentlich in schwach alkalischer Lösung, folgendermassen ein:



Lässt man daher Jodlösung zu arseniger Säure, welche natürlich weder freies noch normales kohlenensaures Alkali enthalten darf (?), fliessen, so verschwindet die Farbe des Jods so lange, als noch arsenige Säure vorhanden ist. Wie viel As_2O_3 entspricht 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Jodlösung?

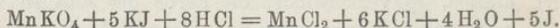
Man wäge ungefähr 1 g arsenige Säure in ein 100 ccm-Kölbchen, löse in Natronlauge auf, versetze mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion und fülle mit einer 5 procentigen Lösung von primärem Natriumcarbonat zur Marke auf. Je 20 ccm dieser Lösung werden nach Zusatz von Stärke mit $\frac{1}{10}$ -Jodlösung bis blau titrirt.

Das nach Beispiel VIII. des I. Theiles als Trichlorid überdestillirte Arsen kann nach dem Abstumpfen mit Soda unter Zusatz von Bicarbonat und Stärke titrimetrisch bestimmt werden.

2. Oxydationsmethoden mit Kaliumpermanganat- lösung.

Das übermangansaure Kalium ist in saurer Lösung ein energisches Oxydationsmittel, indem es an oxydable Körper $\frac{5}{8}$ seines Sauerstoffgehalts (?) abgibt und dabei in Manganoxydulsalz übergeht, dessen verdünnte Lösung farblos erscheint, während die Permanganatlösung violettrot gefärbt ist. Hat das übermangansaure Kalium einen in Lösung befindlichen Körper vollständig oxydirt, so färbt es, im geringsten Ueberschuss zugesetzt, die Flüssigkeit deutlich rosa bis rot. Auf dieses Verhalten hat Margueritte eine Titrimethode gegründet, die besonders zur Bestimmung von Eisenverbindungen allgemeine Anwendung findet. Eine titrirte Lösung von Kaliumpermanganat kann, da das Salz häufig unrein ist, nicht direkt hergestellt werden. Zur Herstellung einer annähernden $\frac{1}{10}$ -Lösung löst man circa 3,5 g auf der Handwage abgewogenes Salz im Mischcylinder in Wasser und verdünnt bis auf einen Liter. Diese Lösung wird am besten in einem Gefässe, das die Form einer Spritzflasche hat, an einem vor Licht geschützten Orte aufbewahrt.

Titerstellung der Permanganatlösung. Der Titer der Permanganatlösung wird entweder nach Mohr mittels reinen Eisendrahts, oder nach Hempel mittels Oxalsäure, am genauesten aber nach Volhard auf jodometrischem Wege festgestellt. Permanganat wirkt auf angesäuerte Jodkaliumlösung folgendermassen ein:



Aus der durch eine bestimmte Menge Permanganatlösung freigemachten Jodmenge, welche durch Titration mit Thiosulfat bestimmbar ist, kann man die Stärke jener Salzlösung berechnen. Man lässt 20 ccm Permanganatlösung aus einer Pipette in circa 30 ccm einer annähernd $\frac{2}{10}$ -normalen Jodkaliumlösung, welche mit 3–4 ccm concentrirter Salzsäure angesäuert und auf 150 bis 200 ccm verdünnt ist, einfließen, wobei alles freigemachte Jod in überschüssigem Jodid gelöst bleiben muss, und titirt das ausgeschiedene Jod durch Thiosulfatlösung. Es müssen zwei Versuche übereinstimmende Resultate geben.

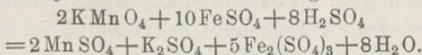
Die Berechnung des Titers der Permanganatlösung geschieht nicht auf ihren Gehalt an Permanganat, sondern auf die

Sauerstoffmenge, welche sie in saurer Lösung zu liefern vermag. Zu diesem Zwecke rechnet man die Menge Jod, welche durch die angewandten 20 ccm Permanganatlösung abgeschieden wurde, nach der Gleichung $254 \text{ J} : 16 \text{ O} = \text{gefund. J} : x \text{ O}$ in Sauerstoff um und dividirt durch 20. Man erhält dann die Menge Sauerstoff, welche 1 ccm der Permanganatlösung abzugeben vermag; diese Zahl heisst der Coëfficient dieser Lösung für Sauerstoff. Dieser Coëfficient wird bei allen folgenden Versuchen in Rechnung gezogen. Es ist nötig, ihn von Zeit zu Zeit neu zu bestimmen (?).

Ausführung. Die Titrationsen werden womöglich in schwefelsaurer Lösung ausgeführt. Muss man jedoch in salzsaurer Lösung arbeiten, so ist es nötig, die Einwirkung des Permanganats auf die Salzsäure (?) zu verhindern. Dies geschieht dadurch, dass man der zu titirenden Flüssigkeit etwa 20 ccm einer ungefähr 20procentigen Lösung von Mangansulfat zusetzt. Diese Menge Mangansalz ist hinreichend, die Gegenwart von 50 ccm 25procentiger Salzsäure (1,12 sp. G.) unschädlich zu machen.

Anwendung.

Bestimmung metallischen Eisens. Wie schon angegeben, wird die Margueritte'sche Methode hauptsächlich zur Bestimmung von Eisen, das als Ferrosalz vorliegen muss, angewendet. Uebermangansaures Kalium oxydirt Ferrosalze nach folgender Gleichung:



Da 2 Moleküle Kaliumpermanganat 5 Atome Sauerstoff abgeben, sind sie im Stande, 10 Moleküle FeO in 5 Moleküle Fe₂O₃ überzuführen.

Man wägt 0,1—0,2 g rostfreien Blumendraht in ein Kölbchen ab, welches mit einem durchbohrten Gummistopfen zu verschliessen ist, der in seiner Durchbohrung ein sogenanntes Bunsen'sches Ventil (Fig. 10) trägt. Es wird auf folgende Weise dargestellt. In ein Stück Kautschukschlauch schneidet man mit einem scharfen Messer einen circa 1 cm langen Schlitz; oben schliesst man den Schlauch durch ein Glasstäbchen, unten zieht man ihn über ein in dem Stopfen steckendes, mit 1 oder 2 Kugeln versehenes Glasröhrchen. (Zweck des Ventils?)



Fig. 10. Der Eisendraht wird bei aufgesetztem Ventil unter gelindem Erwärmen in verdünnter Schwefelsäure (circa

20 ccm) gelöst, wobei in der Regel einige Kohlenpartikelchen zurückbleiben. Hierauf lässt man das Kölbchen völlig erkalten, nimmt das Ventil ab, spült den Inhalt in eine Porzellanschale oder in ein auf weisser Unterlage stehendes Becherglas, verdünnt mit Wasser und titirt mit der Permanganatlösung, welche man aus einer Gay-Lussac'schen Bürette (?) fliessen lässt, bis die Flüssigkeit eben deutlich rosa gefärbt ist. Es darf keine braune Fällung eintreten (?). Wenn man die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter Permanganat mit dem Coëfficienten der letzteren für Sauerstoff multiplicirt, so erfährt man die Sauerstoffmenge, welche nötig war, um das Ferrosalz in Ferrisalz überzuführen. Das Siebenfache (?) davon beträgt der Gehalt der angewendeten Menge Eisendraht an Eisen.

Statt in der beschriebenen Weise das Eisen aufzulösen, bediene man sich bei einem zweiten Versuche eines Apparates, dessen Zusammensetzung aus Fig. 11 ersichtlich ist. Die beiden Kölbchen müssen gleich gross sein. Das offene wird fast vollständig mit Wasser gefüllt, in das ein gebogenes Glasrohr tragende Kölbchen bringt man den abgewogenen Eisendraht und verdünnte Schwefelsäure. Nach Zusammenstellung des Apparates wird ge-



Fig. 11.

linde erwärmt, bis der Eisendraht gelöst ist, dann zieht man die Flamme weg, was ein Zurücksteigen des Wassers aus dem einen Kölbchen in das andere zur Folge hat. Nach dem Erkalten giesst man in eine Porzellanschale und titirt mit Permanganat.

Spateisenstein. Dieses Mineral enthält in der Regel lediglich Eisenoxydul und kann deshalb zur Bestimmung des Eisengehaltes direkt nach der Auflösung titirt werden. Das Lösen des Erzes muss bei Luftabschluss vorgenommen werden, damit keine Oxydation des Eisenoxyduls stattfinden kann. Man bedient sich zu diesem Zweck wieder eines Kölbchens mit Bunsen'schem Ventil, in welches man das feingepulverte Erz abwägt, dann zweckmässig etwas primäres Natriumcarbonat (?) und endlich verdünnte Schwefelsäure bringt. Hierauf erwärmt man, bis möglichst vollkommene Lösung eingetreten ist, und titirt mit Permanganat.

Magneteseisenstein ($\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$). Hat man Eisenminerale zu analysiren, welche neben Oxydul auch Oxyd ent-

halten, so bestimmt man in einer Portion das Oxydul, wie vorher angegeben, in einer zweiten reducirt man das als Oxyd vorhandene Eisen zu Oxydul und bestimmt dieses abermals. Man erfährt dann die Menge des als Oxyd vorhandenen Eisens, wenn man von der durch die zweite Bestimmung gefundenen Menge Eisen die durch die erste gefundene subtrahirt und die Differenz auf Oxyd umrechnet. Die Reduction wird nach geschehener Auflösung des Minerals dadurch bewerkstelligt, dass man ungefähr 5 g eisenfreies Zink hinzugibt und vorsichtig erwärmt.

Behufs Analyse des Magneteisens wiegt man zur Bestimmung des Eisenoxyduls ungefähr 0,5 g des feinst gepulverten Minerals in einem Kölbchen ab. Nach Zusatz von etwas Magnesium gibt man concentrirte Salzsäure zu, versieht mit einem Bunsen'schen Ventil und erwärmt bis zur Lösung. Nach dem Erkalten bringt man die Lösung in eine grosse Schale und verdünnt mit Wasser. Alsdann fügt man circa 20 ccm Mangansulfatlösung (?) zu und titirt mit Permanganat. Zur Bestimmung des Gesamteisens, woraus das vorhandene Eisenoxyd zu berechnen ist, löst man ungefähr 0,3 g des Erzes in Salzsäure, reducirt mit Zink und lässt erkalten — immer unter Abschluss der Luft. Hierauf titirt man nach Zusatz von Manganosalz.

Brauneisenstein. Enthält ein Eisenerz Eisen lediglich als Oxyd, so wird dieses mit Zink auf die beschriebene Art zu Oxydul reducirt und die erhaltene Lösung titirt. Abzuwägen sind circa 0,5 g.

Eisen und Aluminium. Hat man diese beiden Metalle als Oxyde, so bestimmt man nach dem Glühen ihr Gesamtgewicht, nimmt durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat oder längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefel- oder Salzsäure auf, reducirt mit Zink und titirt mit Permanganat. Die Differenz ergibt das Aluminium. Vergl. I. Teil, X. und XVII.

V. Fällungsmethoden.

Die Fällungsmethoden beruhen auf der Bildung einer unlöslichen Verbindung durch die Wirkung der Titerflüssigkeit auf die zu bestimmende Substanz. Es wurde bereits früher eine Fällungsmethode, die Gay-Lussac'sche Silberbestimmungsmethode, beschrieben. Als Indicatoren für die beendete Ausfällung dienen

entweder Farbenreaktionen, wie sie bei den vorhergehenden Methoden in Anwendung kamen, oder, wie bei der Silberbestimmung, Fällungserscheinungen, wobei natürlich rasches Absitzen der Niederschläge Hauptbedingung ist. Da man bei manchen Methoden eine Farbenreaktion in der Flüssigkeit selbst nicht hervorrufen kann, so bedient man sich in solchen Fällen des sogenannten Tüpfeln's. Dies besteht darin, dass man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der zu titirenden Flüssigkeit auf einem Porzellanteller oder auf Filtrirpapier mit einem geeigneten Reagens zusammenbringt, welches durch das Aufhören oder Eintreten einer Farbenreaktion das Ende der Titration anzeigt (Tüpfelmethode).

1. Mohr'sche Methode.

Princip. Diese recht genaue Methode gründet sich auf die Umsetzung von Silbernitrat mit den Haloëdsalzen in neutraler Lösung nach folgender Gleichung:



und dient zur Bestimmung der Halogene und des Silbers in neutralen Lösungen.

Als Indicator dient eine Lösung von neutralem, chromsaurem Kalium. Lässt man zu einer mit Kaliumchromat versetzten Lösung von Chlornatrium Silbernitratlösung zufließen, so wird zuerst alles Chlor als weisses Chlorsilber gefällt. Ist alles Chlor an Silber gebunden, so wird durch den nächsten Tropfen Silberlösung rotes chromsaures Silber ausgeschieden als Zeichen, dass die Titration beendet ist. Da das chromsaure Silber leicht von Salpetersäure und Ammoniak gelöst wird und da es von Alkalien zersetzt wird, so können nach dieser Methode nur neutrale Flüssigkeiten titirt werden. Ferner kann dieselbe selbstverständlich bei Anwesenheit von Salzen des Baryums und der Schwermetalle, welche durch Kaliumchromat gefällt werden, keine Anwendung finden.

Zur Ausführung der Mohr'schen Methode sind notwendig:

- 1) Neutrale $\frac{1}{10}$ -Normalsilbernitratlösung. Man stelle $\frac{1}{4}$ Liter dar durch Auflösen von 4,25 g geschmolzenem, reinem Silbernitrat in Wasser und Verdünnen zu 250 ccm. Blaues Lackmuspapier darf von dieser Lösung nicht geröthet werden.

2) $\frac{1}{10}$ -Normalchlornatriumlösung. Reines Chlornatrium wird ausgeglüht; nach dem Erkalten im Exsiccator werden 5,85 g davon abgewogen und zum Liter gelöst.

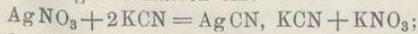
3) Eine circa 10procentige Lösung von neutralem, chromsaurem Kalium; dieselbe muss chlorfrei sein, darf also nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht getrübt werden.

Halogenbestimmung. In ein Becherglas zieht man 10 ccm von der $\frac{1}{10}$ -Normalchlornatriumlösung ab, verdünnt mit ca. 50 ccm Wasser, gibt einige Tropfen Kaliumchromatlösung zu und lässt dann $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung zufließen, bis die Flüssigkeit eine lichtbräunliche Farbe angenommen hat. Ein kleiner Ueberschuss Silberlösung ist jedesmal notwendig, um die Färbung hervorzu-rufen: man wird in diesem Fall 10,05 bis 10,1 ccm Silberlösung brauchen. Hat man richtig gearbeitet, so werden ein bis zwei Tropfen der $\frac{1}{10}$ -Normalchlornatriumlösung genügen, um die Rot-färbung aufzuheben (Controle beim Ueberstürzen der Reaktion).

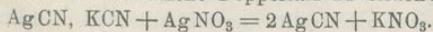
Zur **Silberbestimmung** versetzt man mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -Chlornatriumlösung und titirt nach Zusatz von Chromatlösung mit $\frac{1}{10}$ -Silberlösung den Ueberschuss zurück. Die Differenz der Cubikcentimeter Chlornatriumlösung und der Cubikcentimeter Silberlösung, multiplicirt mit dem Coëfficienten für Silber 0,0108, gibt die Menge des vorhandenen Silbers, woraus der Procentgehalt berechnet wird.

2. Methode zur Bestimmung der Blausäure und löslicher Cyanverbindungen von Liebig.

Princip. Liebig hat auf das Verhalten von Silbernitrat-lösung zu alkalischer Blausäurelösung eine Titirmethode zur Bestimmung der letzteren gegründet. Salpetersaures Silber wirkt auf Cyankalium folgendermassen ein:



es bildet sich hiebei in Wasser lösliches Cyansilbercyan-kalium. Bringt man aber den geringsten Ueberschuss Silberlösung zu, so wird das Cyandoppelsalz zersetzt und es tritt eine Fällung von weissem Cyansilber ein, da dieses kein Cyankalium mehr vorfindet, um mit ihm das lösliche Doppelsalz zu bilden:



Dieser Punkt wird als das Ende der Titration betrachtet. Ein Atom Silber entspricht also 2 Molekülen Blausäure.

Zur **Ausführung** der Methode bedient man sich am besten der eleganten, von Volhard vorgeschlagenen Modification, wobei man sich statt calibrirter Gefäße einer Wage bedient.

Als Silberlösung für diese Blausäuretitrirung benützt man eine empirische; man löst 2 g Silber oder 3,148 g frisch geschmolzenes reines Silbernitrat in Salpetersäure resp. Wasser und verdünnt auf 1000 g Gesamtgewicht. Da 108 Silber 54 Cyanwasserstoff oder 2 g Silber 1 g Cyanwasserstoff entsprechen, so zeigt 1 g dieser Lösung 1 mg Cyanwasserstoff an. Die Bestimmung kann auf einer gewöhnlichen Apothekerwage, die $\frac{1}{4}$ g mit einiger Verlässigkeit anzeigt, ausgeführt werden. Man misst mit der Pipette 5 ccm der wässerigen zu analysirenden Blausäure ab, und lässt diese in einen etwa 500 ccm fassenden Kolben einfließen, der 30—40 Tropfen gewöhnliche Natronlauge und etwa 100 g Wasser enthält. Der Kolben mit Inhalt wird jetzt tarirt, dann setzt man unter fortwährendem Umschwenken der Flüssigkeit die Silberlösung zu. Der beim Einfallen entstehende Niederschlag verschwindet augenblicklich wieder (?), und zuletzt bleibt plötzlich eine Trübung stehen, die nicht aus Körnchen oder Flocken besteht, sondern durch die ganze Flüssigkeit verteilt ist. Dieser Punkt zeigt das Ende der Titration an. Die Menge der zugesetzten Silberlösung ergibt sich aus der Gewichtszunahme des Kolbens und hieraus lässt sich, da 1 g der Silberlösung 1 mg Blausäure entspricht, leicht der Gehalt der angewandten 5 ccm Blausäurelösung und weiterhin deren Procentgehalt berechnen.

Zur Bestimmung von löslichen Cyaniden verfährt man auf dieselbe Weise. Man wägt circa 5 g des Salzes ab, löst in Wasser, verdünnt bis auf 500 ccm, zieht zu den einzelnen Versuchen mit der Pipette 20 ccm ab und verfährt weiter, wie eben angegeben wurde.

3. Silber- und Kupferbestimmung mittels Rhodanammonium nach Volhard.

Silberbestimmung.

Princip. Schwefelcyanammonium (Rhodanammonium) NH_4CNS fällt aus einer Silbernitratlösung alles Silber als unlösliches Rhodan-

silber
z. B.
blutro
vorrü
salz
die v
zu de
zählt
sauer
Darst
des
geste
bei
Man
als
Salz
diese
darn
am
man
Ausl
stoff
lösu
so t
20
ver
aus
ger
die
fließ
abe
ver
lösu
mel

silber AgCNS. Setzt man der Silberlösung ein Eisenoxydsalz z. B. Eisenammoniumalaun und Salpetersäure (?) zu, so tritt die blutrote Farbe, welche Rhodanammonium in Eisenoxydsalzen hervorruft (?), erst dann auf, wenn alles Silber gefällt ist. Das Ferrisalz dient demnach als Indicator. Auf diesen Vorgängen beruht die von Volhard herrührende Silberbestimmungsmethode, welche zu den schönsten und genauesten massanalytischen Methoden gezählt werden muss.

Vorbereitung und Ausführung. Als Silberlösung, welche sauer sein darf, verwendet man die $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung, deren Darstellung oben angegeben ist.

Eine $\frac{1}{10}$ -Normalrhodanammoniumlösung kann wegen des wechselnden Feuchtigkeitsgehalts des Salzes nicht direkt dargestellt werden. Aus diesem Grunde verfährt man ähnlich, wie bei der Darstellung der Normalsalzsäure und der Thiosulfatlösung. Man wägt etwas mehr Rhodanammonium auf der Handwage ab, als für eine $\frac{1}{10}$ -Normallösung nötig ist, nämlich 8 g, löst das Salz in Wasser und verdünnt zu 1 Liter. Der Wirkungswert dieser Lösung muss durch $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung titriert werden; darnach wird sie auf $\frac{1}{10}$ -Normal verdünnt.

Als Indicator benützt man eine kalt gesättigte Eisenammoniumalaunlösung. Der zu titrierenden Flüssigkeit setzt man circa 5 ccm einer solchen Lösung zu.

Die zu verwendende Salpetersäure muss durch vorheriges Auskochen frei von niedrigen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs gemacht worden sein (?). Versetzt man eine Eisenoxydsalzlösung mit einigen Cubikcentimetern einer solchen Salpetersäure, so tritt Entfärbung ein.

Titerstellung der Rhodanammoniumlösung. Man zieht 20 ccm $\frac{1}{10}$ -Silberlösung mit der Pipette in ein Becherglas ab, verdünnt mit Wasser, setzt 5 ccm Eisensalzlösung und hierauf ausgekochte Salpetersäure zu, bis die durch das Eisensalz hervorgerufene Färbung verschwunden ist, und lässt dann aus einer Bürette die Rhodanammoniumlösung unter beständigem Umschütteln zufließen. Es entsteht zuerst nur ein weisser Niederschlag, später aber eine blutrote Wolke, die beim Umschütteln rasch wieder verschwindet. Man fährt mit dem Zusatz von Rhodanammoniumlösung fort, bis die Flüssigkeit einen beim Umschütteln nicht mehr verschwindenden, lichtbräunlichen Farbenton angenommen

hat, wodurch das Ende der Titration angezeigt wird. Stimmen mehrere Versuche überein, so berechnet man, um wie viel die Rhodanammiumlösung verdünnt oder verstärkt werden muss, damit 1 ccm $\frac{1}{10}$ -Silberlösung und 1 ccm Rhodanlösung gleichwertig sind. Gesetzt man hätte für 20 ccm Silberlösung 19 ccm Rhodanlösung gebraucht, so müsste man letztere entsprechend folgender Proportion verdünnen:

$$20 : 19 = 1000 : x, x = 950;$$

d. h. es müssten 950 ccm der Rhodanatlösung mit 50 ccm Wasser verdünnt werden, um einen Liter Rhodanammiumlösung zu geben, welche mit der $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung gleichwertig ist.

Bestimmung des Silbergehalts einer Silbermünze. Man löse ein gewogenes Zwanzigpfennigstück in Salpetersäure und verfähre, wie S. 63 angegeben. Zu den einzelnen Versuchen ziehe man je 20 oder 25 ccm der Lösung in ein Becherglas ab und titriere mit Rhodanat, wie oben angegeben. Die Gegenwart des in der Silbermünze enthaltenen Kupfers beeinflusst die Genauigkeit der Methode nicht im Geringsten.

Kupferbestimmung.

Princip. Rhodanammiumlösung erzeugt in Kupfersalzen bei Gegenwart von schwefliger Säure einen weissen Niederschlag von Kupferrhodanür CuCNS (Formel?). Setzt man nun zur Lösung eines Cuprisalzes mehr $\frac{1}{10}$ -Rhodanammiumlösung zu, als zur Ausfällung des Kupfers nötig ist, so kann man nach dem Abfiltrieren des Rhodankupfers im Filtrat leicht den Ueberschuss der Rhodanlösung mittels der $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung zurücktitrieren und daraus weiterhin die in der zu analysirenden Substanz vorhandene Kupfermenge berechnen.

Krystallisiertes Kupfersulfat. Man wägt circa 0,5 g reines krystallisiertes Kupfersulfat in einen 100 oder 200 ccm-Kolben ab, löst das Salz in wenig Wasser, erhitzt zum Kochen und setzt eine gesättigte Lösung von schwefliger Säure im Ueberschuss zu. Man lässt alsdann in die siedend heisse Flüssigkeit titrirte Rhodanammiumlösung in solcher Menge einfließen, dass man sicher ist alles Kupfer als Rhodanür gefällt zu haben (Probe?), und gibt schliesslich noch eine kleine Menge überschüssiger Rhodanlösung zu, worauf man den Versuchskolben aufs Wasserbad setzt und hier das gebildete Rhodankupfer vollständig absitzen lässt. Nach-

dem
filtrir
mit
 $\frac{1}{10}$ -N
einer
Färb
hat,
man
auf d
gewe
subtr
zur F

M
Da in
säure
der N
schwe
I
falls
nach

F
saure
von U
(U
S
phos

B
lösun
Urany
Menge
denne
gelöst
ist ein

dem die Flüssigkeit erkaltet ist, füllt man bis zur Marke, und filtrirt (?). Nun versetzt man einen aliquoten Teil des Filtrats mit 5 ccm Eisensalzlösung und Salpetersäure und titirt mit der 1/10-Normalsilberlösung auf farblos. Zur Controle lässt man aus einer Messpipette wieder Rhodanlösung bis zur lichtbräunlichen Färbung der Flüssigkeit zufließen; wenn man richtig gearbeitet hat, muss der erste Tropfen diese Reaktion hervorrufen. Wenn man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung auf die Gesamtmenge berechnet und von der ursprünglich angewendeten Anzahl Cubikcentimeter der Rhodanammiumlösung subtrahirt, so findet man, wie viele Cubikcentimeter der letzteren zur Fällung des Kupfers nötig waren.

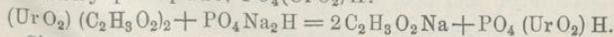
1 ccm 1/10-Normalrhodanat = 0,00633 g Cu.

Nickelmünze. Man bestimme den Kupfergehalt einer solchen. Da in diesem Falle die zu titirende Lösung sehr stark salpetersäurehaltig ist, so neutralisirt man mit Soda, bis ein eben bleibender Niederschlag entsteht, welcher sich in der nachher zugesetzten schwefligen Säure wiederum auflöst.

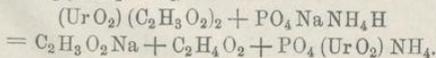
Die Bestimmung der Halogene, welche diese Methode ebenfalls zulässt, s. Volhard, Ann. d. Chem. 190, 40; man führe darnach eine Halogenbestimmung aus.

4. Phosphorsäurebestimmung.

Princip. Uransalzlösungen erzeugen in der heissen essigsauren Lösung von Phosphaten einen hellgelben Niederschlag von Uranylphosphat, $\text{PO}_4(\text{UrO}_2)\text{H}$:



Sind Ammoniaksalze zugegen, so fällt Uranylammiumphosphat, $\text{PO}_4(\text{UrO}_2)\text{NH}_4$, nieder:



Beide Uranylphosphate werden durch Ferrocyankaliumlösung nicht verändert, während aus Uranylacetat rotbraunes Uranylferrocyanid niedergeschlagen wird; bei sehr geringen Mengen von Uran färbt sich die Flüssigkeit rotbraun. Es können demnach durch dieses Reagens selbst ganz geringe Mengen von gelösten Uranylsalzen nachgewiesen werden. Auf diese Reaktionen ist eine massanalytische Bestimmungsmethode der Phosphorsäure

gegründet. Sie besteht darin, dass man eine Uransalzlösung von bekanntem Gehalt so lange zu der essigsauen Lösung eines Phosphats fließen lässt, bis eben alle Phosphorsäure ausgefällt ist. Man erkennt dies daran, dass ein herausgenommener Tropfen der Flüssigkeit mit Ferrocyankalium, dem Indicator, eben braunes Uranylferrocyanid gibt. (Tüpfelanalyse.)

Zur **Ausführung** dieser Methode sind folgende Lösungen erforderlich. 1) Eine Lösung von reinem Natriumammoniumphosphat, $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, welche 14,718 g des Salzes in Liter enthält. 1 ccm dieser Lösung enthält 0,005 g P_2O_5 .

2) Eine Lösung von Ammoniumacetat. Man löst 100 g dieses Salzes in Wasser, setzt 100 ccm 30 procentiger Essigsäure (1,04 sp. G.) zu und verdünnt mit Wasser bis zum Liter.

3) Eine Lösung von Uranylacetat. Man löst circa 35 g feingeriebenes Uranylacetat unter Zusatz von etwas Essigsäure in Wasser und verdünnt zum Liter. Die Lösung wird, wenn nötig, nach einigem Stehen filtrirt.

Titerstellung der Uranlösung. Man zieht 30 ccm Phosphorsalzlösung = 0,15 Phosphorsäureanhydrid mittels der Pipette in ein Becherglas ab, fügt 10 ccm der Ammoniumacetatlösung und 10 ccm Wasser zu, erhitzt das Ganze auf einem kochendem Wasserbade und lässt aus einer mit der einzustellenden Uranlösung gefüllten Bürette letztere zufließen, so lange man noch die Bildung eines Niederschlags beobachten kann. Dann bringt man nach dem Umrühren einen Tropfen der Lösung auf einen Porzellanteller und lässt von der Seite her einen Tropfen frisch bereiteter Ferrocyankaliumlösung zufließen. Entsteht an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten kein rotbrauner Niederschlag oder Schimmer, so ist die Ausfällung der Phosphorsäure noch nicht beendet. Man fährt mit dem Zusatz der Uranlösung fort, bis die erwähnte Braunfärbung eben eintritt. Es müssen mehrere Versuche übereinstimmen. Man liest ab und erfährt so, wie viele Cubikcentimeter der Uranlösung man braucht, um 0,15 g P_2O_5 auszufällen, worauf man sie, wenn nötig, so verdünnt, dass 30 ccm hiezu gebraucht werden, dass also 1 ccm der Uranlösung 0,005 Phosphorsäureanhydrid entspricht.

Anwendung. Die Methode lässt sich zur Bestimmung des Phosphorsäuregehalts freier Phosphorsäure, phosphorsaurer Alkalien,

alkali
Eisen-

N
dass r
sind,
niuma
titrire

K
verset
zur v
hitze

F
(Gluc
so än
Flüssi
Folge
ab. (F
und l
Erwä

I
zucke
einan
zucke
dünn
der
Auf
stimm

l
lösun
Weis

l
Wass
natro
Liter

1)

alkalischer Erden etc. anwenden, nicht aber bei Anwesenheit von Eisen- oder Aluminiumoxyd (?).

Natriumphosphat. Man wäge soviel dieses Salzes ab, dass nicht mehr als 0,6 g Phosphorsäureanhydrid darin enthalten sind, löse in einem 200 ccm-Kölbchen, füge etwa 10 ccm Ammoniumacetat hinzu und fülle mit Wasser bis zur Marke. Hierauf titriere man je 50 ccm davon, wie oben angegeben.

Knochenasche. Man löse in möglichst wenig Essigsäure, versetze zuerst in der Kälte mit etwas weniger Uranlösung, als zur vollständigen Fällung der Phosphorsäure erforderlich ist, erhitze dann und beende die Titration wie oben.

5. Traubenzuckerbestimmung.¹⁾

Princip. Erwärmt man eine Lösung von Traubenzucker (Glucose, Dextrose) mit einer alkalischen Lösung von Kupferoxyd, so ändert sich nach kurzer Zeit die ursprünglich blaue Farbe der Flüssigkeit, sie wird grünlich und trüb, und es scheidet sich in Folge der reducirenden Wirkung des Zuckers rotes Kupferoxydul ab. (Ebenso wie Traubenzucker wirken Lävulose, Milchzucker und Maltose; Rohrzucker hingegen erst, nachdem er durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure invertirt (?) worden ist.)

Das Reductionsverhältniss zwischen Kupfer und Traubenzucker ist variabel, indem es von der Concentration der aufeinander wirkenden Lösungen abhängt. So reduciren 0,5 g Traubenzucker in ungefähr 1procentiger Lösung 105,2 ccm unverdünnter Fehling'scher Lösung (siehe unten), dagegen 101,1 ccm der mit 4 Volumen Wasser verdünnten Fehling'schen Lösung. Auf dieses Verhalten ist folgendes Titrationsverfahren zur Bestimmung des Traubenzuckers gegründet.

Titerflüssigkeit. Als solche dient eine alkalische Kupferlösung, die sogenannte Fehling'sche Lösung, welche in folgender Weise bereitet wird:

1) 34,639 g reines krystallisirtes Kupfersulfat werden in Wasser gelöst und mit Wasser auf einen halben Liter verdünnt.

2) 173 g Seignettesalz ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$) und 50 g Aetznatron werden in Wasser gelöst und mit Wasser auf einen halben Liter verdünnt.

1) Vgl. Soxhlet, Journ. f. prakt. Ch. 21, 289.

Diese beiden Lösungen zu gleichen Volumenteilen gemischt bilden die sogenannte Fehling'sche Lösung. Das Mischen erfolgt erst unmittelbar vor dem Gebrauche (?). Da, wie oben angegeben, 105,2 ccm dieser Flüssigkeit durch 0,5 g Traubenzucker in ungefähr 1procentiger Lösung reducirt werden, so entsprechen 50 ccm der Fehling'schen Lösung 0,2376 g Traubenzucker in ungefähr 1procentiger Lösung.

Ausführung. Man stellt zunächst eine Lösung des zu analysirenden Zuckers her, indem man zweckmässig 10 g in Wasser auflöst und auf 250 ccm verdünnt. Hierauf werden je 25 ccm Kupfersulfat- und Seignettesalzlösung gemischt, so dass man 50 ccm Fehling'scher Lösung erhält. Dieselben erhitzt man in einer tiefen Porzellanschale zum Kochen und lässt von der Zuckerlösung aus einer Bürette portionenweise so lange zufließen, bis die Flüssigkeit nach 2 Minuten langem Aufkochen nicht mehr blau erscheint, also alles Kupferoxyd in Kupferoxydul übergeführt ist.

Durch diese Vorprobe stellt man den Zuckergehalt der Lösung annähernd fest. Nur annähernd ist das Resultat deshalb, weil die angewendete Zuckerlösung noch nicht die geforderte Concentration (1%) besitzt. Jedoch ist das Resultat genügend, um die Zuckerlösung daraufhin durch geeignete Verdünnung mit Wasser, dessen Menge berechnet wird, in eine ungefähr 1procentige zu verwandeln. Gesetzt man hätte zur Erreichung des Endpunktes bei der Vorprobe 8 ccm der Zuckerlösung (10 g Traubenzucker in 250 ccm) gebraucht, so müsste man, — da 50 ccm der Fehling'schen Lösung 0,2376 g Traubenzucker = 23,76 ccm, rund 24 ccm einer 1procentigen Traubenzuckerlösung entsprechen, — 8 ccm auf 24 ccm, also das 3fache, verdünnen, um eine Lösung von annähernd 1% Traubenzuckergehalt zu bekommen. Man verdünnt daher 100 ccm obiger Zuckerlösung auf 300 ccm und führt mit dieser verdünnten, annähernd 1procentigen Flüssigkeit die folgenden Titrationen aus.

Man erhitzt 50 ccm Fehling'scher Lösung mit so viel Cubikcentimetern Zuckerlösung, dass darin ungefähr diejenige Zuckermenge enthalten ist, welche aus 50 ccm Kupferlösung sämtliches Kupfer als Oxydul auszuschcheiden vermag. Im angegebenen Beispiele wählt man 23 ccm. Man kocht 2 Minuten und prüft

dann, o
Zwecke
Faltenfi
bar grü
ist es g
Um die
Flüssigk
setzt n
die An
von Ku
Kupfer
hält,
und m
wie de
lösung
von K
Zucker
fährt r
fort, b
Menge
von d
frei b
Quant
50 ccm
5—6 V
A
die Zu
50 ccm
23,
24,
25,
24,
24,
24,
E
Zahle
ungef
0,2376

dann, ob die Lösung noch Kupfer enthält oder nicht. Zu diesem Zwecke muss die Flüssigkeit durch ein entsprechend grosses Faltenfilter filtrirt werden. Ist das Filtrat grün oder gut erkennbar grünlich, so ist eine weitere Prüfung auf Kupfer überflüssig; ist es gelb, so kann noch immer Kupfer in demselben gelöst sein. Um dies zu erkennen, säuert man, wenn ungefähr ein Drittel der Flüssigkeit abfiltrirt ist, das Filtrat mit Essigsäure an und versetzt mit Ferrocyankaliumlösung. Dunkle Rotfärbung zeigt die Anwesenheit grösserer Mengen, ein blasses Rosa eine Spur von Kupfer an, tritt gar keine Färbung ein, so ist alles Kupfer ausgefällt. Wenn das Filtrat noch Kupfer enthält, so war die angewandte Menge Zuckerlösung ungenügend und man lässt bei einem zweiten Versuche, der sonst genau wie der eben beschriebene ausgeführt wird, etwa 1 ccm Zuckerlösung mehr zufließen. Erwies sich dagegen das Filtrat frei von Kupfer, so nimmt man bei dem zweiten Versuche 1 ccm Zuckerlösung weniger. In der Anstellung solcher Versuche fährt man, systematisch immer engere Grenzen ziehend, so lange fort, bis zwei Versuche, in welchen nur um 0,1 ccm verschiedene Mengen Zuckerlösungen angewendet wurden, Filtrate ergeben, von denen das eine kupferhaltig, das andere kupferfrei befunden wird. Die zwischen diesen beiden Mengen liegende Quantität Zuckerlösung wird als diejenige betrachtet, welche gerade 50 ccm Fehling'scher Lösung entspricht. In der Regel sind 5—6 Versuche anzustellen, um die richtige Menge zu finden.

Angenommen, dass in dem obenerwähnten Beispiel, nachdem die Zuckerlösung verdünnt worden war, von dieser Lösung zu je 50 ccm Fehling'scher Lösung zugesetzt wurden:

23,0 ccm:	Filtrat ist	blaugrün,
24,0	"	" " grünlich,
25,0	"	" " gelb, keine Kupferreaktion,
24,5	"	" " gelb, mit Blutlaugensalz dunkelrot,
24,7	"	" " " " hellrot,
24,8	"	" " " " keine Reaktion.

Es entsprechen dann 24,75 ccm (das Mittel der beiden letzten Zahlen) den 50 ccm Kupferlösung. 24,75 ccm der verdünnten, ungefähr 1procentigen Traubenzuckerlösung enthalten demnach 0,2376 g Traubenzucker (vgl. oben). 10 g Traubenzucker waren

*

in 250 ccm gelöst und diese Lösung ist aufs Dreifache verdünnt worden. Es folgt aus der Proportion:

$$24,75 : 0,2376 = 750 : x,$$

dass in 10 g des analysirten Zuckers $x = 7,2$ g wasserfreien Traubenzuckers enthalten sind, der Zucker mithin als 72procentig betrachtet werden muss.

Bei stark gefärbten Flüssigkeiten lässt sich der Kupfergehalt im Filtrat schwierig durch die Ferrocyankaliumreaktion erkennen. Man kann in solchen Fällen Zuckerlösung als Indicator anwenden. Man kocht das Filtrat im Becherglas mit einigen Tropfen der Zuckerlösung etwa 1 Minute und lässt 3—4 Minuten ruhig stehen. Hierauf giesst man die Flüssigkeit aus dem Becherglase und wischt den Boden des letzteren mit einem Stück Filtrirpapier aus; war noch Kupfer in Lösung, so ist das Papier durch Kupferoxydul rot gefärbt.

Bei der Bestimmung des Traubenzuckers im diabetischen Harn verfährt man genau ebenso wie oben angegeben, nur benützt man als Endreaktion das Verschwinden der blauen Farbe der Flüssigkeit.

mnt

en-
be-

fer-
ion
tor
gen
sen
er-
ir-
ch

rn
an
er

