

II. Abteilung.

Die quantitative Analyse der Mineralstoffe

nebst einem Anhang über das

Gerätepraktikum:

- I. Abschnitt: Die Gewichtsanalyse.
 - II. Abschnitt: Apparate und Reagentien hierzu.
 - III. Abschnitt: Die Massanalyse, einschliesslich der Eudiometrie.
 - IV. Abschnitt: Apparate und Titirflüssigkeiten hierzu.
 - V. Abschnitt: Gerätepraktikum.
-

II. Abtheilung

Die quantitative Analyse der Mineralstoffe

Geotopikalkium

- I. Abschnitt: Die Geotopikalkiumanalyse
- II. Abschnitt: Apparate und Reagentien hierzu
- III. Abschnitt: Die Messanalyse, einschließlich der Fällungen
- IV. Abschnitt: Apparate und Instrumente hierzu
- V. Abschnitt: Geotopikalkium

stan
Men
stim
dass
lyse
alle
spez
hand
für d
auch
und
Unter
rung
rate
quant
Besta
allen
in ein
Besta
einer
ermit
zu k
*
Dure

Während die I. Abteilung von der Ermittlung chemischer Bestandteile eines Untersuchungsobjektes, ohne Rücksicht auf deren Menge, handelte, werden nunmehr die verschiedenen Methoden der Bestimmung ihrer Quantität nach erörtert.

Unser Altmeister Liebig sagt in seiner „Analyse organischer Körper“, dass die Haupterfordernisse zur Ausführung einer guten Analyse seien:

1. die grösste Genauigkeit im Abwägen der Apparate und
2. die strengste Gewissenhaftigkeit in der Ausführung aller Vorarbeiten*).

Wiewohl die Mahnworte Liebig's in seinem oben citierten Werke speziell auf den Teil der chemischen Analyse, welchen dieses Werk behandelt, Bezug haben, können dieselben mit vollem Fug und Recht auch für die gesamte quantitative Analyse als geltend angenommen werden.

Durch obige Ratschläge ist sowohl die Art der Ausführung als auch die Art der Handhabung, eine wie die andre, als absolut wichtig und wesentlich dargestellt. — Der Erfolg einer quantitativ-chemischen Untersuchung wird sonach sowohl von der Art und Weise der Ausführung, als auch von der richtigen Anwendung der notwendigen Apparate und Hilfsstoffe abhängig sein. — Erstere umfasst die Praxis der quantitativ-chemischen Operationen, letztere die Wahl der Hilfsmittel.

Die Gewichtsanalyse schliesst in erster Richtung die Ermittlung der Bestandteile, ihrer wägbaren Menge nach, in sich und setzt vor allen anderen die Möglichkeit voraus, den zu bestimmenden Bestandteil in eine solche Form zu bringen, dass dessen Menge gewogen werden kann.

Je nach der Natur oder dem chemischen Verhalten eines derartigen Bestandteiles, wird derselbe entweder direkt als solcher oder in Form einer chemischen Verbindung gewogen, deren Prozentgehalt an dem zu ermittelnden Bestandteil genau bekannt ist.

Um z. B. den quantitativen Kupfergehalt einer Metallegierung zu konstatieren, kann man (nach vorangegangener Überführung der

*) Wir möchten dies dahin ergänzen, dass man diese Anweisung auch auf die Durchführung der eigentlichen analytischen Operationen ausdehnen müsse.

Legierung in einen als notwendig vorausgesetzten Aggregatzustand das Kupfer entweder als Metall, oder aber als eine Kupferverbindung von bereits bekanntem Kupfergehalte (Kupferoxyd, Schwefelkupfer etc.) wägen. Es ist sonach bei Ausführung quantitativ-chemischer Analysen unbedingt notwendig*), jene Formen und Verbindungen kennen zu lernen, in welchen die Gewichtsermittlung des zu bestimmenden Körpers ausgeführt werden kann. — Wir können nicht jetzt schon alle jene im weiteren Verlaufe dieses Werkes zur Sprache kommenden chemischen Stoffe einer diesbezüglichen erschöpfenden Besprechung unterziehen, da dies erst im speziellen Teile bei den einzelnen Grundstoffen und deren Präparaten geschehen wird, wir geben jedoch die wesentlichsten Formen, in welchen dieselben als konstant zusammengesetzt bekannt und wägbare sind, an.

Die Gewichtsanalyse der Mineralkörper.

1. Kalium. Als schwefelsaures Kali oder auch als Chlorkalium, endlich als Kaliumplatinchlorid zu wägen. — Die Wägung des Kali als Sulfat geschieht seltener direkt, sondern findet bei der indirekten Natronermittlung nach der Fresenius'schen Methode (wo dies dann aber auch als Chlorid geschehen kann) Anwendung. — Wichtiger ist die Wägung des Kali als Kaliumplatinchlorid oder aber als von dem Kaliumplatinchlorid verbleibendes Chlorkalium, endlich als metallisches Platina. — Chlorkalium**) und Platinchlorid geben ein im Alkohol unlösliches Doppelsalz (Kaliumplatinchlorid) von konstanter Zusammensetzung.

Das Kaliumplatinchlorid enthält

40.39⁰/₁₀₀ Platina
16.03⁰/₁₀₀ Kalium
und 43.58⁰/₁₀₀ Chlor.

Es ist ein orangegelbes, krystallinisches oder aber sattgelbes, dann amorphes Pulver, in mässig verdünntem Weingeist sehr schwer, in absolutem Alkohol aber gar nicht löslich; es kann bei 100⁰ ohne Einbusse seiner konstanten Zusammensetzung getrocknet werden. — Geglüht giebt es einen Teil seines Chlorgehaltes (besonders beim wiederholten Befeuchten und Nachglühen, zuerst mit Oxalsäure, dann mit Salzsäure) ab und es verbleiben nunmehr, ausser den ursprünglichen

40.39⁰/₁₀₀ Platina,
noch 30.56⁰/₁₀₀ Chlorkalium.

Laugt man den Glührückstand mit heissem Wasser aus, so kann man einerseits den metallischen Platinmohr, oder andererseits das Filtrat, enthaltend die wässrige Kaliumchloridlösung, sammeln und nach erfolgter Entwässerung wägen. — Je nach einer dieser drei Variationen, von denen die erste, d. i. die Wägung als Kaliumplatinchlorid, die beste ist, kann

*) Die Kenntnis der qualitativen Analyse vorausgesetzt.

**) Es ist absolut unerlässlich, vorher alles Kalium vollständig in Chlorid zu überführen. Dies gelingt durch wiederholtes Ausglühen mit Salmiak.

man nun den Kaligehalt ermitteln. — Das Äquivalent des Kalium = 39.148 angenommen, ist das Gewicht von:

Kaliumplatinchlorid	× 0.19314	= Kali
Platin	× 0.47830	= Kali
Kaliumchlorid	× 0.63190	= Kali.

Die Wägung als Kaliumplatinchlorid setzt die Trocknung und Gewichtsermittlung eines Filters voraus. — Dies ist nun aber eine ebenso penible als zeitraubende Operation; ausserdem muss das am Filter befindliche Kaliumplatinchlorid mit diesem abermals getrocknet und unter den später mitzuteilenden Vorsichtsmassregeln gewogen werden. — Die letzten zwei Methoden werden demnach vielfach vorgezogen, weil bei diesen von der Filtergewichtsermittlung gänzlich Umgang genommen werden kann. — Glüht man das Kaliumplatinchlorid, welches auf einem gewöhnlichen, weder vorher getrockneten, noch gewogenen Filter gesammelt wurde, einfach aus*), so verbleibt als Rückstand ein Gemenge von Platinmohr und Chlorkalium. Dessen Gewicht × 0.27 ist auch gleich dem gesuchten Kali.

2. Natrium. Hat man sich durch vorangegangene qualitative Analyse**) von der Abwesenheit des Kali überzeugt, so kann das Natron als schwefelsaures Salz oder Chlorid gewogen werden. — Gut ausgeglühtes Natriumsulfat × 0.4369 ist gleich dem gesuchten Natron. — Desgleichen ist geglühtes Natriumchlorid × 0.52991, gleich dem Natron. — Bei Gegenwart von Kali, neben Natron***), ist man durch lange Zeit allgemein auf die negative Natronermittlung angewiesen gewesen, d. h. man bestimmte alle chemischen Bestandteile des Untersuchungsobjektes nach Prozenten und berechnete den auf 100 fehlenden Rest als Natron.

Stolba gebührt das Verdienst, die direkte Natronbestimmung in Form einer höchst bequemen Methode ermöglicht zu haben. Da dies aber eine Massanalyse ist, so werden wir dieselbe im Abschnitte III dieser zweiten Abteilung aufnehmen. — Wiewohl eine im wahren Sinne des Wortes direkte gewichtsanalytische Natronermittlung nicht existiert, hatte Fresenius durch seine indirekte Kali-Natronbestimmung doch ermöglicht, die Natronermittlung, wenigstens teilweise, durch direkte Wägung vorzunehmen. Vorausgesetzt, dass ausser Kali und Natron in dem zu analysierenden Präparate keine andre Basis und nur lauter derartige Säuren enthalten sind, welche durch Salzsäure oder Schwefelsäure verdrängt werden können, wird das Gemenge beider Basen, welche nur an eine dieser Säuren gebunden sein dürfen, geglüht und aus deren Kollektivgewicht,

*) Hierbei ist wieder darauf zu achten, dass der Tiegelrückstand wiederholt mit Oxalsäure befeuchtet werde. Auch reines Wasserstoffhyperoxyd kann mit Vorteil als Befeuchtungsflüssigkeit verwendet werden.

**) Deren vorherige Ausführung bei jeder quantitativen Analyse geschehen sollte.

***) Die meisten Handelssalze der Natrongruppe enthalten nebenbei Kali, und umgekehrt gilt dasselbe von den Kali-Verkaufs-Artikeln.

wie folgt, der Natrongehalt berechnet. — Gesetzt den Fall, Kali und Natron seien an Schwefelsäuren gebunden, geglüht und im Glührückstand die Schwefelsäure auf eine später bei dieser chemischen Verbindung zu beschreibende Weise ermittelt worden, so bezeichnet Fresenius

das Kollektivgewicht beider Sulfate = A
die Gesamtschwefelsäure darin = S

und stellt nachfolgende Formel für die Berechnung des Natrongehaltes auf:

$$\frac{S - (A \times 0.4592)}{0.1042} = N,$$

wobei N das im Gemische A enthaltene schwefelsaure Natron ausdrückt. Man muss demnach dieses erst noch mit 0.4366 multiplizieren, wonach der Natrongehalt resultiert. Es wäre die Formel derart zu ergänzen:

$$\frac{S - (A \times 0.4592)}{0.1042} \times 0.4366 = \text{Natron.}$$

In ähnlicher Weise kann das Natron aus dem Gemische beider Alkalichloride berechnet werden*) und zwar gilt hierfür die Formel:

$$\frac{Cl - (A - Cl) \times 0.91}{0.63} = \text{Na.}$$

A bedeutet die Summe beider Chloride, Cl das gefundene Chlor. — Das Natrium wird nun noch auf Natron umzurechnen sein, indem Na $\times 1.3478$ den Natrongehalt ergibt.**)

3. Caesium und Rubidium. Die gewichtsanalytische Bestimmung dieser zwei Körper ist eine der Kaliumermittlung, mittelst Platinchlorid ähnliche. — Man fällt das notwendig als Chlorid***) vorhandene Caesium- oder Rubidiumsals mit überschüssigem Platinchlorid, dampft ein, weicht die Salzmasse, falls Caesium vorliegt†), mit 45%igem, falls Rubidium bestimmt wird, mit 90%igem Weingeiste aus, trocknet und wiegt.

Caesiumplatinchlorid $\times 0.4196 = \text{Caesion,}$

Rubidiumplatinchlorid $\times 0.3214 = \text{Rubidium.}$

Gleichwie bei der Kaliumbestimmung kann man auch hier durch Ausglühen der Platin-Chlorosalze††) das an Platina gebundene Chlor

*) Wir werden im III. Abschnitte „Massanalyse“ eine höchst bequeme und rasche Chlorermittlungsmethode kennen lernen, durch welche obige Natronbestimmung zu einer ungemein rasch ausführbaren Methode wird.

**) Es wäre sonach die Formel auch hier zu ergänzen:

$$\frac{Cl - (A - Cl) + 0.91}{0.63} \times 1.3468 = \text{Natron.}$$

***) Wenn das Caesium, resp. Rubidium erst in Chlorid übergeführt werden muss, so geschieht dies durch wiederholtes Befenchten mit Chlorammoniumlösung und jedesmaliges Nachglühen, wie schon beim Kalium angegeben wurde.

†) Wovon man sich durch Spektralanalyse (siehe dort) überzeugt.

††) Doppelchloride des Platina und anderer Metalle. Auch das Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) gehört hierher.

verjagen und die verbleibenden Caesium- oder Rubidiumchloride durch Auslaugen und Filtration vom Platinmohre trennen; sodann wägt man entweder diesen selbst nach erfolgtem Glühen, oder aber das im Filtrat enthaltene, durch Abdampfen und Glühen in beständige Form überführte Caesium- oder Rubidiumchlorid. Wie bei der Kaliumbestimmung nach dieser Methode, empfiehlt es sich auch hier, behufs gänzlicher Entchlorung des Platins, wiederholt mit Oxalsäure und zuletzt mit Salzsäure zu glühen.*)

Das gewogene Chlorcaesium $\times 0.75603 =$ Caesium

Chlorrubidium $\times 0.72291 =$ Rubidium.

Wägt man das am Filter verbleibende Platina, so entspricht:

Platina $\times 1.42424 =$ Caesium

Platina $\times 0.94343 =$ Rubidium.

Auch aus dem gesamten Glührückstande, enthaltend das Gemenge des betreffenden Chlorides und Platinmohr, kann durch direkte Wägung der betreffende Oxydgehalt gefunden werden. — Direkter Glührückstand vom Caesiumplatinchlorid $\times 0.5275 =$ Caesium, desgleichen derselbe vom Rubidiumplatinchlorid $\times 0.42474 =$ Rubidium. — Redtenbacher empfiehlt die Bestimmung des Kalium, Caesium und Rubidium durch Wägung derselben als Alaune, und schlägt diese Bestimmungsmethode auch selbst für quantitative Scheidung dieser Körper vor. — Dieser Methode liegt das verschiedene Löslichkeitsvermögen in 170° Cels. warmem Wasser zu Grunde. — Wir können dieselbe nicht befürworten.

4. Ammon. Als Chlorid mit Chlorplatin ein in heissem Wasser gering, in kaltem Wasser sehr schwer, in starkem Spiritus nahezu unlösliches**), eigelb bis zitrongelb gefärbtes, krystallinisches oder amorphes Doppelsalz von konstanter Zusammensetzung gebend, bestehend aus:

Ammoniumchlorid = $23.99\frac{0}{10}$

Platinchlorid = $76.01\frac{0}{10}$

wird, gleich wie die vorangehend beschriebenen Chloridverbindungen des Kali, Caesium und Rubidium bestimmt und gewogen. Gewogenes Ammoniumplatinchlorid***) $\times 0.11677 =$ Ammoniumoxyd (NH_4O). Langsam geglüht†) hinterlässt es reines Platina, als sogenannten Platinschwamm.

Das verbleibende Platina $\times 0.29179 =$ Ammoniumoxyd (NH_4O)

oder Platina $\times 0.17224 =$ Ammoniak (NH_3).

*) Man glühe die Chloride des Kalium, Caesium und Rubidium stets in Porzellantiegeln bei gelinder Flamme, da diese Chloride, besonders das Rubidiumsals, in stärkerer Glühhitze etwas flüchtig sind, demnach die Resultate zu niedrig ausfallen könnten.

**) Ammoniumplatinchlorid erfordert ca. 2000 Teile $90\frac{0}{10}$ igen Alkohols zur Lösung, daher eine Löslichkeit, welche ausserhalb der Beobachtungsgrenzen analytischer Genauigkeit liegt.

***) Auch kurz Platinsalmiak genannt.

†) Durch rasches Glühen wird ein kleiner Teil des Platina von den Salmiakdämpfen mechanisch mitgeführt, daher die Resultate dann zu niedrig ausfallen.

Liegt das Ammonium nicht als Chlorid vor, so treibt man es durch Kali oder Kalk aus der Salzverbindung in einem Destillierapparate*) ab, fängt das übergehende Ammon in vorgelegter überschüssiger Salzsäure auf und ermittelt im Destillat das Ammon gewichtsanalytisch, wie oben angegeben wurde.

5. Baryt. Lösliche Barytsalze mit Schwefelsäure oder schwefelsauren Salzen (dann nach vorheriger Ansäuerung mit Salzsäure) versetzt, geben einen dichten, wiewohl sehr feinen Niederschlag, aus schwefelsaurem Baryt bestehend. — Hatte man die Barytlösung vor der Fällung nahezu bis zum Aufkochen erhitzt und ein gleiches mit der Sulfatlösung gethan, so wird der Barytniederschlag sehr derb und kann durch jedes bessere dichte Filtrierpapier zurückgehalten werden.***) — Kohlensaurer Baryt wird einfach in Salzsäure gelöst und dann als Sulfat gefällt. — Schwefelsauren Baryt führt man durch Schmelzen mit 2 Teilen chemisch reiner verwitterter Soda und 2 Teilen reiner kalz. Pottasche in kohlensauren Baryt über, sammelt diesen auf einem Filter, wäscht heiss aus, bis das Waschwasser keine Schwefelsäurereaktion (siehe nasse Prüfung, Seite 32) giebt, löst das entstandene Barytkarbonat am Filter in Salzsäure und verfährt sonst, wie oben angeben. Der gewonnene schwefelsaure Baryt geglüht, sodann einigemal mit Salpetersäure oder Schwefelsäure befeuchtet, nachgegüht und gewogen, ergiebt, mit 0.6567 multipliziert, das Baryumoxyd.

6. Strontian. Die gewichtsanalytische Bestimmung erfolgt, wie beim Baryt, nur noch unter Alkoholzugabe, als schwefelsaurer Strontian. — Dieser multipliziert mit 0.5640 ergiebt Strontiumoxyd. — Liegt an und für sich Strontiumsulfat oder aber unlösliches Karbonat vor, so verfährt man wie beim Baryt.

7. Kalk. Lösliche Kalksalze, vorher mit etwas Salmiak und Ammoniak versetzt, fällt man am besten aus siedend heisser Lösung mit oxalsaurem Ammoniak. — Der Niederschlag, aus Kalkoxalat bestehend, wird auf einem dichten Papierfilter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. — Man befeuchtet wiederholt mit kohlensaurem Ammon, glüht schwach nach (sodass die Tiegewandungen kaum erglühen) und wägt. Der solcher Weise gebrannte oxalsaurer Kalk hinterlässt kohlensauren Kalk. Derselbe mit 0.56 multipliziert, ist gleich Calciumoxyd. — Auch als Sulfat kann man den Kalk fällen und bestimmen, doch dürfen weder freie Salzsäure, noch Salpetersäure, ebenso wenig Ammoniumchlorid, Natriumsulfat oder Natriumchlorid zugegen sein. Ausserdem muss Alkohol bei der Fällung zugesetzt werden. Im Übrigen gilt das bei der Baryt- oder Strontian-

*) Wobei Kautschuk- und Korkstopfen möglichst vermieden werden sollen, da hierdurch leicht Ammon zurückgehalten wird.

**) Die Exklusivität der kostspieligen schwedischen Papiere für diesen Zweck ist veraltet, wie Mohr, Gawalovski u. a., vielfach bewiesen haben.

bestim
Kalk
saurer
Weise
Soda u
gelöst
8
von A
selben
saure

9
solche
monial
wieder
den L
milchw
stallin
aus ph
schuss
geglüh
und g
× 0.5
1
leicht
mon z
gefällt
Menge
sonder
hydrat

*)
direkt
sehen
oben b
auch, ä
berechn
**) Phosph
Lösung
***) saure A
hitzt,
phosph
†) Farbun
Filterp

bestimmung, als Sulfate, Gesagte. — Der gewogene schwefelsaure Kalk multipliziert mit 0.4118 ergibt Calciumoxyd. — Liegt schwefelsaurer Kalk, als solcher, also Gips, vor, so wird derselbe in gleicher Weise wie bei Baryt und Strontian angegeben, durch Schmelzung mit Soda und Pottasche vorerst in Karbonat übergeführt, dieses in Salzsäure gelöst und nach einer der beiden Methoden analysiert.*)

8. Lithion wird aus seinen Lösungen unter reichlicher Zugabe von Alkohol als schwefelsaures Lithion bestimmt. Es gelten hier dieselben Normen wie bei der Kalkbestimmung als Sulfat. — Das schwefelsaure Lithion ist gelinde zu glühen.

Lithionsulfat \times 0.27273 = Lithion.

9. Magnesia. Die Verbindungen der Magnesia sind entweder als solche im Wasser oder in Salzsäure löslich.***) — Man versetzt mit Ammoniak und so viel Salmiak, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder vollständig gelöst wurde, und fügt am besten in der kochenden Lösung phosphorsaures Natron zu. — Der entstandene, anfangs milchweise, amorphe, in kurzer Zeit, besonders nach dem Umrühren, krystallinisch und gleichzeitig durchscheinend werdende Niederschlag, bestehend aus phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia, wird unter fortwährendem Überschuss von Ammon filtriert, mit Ammoniakwasser gewaschen, getrocknet, geglüht,***) hierauf wiederholt mit Salpetersäure befeuchtet, nachgeglüht und gewogen †). Es verbleibt pyrophosphorsaure Magnesia. Dieselbe \times 0.3604 = Magnesia.

10. Thonerde. Die meisten Thonerdesalze sind mehr oder weniger leicht in Wasser löslich, aus welchem die Thonerde durch Alkalien (Ammon zugerechnet) sowie durch Alkalikarbonate als gelatinöses Hydrat gefällt ist. — Überschüssige Alkalien lösen das Hydrat, je nach der Menge ihres Vorwaltens, wieder auf. Ammoniak hingegen vermag, besonders bei Gegenwart von Ammonsalzen, das frisch gefällte Thonerdehydrat nur wenig zu lösen. — Man fällt die Thonerdelösung, nachdem

*) Kalk, Baryt und Strontian können auch als kohlen-saure Verbindungen, direkt aus den Lösungen mit kohlen-saurem Ammon gefällt, bestimmt werden. Wir sehen in dieser übrigens genaue Resultate gebenden Methode keinen Vorteil vor der oben beschriebenen, so dass wir von deren Aufnahme absehen. Man hat hierfür auch, ähnlich wie bei den Alkalien, indirekte Bestimmungsmethoden durch Formelberechnung.

**) Kiesel-saure Magnesia wird erst aufzuschliessen sein; darüber später. — Phosphor-saure Magnesia wird in kochend heisser Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung durch Ammon als solche gefällt.

***) Man verbrennt vorteilhaft das Filter gesondert und bringt die phosphor-saure Ammoniak-Magnesia dann erst zur Filterasche in den Tiegel. Nunmehr erhitzt, verbrennt dieselbe, meist unter charakteristischem Aufglimmen, zu pyrophosphor-saurer Magnesia.

†) Der Tiegelrückstand muss blendend weiss erscheinen. Graue oder braune Färbung deutet auf unvollkommenes Waschen des Niederschlages oder auf schlechtes Filterpapier.

man vorher etwas Salmiak oder kohlen-sauren Ammon zugesetzt, gerade nur mit soviel Ätzammon, dass dieses im Geruche schwach vorwaltet, erwärmt nachher, bis nahezu der Ammongeruch verschwunden ist, filtriert und wäscht mit heissem Wasser aus. — Der Niederschlag wird sehr gut getrocknet,*) geglüht und gewogen. Das Gewicht ergiebt direkt das Aluminiumoxyd. — Liegt Thonerdephosphat oder Silikat vor, so ist dasselbe vorerst von der Phosphorsäure bezw. Kieselsäure zu befreien (worüber später).

11. Beryllerde, Zirkonerde, Yttererde, Thorerde, Cererde, Didymerde, Titansäure und Lanthanerde werden, wie die Thonerde, durch Alkali gefällt und als solche gewogen.

12. Tantalsäure und Niobsäure fällt man aus den mit Kalihydrat gewonnenen Schmelzen mittelst starker Mineralsäuren als Hydrate. — Auch kann man beide mit Kali, dem etwas schwefelsaures Kali zugesetzt wurde, schmelzen und in Salzsäure gelöste Schmelze mit Fluorkalium als Fluorantalkalium bezw. Nioboxydfluorkalium fällen. Man dampft ein, glüht, wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, glüht nochmals und wägt als Tantalsäure, bezw. Niobsäure.

13. Vanadoxyde. Man führt dieselbe durch Schmelzung mit Kalisalpeter in Vanadinsäure-Verbindung über und fällt als vanadinsaures Ammoniak aus. Das vanadinsaure Ammoniak, ein gelblichweisses Pulver, wird geglüht, wiederholt mit Ammonnitratlösung befeuchtet, abermals geglüht und als Vanadinsäure gewogen.

14. Chromoxyd. Die Wägung des Chromoxydes erfolgt als solches. Man fällt die Chromoxydlösung, welche frei von Ammonsalzen sein muss, mit Kali- oder Natronlauge, wobei starker Überschuss des Fällungsmittels vermieden werden soll**), kocht auf, filtriert heiss, wäscht mit heissem Wasser aus***), trocknet und glüht den Niederschlag. Die direkte Wägung dieses Glührückstandes ergiebt wegen eingeschlossenen Alkalis zu hohe Resultate. Man kocht demnach das heftig ausgeglühte hellgrüne Chromoxyd mit etwas verdünnter Salzsäure aus, sammelt abermals auf einem

*) Wobei derselbe ungemein schwindet, so dass ein anfangs halb gefülltes Filter nach dem Trocknen nur einige Stückchen hornartigen, eingetrockneten, hell-durchscheinenden Thonerdehydrates enthält. Wird feuchtes Thonerdehydrat im Tiegel geglüht, so decrepiert es heftig, wobei immer Substanzverlust durch Heraus-schleudern aus dem Tiegel eintritt.

**) Man setzt das Alkali vorteilhafter Weise in kleinen Portionen zu der Chromoxydlösung, jedesmal abwartend, ob in dem abgeklärten oberen Teile der Lösung noch ein Niederschlag entsteht. Die überstehende Lösung wird endlich farblos erscheinen; reagiert sie dann auch sehr schwach alkalisch, so ist der Endpunkt erreicht. Es ist jedoch mit einem kleinen Alkaliüberschusse nicht so ängstlich zu nehmen, da das hierdurch rückgelöste Chromoxydhydrat beim Sieden der Lösung wieder herausfällt.

***) Man koche das Filtrat und die Waschwässer nochmals gründlich auf und vereinige, falls nochmals Chromoxydhydrat herausfällt, diese Reste mit dem ersten Niederschlage.

Filter
latinös
heftige
samme
nicht
1
erfolgt
mit An
siedene
geglüh
des Ei
beobac
ist. —
selben
Flüssig
nun w
weiter
Ist da
dassel
Man lö
den R
Salzsä
zur T
Siedeh
telst
1
schüss
Kobalt
trockn
sich, z
zierte
oxydu
Fällun
ausfäll
dender
gering
Analy
1
1
*)
Ränder
mikroc
**)
schen

Filter und verfährt sonst wie oben. — Das Chromoxydhydrat ist gelatinös, graugrün, wogegen das schwach geglühte Oxyd dunkelgrün, nach heftigem Glühen schön hellgrün gefärbt erscheint. — Die konstante Zusammensetzung des Oxydes wird durch starkes und anhaltendes Glühen nicht beeinträchtigt.

15. Eisenoxyde. Die quantitative Ermittlung des Eisenoxydes erfolgt genau wie bei der Thonerde durch Fällung der Eisenoxydlösung mit Ammon. — Das ausgefällte gelatinöse Eisenoxydhydrat wird filtriert, mit siedend heissem Wasser anhaltend gewaschen, sehr gut getrocknet, geglüht, darnach direkt als Eisenoxyd gewogen. — Man hat beim Glühen des Eisenoxydhydrates dieselbe Vorsicht wie bei dem Thonerdehydrat zu beobachten, und nicht früher zu glühen, bis alles Hydrat gänzlich trocken ist. — Soll Eisenoxydul ermittelt werden, so kocht man die Lösung desselben so lange mit tropfenweise zuzusetzender Salpetersäure, bis die Flüssigkeit durch neuerliche Zugabe derselben nicht mehr nachdunkelt; nun wird Salzsäure zugesetzt, erwärmt, mit Ammon gefällt und wie oben weiter verfahren. — Das gefundene Eisenoxyd $\times 0.9 =$ Eisenoxydul. Ist das Eisenoxyd an Kieselsäure oder Phosphorsäure gebunden, so wird dasselbe mit Kali-Natron-Karbonat geschmolzen und derart aufgeschlossen. Man löst die Schmelze in anfangs kaltem, zuletzt heissem Wasser, erschöpft den Rückstand hiermit bis zur neutralen Reaktion, löst denselben sodann in Salzsäure, welcher einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt wurden, dampft zur Trockene ab, löst abermals in salzsaurem Wasser bei anhaltender Siedehitze auf, filtriert, fällt im Filtrate das Eisen als Oxydhydrat mittelst Ammon und verfährt sonst, wie anfangs beschrieben wurde.

16. Kobaltoxydul. Man fällt die zu analysierende Lösung mit überschüssiger Kalilauge, kocht, bis der anfangs blaue Niederschlag in hellrotes Kobalhydrat übergegangen ist,*) filtriert heiss, süsst mit heissem Wasser auf, trocknet und glüht in einem Roseschen Porzellantiegel, anfangs für sich, zuletzt im Wasserstoffstrome heftig aus. — Das metallisch-reduzierte Kobalt wird als solches gewogen. — Kobalt $\times 1.2712 =$ Kobaltoxydul. — Dieser Kobaltregulus enthält allerdings noch kleine Mengen Fällungsalkali eingeschlossen (weshalb das Resultat ein wenig zu hoch ausfällt); dasselbe kann nun durch nochmaliges Aussüssen mit siedendem Wasser entfernt werden, doch ist dieser analytische Fehler so gering, dass man von der letzteren Operation, besonders bei technischen Analysen, füglich absehen kann.

17. Nickeloxydul wird, analog wie beim Kobalt angegeben, bestimmt.

18. Manganoxydul. Ammoniakfreie Manganoxydulsalzlösungen**)

*) Man führt diese Fällung vorteilhaft in einem Kölbchen mit umgelegten Rändern aus und setzt in den Hals, behufs Abhaltung des Luftzutrittes, einen mikrochemischen Trichter ein.

**) Ist Ammon in der Lösung enthalten, so hat man es vorher mittelst kaustischen Kalis wegzukochen.

mit Sodalösung gefällt; der Niederschlag, bestehend aus kohlen- saurem Manganoxydul, abfiltriert und getrocknet, hinterlässt bei anhaltendem und heftigem Glühen an freier Luft konstant zusammengesetztes Mangan- oxyduloxyd. — Dieses $\times 0.93031 =$ Manganoxydul. — Wird das kohlen- saure Manganoxydul im Wasserstoffstrom geglüht, so verbleibt direkt Manganoxydul. — In beiden Fällen hat man wiederholt zu glühen und neuerdings zu wägen, bis mindestens zwei auf einanderfolgende Wägungen ein gleiches Gewicht ergeben. — Liegen höhere Oxydationsstufen des Mangans zur Analyse vor, so hat man dieselben vorher mit salpetrig- saurem Kali anhaltend zu kochen, wodurch die Oxyde in Oxydul übergehen.

19. Zinkoxyd bestimmt man als solches oder, nach H. Roses Methode, als Schwefelzink. — Eine nicht zu konzentrierte, siedend-heisse, ammoniakfreie Zinkoxydlösung mit kohlen- saurem Natron versetzt, 8—10 Stunden der Ruhe überlassen, dann abfiltriert, hinterlässt am Filter nach dem Auswaschen kohlen- saures Zinkoxyd, welchem variable Mengen Zinkoxydhydrat beigemischt sind. — In einem offenen Tiegel bei mässiger Hitze bis zur Gewichtskonstanz geglüht, verbleibt direkt Zinkoxyd. — Um das Zinkoxyd als Schwefelzink zu bestimmen, fällt man eine mit Salmiak und sehr wenig Ammon versetzte Zinklösung mit frisch bereitetem*) Schwefelammonium, überlässt sie durch 20—24 Stunden der Ruhe, giesst sodann vorerst**) den überstehenden klaren Teil der Lösung durch ein Filter, sodann bringt man den Niederschlag, bestehend aus hydratischem Schwefelzink, auf das Filter, wäscht anfangs mit salmiak- und schwefelammoniumhaltigem, zuletzt nur mit schwefel- ammoniumhaltigem Wasser aus, trocknet, glüht anfangs gelinde, dann, unter Beigabe von $\frac{1}{4}$ Volumen Schwefelpulver, im Roseschen Tiegel heftig, durch mindestens vier Minuten, im Wasserstrom aus und wägt.

Schwefelzink $\times 0.8349 =$ Zinkoxyd.

20. Uranoxyde. Die Uranlösungen werden stets durch Kochung mit Salpetersäure vollständig in Oxyd übergeführt, sodann vorerst etwas Salmiaklösung, dann Ammon bis zum schwachen Geruchvor- walten zugesetzt, aufgeköcht und möglichst heiss filtriert. — Von Vor- teil ist es auch hier, den Niederschlag möglichst zuletzt auf das Filter zu bringen, da hierdurch die Abscheidung desselben von der Flüssigkeit bedeutend beschleunigt wird. — Der Filtrerrückstand, ein eigelber Niederschlag aus hydratischem Uranoxyd-Ammon bestehend, wird mit chlorammoniumhaltigem Wasser anhaltend ausgewaschen, getrocknet und im offenen, schräg gelegten Tiegel durch längere Zeit geglüht.***) Hier-

*) Lange aufbewahrtes, gelb gewordenes Schwefelammonium fällt das Zink un- vollständig aus.

**) Bringt man den aufgerührten Niederschlag gleich auf das Filter, so ver- langsamt man das Ablaufen des Filtrates bedeutend.

***) Das Filtrum wird gesondert auf dem Tiegeldeckel oder auf einem Platin- draht aufgewickelt, verbrannt, und die Asche erst dem Tiegelinhalte beigefügt.

auf legt man den Tiegeldeckel noch während des Glühens auf, hebt alles von der Flamme weg, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. — Es verbleibt Uranoxyduloxyd als Tiegelrückstand. Dieses $\times 0.96194 =$ Uranoxydul. — Péligot empfiehlt als Kontrolle den Tiegelrückstand nochmals im Wasserstoffstrom zu glühen, wodurch das Oxyduloxyd in Oxydul übergeführt wird, welches sodann direkt gewogen wird. — Man achte darauf, dass der Tiegelinhalt diesmal in einer Wasserstoffatmosphäre ausgekühlt wird, um eine allenfallsige Höheroxydation des Oxyduls zu verhindern.

21. Indiumoxyd. Man schlägt das Indium aus der salzsauren Lösung durch chemisch reines Zink*) regulinisch nieder, löst den metallischen Niederschlag in Salzsäure auf, fällt mit Ammon, sammelt das ausgeschiedene gelatinöse Indiumoxydhydrat auf dem Filter, wäscht gut aus, trocknet gründlich, glüht schwach und wägt. Das Gewichtsergebnis entspricht direkt dem Indiumoxyd. — Soll das Resultat auf Indium umgerechnet werden, so entspricht Indiumoxyd $\times 0.82222 =$ Indium. — Man kann auch das durch Zink regulinisch ausgeschiedene, wiederholt gewaschene metallische Indium als solches wägen, nachdem es vorher bei 360° Cels. getrocknet wurde. Indium $\times 1.21622 =$ Indiumoxyd. Die Indiumermittlung wird bei technischen Analysen wohl höchst selten vorkommen und erfordert grosse Quantitäten an Untersuchungsmaterial.

22. Thalliumoxyde. Thalliumoxydul wird aus seinen neutralen oder ammoniakalischen Lösungen durch reines**) Jodkalium vollständig als Thalliumjodür gefällt, mit kaltem, schwach ammoniakalischem Wasser nach zweistündigem Überlassen der Ruhe filtriert, am Filter erschöpfend gewaschen, bei $180-190^{\circ}$ Cels. getrocknet***) und gewogen. Thalliumjodür $\times 0.64049$ giebt Thalliumoxydul. — Thalliumoxydlösungen, in der Siedehitze mit Jodkalium versetzt, werden vollständig als Thalliumjodür und freies Jod umgesetzt. — Das Jod entfernt man entweder durch Dekantation mit reinem†) Schwefelkohlenstoff oder durch anhaltende Trocknung des Niederschlages bei 190° Cels. — Man kann die Thalliumoxydlösung vorher auch durch Kochung mit schwefliger Säure zu Oxydul reduzieren und verfährt dann wie oben. — Zink und Schwefelsäure reduzieren aus den Thalliumsalzlösungen metallisches Thallium. Aus neutraler oder ammoniakalischer Thalliumsulfatlösung wird

*) Welches frei von Eisen und anderen Metallen, insbesondere frei von Indium sein muss, wovon man sich teils durch die nasse Vorprüfung, teils durch Spektraluntersuchung zu überzeugen hat.

**) Dasselbe darf Stärkekleister unter Zugabe von einem Tropfen Salzsäure nicht bläuen, muss sonach frei von jodsaurem Kali sein.

***) Die anfangs orangefelbe Farbe des Jodüres geht bei dieser Temperatur wohl in scharlachrot über, doch ohne wesentlichen Gewichtsverlust.

†) Welcher, ohne Rückstand zu hinterlassen, verdunsten soll, da er sonst Schwefel aufgelöst etc. enthält.

auf elektrolytischem Wege an der Kathode das Thallium in regulinischen Nadeln ausgeschieden. Wegen der leichten Oxydierbarkeit dieses Metalles eignen sich die letzten zwei Methoden weniger für die quantitative Analyse.

23. Bleioxyd wird aus löslichen Bleisalzen durch reichlich im Überschusse zugesetzte Schwefelsäure, insbesondere bei Zugabe von Alkohol, vollständig als Bleisulfat gefällt. — Gegenwart von Ammonsalzen, insbesondere Ammon-nitrat, Acetat und Tartrat ist zu vermeiden. — Man sammelt auf einem dichten Filter, wäscht mit schwefelsaurem Wasser aus, trocknet, glüht im Porzellantiegel, befeuchtet mit Salpetersäure, glüht nochmals und wägt.

$$\text{Bleisulfat} \times 0.736 = \text{Bleioxyd}$$

$$\text{Bleisulfat} \times 0.6832 = \text{Bleimetall.}$$

24. Silberoxyd. Aus Silberlösungen fällt verdünnte Salzsäure oder auch ein Alkalichlorid in der Kälte das Silber, besonders bei genügender Verdünnung, vollständig als Chlorsilber, in Form eines weissen, käsig-flockigen Niederschlages. — Man sammelt den, durch kräftiges Schütteln oder Umrühren zusammengeballten Niederschlag auf einem Filtrum, wäscht mit kaltem Wasser aus, trocknet, glüht in einem Porzellantiegel gerade nur so weit, dass das Chlorsilber in Fluss kommt und wägt. — All diese Operationen sind nach Thunlichkeit bei Abschluss des Tageslichtes auszuführen.

$$\text{Chlorsilber} \times 0.80849 = \text{Silberoxyd}$$

$$\text{Chlorsilber} \times 0.75270 = \text{Silbermetall.}$$

Das geschmolzene, hornartige Chlorsilber haftet sehr fest an den Wandungen des Porzellantiegels; man kann es jedoch bequem herausbringen, indem etwas verdünnte Schwefelsäure in den Tiegel gegossen und ein kleines Zinkstäbchen derart hineingelegt wird, dass dasselbe den Chlorsilberkuchen berührt. In kürzester Zeit ist das Chlorsilber zu Metall reduziert, welches letztere dann in einigen Tropfen Salpetersäure gelöst wird. Derart kann ein und derselbe Tiegel wiederholt zur Silberanalyse dienen.

25. Quecksilberoxyde. Ist das zu analysierende Präparat gänzlich frei von Salpetersäure, salpetersauren Salzen, sowie auch frei von Fettstoffen, so kann man aus dessen konzentrierter, warmer Wasserlösung das Quecksilber, einerlei in welcher Oxydationsstufe es dort enthalten ist, durch Zinnchlorür und Salzsäure in metallischer Form ausscheiden. — Man dekantiert, wäscht wiederholt mit salzsaurem Wasser, stellt das Dekantationswasser und die gesamten Waschwässer bei Seite, sammelt aus diesen nach 24 Stunden allenfalls noch abgeschiedene Quecksilberreste, vereinigt alle Metalltröpfchen, trocknet auf Filtrierpapierscheiben so oft, bis das Metall keinen Feuchtefleck mehr auf dem Papier hinterlässt, entwässert zuletzt im Exsiccator und wägt.

$$\text{Quecksilber} \times 1.04 = \text{Quecksilberoxydul}$$

$$\text{Quecksilber} \times 1.08 = \text{Quecksilberoxyd.}$$

Salpetersaures Quecksilberoxydul und alle löslichen Quecksilberoxydsalze (Sublimat hinzugezählt) werden als Quecksilberchlorür ermittelt. — Man fällt kalt mit verdünnter Salzsäure oder Alkalichlorid und verfährt sonst wie beim Silber angegeben wurde, nur dass das Quecksilberchlorür auf einem vorher getrockneten und tarierten Filter gesammelt, bei 100° Cels. getrocknet und gewogen wird.

Quecksilberchlorür $\times 0.883379 =$ Quecksilberoxydul.

Quecksilberchlorür $\times 0.8494 =$ Quecksilber.

Liegen Oxydsalze zur Analyse vor, so reduziert man solche, indem die Lösung durch 1—2 Stunden mit überschüssigem Eisenchlorür oder auch Eisenvitriol bei 40—50° Wärme digeriert, dann Salzsäure zugesetzt, falls Vitriol verwendet wurde, und das ausgeschiedene Quecksilberchlorür, wie oben angegeben, weiter bestimmt wird.

Quecksilberchlorür $\times 0.9173 =$ Quecksilberoxyd.

26. Wismutoxyd. Von allen quantitativen Ermittlungsarten ist Wägung als metallisches Wismut die genaueste, wenn auch nicht die einfachste. — Man leitet in die wässrige Wismutlösung, welche vorher mit essigsäurem Wasser gehörig verdünnt wurde, Schwefelwasserstoffgas bis zur reichlichen Übersättigung ein, filtriert, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus, trocknet, trägt das gänzlich trockne Schwefelwismut in einen kleinen Porzellantiegel nebst dem 5—6fachen Quantum Cyankalium ein und schmilzt unter einem gut ziehenden Schornsteine durch längere Zeit bei starker Glut. — Die erkaltete Schmelze wird, wenn nicht anders thunlich, samt dem Tiegel in kochendem Wasser gelöst, die ausgeschiednen Wismutmetallkörnchen auf einem vorher getrockneten und tarierten Filter gesammelt, anfangs mit Wasser, dann nach und nach mit immer stärkerem Alkohol ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Wismut $\times 1.1153846 =$ Wismutoxyd.

27. Kupferoxyd. Aus Kupferlösungen kann das Kupfer sowohl durch Zink, regulinisch, als auch durch Schwefelwasserstoff, als Schwefelkupfer, vollständig ausgeschieden werden. Die erstere Methode ist entschieden die einfachste, wenn grössere Mengen Kupfer vorliegen, doch hat man immer darauf zu sehen, dass keine Salpetersäure zugegen ist. Sollte dies der Fall sein, so verjagt man dieselbe durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure. — Die Reduktion kann entweder direkt, mittelst Schwefelsäure und Zink (auch Kadmium) oder auf galvanischem Wege erfolgen. — Diese Operation führt man vorteilhafter Weise in einer geräumigen Platinschale aus und legt das Zinkstäbchen derart in die Schale*), dass ein Ende desselben auf den Rand der Schale zu liegen kommt. — Die Ausscheidung des Kupfers erfolgt sofort, entweder in Form eines roten Schlammes, falls die Kupferlösung konzen-

*) Eine handliche Anordnung dieses Reduktionsapparates wird im speziellen Teil der Warenuntersuchungen angegeben.

triert war, oder, bei verdünnten Lösungen, als blanker metallisch-glänzender Überzug an den Innenwandungen des Platingefässes. — Ist alles Kupfer reduziert, was man daran erkennt, dass ein Tropfen des Schaleninhaltes, auf einer Porzellanplatte mit einem Tropfen Schwefelwasserstoff zum Zusammenfliessen gebracht, nicht die geringste Spur einer Bräunung aufweist, so giesst man die Lösung vom ausgeschiednen Kupfer ab und wäscht mit Wasser so lange aus, bis dasselbe neutral und chloridfrei abläuft. Nun wäscht man noch mit starkem Alkohol*) aus, trocknet und wägt.

Kupfer \times 1.252366 = Kupferoxyd.

Auch kann man das ausgeschiedne Kupfer direkt in der Platinschale mit einigen Tropfen Salpetersäure in Lösung bringen, das entstandne Kupfernitrat über schwacher Flamme oder am Wasserbade abdunsten und nun scharf glühen. — Der schwarze Rückstand, welcher nach mehrmaligem heftigem Ausglühen wiederholt rasch gewogen werden muss, ergibt direkt Kupferoxyd. — Bei dieser Methode hat man überdies darauf zu achten, dass im ausgeschiednen Kupfer keine Zinkpartikelchen zurückbleiben. — Wenn mit verdünnten Lösungen manipuliert wird, wo dann eine blanke Kupferschicht abgelagert wird, ist dies leicht zu kontrollieren, schwerer jedoch, wenn das Kupfer als Schlamm ausgeschieden wurde. Man muss sodann nach dem Abgiessen der ursprünglichen Lösung dem ersten Waschwasser einige Tropfen Salzsäure zugeben und nachsehen, ob keine neuerliche Gasentwicklung eintritt. Gleichzeitig agiert man mit einem kleinen Glasstäbchen in dem Kupferschlamm. Erst wenn man auch in dieser Beziehung gesichert ist, kann die vollständige Auswaschung des Kupfers, wie oben angegeben, vorgenommen werden. — Aus diesem Grunde möchten wir die Reduktion verdünnter Kupferlösungen vorziehen, wobei ja durch neuerliche Zugabe frischer Lösung, nach vorherigem Abgiessen der erschöpften ersten Flüssigkeit, auch eine grössere Durchschnittsprobe zur partiellen Reduktion gelangen kann. Natürlicher Weise darf der Zinkstab während des Nachgiessens der weitem Kupferlösung, besonders wenn dieselbe sehr sauer ist, nicht aus der Schale genommen werden, weil sonst Rücklösung des Kupfers und demgemäss Bildung konzentrierter Kupferlösung erfolgen würde, wodurch der Vorteil blanker Kupferausscheidung verloren ginge. — Wiewohl die Übelstände der direkten Kupferreduktion durch vorstehend angeführte Vorsichtsmassregeln behoben werden, ist doch die Ausscheidung auf elektrogalvanischem Wege bequemer, besonders bei häufig vorkommenden Kupferuntersuchungen massgebend und rasch ausführbar. Die Operation wird in Platingefässen vorgenommen und der galvanische Strom durch die in ihnen befindliche Flüssigkeit derart hindurch geleitet, dass die Platinschale die Kathode des galvanischen Elementes bildet, während

*) Der Alkohol muss säurefrei sein, d. i. sich gegen blaues Lackmuspapier indifferent verhalten.

eine
der
des
Anod
elekt
Hütte
erze;
meth
gen
— I
unge
nisch
artig
und
Elem
kons
aus
und
ding
spezi
Auss
in v
sind,
als
hat
solu
und,
wass
Kup
dure
ges
*
samm
trisc
oder
tivst
in th
terie
mess
**
K o c

eine in die Flüssigkeit frei eintauchende Platinplatte oder Spirale mit der positiven Leitung der Batterie verbunden wird. — Die Reduktion des Kupfers erfolgt an den Wandungen der Platinschale, während die Anode gänzlich frei von ausgeschiednem Kupfer bleibt. — Derartige elektrolytische Apparate finden bereits in den Laboratorien vieler Kupferhütten, so z. B. das Luckowsche Verfahren zuerst im Mansfeldschen Hüttenwerk zu Eisleben, ausgedehnte Anwendung bei Prüfung der Kupfererze; auch von Hampe wurde eine elektrolytische Kupferbestimmungsmethode ausgearbeitet, welche insbesondere auf die Ermittlung der sonstigen Metalle, vor allem auf Wismut in Cementkupfer Rücksicht nimmt. — Der galvanische Strom für derartige elektrolytische Kupferbestimmungen kann von jeder beliebigen, genügend kräftigen, konstanten, galvanischen Batterie geleitet werden, und sind ebenso gut die verschiedenartigen früher beschriebenen Elemente hierbei verwendbar,*) als auch, und grade hier mit besonderem Vorteile, sogenannte thermoelektrische Elemente**) beziehungsweise Batterien in Anwendung gelangen. Clamond konstruierte eine derartige thermoelektrische Batterie, deren 50 Elemente aus Zink-Antimon bestehen. Die Batterie wird durch Leuchtgas erwärmt und liefert in ca. 20 Minuten einen kräftigen Strom, welcher achtzehn Meidinger'schen Elementen gleichkommt.***) Wir werden diese Vorrichtung im speziellen Teil näher besprechen. — Behelfe für eine elektrolytische Ausscheidung stehen nicht jedem Laboratorium zur Verfügung, und würde in vielen Fällen, z. B. wenn Kupferbestimmungen seltner auszuführen sind, deren Beschaffung gar nicht verlohnen.

Ausser der Ermittlung des Kupfers als Metall, ist noch die Bestimmung als Kupfersulfür, weil exakte Resultate liefernd, hervorzuheben. Dieselbe hat insofern vor ersterer sogar den Vorzug, dass die Kupferlösung nicht absolut salpetersäurefrei sein muss. — Man leitet in die ziemlich verdünnte und, falls keine Salpetersäure zugegen ist, angewärmte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zum bleibenden Geruchvorwalten ein, wodurch sämtliches Kupfer in Form eines mehr oder weniger dichtflockigen, schwarzen, im durchfallenden Lichte braun-schwarz erscheinenden Niederschlages ausgeschieden wird. Man filtriert rasch ab, wäscht den Filtrückstand

*) Ullgren konstruierte für diese Zwecke einen besonderen Apparat.

**) Verschiedenartige Metalle, in Form zweier Stäbe, an beiden Enden zusammengelötet, erregen, sobald eine der beiden Lötstellen erhitzt wird, einen elektrischen Strom. Derartige Elektrizitätserreger werden thermoelektrische Elemente oder Paare genannt. Wismut ist das elektro-positivste. Antimon das elektro-negativste Metall in Hinsicht auf thermoelektrische Stromerregung. Die Stromstärke in thermoelektrischen Elementen kann, analog wie bei den konstanten (nassen) Batterien, durch ihre ablenkende Einwirkung auf die Magnetnadel erkannt und gemessen werden.

***) Derartige Clamondsche Apparate samt Nebengeräten liefern die Mechaniker Koch & Seewald in Eisleben, Sachsen, in vorzüglicher Ausstattung.

mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut aus, trocknet rasch und glüht in einem hochwandigen Rosaschen Porzellantiegel, vorteilhaft im Wasserstoffstrom, scharf aus.

Rückstand $\times 0.7985 =$ Kupferoxyd.

Es beeinträchtigt die Genauigkeit der Methode gar nicht, wenn ein Teil des Kupfersulfürs in Kupferoxyd umgewandelt wurde, da ja 63.4 Äquivalentteile Kupfer ($\frac{1}{2}$ Cu) im Sulfür 16 Äquivalentteile Schwefel (S) und im Oxyd 16 Äquivalentteile Sauerstoff ($\frac{1}{2}$ O) binden, demnach Kupfersulfür und Kupferoxyd gleichen Prozentgehalt an Kupfer (79.85%) aufweisen. Übrigens kann man durch fortgesetztes Behandeln des Sulfürs mit Salpetersäure und wiederholtes Glühen das sämtliche Sulfür direkt und vollständig in Oxyd verwandeln, hat sonach das Mittel an der Hand, auch hier das Kupferoxyd als solches zu wiegen und solcher Art obige Methode zu kontrollieren.

28. Kadmiumoxyd wird vorteilhaft immer als Schwefelkadmium bestimmt. Die Fällung geschieht mittelst Schwefelwasserstoffgas in der nur wenig freie Salz- oder Salpetersäure enthaltenden Lösung. Das ausgeschiedne Schwefelkadmium wird auf einem vorher getrockneten und tarierten Filter gesammelt, anfangs mit destilliertem Wasser, dem etwas Schwefelwasserstoffwasser und ein Tropfen Salzsäure zugesetzt wurde, gewaschen, zuletzt auf das Filter zwei- bis dreimal reiner*) Schwefelkohlenstoff aufgegossen, dasselbe bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Schwefelkadmium $\times 0.8889 =$ Kadmiumoxyd.

29. Palladiumoxydul. Die salzsaure oder salpetersaure Palladiumoxydullösung wird mit Natriumformiat versetzt und so lange erwärmt, als noch Kohlensäure entwickelt wird. Das metallisch ausgeschiedne Palladium sammelt man auf einem Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus, trocknet und glüht.

Palladium $\times 1.15009 =$ Palladiumoxydul.

30. Rhodiumoxyd. Die Rhodiumlösung wird mit Natriumkarbonat eingedampft, getrocknet und geglüht; der Glührückstand in Wasser, dem Salzsäure zugesetzt wurde, gelöst, wobei kaffeebraunes Rhodiumoxyd ungelöst verbleibt. Wiederholt mit salzsaurem, endlich mit reinem Wasser gewaschen, getrocknet, geglüht, wird der Glührückstand nochmals, wie oben, mit salzsaurem, dann reinem Wasser ausgelaugt; nach abermaligem Glühen, nunmehr aber im Rosaschen Tiegel, im Wasserstoffstrom, verbleibt metallisches Rhodium.

Rhodium $\times 1.22605 =$ Rhodiumoxyd.

31. Ruthenoxyd. (Ruthensesquioxydul.) Aus der Ruthenlösung fällt man mittelst Kali (anfangs etwas von dem Füllungsmittel einschliessendes) Ruthenoxyd, welches am Filter gesammelt, mit reinem

*) Welcher frei von aufgelöstem Schwefel sein, demnach ohne Rückstand verdampfen muss.

Wasser ausgewaschen, getrocknet, im Wasserstoffstrome geglüht, abermals mit Wasser gewaschen, nochmals in gleicher Weise geglüht und als Metall gewogen wird.

Ruthen $\times 1.22605 =$ Ruthenoxyd.

32. Osmiumoxyde. Die quantitative Ermittlung des Osmiums erfolgt vorteilhaft nach Wöhlers Methode. — Die Osmiumoxyde werden sämtlich durch Kochung mit Salpetersäure in Überosmiumsäure, (OsO_4) — auch Osmiumsäure genannt — übergeführt, und diese in vorgelegter Kalilauge aufgefangen. — Das kalische Destillat versetzt man mit dem gleichen Volumen Alkohol, lässt es einen Tag stehen und dampft die klare, nunmehr Kaliumperosmiat enthaltende Lösung bis auf den vierten Volumteil ab, setzt Chlorammonium zu und dunstet bis zur Trockne ab. Den Verdampfrückstand glüht man im Wasserstoffstrome schwach aus, laugt den Glührückstand mit Wasser vollständig aus, trocknet rasch, glüht abermals im Wasserstoffstrome schwach aus und wiegt das Osmium als solches. — Da ein kleiner Teil der Überosmiumsäure aus der Alkalischemelze verflüchtigt, fallen die Resultate etwas zu niedrig aus. Die Destillation nimmt man vorteilhaft in dem von Fresenius bei der Ammonbestimmung in Dungsalzen etc. angewandten Destillier-Apparate vor, da die Überosmiumsäuredämpfe, welche entwickelt werden, erstens nur mit Glas in Berührung kommen sollen, zweitens eine doppelte Vorlage (vorerst einen tubulierten Kolben, dann einen Kugelapparat oder ein Wöhler'sches Rohr) passieren, wodurch volle Gewähr für gänzliche Absorption der Überosmiumsäure durch die zweimal vorgelegte Kalilauge geboten wird.

33. Antimonoxyd (und Antimonsäure). Die salzsaure Antimonlösung wird in einen mit doppelt durchbohrtem Korke geschlossenen Kolben gebracht. Die eine Bohrung trägt ein einfaches, bis nahe an den Boden des Kolbens reichendes Knierohr, die andre ein knapp unter dem Korke beginnendes, aussen zweimal gebogenes, nach abwärts führendes Schenkelrohr, dessen Aussenende mit einem kleinen, mit Wasser gefüllten Becher abgesperrt ist. Man bringt nun den Kolben auf ein Sandbad, erwärmt und leitet durch das ersterwähnte Rohr so lange Schwefelwasserstoff ein, bis dessen Geruch, selbst nach oftmaligem Umschütteln des Kolbens, bei dem Aussenende des Schenkelrohres reichlich vorwaltet, treibt dann, in derselben Weise wie zuvor den Schwefelwasserstoff, Kohlensäure durch den Apparat, bis das Schwefelwasserstoffgas durch letztere vollkommen verjagt wurde, erhitzt die Flüssigkeit im Kolben nunmehr zum Kochen, filtriert rasch durch ein vorher getrocknetes und tariertes Filter, wäscht vollständig mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, trocknet den Niederschlag bei 100° Cels. vollkommen aus und wiegt. Löst sich der Filterrückstand in Salzsäure vollständig klar auf, so multipliziert man dessen Gewicht einfach mit 0.7177, woraus das Antimon resultiert, oder mit 0.8588 = Antimonoxyd. Sollte die salzsaure Lösung (von ausgeschiednem Schwefel) milchig trübe sein, so hat man einen frisch gefällten,

auf einem ungewogenen Filtrum gesammelten und getrockneten Niederschlag unter Zugabe von Schwefelpulver im Rosesehen Tiegel im Kohlensäurestrom zu glühen, desgleichen erkalten zu lassen und zu wiegen. Berechnung wie zuvor. Man kann das Antimon auch als antimonsaures Antimonoxyd wiegen, hat dann den Tiegelrückstand wiederholt mit rauchender Salpetersäure zu befeuchten und im offenen Tiegel zu glühen, bis Gewichtskonstanz eintritt.

Tiegelrückstand $\times 0.7922 =$ Antimon

Tiegelrückstand $\times 0.9474 =$ Antimonoxyd.

34. Zinnoxide. Mag Zinn als Oxydul oder als Oxyd in der Lösung enthalten sein, es wird immer als Zinnoxid (auch Zinnsäure genannt) gewogen. Man erhitzt die Lösung in einem geräumigen Kolben, dem ein kleiner Trichter aufgesetzt wurde, mit reichlich zugesetzter konzentrierter Salpetersäure, dampft, zuletzt über dem Wasserbade, bis zur Trockne ein, setzt Wasser zu und sammelt das ausgeschiedne Zinnsäurehydrat (ein rein weisses Präzipitat) auf einem Filter, wäscht mit Wasser bis zur neutralen Reaktion der Abflüssigkeit, trocknet und glüht über dem Glasgebläse, befeuchtet mit Salpetersäure, glüht nochmals und wiegt nach dem Erkalten.

Tiegelrückstand $\times 0.7867 =$ Zinn

Tiegelrückstand $\times 0.8933 =$ Zinnoxidul.

Das Oxyd ergibt den Rückstand direkt.

35. Gold. Die durch Königswassereinwirkung erzielte Chlorgoldlösung wird, unter fortwährender Zugabe von Salzsäure, gekocht, bis keine Untersalpetersäuredämpfe mehr auftreten, sodann mit Eisenvitriolösung oder auch mit Chloralhydrat und Kalilauge versetzt und einige Stunden in der Wärme erhalten. Alles Gold scheidet sich metallisch als braunes Pulver ab, wird am Filter gesammelt, gewaschen und geglüht.

Rückstand = Gold.

36. Platina. Hier kommen dieselben Bedingungen zur Geltung, welche vice versa bei der Kaliumbestimmung als Kaliumplatinchlorid geltend gemacht wurden. Nach dem Glühen und Auswaschen des Kaliumplatinchlorides verbleibt direkte Platina.

37. Iridium. Man versetzt die Iridiumlösung mit reiner Soda im Überschusse, dampft zur Trockne ein, glüht den Rückstand, wäscht mit Wasser, kocht mit Salpetersäure aus, wäscht nochmals und glüht im Wasserstoffstrom, wodann das Iridium direkt gewogen wird.

38. Wolframoxide. Wolframoxyd und Wolframsäure werden in Kalilauge (ersteres unter Wasserstoffentwicklung und Sauerstoffaufnahme in Wolframsäure übergehend) gelöst, mit Salpetersäure schwach übersäuert, eingedampft; der trocken Verdampfungsrückstand mit 50—60%igem Alkohol ausgelaugt, getrocknet, geglüht und gewogen, ergibt direkte Wolframsäure.

Glührückstand $\times 0.7931 =$ Wolframmetall

Glührückstand $\times 0.9310 =$ Wolframoxyd.

39. Molybdänoxyde. Molybdänoxyd und Molybdänoxydmolybdänat werden vorher mittelst Salpetersäure in Molybdänsäure überführt. Man versetzt nun mit Ammon bis zur neutralen Reaktion*), kocht auf, setzt zu der erkalteten Lösung salpetersaures Quecksilberoxydul zu und überlässt mehrere Stunden der Ruhe, wodurch der anfänglich gelatinösflockige Niederschlag dicht wird. Man sammelt auf einem Filter, wäscht mit einem salpetersauren Quecksilberoxydul enthaltenden Wasser aus, trocknet und verbrennt zuerst das losgelöste Filtrum, glüht dann den Niederschlag selbst in einem Rosaschen Tiegel im Wasserstoffstrome**) wobei Molybdänoxyd zurückbleibt. Steht ein Platinrohr zur Verfügung, so ist es vorteilhafter, den Rückstand in einem Glühschiffchen im konstanten Wasserstoffstrome durch 2—3 Stunden zu glühen und dann das Molybdän als Metall zu wiegen.

Molybdänoxyd	× 0.75	= Molybdän
Molybdänoxyd	× 1.125	= Molybdänsäure
Molybdän	× 1.317	= Molybdänoxyd
Molybdän	× 1.5	= Molybdänsäure.

40. Telluroxyde. Es ist Bedingnis, dass sämtliche Tellurverbindungen als Tellurigsäure in der zu analysierenden Lösung enthalten sind. Man erreicht dies, indem vorher mit Salzsäure aufgeköcht wird. Gegenwart von freiem Chlor, Salpetersäure und sonstigen oxydierenden Substanzen ist zu vermeiden.***) Die überschüssig salzsaure Lösung der Tellurigsäure wird mässig verdünnt, auf ca. 80° Cels. erhitzt, successive mit schwefliger Säure oder schwefligsaurem Natron versetzt, sodann an einem warmen Orte wenigstens einen halben Tag der Ruhe überlassen. Hierauf dekantiert man das ausgeschiedne Tellur von der überstehenden Lösung†), sammelt auf einem getrocknet gewogenen Filter, trocknet bei 100° Cels. bei möglichstem Luftabschlusse aus und wiegt direkt.

Tellur	× 1.25	= Tellurigsäure
Tellur	× 1.3728	= Tellursäure.

41. Selenoxyde. Man verfährt in gleicher Weise, wie beim Tellur angegeben, nur mit dem Unterschiede, dass die Flüssigkeit während der Reduktion der Selenlösung durch Schwefligsäure oder schwefligsaures Natron kochend zu erhalten ist. Selensäure wird, ebenso wie Tellursäure, durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure in Selenigsäure überführt.

*) Ein kleiner Ammon-Überschuss wird mit vorsichtig zugesetzter Salpetersäure abgestumpft.

**) Bei gelinder Glut; vorteilhaft ist es überdies, wiederholt mit Ammonnitrat zu befeuchten und nachzuglühen, um alles Quecksilbersalz zu verjagen.

***) Was durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure erzielt wird.

†) Die vereinigten Dekantierwasser versetzt man mit etwas Schwefligsäure oder schwefligsaurem Natron und sieht nach, ob noch Reste von Tellur ausgeschieden werden, in welchem Falle man dieselben mit der ersten Ausfällung zu vereinigen hat.

Selen \times 1.4041 = Selenigsäure

Selen \times 1.6061 = Selensäure.

42. Arsenoxyde. Die quantitative Bestimmung des Arsens erfolgt am vorteilhaftesten als arsensaure Ammoniak-Magnesia beziehungsweise arsensaure Magnesia, bedingt aber, dass keine Phosphorsäure und keine durch Ammon fallbare Basen zugegen sind. Die Arsenlösung wird demnach vorerst in einem grössern Kolben (dem man einen mikrochemischen Trichter aufsetzt) mit Salpetersäure unter geringer Zugabe von Salzsäure gelinde gekocht, mit Ammon übersättigt, Magnesiummixtur*) zugefügt, bis kein weiterer Niederschlag entsteht, und nun durch 12 Stunden der Ruhe überlassen. Das ausgeschiedne krystallinische, schwach durchscheinende Sediment am gewognen, vorher getrockneten Filter gesammelt, getrocknet und gewogen ergibt arsensaure Ammon-Magnesia.

Diese \times 0.6051 = Arsensäure

oder \times 0.521 = Arsenigsäure

oder \times 0.3947 = Arsen.

Verbrennt man den Filtrerrückstand in einem Roseschen Tiegel im gelinden Sauerstoffstrome und hält ihn durch ca. 10 Minuten in schwachem Glühen, so verbleibt arsensaure Magnesia,

welche \times 0.7419 = Arsensäure,

oder \times 0.6387 = Arsenigsäure,

endlich \times 0.4839 = Arsen ergibt.

43. Schwefelverbindungen. Die gewichtsanalytische Ermittlung des Schwefels wird immer als Baryumsulfat ausgeführt. Es ist hierbei Erfordernis, dass derselbe als schwefelsaure Verbindung vorliegt. Wo dies nicht der Fall, hat man den Schwefel in diese Form zu überführen. Dies geschieht am einfachsten, indem die betreffende niedrigere Oxydationsstufe (schweflige saure und unterschweflige saure Salze) sowie auch die Sulfide, endlich auch der elementar vorliegende Schwefel mit dem 10—12fachen Substanzgewichte eines Gemenges, bestehend aus 10 Teilen Ätzkali und 2 Teilen Salpeter**) in einem Platin- oder Silbertiegel derart geschmolzen wird, dass man die schwefelhaltige Substanz in kleinen Portionen allmählich in die bereits geschmolzene Masse des Aufschliessungssalzes einträgt und jedesmal mit der Zugabe einer nächsten Dosis zuwartet, bis die Reaktion, eine ziemlich heftige Oxydation***), vorüber ist. Man erhält die Schmelze noch gelinde im Flusse, lässt im schief stehenden Tiegel†) erkalten, löst in warmem Wasser auf, und

*) Über deren Darstellung sehe man im nächsten Abschnitte nach.

**) Welche selbstredend frei von einem verunreinigenden Gehalte an schwefelsaurem Salze sein müssen. (Siehe Seite 31.)

***) Daher möglichst geräumige Schmelzgefässe zu wählen sind, welche man überdies nach jedesmaligem Eintragen eines Substanzanteiles sofort mit dem zugehörigen Tiegeldeckel lose bedeckt. Porzellengefässe sind hier absolut unverwendbar, desgleichen auch Eisentiegel nicht zu empfehlen.

†) Vergisst man, den Tiegel noch vor dem völligen Erkalten der

versetzt die möglichst heisse, vorher mit Salzsäure übersättigte und aufgekochte Lösung (nunmehr allen Schwefel als schwefelsaures Alkali enthaltend), mit überschüssiger, wenn thunlich kochender Chlorbaryumlösung, wodurch der Schwefel als schwefelsaures Baryt herausfällt und, wie auf Seite 82 bei der Barytermittlung angegeben wurde, weiter behandelt, endlich gewogen wird.

Schwefelsaures Baryt $\times 0.34335 =$ Schwefelsäure.

Schwefelsaures Baryt $\times 0.13734 =$ Schwefel.

Schwefelsaures Baryt $\times 0.27469 =$ Schwefligsäure.

Schwefelsaures Baryt $\times 0.1459 =$ Schwefelwasserstoff.

44. Phosphoroxyde. Die Sauerstoffverbindungen des Phosphors werden sämtlich als Phosphorsäure ermittelt, und zwar muss dieselbe immer nur als dreibasische Phosphorsäure vorliegen. Wir unterscheiden drei Modifikationen von Phosphorsäure: 1. die einbasische, auch Metaphosphorsäure (aPO_3), 2. die zweibasische, auch Pyrophosphorsäure (bPO_3), endlich 3. die dreibasische, auch gewöhnliche Phosphorsäure (cPO_3) genannt.

— Erstere zwei Modifikationen, beziehungsweise auch metallischer Phosphor*), werden durch längeres Kochen mit Salpetersäure sowie durch Schmelzen mit überschüssigen Alkalien oder Alkalikarbonaten**) in die dritte Form (cPO_3) überführt. Ein gleiches gilt in ersterer Hinsicht von der phosphorigen und unterphosphorigen Säure sowie deren Salzen. Die Ermittlung der c Phosphorsäure erfolgt auf gewichtsanalytischem Wege immer als pyrophosphorsaure Magnesia. Man versetzt, falls keine Erdalkalien und Schwermetalloxyde zugegen sind, mit Ammoniak und Salmiak im gelinden Überschusse, erwärmt bis nahezu zum Sieden und setzt so lange Magnesiainmixtur zu, bis in der überstehenden klaren Lösung kein Niederschlag mehr entsteht, überlässt durch ca. 12 Stunden an einem warmen Orte der Ruhe, sammelt den entstandnen, anfangs amorphen, dann krystallinisch werdenden Niederschlag auf einem Filtrum, wäscht mit ammonhaltigem Wasser aus und verfährt sonst, wie bei Bestimmung der Magnesia (Seite 83) angegeben wurde. Liegt ein phosphorsaures Erdalkali oder ein phosphorsaures Schwermetalloxyd vor, so löst man in überschüssiger Salpetersäure auf, versetzt mit so viel salpetersaurer Ammoniummolybdäatlösung***), dass auf ein Teil mutmasslicher Phosphorsäure ca. 40 Teile Molybdänsäure in Aktion treten, und überlässt alles bei $40-50^0$ Cels.

Schmelze auf dem Triangel schräg zu legen, so verzieht die sich beim Erstarren ausdehnende Salzmasse unausbleiblich die Tiegelwandungen und kann sogar das Gefäss gänzlich zerreißen.

*) Der Chemismus dieser drei Phosphorsäuremodifikationen wird in der III. Abteilung besprochen werden.

**) Einbasische und zweibasische Phosphorsäure sowie auch deren Salzlösungen fallen Silbernitrat weiss, dreibasische dagegen gelb. Barytsalze jedoch werden nur durch erstere und zwar weiss gefällt. Albuminlösung wird gleichfalls nur durch die a Phosphorsäure angeschieden.

***) Darüber siehe im II. Abschnitt dieser Abteilung.

durch 12—16 Stunden der Ruhe. Das ausgeschiedne phosphor-molybdänsaure Ammon, einen dottergelben krystallinischen Niederschlag, sammelt man auf einem Filtrum, wäscht mit salpetersaurem Wasser aus und löst den Filterrückstand in Ammon gänzlich auf, fällt nun*), nach vorheriger Salmiakzugabe, mit Magnesiamixtur und verfährt sonst, wie früher angegeben wurde. Der Tiegelrückstand, entsprechend

pyrophosphorsaure Magnesia $\times 0.6396 =$ Phosphorsäure,
gleichgültig, welche Modifikation ursprünglich vorlag.

Pyrophosphorsaure Magnesia $\times 0.35135 =$ Unterphosphorigsäure.

Pyrophosphorsaure Magnesia $\times 0.495495 =$ Phosphorigsäure.

Pyrophosphorsaure Magnesia $\times 0.27928 =$ Phosphor.

Was wir bereits bei der Magnesiabestimmung über das Aussehen des Glührückstandes gesagt haben, gilt selbstverständlich auch hier. — Sollte das Magnesiumpyrophosphat infolge mangelhaften Auswaschens Alkalisalze einschliessen, was man an einem eigentümlichen Klingen und Knistern des erkaltenden Tiegelrückstandes erkennt, oder durch verunreinigende Schwermetallsalze gefärbt erscheinen, so löst man den Glührückstand in Salpetersäure unter anhaltendem Kochen auf, oder schmilzt mit Alkalikarbonatnitrat um, löst in letztem Falle in etwas Salpeter- oder Salzsäure auf, fällt nochmals mit Ammon und verfährt sonst wie oben.

45. Stickstoffoxyde. Von diesen werden wohl nur die salpetrigsauren und salpetersauren Salze, ausserdem die freie Salpetersäure als gewichtsanalytische Untersuchungsobjekte vorliegen. — Man ermittelt die Salpetrigsäure, indem deren neutrale Salzlösung mit überschüssigem reinen**) Bleihyperoxyd versetzt und sodann mit verdünnter Salpetersäure unter immerwährendem Umrühren und Erwärmen allmählich übersäuert wird. Hierauf filtriert man von dem zurückbleibenden Bleihyper-

*) Man kann auch das ausgeschiedne phosphormolybdänsaure Ammoniak direkt auf einem vorher getrockneten und tarierten Filter sammeln, mit NO_2 haltigem Wasser waschen und wiegen. Diese direkte Molybdänmethode (zum Unterschied von dem oben beschriebenen indirekten Sonnenscheinischen Gange, den wir als kombinierte Molybdän-Magnesia-Methode zu bezeichnen pflegen und als für diese Fälle einzig richtig anerkennen können) wird von vielen Chemikern immer noch als die einzig unfehlbare gepriesen, dennoch können wir ihr das Wort nicht reden, da der Phosphorsäuregehalt des Niederschlages derart von den bei der Fällung herrschenden Umständen abhängt, dass die divergierendsten Faktoren für die Berechnung der Phosphorsäure resultieren. So fand z. B. Seligsohn in dem Phosphor-Molybdän-Niederschlag 3.142%, Sonnenschein 2,93 bis (sic!) 3.12, Lipewitz 3.607%, Eggertz 3.7 bis (sic! sic!) 3.8%, Weiler und Stolba 3.2%, demnach der Faktor, mit welchem das Gewicht des Trockenrückstandes multipliziert werden soll, zwischen 0.0293 bis 0.038 schwankt, was bei einer Phosphatanalyse zu 9—10% Differenz in den berechneten Phosphorsäuregehalten führen kann. Ausserdem muss bei direkter Wägung des phosphormolybdänsauren Ammon-Niederschlages auch immer vorher eine sorgfältige salpetersaure Wäsche des verwendeten Filtrums vorgenommen werden, was ebenfalls auf das Resultat von Einfluss ist.

**) Welches vorher wiederholt mit verdünnter Salpetersäure digeriert wurde, bis kein Bleioxyd mehr in Lösung ging.

oxyd a
angege

S
gewich
bis se
stimmt
säurea
sodann
ergiebt
Die qu
Stickst
schem)
flüssig
(II. Al
III. A
4
werden
salpet
säure
geben,

Ist da
halten
gefällt
die C
analyt

Weise

*)
den St
Gebrä

**

50 Teil
und m
Sedim
bewah
gänzlic
Kali i

oxyd ab, fällt im Filtrate das in Lösung gegangene Blei (wie auf Seite 88 angegeben wurde) als Sulfat.

Bleisulfat $\times 0.125413 =$ Salpetrigsäure.

Salpetersäure in neutralen Salzen wird auf indirektem Wege gewichtsanalytisch durch anhaltendes Ausglühen des Salzes mit dem vier- bis sechsfachen Gewichte vorher gut entwässerten Quarzpulvers*) bestimmt. Der konstant bleibende Gewichtsverlust ergibt direkt Salpetersäureanhydrit. — Freie Salpetersäure mit Ammon übersättigt, die Lösung sodann zur Trockne verdampft, bei 110—120° Cels. getrocknet, gewogen, ergibt salpetersaures Ammon. Dieses $\times 0.635 =$ Salpetersäure (NO_3). Die quantitative Ermittlung oben bezeichneter zwei Oxydationsstufen des Stickstoffes erfolgt ausserdem meist auf eudiometrischem (gasvolumetrischem) Wege (II. Abteilung, III. Abschnitt), die Gehaltermittlung freier, flüssiger Salpetersäure dagegen durch spezifische Gewichtsermittlung (II. Abteilung, II. Abschnitt) oder durch Massanalyse (II. Abteilung, III. Abschnitt) in bedeutend vereinfachter und vorteilhafter Weise.

46. Chlorverbindungen. Die Sauerstoffverbindungen des Chlors werden insgesamt**) mit einer Lösung von salpetrigsaurem Kali oder salpetrigsaurem Bleioxyd***) im geringen Überschusse versetzt, mit Salpetersäure übersäuert und die entstandne Salzsäure, wie weiter unten angegeben, bestimmt.

Salzsäure	$\times 0.972573 =$	Chlor,
Chlorsilber	$\times 0.24729 =$	Chlor,
Salzsäure	$\times 1.1919 =$	Unterchlorigsäure,
Chlorsilber	$\times 0.30309 =$	Unterchlorigsäure,
Salzsäure	$\times 2.06965 =$	Chlorsäure,
Chlorsilber	$\times 0.52625 =$	Chlorsäure.

Ist das Chlor in dem Untersuchungsobjekt als Salzsäure oder Chloridsalz enthalten, so wird es mit Silbernitrat aus überschüssig salpetersaurer Lösung gefällt und das Chlorsilber (wie Seite 88 angegeben) bestimmt. — Für die Chlorermittlung im allgemeinen existieren mehrere sehr gute massanalytische Methoden, die im III. Abschnitt dieser Abteilung Aufnahme finden.

47. Brom, Jod und deren Verbindungen werden, in gleicher Weise wie beim Chlor angegeben, als Silberbromid und Silberjodid be-

*) Statt dessen kann man auch vorteilhaft die Kieselsäure, wie dieselbe bei den Silikatanalysen resultiert, verwenden; selbstverständlich ist dieselbe vor dem Gebrauche jedesmal frisch anzuglühen.

**) Mit Ausnahme der Überchlorsäure.

***) Fresenius schreibt vor: 1 Teil salpetersaures Bleioxyd, $1\frac{1}{2}$ Teile Blei und 50 Teile Wasser anhaltend zu kochen, bis die anfangs gelb gefärbte Flüssigkeit weiss wird und nun beim raschen Erkalten ein weisses Pulver ($\text{PbO}\cdot\text{NO}_3\cdot\text{HO}$) ausscheidet. Dies Sediment suspendiert man in Wasser, saturiert mit Kohlensäure gänzlich aus und bewahrt die abfiltrirte Lösung, nunmehr salpetrigsaures Bleioxyd enthaltend, in gänzlich gefüllten Flaschen auf. Das leicht käuflich zu beziehende salpetrigsaure Kali ist indessen vorzuziehen.

stimmt. Zu beachten ist jedoch nur bei der Fällung der Jodwasserstoffverbindungen durch Silbernitrat, dass man erst nach erfolgter Zugabe des Fällungsmittels (AgO , NO_3) mit Salpetersäure ansäuern darf. — Freies Jod und Brom, ebenso die Sauerstoffverbindungen dieser zwei Haloide werden vorher mittelst schwefliger Säure*) in die entsprechenden Wasserstoffsäuren überführt.**)

Bromsilber	× 0.42553	= Brom,
Bromsilber	× 0.4309	= Bromwasserstoff,
Bromsilber	× 0.6383	= Bromsäure,
Jodsilber	× 0.54043	= Jod,
Jodsilber	× 0.54468	= Jodwasserstoff,
Jodsilber	× 0.71064	= Jodsäure.

So wie für die Chlorermittlung besitzen wir auch für die massanalytische Brom- und Jodbestimmung vorzügliche Titriermethoden, welche im III. Abschnitt dieser Abteilung besprochen werden sollen.

48. Cyanverbindungen. Wiewohl infolge ihrer chemischen Zusammensetzung die Cyanverbindungen insgesamt den organisch-chemischen Körpergruppen einzureihen, demgemäss im II. Bande aufzunehmen wären, sollen dieselben dennoch schon hier besprochen werden; wir rechtfertigen dies durch die allgemein stillschweigend angenommene Zugehörigkeit dieser Radikalverbindungen zur Mineralgruppe, weshalb auch im qualitativen Teile (Seite 27) deren Erkennungsweise besprochen wurde. Nachstehend verzeichnete Verbindungsarten des Cyan (C_2N oder Cy) sind besonders zu berücksichtigen:

Cyanoxyde, d. i. Cyansäure und Cyanursäure,
Cyanwasserstoff,
Schwefelcyanwasserstoff,
Ferrocyanwasserstoff und Ferridcyanwasserstoff,
endlich Nitroferriidcyanwasserstoff und Knallsäure.

Die Cyansäure und Cyanursäure***) werden vorteilhaft nur auf elementaranalytischem (gasvolumetrischem) Wege bestimmt (darüber im III. Abschnitt). Cyanwasserstoff und lösliche Cyanmetalle analysiert man gleichfalls am vorteilhaftesten massanalytisch, nach Liebigs Methode, doch können dieselben auch als Silbercyanid (genau wie bei den anderen Haloidverbindungen angegeben wurde) gefällt, der Niederschlag bei 100° getrocknet und gewogen, oder geglüht und der Cyanwasserstoff aus dem zurückbleibenden metallischen Silber berechnet werden.

Cyansilber	× 0.20837	= Cyanwasserstoff
Silber	× 0.250533	= Cyanwasserstoff.

*) Die Beendigung der Reaktion erkennt man daran, dass die anfangs gefärbten Salzlösungen unnehmbar farblos werden.

**) Bromsäure und Jodsäure werden durch Schwefelwasserstoff gleichfalls in Bromwasserstoff und Jodwasserstoff umgewandelt.

***) Die Cyanursäure wird durch Erhitzen vorher in Cyansäure übergeführt.

Schwefelcyanwasserstoff und Sulfoeyanmetalle werden (falls letztere mit Wasser neutrale Lösungen geben) mit Silbernitrat gefällt, dann mit verdünnter Salpetersäure versetzt, das ausgeschiedene Schwefelcyansilber am Filtrum gesammelt, mit schwach salpetersaurem Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen.

Schwefelcyansilber $\times 0.3554 =$ Schwefelcyanwasserstoff.

Man kann auch, nach Gawalovski, das Schwefelcyansilber in einem Roseschen Tiegel, anfangs unbedeckt, zuletzt im Wasserstoffstrome ausglühen, wodurch dasselbe zuerst, unter Entwicklung von Cyan, Stickstoff und Schwefelkohlenstoff zu Schwefelsilber, dann in der Wasserstoffatmosphäre zu metallischem Silber umgewandelt und als solches gewogen wird.

Silber $\times 0.5463 =$ Schwefelcyanwasserstoff.

Ferrocyanwasserstoff-Salze (Eisencyanüre) werden vielfach auf massanalytischem (oxydimetrischem) Wege untersucht, und es sollen einige dieser Methoden im III. Abschnitt besprochen werden. — Von den gewichtsanalytischen Verfahren ist entschieden H. Rose's Methode als die beste hier anzuführen.*) Dieselbe beruht auf der Wägung des aus dem Ferrocyanate ausgeschiednen Eisenoxydes, ist 1. auf alle Ferrocyanate, ausschliesslich dem Ferrocyaneyisen**) (Berlinerblau) und 2. auf Ferrocyaneyisen als solches anwendbar. Der analytische Gang ist folgender: Man glüht das betreffende Salz unter wiederholter Zugabe von concentrirter Schwefelsäure aus, befeuchtet mit alkoholiger Ammonnitratlösung, glüht, bis alle Organismen und Kohlepartikelchen verbrannt sind, löst den Glührückstand in Salzsäure, filtrirt, wenn nötig, fällt aus der salzsauren Lösung das Eisenoxyd, als Hydrat, mit Ammon und bestimmt nach: II, Abteilung, I. Abschnitt Seite 85.

Eisenoxyd $\times 2.7 =$ Ferrocyanwasserstoff.

Diese Berechnungsformel gilt für alle Ferrocyanate, ausser Ferrocyaneyisen oder jene Metall-Ferrocyanide, deren Metallbasis nach dem Glühen aus salzsaurer Lösung durch Ammon fällbar ist.***) — Wurde Berlinerblau analysirt, so ist das gefundene

Eisenoxyd $\times 2.01825 =$ Ferrocyanwasserstoff.

Ferridcyanate (Eisencyanide) führt man vorteilhaft vorher in Ferrocyanate über. Dies kann nach Hager geschehen, indem man in die Eisencyanidlösung successive Natriumamalgam einträgt, bis die Reaction beendigt ist; oder man kocht, nach de Haen, mit Kali und Blei-

*) Detaillirtes darüber von Gawalovski in: Chemikerzeitung 1878, Nr. 31 und 43, ferner Chem. News 1878, Nr. 977 und R. Wagners Jahresbericht über chem. Technologie 1878. Band XXIV.

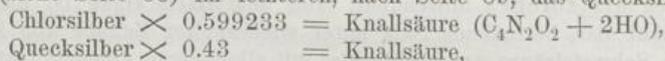
**) Und solchen Ferrocyaniden, welche nach der Veraschung durch Ammon fällbare Metallbasen enthalten.

***) Derartige Ferrocyanate sind vorher durch Kochung mit Kali in Ferrocyanalkalium zu überführen, um die Metallbasis abzuschneiden.

oxyd; endlich kann die Reduktion, nach Liesching, durch Einwirkenlassen von Schwefelarsennatrium auf das Eisencyanid, in Gegenwart von überschüssigem Natron, erfolgen. — Man analysiert sodann das gebildete Ferrocyanat nach einer der vorstehend beschriebenen oder beziehungsweise später anzugebenden Methoden.

Nitroferriidcyanide (Nitroprusside) werden wohl sehr selten als quantitativ-analytische Objekte vorliegen, und es stösst deren exakte Bestimmung insofern auf Schwierigkeiten, als die thatsächliche Zusammensetzung dieser Nitro-Körper noch wenig fixiert ist. Eine verlässliche Methode für die quantitative Bestimmung der Nitroprusside existiert bisher, unseres Wissens, nicht.*)

Knallsaure Salze (Knallsäure in isoliertem Zustande kennt man nicht) sind meist, ebenso wie die Nitroprussidverbindungen, ihrer chemischen Konstitution nach nicht endgiltig bestimmt, indes können dennoch deren Präparate, besonders dem Sprengtechniker, als Untersuchungsobjekte vorgelegt werden. Die bekanntesten und meist verwendeten Salze sind das knallsaure Silber und Quecksilber, auch kurzweg Knallsilber und Knallquecksilber genannt. Beide Präparate lösen sich leicht, unter Blausäureentwicklung, in Salzsäure**), Chlorsilber, beziehungsweise Chlorquecksilber hinterlassend. Im ersteren Falle wiegt man das Chlorsilber (siehe Seite 88) im letzteren, nach Seite 89, das Quecksilber.



49. Borsäure. Deren Bestimmung geschieht als Borfluorkalium. Man versetzt in einer geräumigen Platinschale das Borsäuresalz mit reichlich überschüssigem Kali und mit so viel Flusssäure, dass deren Vorwalten schon an den konstant entweichenden Flusssäuredämpfen erkannt wird, dann verdampft unter einem gut ziehenden Schornstein zur Trockne, und mazeriert den Trockenrückstand mit einer 20⁰/₀igen Kaliumacetatlösung, überlässt mehrere Stunden der Ruhe, filtriert, wäscht den Niederschlag mit der gleichen Mazerationsflüssigkeit aus, bis die ablaufende Flüssigkeit mit Calciumchloridlösung keinen Niederschlag mehr giebt, wäscht mit 80—85⁰ Alkohol erschöpfend nach, trocknet bei 100⁰ Cels. und wiegt. Filterrückstand $\times 0.2772 =$ Borsäure.

*) Indes ist, gerade durch die vorerwähnte H. R o s e'sche Methode der Ferrocyanatanalyse, auch die Möglichkeit geboten, aus dem Eisengehalte die Nitroprusside zu bestimmen. Wir haben gefunden, dass Nitroprusside, geglüht, wiederholt mit Salpetersäure befeuchtet und nachgeglüht, eine Schmelze hinterlassen, in deren salzsauren Lösung das Eisen, als Eisenoxyd, bequem nach der nunmehr bekannten Gewichtsmethode ermittelt werden kann. Ebenso liegt dann der Natronbestimmung nichts im Wege. Da die diesbezüglichen Arbeiten noch nicht beendigt sind, haben wir von der Aufnahme dieser Methode in den Text bisher abgesehen, weil sie ja selbst erst der allgemeinen Anerkennung bedarf.

**) Man hüte sich ja, Knallquecksilber mittelst konzentrierter Schwefelsäure zerlegen zu wollen, da eine heftige Explosion unausbleiblich wäre.

50. Fluorwasserstoff und Fluorkiesel. Man bestimmt quantitativ den Fluorwasserstoffgehalt durch Ermittlung der an Stelle des Fluorwasserstoffes getretenen Schwefelsäure. — Ist das Fluoridsalz wasserlöslich, so versetzt man dasselbe in einer geräumigen Platinschale oder einem grossen Platintiegel mit überschüssiger Sodalösung, dann mit Chlorcalciumsolution, gleichfalls im Überschusse, kocht auf*) und dekantiert den entstandenen Niederschlag wiederholt mit Wasser,**) bringt ihn zuletzt auf ein Filtrum, wäscht nochmals mit Wasser, trocknet und glüht in einer Platinschale. — Der erkaltete Glührückstand wird mit mässig verdünnter Essigsäure übergossen, verdampft und gerade nur so weit im Wasser-Trockenschrank erhitzt, bis alle freie Essigsäure verflüchtigt ist; nun laugt man diesen zweiten Verdampfrückstand mit siedendem Wasser bis zur Erschöpfung aus, sammelt das nunmehr reine Fluorecalcium am Filtrum, trocknet, glüht und wiegt.

$$\text{Fluorecalcium} \times 0.48718 = \text{Fluor,}$$

$$\text{Fluorecalcium} \times 0.51282 = \text{Fluorwasserstoff.}$$

Ist das Fluorid im Wasser unlöslich gewesen,***) so muss die Flussäure durch Schwefelsäure aus der Verbindung frei gemacht, abdestilliert und in überschüssiger Sodalösung absorbiert werden; dies erfordert die Anwendung kostspieliger Geräte von Platina oder Silber, so dass man in diesem Falle vorteilhaft nach der zweiten Methode vorgeht. — Man übergiesst eine gewogene Menge des Fluorids in einer tarierten Platinschale mit Schwefelsäure, stellt an einen warmen Ort, setzt, bis die Flussäuredämpfe†) nachlassen, abermals Schwefelsäure zu, erhitzt stärker und glüht endlich scharf aus, lässt unter der Exsiccatorglocke erkalten und wiegt.††) — Nun zieht man das ursprüngliche Gewicht der zur Analyse verwendeten Substanz von diesem letztermittelten Gewichtsquantum ab, und es ergibt das

*) Wobei der Niederschlag sich rasch zu Boden setzt und man in der überstehenden klaren Flüssigkeit prüfen kann, ob Chlorcalcium noch eine Fällung giebt.

**) Die gesamten Dekantierwässer vereinigt man in einem geräumigen Becherglase und bringt das nachträglich etwa noch ausgeschiedene Sediment zu dem Niederschlage aufs Filtrum.

***) Wodann jedoch eventuell anwesende salpetersaure oder salzsaure Salze hieraus zu entfernen sind.

†) Die Flussäuredämpfe, deren Identität nach Seite 27 konstatiert wird, sind äusserst gesundheitsschädlich, weshalb diese Operation unter einem gut ziehenden Schornstein zu vollführen ist. Hat man an den Händen Schnittwunden, so manipuliere man nur mit Kautschukhandschuhen oder Kautschukfingerlingen.

††) In dem einzigen Falle wo das Fluor an Aluminium gebunden ist, verbleibt (Fresenius, quantitative Analyse, VI. Aufg. pag. 430) nach fortgesetztem starkem Erhitzen nicht Aluminiumsulfat, sondern reines Aluminiumoxyd zurück. Birnbaum giebt (Seite 345, Neues Handwörterbuch der Chemie I) an, dass Fluoraluminium von Säuren nicht zersetzt, wohl aber durch anhaltendes Schmelzen mit Soda aufgeschlossen wird.

$$\text{Aluminiumoxyd} \times 0.56054 = \text{Fluor.}$$

Mehrgewicht $\times 0.655173 =$ Fluor
oder $\times 0.689999 =$ Fluorwasserstoff.

War das ursprüngliche Fluorid schwefelsäurefrei, oder ist dessen Schwefelsäuregehalt (z. B. gypshaltiger Flussspat) vorher ermittelt worden, so kann man auch den Glührückstand, wie Seite 82 beim Baryt und Strontiansulfat und Seite 83 beim Gips angeben, durch Zusammenschmelzen kohlen-sauren Kali-Natrons aufschliessen und die Schwefelsäure nach Seite 82 (Baryt) ermitteln.

Schwefelsäure $\times 0.475 =$ Fluor,

Schwefelsäure $\times 0.5 =$ Fluorwasserstoff.

Sollte bereits im ursprünglichen Untersuchungsobjekt Schwefelsäure ermittelt worden sein, so ist diese von der gefundenen Gesamtschwefelsäure in Abzug zu bringen und der verbleibende Rest erst, wie oben angegeben, auf Fluor, beziehungsweise Fluorwasserstoff, zu berechnen. — Kieselfluorwasserstoff und Kieselfluoride werden, falls letztere in kaltem oder heissem Wasser löslich sind, am besten nach Stolba's massanalytischer Methode, deren vorläufig bereits Seite 79 erwähnt wurde, bestimmt. — Die unlöslichen Kieselfluoride glüht man in einem Platintiegel unter allmählicher Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure aus und bestimmt im Glührückstande die Schwefelsäure, wie auf Seite 96 u. f. angegeben ist.

Schwefelsäure $\times 1.775 =$ Kieselfluorgas (SiF_4),

Schwefelsäure $\times 1.425 =$ Fluor.*)

Lösliche Kieselfluorwasserstoffsalze können auch aus kalter oder heisser Lösung mittelst einer neutralen Barytlösung als Kieselfluorbaryum gefällt werden. Man setzt etwas Weingeist zu, überlässt 1 bis 2 Stunden der Ruhe, sammelt auf einem tarierten Filter, wäscht mit weingeistigem Wasser aus, trocknet und wiegt.

Kieselfluorbaryum $\times 0.4063 =$ Fluor.

51. Kieselsäure. Man wiegt dieselbe immer als solche in gänzlich entwässerter Form. — Liegen wasserlösliche kieselsaure Salze, z. B. Alkalisilikate vor, so übersäuert man mit Salzsäure, dampft über einem Marienbade (offenem Wasserbade) bis zur staubigen Salzmasse ein, trocknet den Rückstand anfangs im Luftbade, zuletzt über freiem Feuer scharf aus, lässt erkalten, weicht mit etwas Salzsäure, welcher einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt wurden,**) den Trockenrückstand auf und lässt in einer bedeckten Porzellanschale oder unter einer Glasglocke mehrere Stunden stehen.***) Hierauf verdünnt man mit Wasser, kocht auf und

*) Als Gesamtfluor gerechnet, demnach sowohl der an Kiesel als auch der an das betreffende Metall gebundene Fluoranteil, in Summa. Auch hier gilt, Kieselfluoraluminium betreffend, das bereits auf Seite 103 bei der Analyse des Fluoraluminium Gesagte.

**) Um etwa vorhandne basische Oxydule in leicht lösliche Oxyde zu überführen.

***) Was besonders dann notwendig ist, wenn Eisenoxyd zugegen war, da dies durch das Glühen schwer löslich wurde.

filtriert, wobei die Kieselsäure am Filtrum verbleibt. — Nachdem der griesig-körnige Niederschlag mit heissem Wasser bis zur neutralen Reaktion der Abflussfähigkeit*) ausgelaugt wurde (was sehr leicht und glatt von statten geht), trocknet man den Filtrerrückstand gründlich aus, bevor man zum Ausglühen desselben schreitet, da dieselben Momente, (wie Seite 84 1. Anmerkung) bei der Thonerde, auch hier zur Geltung gelangen. Der Tiegelrückstand ergibt direkt Kieselsäure.

$\text{SiO}_2 = \text{Kieselsäure} \times 0.46667 = \text{Silicium.}$

Kieselsaure Salze, welche als im Wasser unlöslich befunden wurden, können durch starke Mineralsäuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure zerlegt (aufgeschlossen) werden, indem man letztere anhaltend darauf (nötigenfalls in der Kochhitze) einwirken lässt und dann, wie oben angegeben, mit der Säurelösung weiter verfährt. — Sind die Silikate weder in Wasser, noch in Säure löslich, beziehungsweise durch letztere unauflöslich, so mischt man das vorher in einer Achatreibeisale bis zum unfehlbar milden Pulver abgeriebene und nachher abgewogene Silikat mit dem vierfachen Gewichte an kohlensaurem Kali-Natron**) in einem geräumigen Platintiegel, bis alles ruhig und gleichmässig fließt, lässt im schiefstehenden Tiegel***) erkalten, löst den Rückstand in Wasser auf, übersättigt mit Salzsäure und verfährt sonst, wie anfangs für die Analyse der löslichen Silikate vorgeschrieben ist. Silikate des Bleis, Silbers und Quecksilbers werden ebenfalls mit Alkalikarbonat aufgeschlossen, jedoch der Schmelze noch $\frac{1}{2}$ —1 Teil Kalisalpeter zugesetzt; auch zerlegt man die Alkalischemelze in diesem Falle mit Salpetersäure statt mit Salzsäure. Im Übrigen gilt alles bereits oben Gesagte.

52. Wasser- und Wasserstoffhyperoxyd. Ist die zu analysierende Substanz nicht flüchtig oder bei 100°C. Wärme nicht zerlegbar, so ermittelt man den Gehalt an Feuchte†) durch Austrocknen einer gewognen Menge im Wasserbade oder in einem auf 100°C. geheizten Luftbad. Der Gewichtsverlust ergibt direkt den Wassergehalt. — Chemisch gebundenes (hydratisches) Wasser wird gewöhnlich erst bei höherer Temperatur entbunden; im Speziellen werden wir demnach bei den Untersuchungsmethoden der einzelnen Handelswaren die notwendigen Temperaturgrenzen angeben. — Wasserstoffhyperoxyd wird auf massanalytischem Wege untersucht, sonach im III. Abschnitt der II. Abteilung besprochen.

*) Welche überdies auf Platinblech keinen feuerfixen Verdampfrückstand hinterlassen darf.

**) Siehe Seite 82. Aufschliessung des Barytsulfates.

***) Hier gilt auch alles bereits Seite 96 u. f. Anmerkung †) Gesagte.

†) Man bezeichnet das durch Absorption aufgenommene Wasser als „Feuchte“, zum Unterschiede von dem chemisch-gebundenen Wasser.

II. Abschnitt.

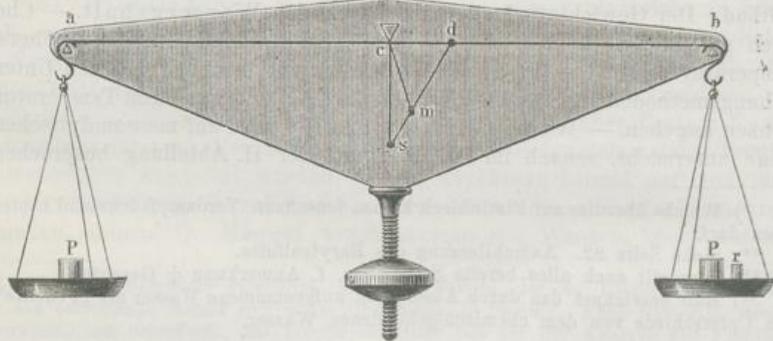
Die Apparate und Reagentien zur Gewichtsanalyse.

Bereits Seite 77 haben wir darauf hingewiesen, dass die korrekte Durchführung einer quantitativ-analytischen Operation nicht allein von der exakten Beachtung der vorgeschriebenen Operationen, sondern auch von der Wahl der Hilfsmittel abhängt. Demnach werden sowohl die Apparate als auch die zur quantitativen Gewichtsanalyse notwendigen Reagentien hier eingehender beschrieben: Das wichtigste Gerät des Analytikers ist die Wage. Treffend nennt sie Stöckhardt den Kompass des Chemikers.

In physikalischer Hinsicht muss die Wage als ein zusammengesetzter Pendel bezeichnet werden, bei welchem sowohl das Gesetz der Hebelwirkung als auch das der Pendelbewegung als herrschende Prinzipien gelten. Die Pendelschwingung bedingt den Ausschlag, die Hebelwirkung die Gewichtsangabe der Wage. Ihren konstruktiven Bestandteilen nach kennen wir 1. den Hebel (Wagbalken), 2. die drei Pendel (Zunge und Wagschalen), 3. den Stützpunkt des Hebels (Balkenlager und Achse) und 4. die Stützpunkte der Wagschalen (Schalenachsen und Schalenlager) als die wesentlichsten Teile.

Der wichtigste Bestandteil der Wage, der Balken *ab* (Fig. 38) ist ein doppelarmiger Hebel, welcher an seinen beiden Angriffstellen *a* und *b* die Wagschalen, einerseits zur Aufnahme des zu wägenden Objektes *P*,

Fig. 38.



der Last, andererseits zur Auflage der ausgleichenden Gewichtsstücke *Pr*, der Kraft, bestimmt, trägt.

Der Stützpunkt des Wagbalkens, die Wagachse, befindet sich bei c und liegt bei einer richtig konstruierten Wage genau in der Mitte zwischen a und b , demnach die chemische Wage*) als ein gleicharmiger Hebel bezeichnet wird. Der Schwerpunkt der Wage fällt im Momente des Gleichgewichts mit dem Stützpunkte c zusammen; a b müssen überdies mit c in einer Geraden liegen. Ist eine der Wagschalen, z. B. b , mehr als die andre belastet, so rückt der Schwerpunkt von c gegen jene Seite, wo die grössere Kraftäusserung auf den betreffenden Angriffspunkt des einen Hebelarmes wirkt (in Fig. 38 der Punkt b), demnach nunmehr der Schwerpunkt beispielsweise gegen d verrückt wird. Der Wagebalken neigt sich nun und die Zunge, welche anfangs senkrecht, also in der Richtung cs stand, wird gegen die minder belastete Seite schwingen, und zwar in einem gleich grossen Winkel, wie die Ablenkung des Schwerpunktes erfolgte. Wäre letztere gleich dem Winkel sem nach rechts gewesen, so wird die Zunge in den gleichen Winkelgraden nach links abschwingen.

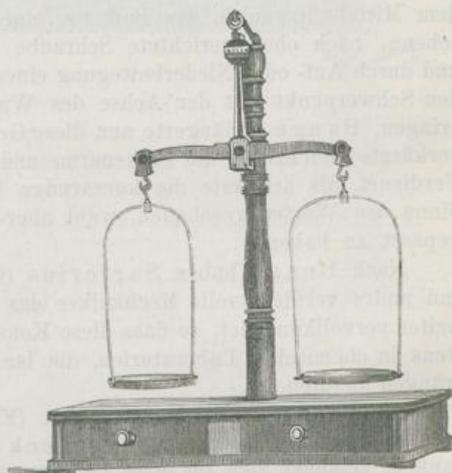
Der Zungenausschlag (die Oscillation) erfolgt demnach immer nach der entgegengesetzten Seite, von dem Angriffspunkte der Mehrbelastung aus gerechnet.

Die verschiedenartigen Konstruktionen chemischer Wagen beruhen immer auf obigen Fundamentallehrsätzen, die Sonderheiten der mechanischen Einrichtung beziehen sich nur auf eigentümliche Fixierungen beziehungsweise Arretierungen**) der einzelnen Wageteile, auf die Wahl der Metallsorten, aus welchen die Wage erzeugt wurde etc., können aber in ihrer Besonderheit und Gesamteinflussnahme für die Güte der Wage von hoher Bedeutung sein.

Je nach dem Zwecke und der Verwendung unterscheiden wir: Tariervagen (Fig. 39), dann chemisch-analytische und physikalische Wagen.

Für den Pharmazeuten und Präparatenerzeuger sind die Tariervagen von Wichtigkeit, der Analytiker bedient sich

Fig. 39.



*) Nur diese Wagenkonstruktionen haben für Leser dieses Werkes ein Interesse, und entschlagen wir uns der Beschreibung der decimalen, centdecimalen und sonstigen Wagensysteme.

**) Über die Arretierung siehe Seite 111.

der zweitgenannten, während die dritte Art, für absolut mathematisch richtige Wägungen (in luftleerem Raum etc.) bestimmt, nur vom Physiker benutzt wird.

Die chemisch-analytischen Wagen sondern sich, je nach der Benutzung, weiter in solche für technisch-analytische Bestimmungen und jene für wissenschaftliche sowie penible Analysen.

Je nach dem Verhältnis der Balkenlänge zu der Zunge, beziehungsweise zu der Schalenlänge, unterscheiden wir: Wagen mit langem, mittellangem und kurzem Balken. Die erstere, als die älteste in chemischen Laboratorien verwendete Konstruktion, ist genugsam bekannt, auch in allen grösseren chemisch-analytischen Werken erschöpfend besprochen worden, so dass wir gleich zu der Konstruktion mit mittellangem Balken übergehen. Allgemein ging man früher von der Ansicht aus, dass nur langarmige Wagen grösstmögliche Empfindlichkeit bieten.

Fr. Mohr war es, der zuerst bewiesen hatte, dass durch den Zusammenfall des Schwerpunktes mit der Achse auch für bedeutend verkürzte Wagebalken dieselbe Empfindlichkeit wie durch lange Balkenanordnung erzielt werden kann. Paul Bunge (Hamburg) war der erste Mechaniker, welcher dies Prinzip bei seinen ausgezeichneten Wagen praktisch einführte. Wohl ist dieses Prinzip bereits in jener Zeit, als Bunge für dasselbe eintrat, insofern bekannt und auch tatsächlich angewandt worden, als man auf allen feineren chemischen Wagen, senkrecht auf die Längsrichtung des Wagebalkens, genau über dem Mittelstützpunkte des Balkens, eine mit feinen Gewindgängen versehene, nach oben gerichtete Schraube (Mikrometerschraube) anbrachte und durch Auf- oder Niederbewegung eines Schraubenkopfes es ermöglichte, den Schwerpunkt mit der Achse des Wagebalkens zum Zusammenfall zu bringen. Bunge verlängerte nun diese Gegenschraube um ein Bedeutendes, verkürzte gleichzeitig die Balkenarme und hat demnach das unbestreitbare Verdienst, als der erste die kurzarmige Wage, wiewohl nicht im wahren Sinne des Wortes geschaffen, wohl aber praktikabel dem Gebrauche angepasst zu haben.

Nach Bunge haben Sartorius (Göttingen), Verbeek (Dresden) und andre verdienstvolle Mechaniker das System der kurzarmigen Wagen weiter vervollkommen, so dass diese Konstruktion nach und nach, wenigstens in chemischen Laboratorien, die langarmige Wage gänzlich zu verdrängen berufen ist.

Die Verbeeksche Konstruktion (Fig. 40 und 41), deren Detailbeschreibung wir den Herren Verbeek & Peckholdt in Dresden verdanken, zeichnet sich ob ihrer Leistungsfähigkeit und Solidität der Konstruktion*) derart aus, dass dieselbe füglich als Repräsentant der mittellangen Balkensysteme bezeichnet werden muss.

*) Der bekannte Analytiker Prof. Fr. Stolba teilt uns persönlich sein Urteil über die Wage nachfolgend mit: „Dieselbe gehört zu den besten, die ich besitze, entspricht

Originell ist überdies an dieser Wage die Art der feinen Gewichtsablesung, auf welche wir später noch zurückkommen werden. Die eigentümliche Reiterteilung auf Fig. 41 ist nach dem System Verbeek & Peckholdt.

Fig. 40.

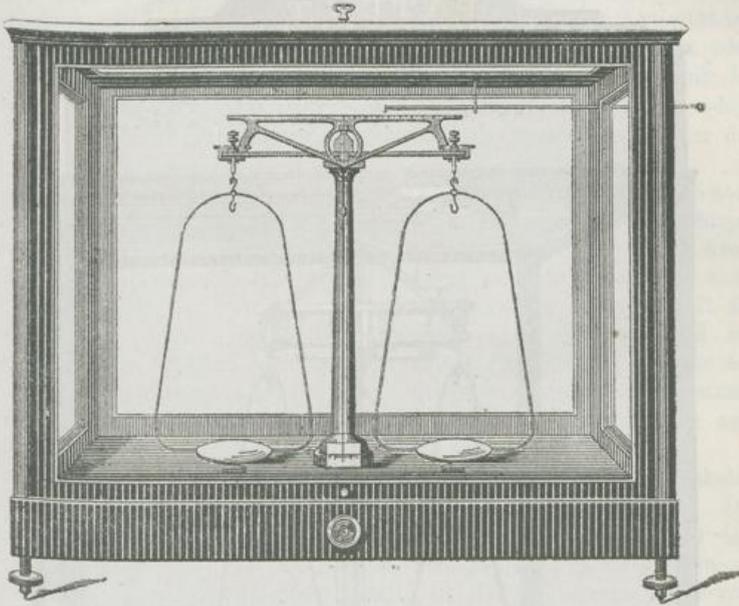
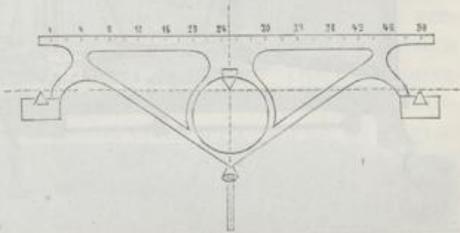


Fig. 41.



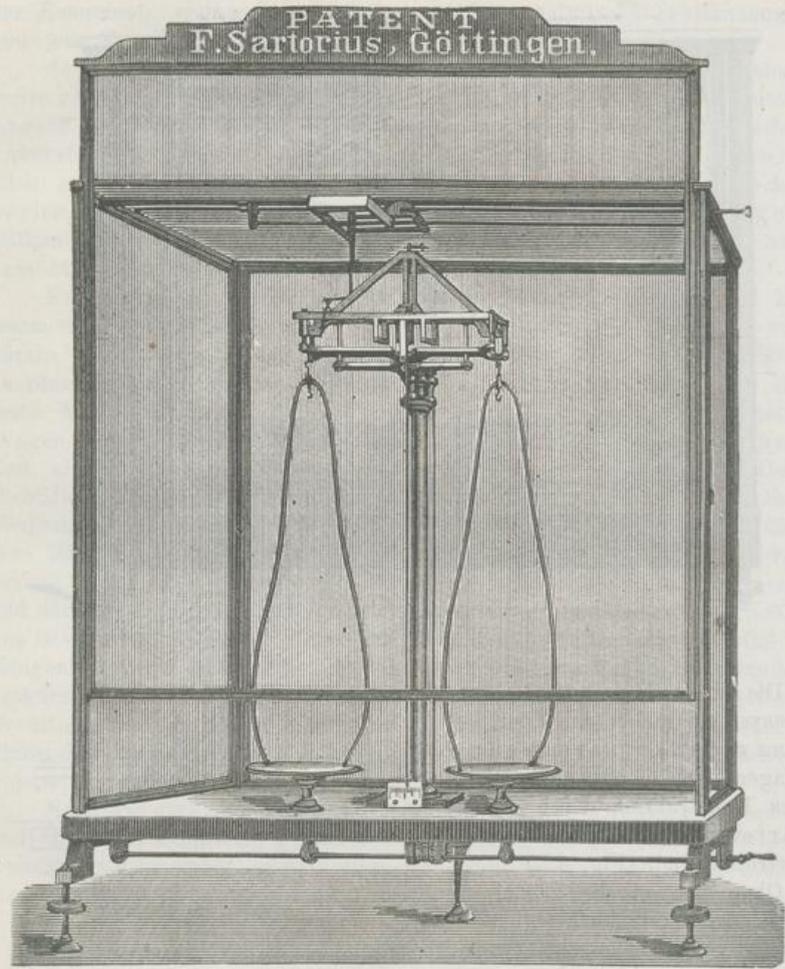
Die mittellangen Balkensysteme bilden den Übergang zu den kurzarmigen Wagen, welche ausser Bunniges Konstruktion durch die Sartoriussche Wage bestens vertreten sind. (Fig. 42.)

Ohne uns in die Einzelheiten der Unterschiede obiger zwei Spezialkonstruktionen einzulassen, sei nur hervorgehoben, dass Sartorius

den strengsten Anforderungen und ist dabei staunenswert billig. Bisher, seit etwa $\frac{3}{4}$ Jahren, hat sich die sogenannte konstante Empfindlichkeit erhalten; die Wage schwingt schnell, das Gleichgewicht mit dem Reiter ist sofort herzustellen, etc. etc. So viel sagt Stolba. Ähnlich testieren andre hervorragende Chemiker, deren Urtheil wir vollkommen anerkennen und denselben beistimmen.

die ursprüngliche Anordnung der Bungeschen Wage dahin änderte und
thatsächlich verbesserte, dass er die Reitertheilung nicht wie bei Bunge

Fig. 42.



auf einem gesonderten Teil (dem sogenannten Reiterlineal), sondern direkt
am Wagebalken selbst anbrachte. Dies wurde besonders durch die ent-
sprechende Auswahl eines biegunswiderstandsfähigen Balkenmaterials er-
zielt. So viel über die Besonderheiten der einzelnen Wagensysteme und deren
Spezialkonstruktionen.

sam
notw
lich
dass
resp.

Meta
die
nung
beide
Z
mit
abha
des
plötz
Mitte
Balk
erhä
ohne
schli

geleg
Wag
wich
trag
Kons
Aufn
zum
allen
Arbe
schle
gewe
dürf
den
den
sond
aufg

durch
späte

Die Handhabung der Wage lässt sich in folgenden*) Instruktionen zusammenfassen: Jede analytische Wage besitzt nebst den zu ihrer Wesenheit notwendigen bereits auf Seite 106 aufgezählten Teilen auch noch eine gänzlich selbständige Vorrichtung, d. i. die Arretierung, welche bezweckt, dass die Wage im Momente der Ruhe oder im Augenblicke der Gewichts- resp. Substanzauflage in allen ihren wesentlichen Teilen ausser Aktivität ist.

Die Stativ- oder Fussplatte der Wage wird meist von Holz oder Metall, neuerer Zeit von Marmor hergestellt. Letztere Anordnung ist die beste, da die Holzplatte dem Werfen, die Metallplatte der Ausdehnung bei wechselnder Temperatur, dagegen die Marmorplatte keinem der beiden genannten Einflüsse ausgesetzt ist.

Zum Schutze gegen äussere Einflüsse wird überdies jede bessere Wage noch mit einem Glaskasten überdeckt, welcher einestheils Staubauflauf und Dämpfe abhalten, andernteils auch die Wage vor Luftbewegung sowie vor dem Atem des wägenden Individuums schützen soll. Das Desarretieren darf nicht plötzlich geschehen, sondern muss allmählich vor sich gehen, damit die Mittelachse und eventuell die Seitenlager sich ruhig aufsetzen und der Balken, ohne einen falschen Abschlag zu erhalten, frei wird. Auf diese Art erhält man einen Ausschlag nach der Seite der geringeren Belastung, ohne dass die Zunge beim Rückgange auch nach der andren Seite ausschlägt; die Achsenschnitten werden überdies geschont.

Nur in arretiertem Zustande der Wage darf etwas auf die Schalen gelegt oder von ihnen abgehoben oder der Reiter versetzt werden. Die Wage soll ferner nicht überlastet werden, d. h. es soll nie mehr Gewicht aufgelegt werden, als die Wage vermöge ihrer Konstruktion zu tragen vermag. Die Maximalbelastung wird bei jeder besseren Wage vom Konstrukteur besonders angegeben. Die rechte Schale ist stets nur zur Aufnahme der Gewichte zu benutzen. Wenn das Gewicht der fortgesetzt zum Wägen benutzten Gefässe, Schalen, Tiegel, Röhren etc. ein für allemal bestimmt und bemerkt wird, so ist dies für bequemes und schnelles Arbeiten von grossem Vorteil.***) Hygroskopische Stoffe werden in verschlossnen Gefässen, in bedeckten Tiegeln oder zwischen zwei Uhrgläsern gewogen, Flüssigkeiten nur in verschlossnen Flaschen. Die Substanzen dürfen niemals heiss gewogen werden, weil sie des solchenfalls entstehenden aufsteigenden Luftstroms wegen leichter erscheinen, und die zu wägenden Stoffe sollen auch nicht direkt auf die Wagschale gelegt werden, sondern auf Uhrgläser.***) Die Gewichte werden nur mit der Pincette aufgelegt und wieder abgehoben, nicht mit der blossen Hand.

Das Wägen soll nie bei offenem Gehäuse geschehen; die Thüre oder

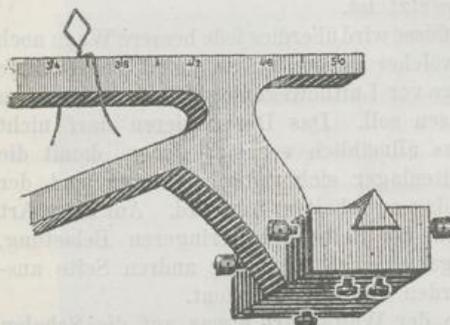
*) Deren Details wir zum grossen Teile der Verbeek'schen Tafel entnehmen.

***) Doch hat man das Taragewicht immer wieder zu kontrollieren, eventuell durch Reiterauflage zu korrigieren.

****) Wägeschiffchen, Tarabecher, Wägeprovetten, Wägedosen etc etc. werden später beschrieben.

der Schieber darf stets nur so weit und so lange geöffnet sein, als unumgänglich nötig ist, und muss überhaupt jeder Luftzug im Gehäuse vermieden werden. Die Operation des Wägens geschieht, indem man das Gewicht des Körpers in immer engeren Grenzen bis zu der gewünschten oder erforderlichen Genauigkeit kennen zu lernen sucht: Man probiert durch Auflegen, welches Gewichtsstück gerade noch schwerer ist als das zu wägende Objekt und ersetzt dies zu schwere Gewichtsstück durch das nächstleichtere.

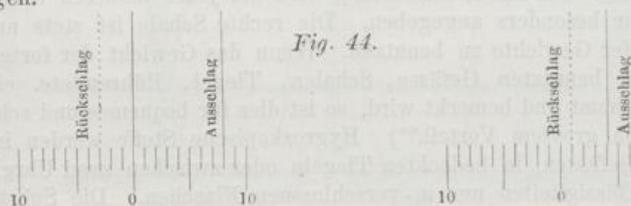
Fig. 43.



Den Reiter (Fig. 43), über dessen Wesenheit bei den Gewichten noch einiges erwähnt wird, setzt man nun auf den Mittelteilstrich jenes Balkenarmes, der die Gewichtschale trägt (meist der rechter Hand liegende Teil der Wage) und rückt, falls der Ausschlag der Zunge gegen die Substanzschale hin erfolgt, mit dem Reiter näher zur Mittelachse oder im umgekehrten Falle näher zur Gewichtschale, bis die Zunge auf der Säulenskala auf 0 einspielt

und selbst nach mehrmaliger Kontrolle keinen Seitenausschlag mehr giebt, worauf, wie später angegeben wird, die Gesamtgewichte zur Ablesung gelangen.

Fig. 44.



Über den Schutz und die Erhaltung, ebenso über die Aufstellung der Wage und deren Prüfung auf ihre Richtigkeit wird das Notwendige im V. Abschnitt dieser Abteilung angegeben. Schliesslich sei noch einiges über den Ausschlag der Wage erwähnt. Bei grober Überlastung einer der beiden Wageschalen oscilliert die Zunge weit über den entgegengesetzten Endstrich des Gradebogens. Dessen Zweck ist demnach, die kleinsten Gewichtsunterschiede zu beurteilen.*)

*) Oder selbst, z. B. nach Verbeeks Methode, direkt zu messen. Die Art Wägung, wiewohl sehr beachtenswert, hat noch nicht allgemein Eingang gefunden, so dass wir deren Besprechung in unserem Werke noch nicht aufnehmen können.

J
differ
J
der um
man a
teils s
D
Method
1
stücke
dient l
2
stimmt
so lan
nimmt
(subst
erfolgt
Abwäg
stanz
hygros
3
Gefäss
Menge
D
ziellen
A
kontin
länger
Gramm
kann
V
system
heit
z. B. i
mazen
eg) zu
nicht
tausen
I
nehme
übersi
system
wich
Ha

Je grösser der Ausschlag und je kleiner die Gewichts-
differenz, desto empfindlicher ist die Wage.

Jedesmal erfolgt auf die Ablenkung der Zunge ein Rückausschlag,
der um so geringer sein wird, je kleiner das Übergewicht war, wodurch
man auf die Grösse des noch fehlenden oder überschüssigen Gewichts-
teils schliessen lernt.

Die Wägung einer Substanz kann nach drei verschiedenen
Methoden ausgeführt werden:

1. durch direkte Auswägung: d. h. indem so lange Gewicht-
stücke aufgelegt werden, bis Gewichtsgleichheit eintritt; diese Methode
dient bei Wägungen des Resultates;

2. durch Substitution: d. i. indem in ein Taragefäss ein be-
stimmtes Gewichtstück, z. B. 5 *g*, gelegt, sodann auf die Gewichtschale
so lange Gegengewicht aufgelegt wird, bis Gewichtskonstanz eintritt; nun
nimmt man das einzelne Gewichtstück aus dem Taragefässe und ersetzt
(substituiert) dasselbe so lange durch Substanz, bis Gewichtsgleichheit
erfolgt. Die Wägungsart wird bei technischen Analysen vielfach zur
Abwägung einer bestimmten Menge von zur Analyse dienender Sub-
stanz angewandt, während bei wissenschaftlichen Analysen oder bei
hygroskopischen Substanzen die erstere Wägungsart gültig bleibt;

3. durch Auflage: Dieselbe erfolgt, indem in ein vorher tariertes
Gefäss, ohne Rücksicht auf dessen Gewicht, eine bestimmte runde
Menge der zu analysierenden Substanz eingewogen wird.

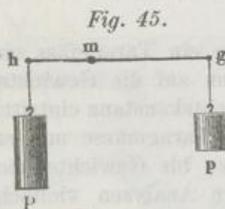
Die passendste Auswahl der einzelnen Wägungsarten wird im spe-
ziellen Teile bei den Warenuntersuchungen angegeben.

Alle Analytiker, bis auf einige englische Chemiker und manche
kontinentale ältere Veteranen analytischer Praxis, bedienen sich (seit
längerer Zeit bereits) bei quantitativ-chemischen Untersuchungen des
Grammgewichtsystems, dessen Prinzip als den Lesern dieses Werkes be-
kannt vorausgesetzt wird.

Während die Handelsusancen in jenen Staaten, welche das Gram-
system auch für den öffentlichen Verkehr acceptierten, als Gewichtsein-
heit das Dekagramm (*dg*) feststellen oder, im besten Falle, wie
z. B. in Deutschland, das Gramm (*g*) als Einheit annehmen, ist der Phar-
mazent gezwungen, mit hundertstel Teilen des Grammes (Centigrammen,
cg) zu rechnen, und der Chemiker, beziehungsweise Analytiker, sogar
nicht nur tausendstel Gramme (Milligramme *mg*), sondern selbst zeh-
ntausendstel Gramme ($\frac{1}{10}$ Milligramm, $\frac{1}{10}$ *mg*) in Betracht zu ziehen.

Die Gewichte des Analytikers müssen sonach, ausser einer aus-
nehmend weit gehenden Genauigkeit ($\frac{1}{10000}$ eines Grammes) auch eine
übersichtliche Teilbarkeit der einzelnen Gewichtsanzeigen gestatten. Eine
systematisch geordnete Kollektion von Gewichten nennt man einen Ge-
wichtssatz und speziell für gewichtsanalytische Zwecke einen analy-

tischen Gewichtsatz. Die Gewichtstücke, von einem Gramm aufwärts, sind in der Regel aus Messing, zum Teil lackiert oder bei feineren Gewichtsätzen vergoldet und neuester Zeit sogar von Bergkrystall*), wogegen die Gewichtsteile, welche weniger als einem Gramm entsprechen, aus Aluminiummetall oder Platina verfertigt**) werden. Dies gilt jedoch nur für die Grammunterabteilungen bis zu einem Milligramm***), während von da ab, ja in den meisten Fällen schon vom Centigramm (*cg*) an, die Gewichtstücke nicht mehr nach dem Gesetze der gleicharmigen Hebel (als was die Wage nach dem auf Seite 106 Gesagten doch angesehen werden muss) funktionieren, sondern als Last ungleich-



Der Hebelarm (*hm*) der Kraft (*P*) betrage 5 Teilungseinheiten des Wagebalkens, der Hebelarm (*mg*) der Last (*p*) 10 Teilungseinheiten. In diesem speziellen Falle muss die Kraft, d. i. das Gewicht *P*, falls es doppelt so schwer wie die Last (bei *p*) ist, derselben das Gleichgewicht halten. Beträgt der Hebelarm der Kraft, also der Wagearm der Gewichtschale nur den zehnten Teil der bei *p* aufgelegten Last, so muss das Gewichtstück 10mal so schwer sein als die entgegengesetzte Last. Es leuchtet ein, dass ein passend konstruiertes Gewichtstück von bekannter Schwere, in decimaler Entfernung von dem Stützpunkt des Wagebalkens aufgehängt, einem um so grösseren Lastgewichte das Gleichgewicht halten wird, als die Entfernung der gegen-

*) Die bereits durch Fresenius' „Zeitschrift für analytische Chemie“ bekannt gewordne Firma „Hermann Stern in Oberstein a. d. Nahe“ verfertigt, überdies zu zivilen Preisen, vorzügliche Grammgewichtsätze aus Bergkrystall, in welchen selbst die Decigramme die handliche Form der griffigen Konusgewichte haben. Ich selbst besitze einen derartigen Satz und bin damit höchst zufrieden; die Centigramme verfertigt H. Stern in sphäroidaler Form, welche ich weniger befürworten kann, da dieselbe nicht „griffig“ ist. Hier wären vergoldete Aluminiumgewichte in der altbekannten Form empfehlenswerter, um so mehr als das Aluminium zufälligerweise mit dem Bergkrystall nahezu dasselbe spezifische Gewicht (Bergkrystall = 2,6 bis 2,67, Aluminium = 2,56) besitzt. A. G.

**) Die Platinagewichte, welche in der Regel von den Decigrammteilen abwärts erzeugt werden, stellen viereckige Metallblättchen, an einer Ecke aufwärts gebogen (mit dem sogenannten Griffleck versehen) dar. (Siehe Seite 116, Fig. 47.)

***) Da die quantitativ-chemischen Untersuchungen in den meisten Fällen auf zwei Decimalstellen Genauigkeit ausgeführt werden und 1–10 *g* Substanz zur Analyse verwendet werden, so sollen Wagen und Gewichte auf $\frac{1}{10}$ –1 *mg* genau und empfindlich sein.

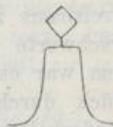
seitige
abnim
Last 1
könne
des
erziele
armi
dem S
a (s. 1
b äqu
beheb
100
tische
so wi
stück
punkt
mit d
verke
D
dable
minim
beque
balke
den 1
(s. S
sein,
zum
Stell
sicht
etc.
ermü
nicht
bequ
bezü
wicht
verz
gran
Gew
1 Ce
bere
dete
Form
5—

seitigen Aufhängepunkte in verkehrtem Verhältnisse zu- beziehungsweise abnimmt. Ist der Hebelarm der Kraft 4 cm, dagegen der Hebelarm der Last 10 cm lang, so werden wir, um 100 Gewichtsteile Last auszuwägen zu können, das 250fache Gewicht an Kraft (Gewichten) am Angriffspunkte des „Kraft“-Hebels aufhängen müssen, um einen Gewichtsausgleich zu erzielen. Da nun die Wage, wenigstens die chemisch-analytische gleich-armige Wage, die Angriffspunkte der beiden Hebel gleich weit von dem Stützpunkte entfernt hat, so wird ein beliebiges Gewichtstück, bei *a* (s. Fig. 38, S. 106) aufgelegt oder aufgehängt, die gleich grosse Last bei *b* äquiparieren; dagegen bei *c* angebracht, die Wirkung der Last gar nicht beheben. Teilt man den Wagebalken von *c* gegen *a* in 10 oder auch 100 gleiche Teile ein und setzt voraus, was bei einer chemisch-analytischen Wage selbstverständlich ist, dass *ac* und *cb* gleich lang sind, so wird ein auf den einzelnen Teilungsstrichen aufgehängtes Gewichtstück um so viel mehr auswiegen, als dessen Aufhängepunkt (Angriffspunkt) sich von *c* entfernt; und zwar steigt dessen äquiparierende Kraft mit der Verlängerung des Hebelarmes, in unserem Falle von *c* gegen *a*, verkehrt proportional der Last bei *b*.

Das Reitergewicht (Fig. 46) ist aus einem gegen oxydable Einflüsse widerstandsfähigen Materiale (Golddraht, Aluminiumdraht) verfertigt und derart konstruiert, dass dessen bequemes Aufhängen an dem zugehörigen Teile des Wagebalkens ermöglicht wird. Derjenige Teil der Wage, welcher den Reiter zu tragen bestimmt ist, heisst das Reiterlineal (s. Seite 112, Fig. 43) und derselbe soll derart konstruiert sein, dass der Reiter, vom Stützpunkt des Balkens an bis zum Aufhängepunkt (Angriffspunkt) der Gewichtswagschale, auf allen Stellen leicht und ungehindert aufgesetzt werden kann. In dieser Hinsicht sind die sonst vorzüglichen Wagen von Jung, Kusche, Ruprichts etc. schlecht konstruiert. Der auf dem Gebiete der Wagenmechanik unermüdlich thätige Konstrukteur Sartorius in Göttingen ist eben daran, nicht nur die Justierung (Richtigstellung) der Wage, sondern auch die bequeme Reiterfunktion bedeutend zu vervollkommen, und dürften diesbezügliche Publikationen in kurzer Zeit zu gewärtigen sein.

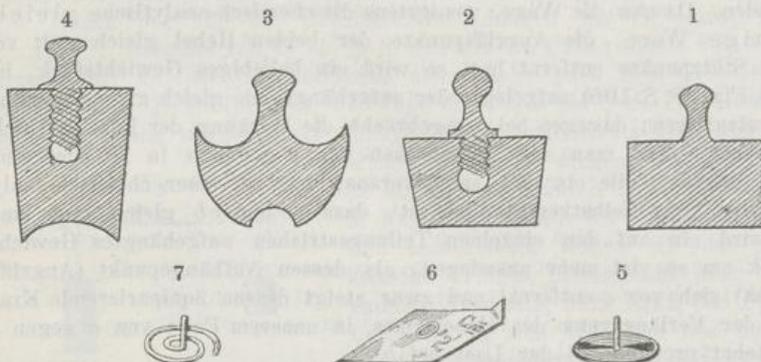
So viel gelte im allgemeinen als Regel bei Benutzung des Reitergewichtes, dass die Reiterausgabe immer den zehnten Teil der am Reiterlineal verzeichneten Reitergewichtsangabe anzeigt. Hängt z. B. der 1 Centigramm wiegende Reiter auf dem Teilstrich 6, so entspricht dies dem zehntel Gewichte des Reiters multipliziert mit der Teilstrichzahl. Wiegt der Reiter 1 Centigramm, so würde dies 0,6 Centigramm entsprechen. Die sonstigen, bereits vorher erwähnten, bei quantitativ-chemischen Analysen verwendeten Gewichtstücke (vgl. Fig. 47) haben, vom Gramm aufwärts, die Form 1—4, während die Teilgewichtstücke eines Grammes in der unter 5—7 bezeichneten Weise konstruiert werden. Von ersteren können

Fig. 46.



wir die Anordnung 4 als die beste empfehlen, da dieselbe alle Vorteile eines gut konstruierten und leicht regulierbaren Gewichts vereinigt. Die älteste Form 1 stellt zylindrische Walzen vor, an deren einer

Fig. 47.



Kreisbasis zentral ein Griff angegossen war. Die zylindrische Form erschwerte das Einsetzen des Gewichts in dessen Etuihölzung, ausserdem war es wohl leicht möglich, ein als zu schwer befundenes Gewichtstück durch Abfeilen zu regulieren, dagegen konnte ein bereits durch wiederholtes Putzen etc. zu leicht gewordenes Gewichtstück nicht anders beschwert werden, als wenn ein kleines Metallblättchen oder Draht um den Griffel gewunden und derart das fehlende Gewicht wieder ausgeglichen wurde. Demgemäss ist Form 2 bereits als eine Verbesserung anzusehen, da einesteils der Gewichtskörper die Form eines gestürzten Kegels besitzt, andernteils der Griffstift als ein gesondertes Metallstück in die grössere Scheibenbasis eingeschraubt wird. Ist das Gewichtstück zu schwer, so feilt man an der Endspitze des Schraubengewindes obigen Stiftes so lange Metall ab, bis der Ausgleich des Gewichtstückes mit einem kontrollierenden Normalgewichte erfolgt ist. Hat man umgekehrt das Gewichtstück als zu leicht befunden, so bringt man in den unterhalb der Schraubenmutter im Gewichtskörper selbst befindlichen Hohlraum so viel Metallspänchen, bis das fehlende Gewicht ersetzt ist, und schraubt nunmehr den Griffstift*) fest.

Mohr empfiehlt Form 3, welche den Vorteil hat, dass diese Gewichte nicht umfallen; oder sich gleich wieder selbst aufrichten. Die vollendetste Form ist, wie wir schon erwähnten, in 4 dargestellt. Die schmale Basisfläche, gleichzeitig das Bodenstück des Gewichtes, ist

*) Dass derselbe beim Auswägen des Gewichtstückes auch auf der Wage liegen muss, liegt auf der Hand.

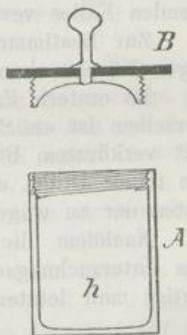
konkav,
sehene S
weil die
rührung
pfeilt
zu wähl
Luftdruc
stücke
Die
Vorschla
aufsatz*
Anordnu
minium
dass di
Gewicht
Decimal
starker
bei den
man be
treffs d
gewicht
man wi
Aus
sollen
während
welche
mierte
Zuckerp
Calcime
beschrie
wichte,
Messing
eines S
Büchse
abgedr
gleiche
wendun
lung z
wichte
*)
**)
***)
†)
Zahl de

konkav, so dass eventuell auf der Wagschale befindliche und übersehene Staubteilchen nicht leicht an dem Gewichtstücke anhaften können, weil dieses nur durch die untere Kreiskante mit der Schalenfläche in Berührung kommt. Die Regulierung erfolgt wie bei 2. Ausserdem empfiehlt es sich, möglichst schmale und eher hohe, als flache Gewichte zu wählen, weil mit der Breite des Gewichts die Alteration durch den Luftdruck vermehrt, sowie auch die bequeme Auflage mehrerer Gewichtstücke durch den erforderlichen Platz erschwert wird.

Die Unterabteilungen des Grammes werden entweder nach Mohrs Vorschlag in Form (5) kleiner Platinscheibchen mit zentralem Griffstiftaufsatz*) oder in der bekannten Form 6, in neuerer Zeit**) auch in der Anordnung 7 verfertigt. Letztere stellen Spiralen von Gold- oder Aluminiumdraht vor, bei welchen die Drahtstärke derart gewählt wurde, dass die Anzahl der Windungen der entsprechenden Decimalzahl des Gewichtstückes gleich ist. Die Dicke des Drahtes ändert sich von Decimalstelle zu Decimalstelle. Für Decigramme z. B. wird ein $\frac{1}{4}$ mm starker Golddraht gewählt und bei dem 0.5 g-Gewichtstück 5 mal, bei dem 0.2 g-Stück 2 mal***) etc. gewunden. Centigramme verfertigt man bereits von $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$ mm starkem Draht, beobachtet aber betreffs der Windungszahl dasselbe, wie oben gesagt wurde. Milligrammgewichte empfehlen sich, ausser von Aluminiummetall, nicht mehr, und man wird hier immer besser thun, wenn man zum Reiter greift.

Ausser den eigentlichen (analytischen) Gewichten sollen hier noch die Taragewichte erwähnt werden, während die einzelnen Normalgewichte (d. h. solche, welche eine für spezielle Untersuchungen genau normierte Gewichtzahl, z. B. 26.048 g für die optische Zuckerprobe nach Venzke, 1.7 g für Scheiblers Calcimetrie etc.) bei den besondern Methoden selbst beschrieben resp. angegeben werden. Die Taragewichte, Fig. 48, bestehen aus einer zylindrischen Messingbüchse A, auf welche der Deckel B mittelst eines Schraubengewindes fest aufgesetzt werden kann. Büchse und Deckel sind von aussen und innen gut abgedreht, eventuell poliert oder lackiert und tragen gleiche Nummern eingeprägt, um bei etwaiger Verwendung mehrerer Taragewichte keine Verwechslung zu veranlassen. Man verwendet diese Taragewichte als Ausgleich für häufig in Gebrauch kommende Taragefässe.†)

Fig. 48.



*) Verfertigt von Reymann in Berlin.

***) Von Paul Bunge in Hamburg.

***) Wovon Form 7 Fig. 47 beiläufig die Ansicht in natürlicher Grösse giebt.

†) Die gläsernen Taragefässe bezeichnet man mittelst des Schreibdiamants mit der Zahl des Taragewichtes; auf Porzellantarierbecher brennt man die entsprechende

Auf der analytischen Wage wird einerseits das Tariergefäß, andererseits das offene Tarabüchchen aufgesetzt und nun in den Hohlraum desselben so lange Schrot, Granaten, Glasperlen oder grobe gewaschne Kieselstückchen geschüttet, bis Gleichgewicht eintritt. Die kleinsten Gewichtsunterschiede egalisiert man durch Staniolflimmerchen oder Platinblechschnitzel. Diese Taragewichte sind für viele analytische Arbeiten höchst vorteilhaft und können überdies, falls das zugehörige Gefäß zerbricht, jederzeit mit einem Ersatzglase ausgeglichen werden.

Alles bisher über Wägung Gesagte bezieht sich auf die Ermittlung des absoluten Gewichtes eines Körpers, d. i. auf die Schwere desselben, ohne Rücksicht auf seine räumliche Ausdehnung.

Dem entgegen wird der Analytiker sehr oft noch das spezifische Gewicht eines Körpers in Betracht ziehen müssen.

Das spezifische Gewicht eines Körpers zeigt an, um wie viel schwerer oder leichter derselbe ist als ein gleich großes Wasservolum.

Ein *cc* Wasser wiegt bei 4° C. genau 1 g.

Ein *cc* Äther z. B. dagegen 0.736 g und ein *cc* Blei 11.35 g.

Da man das spezifische Gewicht des Wassers als Normaleinheit annimmt, so wird man im vorliegenden Falle den Äther (Schwefeläther, Äthyläther) als spezifisch leichter, das Blei als spezifisch schwerer wie Wasser bezeichnen müssen. Am Schlusse des ersten Bandes findet man u. a. auch eine ausführliche Tabelle der spezifischen Gewichte aller wichtigen Mineralstoffe angefügt, auf welche wir vorkommenden Falles verweisen.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes eines festen oder flüssigen Körpers kann jede gute analytische Wage verwendet werden.

Im erstern Falle bedient man sich der Anordnung Fig. 49. Aus derselben ist ersichtlich, dass die rechte Wagschale durch eine andre mit verkürztem Bügel*) ersetzt wurde; an deren unterm Haken ist ein feiner Draht, am besten Platindraht**) befestigt, an welchem wieder unten der zu wägende Körper hängt.

Nachdem die Wage zuerst samt dem Platindraht, aber ohne das Untersuchungsobjekt, also unbelastet ausgeglichen wurde***), befestigt man letzteres passend an dem Drahte und ermittelt dessen ab-

Zahl ein. Die Art und Weise des Einbrennens von Signaturen siehe „Gerätepraktikum“.

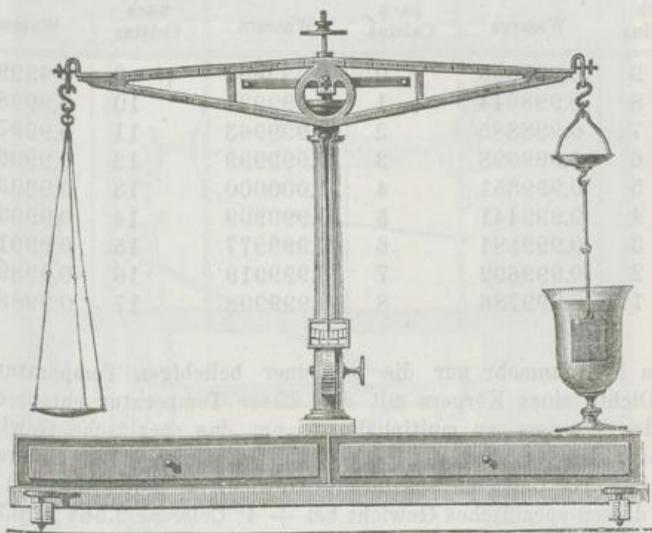
*) Derartige Bügelschalen werden jeder bessern Wage auf Wunsch gleich beigegeben.

**) Der für Döbereiners Zündmaschinen verwendete feine Platindraht eignet sich hierzu sehr gut.

***) Dies geschieht meist bei gut gearbeiteten Wagen nur durch Auflage eines Reservereiters, der dann selbstredend bei Ablese der Gewichte nicht berücksichtigt wird.

solutes Gewicht (l). Nun senkt man das Untersuchungsobjekt*) in ein mit Wasser gefülltes Becherehen und wird bemerken, dass der Körper nunmehr im Wasser weniger wiegt als zuvor. Man legt nun entweder auf das kurzschenkellige Schälchen die zum Ausgleich der Wage fehlenden

Fig. 49.



Gewichte oder nimmt von der linken Wagschale den Gewichtsüberschuss weg. Im erstern Falle wird man die rechts erfolgte Mehraufgabe (w) von dem links liegenden Gewichte abziehen müssen. Im letztern Falle liest man die auf der linken Wagschale verbleibenden Gewichte neuerdings ab (in der Formel als $l - w$ ausgedrückt).

Aus diesen durch Wägung ermittelten Grössen l und w berechnet man das spezifische Gewicht nach der Formel:

$$\text{Sp. Gew.} = \frac{l}{l - w}$$

Die gefundene spezifische Gewichtszahl bezieht sich aber nur auf diejenige Temperatur, bei welcher die Bestimmung resp. Wägung vorgenommen wurde. Aus diesem Grunde ist auch bei jedem spezifischen Gewichtsergebnis diejenige Temperatur anzugeben, bei welcher dasselbe erhalten wurde. Um aber das derart direkt ermittelte spezifische Gewicht

*) Voransgesetzt, dass es in Wasser unlöslich ist und auch darin untersinkt; wie man im andern Falle verfährt, werden wir später mittheilen.

auch auf die Seite 118 angegebene Normaltemperatur beziehen zu können, hat man die Dichte des Wassers bei der betreffenden Temperatur zu berücksichtigen. Mit Zuhilfenahme der Tabelle von Depretz kann man diese Korrektur vornehmen:

Temperat. nach Celsius	Dichte des Wassers	Temperat. nach Celsius	Dichte des Wassers	Temperat. nach Celsius	Dichte des Wassers
— 9	0.998603	± 0	0.999862	+ 9	0.999901
8	0.998644	+ 1	0.999924	10	0.999831
7	0.998885	2	0.999963	11	0.999730
6	0.999098	3	0.999999	12	0.999636
5	0.999351	4	1.000000	13	0.999345
4	0.999441	5	0.999999	14	0.999338
3	0.999581	6	0.999977	15	0.999125
2	0.999692	7	0.999919	16	0.998988
1	0.999786	8	0.999908	17	0.998893

Man hat nunmehr nur die bei einer beliebigen Temperatur t gefundene Dichte eines Körpers mit der dieser Temperatur entsprechenden Dichte des Wassers zu multiplizieren, um das spezifische Gewicht des betreffenden Körpers bei $+ 4^{\circ}$ Cels. zu bekommen. Ein Mineral habe z. B. bei $+ 10^{\circ}$ Cels. ein spezifisches Gewicht = 2.564 ergeben. Demnach ist dessen spezifisches Gewicht bei $+ 4^{\circ}$ Cels. = $2.564 \times 0.999831 = 2.563567$. Man ersieht aus diesem Beispiele, dass die Differenz der spezifischen Gewichte mit der Grösse der Temperaturabweichung zunimmt, bei engern Grenzen jedoch verschwindend klein wird.

Wie schon oben gesagt wurde, ermittelt man das spezifische Gewicht durch doppelte Wägung und zwar einmal durch freie Wägung des Körpers in der Luft, das andre Mal unter Wasser von bestimmter Temperatur.

Es ist sehr vorteilhaft, wenn die Wage derart eingerichtet wird, dass sowohl die absolute, als auch die spezifische Gewichtsermittlung ohne bedeutende Änderung des Wagesystems vorgenommen werden kann. Ja, für gewisse Fälle ist sogar das Festhalten an einer der Grundregeln für Wagenkonstruktionen, wonach beide Wagehälften, sowohl in Hinsicht der Balkenteile als auch bezüglich der Schalen, möglichst symmetrisch gehalten sein sollen, von Wichtigkeit; demgemäss giebt man in neuerer Zeit allen bessern Wagen eine solche Einrichtung, wie dieselbe in Reimanns Konstruktion (Fig. 50) versinnlicht wird. Die ganze Anordnung ist aus der Illustration genugsam ersichtlich. Erwähnt sei nur, dass die Wage in ihrer ursprünglichen Form zusammengesetzt bleibt und nur noch rechts ein kleines Wagschälchen an dem

im Sch
wird, d

Fig. 50.

Gegeng
Seite 1
kleinen
steht,

*)
mal vie
senkend

im Schenkel des Wagschalenbügels angebrachten*) Haken aufgehängt wird, dem ein ähnliches Schälchen, links in den Bügel eingehängt, das

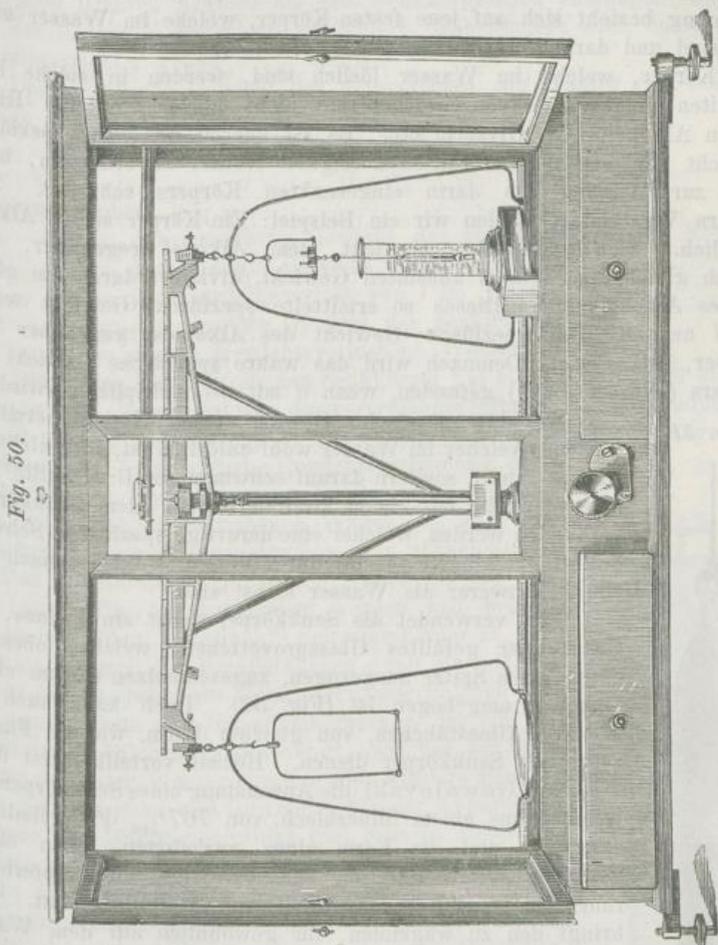


Fig. 50.

Gegengewicht hält. Die sonstige Manipulation ist die gleiche wie auf Seite 119 beschriebene, nur dass das Senkgefäß mit Wasser auf einem kleinen, die rechte Wagschale gleichsam überbrückenden Holzschemel steht, während auf Fig. 49 die ursprüngliche rechte Wagschale gänzlich

*) Derartige Haken wird man bereits bei allen neueren Wagen finden, manchmal vielleicht nur an der (linken) Substanzschale, wo man dann eben den einzusenken den Körper links einwägt.

lich entfernt wurde. Diese Wägungsart ist sehr vorteilhaft und schonend für die Wage.

Die vorstehend beschriebne Methode der spezifischen Gewichtsbestimmung bezieht sich auf jene festen Körper, welche im Wasser unlöslich sind und darin untersinken.

Körper, welche im Wasser löslich sind, werden in solche Flüssigkeiten eingesenkt, von welchen sie nicht gelöst werden. Hierzu dienen Alkohol, Öle, Glycerin etc. Es ist unerlässlich, das spezifische Gewicht der betreffenden Einsenkflüssigkeit vorher zu ermitteln, bevor man zur Wägung des darin eingesenkten Körpers schreitet. Zum bessern Verständnis wählen wir ein Beispiel: Ein Körper sei in Alkohol unlöslich. Sein spezifisches Gewicht, dem Alkohol gegenüber, wird sonach gleich sein seinem absoluten Gewicht, dividiert durch ein gleich grosses Alkoholvolum. Dieses so ermittelte spezifische Gewicht wollen wir d nennen. Das spezifische Gewicht des Alkohols, gegenüber dem Wasser, sei = da . Demnach wird das wahre spezifische Gewicht des Körpers (Wasser = 1) gefunden, wenn d mit da multipliziert wird.

Fig. 51.



Soll das spezifische Gewicht eines Körpers ermittelt werden, welcher im Wasser wohl unlöslich ist, aber nicht darin untersinkt, sondern darauf schwimmt, z. B. Medullin*), so muss derselbe mit einem zweiten Körper (dem Senkkörper) verbunden werden, welcher eine derartige spezifische Schwere besitzt, dass beide vereint unter Wasser sinken, sonach spezifisch schwerer als Wasser selbst sind.

Man verwendet als Senkkörper meist ein kleines, mit Quecksilber gefülltes Glaseprovettchen, welches oben zu einer feinen Spitze ausgezogen, zugeschmolzen und zu einem Häkchen umgebogen ist (Fig. 51). Doch kann auch ein massives Glasstäbchen, von gleicher Form, wie sie Fig. 51 zeigt, als Senkkörper dienen. Höchst vorteilhaft ist überdies nach Gawalowski die Anwendung eines Senkkörpers**), welcher aus einem Silberblech von $707\frac{4}{10}$ Feingehalt erzeugt ist und die Form eines verkehrten, oben offenen Trichterchens besitzt, da eine derartige Silberkupferlegierung ein spezifisches Gewicht von 10.000 besitzt. Man bringt den zu wägenden, für gewöhnlich auf dem Wasser schwimmenden Körper***), z. B. Medullin, einfach auf die Wasseroberfläche und senkt ihn nun mittelst des Silbertrichter-

*) Medullin, Holzmark, am bekanntesten von der Hollunderstaude (*Sambucus nigra*), ein zartes Zellgewebe, welches ein spezifisches Gewicht von 0.06 besitzt, demnach der spezifisch leichteste unter den festen Körpern ist.

**) Dieser Silberkörper ist selbstredend nur in solchen Senkflüssigkeiten anwendbar, worin derselbe unlöslich ist, also in Wasser, Alkohol und neutralen Lösungen.

***) Man befreie denselben vorher unter der Glocke einer Luftpumpe (S. 134 ff.) in einem kleinen Wasserbecher.

chens, welches ihn gleichsam bedeckt, unter das Wasser. Durch diese Anordnung wird einesteils das lästige Befestigen des unter Wasser zu wiegenden leichten Körpers an dem Senkkörperchen umgangen, anderntheils die Rechnung bedeutend erleichtert, insbesondere noch dann, wenn der Silbertrichter genau 10 g wiegt.

Das spezifische Gewicht des untersuchten, auf Wasser etc. schwimmenden Körpers wird nach der Formel:

$$D = \frac{l-L}{(l-w) - W}$$

berechnet, wobei:

D = das spezifische Gewicht des zu untersuchenden Körpers,

l = das absolute Gewicht desselben,

w = den Gewichtsverlust von l im Wasser,

L = das absolute Gewicht des Senkkörpers und

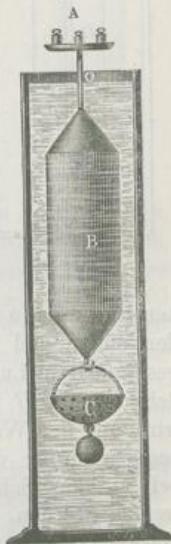
W = dessen Gewichtsverlust im Wasser ausdrückt.

Die Zahlen L und W für den Senkkörper hat man vorher ein für allemal zu bestimmen. Verwendet man das vorerwähnte Silbertrichterchen, adjustiert auf 10 g absolutes Gewicht, so vereinfacht sich die Berechnung ungemein.

Man kann die spezifische Gewichtbestimmung eines festen Körpers sowohl mittelst der Seite 119 und 121 (Fig. 49 und 50) beschriebenen Wagen, als auch mit Zuhilfenahme eines Gewichtsaräometers vornehmen.

Das älteste Gerät für diesen Zweck ist von Nicholson (Fig. 52) konstruiert worden und besteht aus einem hohlen, metallnen*) Schwimmkörper B , welcher am Oberteil das Metallstäbchen o mit einer Marke trägt, welches bei A ein kleines Gewichtschälchen hat; am untern Teile des Schwimmkörpers B ist ein beschwertes Schälchen C angehängt, welches zur Aufnahme des unter Wasser zu wiegenden Körpers dient.**)
Man legt auf A so viel Gewichte, bis der Apparat im Wasser zur Marke o einsinkt (die Summe dieser Gewichte betrage G); nun entfernt man dieselben, legt dafür den zu wiegenden Körper auf A und so lange neuerdings Gewichtstücke zu, bis der Apparat wieder auf die Marke eingestellt ist. Diese zugelegten Gewichte, deren Summe natürlich kleiner als G sein wird, bezeichnen wir mit G_1 . Das absolute Gewicht des Körpers wird demnach $= G - G_1$ sein. Nun bringt

Fig. 52.



*) Meist aus Argentan oder Silber verfertigt.

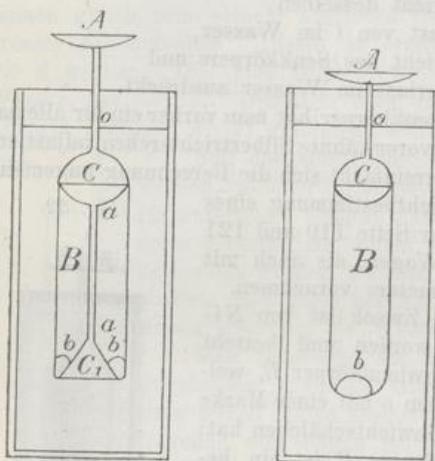
**) Für solche Körper, welche in Folge ihres geringen spezifischen Gewichts auf Wasser schwimmen, empfiehlt es sich, statt der Form C einen verkehrten Metalltrichter anzuwenden oder C verkehrt aufzuhängen.

man den Körper von *A* auf *C*. Man wird nunmehr zu den bereits auf *A* liegenden Gewichten G_1 neuerdings Gewichtstücke zulegen müssen, um das Gerät wieder bis zur Marke *o* einsinken zu machen. Diese neuerdings zugelegten Gewichte bezeichnen wir mit G_2 . Das spezifische Gewicht des Körpers berechnet man nunmehr nach der Formel:

$$\text{Spez. Gew.} = \frac{G - G_1}{G_2}$$

Das Nicholsonsche Aräometer wurde von Mohs vorteilhaft dahin abgeändert, dass, wie Fig. 53 rechts im Durchschnitte zeigt, die Auflegeschale *C* wegfiel, indem der bei *b*

Fig. 53.



B am oberen Teile, bei *C*, in Form einer Schale abschliesst und demgemäss das Einlegen des zu wiegenden Körpers bequemer ist wie bei der Nicholsonschen Konstruktion.

Sollen solche Körper, welche auf Wasser schwimmen, gewogen werden, so empfiehlt sich eine weitere, auf Fig. 53 links dargestellte Modifikation des Apparates. Der Schwimmkörper *B* ist oben wie die Mohssche Konstruktion angeordnet, hat aber bei C_1 ein eingedrücktes Bodenstück, welches an seiner höchstgelegenen Wölbung einen klei-

nen Luftkanal *aa*, in Form eines durch *B* gehenden, oben bei *C* ausmündenden engen und feinen Röhrens besitzt, durch welches die bei C_1 angesammelten Luftblasen entweichen können. Die Beschwerung *bb* des Schwimmers *B* ist rund um C_1 angebracht. Der zu wiegende Körper wird auf das Wasser geworfen, C_1 darüber gestülpt und derselbe derart bequem unter das Wasser gedrückt. Diese Modifikation kann, weil bei *C* eine Schale besitzend, auch wie der Mohssche Apparat verwendet werden. Die sonstige Anordnung der Gewichtschale *A* und der Markenskala *o* ist wie bei dem Nicholsonschen Aräometer (Fig. 52). Dasselbe gilt von der vorzunehmenden Wägung.

Eine sehr einfache, wiewohl nicht absolut genaue Methode der spezifischen Gewichtbestimmung fester Körper besteht darin, dass man das vorher an der Luft gewogene Untersuchungsobjekt, falls es in Wasser unlöslich ist, in eine Messröhre wirft, welche (Fig. 54) genau bis *o* mit

Wasser
in zehn
das Ni
er Vol
ein *ce*
spricht,
pers du
vidieren
Sch
Körper
liegen,
einem
zylindr
halt un
dies F
durchb
geschlo
schlüss
meterr
momet
neuer
liebe n
Spitze
chen*),
Tara v
sen de
ten Flä
tern.
Der H
dass d
Stöpsel
keine
rates
der Ku
liche P
notwen
D
Pykno
gewich
Gewich
von b
*)
in Bom

Wasser gefüllt wurde und über *o* eine Teilung in ganze oder besser noch in zehntel *cc* trägt. Der Körper wird nun im Wasser zu Boden sinken und das Niveau von *o* gegen 10 um so viel *cc* erhöhen, als er Volum besitzt, beziehungsweise Wasser verdrängt. Da er ein *cc* Wasser bei $+ 4^{\circ}$ C. genau einem Gramm Gewicht entspricht, so hat man einfach das absolute Gewicht des Körpers durch das Volum der verdrängten Wassermasse zu dividieren, um das spezifische Gewicht zu erhalten.

Fig. 54.



Schliesslich dient zur Ermittlung des Gewichtes fester Körper, besonders wenn dieselben in feinkörniger Form vorliegen, das Pyknometer (Fig. 55 und 56). Es besteht aus einem früher meist kugeligen, jetzt jedoch vorherrschend zylindrisch geformten Fläschchen von 20—50 *cc* Inhalt und 10—20 *g* Tara-gewicht;

Fig. 55.



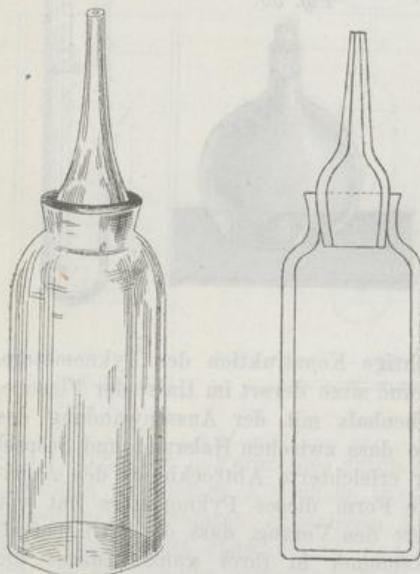
dies Fläschchen ist mit einem durchbohrten Stöpsel (Fig. 55) geschlossen. Derartige Verschlüsse werden aus einem Barometerrohr oder grösseren Thermometerröhrchen angefertigt. In neuerer Zeit wählt man mit Vorliebe hohle, oben in eine feine Spitze sich verengende Stöpselchen*), da diese das Gewicht der Tara verringern und das Schliessen des mit Flüssigkeit gefüllten Fläschchens bedeutend erleichtern. Fig. 56 versinnlicht die richtige Konstruktion des Pyknometers. Der Hohlstöpsel sei möglichst lang, und sitze derart im Halse der Flasche, dass der plan abgeschliffene Flaschenhals mit der Aussenwandung des Stöpsels rechtwinklig abschneidet, so dass zwischen Halsrand und Stöpsel keine Rinne verbleibt, da dies für erleichterte Abtrocknung des Apparates wichtig ist. Die zylindrische Form dieses Pyknometers hat vor der Kugelform (Fig. 55) insbesondere den Vorzug, dass die darin befindliche Flüssigkeit rascher und vollkommener in ihrer ganzen Masse die notwendige Temperatur annimmt.

Das spezifische Gewicht eines festen Körpers wird mit Hilfe dieses Pyknometers in nachfolgender Weise bestimmt: Man ermittelt das Tara-gewicht des gänzlich trocknen Pyknometers und setzt dies gefundene Gewicht = *T*. Nun füllt man das Fläschchen mit destilliertem Wasser von bekannter Temperatur (*t*), setzt den Stöpsel derart auf, dass Hals

*) Derartige Pyknometer liefert in vorzüglicher Ausstattung Dr. Geisler in Bonn.

und Hohlraum des Stöpsels damit gänzlich gefüllt erscheinen, und bestimmt, nach vorheriger gründlicher Abtrocknung der Aussenwänden des ganzen Gerätes, das Gesamtgewicht = B . Man findet nach $B - T = W$ den Wasserinhalt des Pyknometers. Nun giesst man das Wasser aus und trägt eine gewogene Menge G des Körpers, dessen spez. Gew. ermittelt werden soll, in das Fläschchen ein, füllt neuerdings Wasser nach, schliesst und wiegt wieder = S . Hieraus findet man nach $S - (T + G) = W_1$ d. i. das nunmehr noch neben G im Pyknometer enthaltene Wasser. Zieht man nun von W dieses W_1 ab, so verbleibt W_2 = dem durch G verdrängten Wasser. $\frac{G}{W_2}$ ist aber dann gleich dem spez. Gew. des untersuchten Körpers bei der Temperatur t .

Fig. 56.



Soll dasselbe auf irgend eine andere Temperatur bezogen werden, so rechnet man es in der Seite 120 angegebenen Weise mit Hilfe der Depretzschenschen Tabelle um.

Das spezifische Gewicht von Flüssigkeiten kann gleichfalls auf verschiedene Weise ermittelt werden, und zwar entweder durch Einsenken eines gegen die untersuchte Flüssigkeit indifferent bleibenden Schwimmkörpers, oder durch Wägung gleich grosser Volumina der Flüssigkeit einerseits und des Wassers anderseits, oder endlich durch Messung einer Flüssigkeitssäule des zu untersuchenden Liquidums im Vergleich zu einer Wassersäule, welche mit dieser Flüssigkeit unter gleichen Barometerdruck gebracht wird.

Die erstere und gebräuchlichere Art der spezifischen Gewichtsbestimmung von Flüssigkeiten beruht auf dem Prinzipie, dass ein Senkkörper von bekanntem Gewichte um so tiefer in einer Flüssigkeit einsinken wird, je geringer das spezifische Gewicht der Flüssigkeit sein wird. Taucht man den auf Seite 122, Fig. 51 beschriebenen Senkkörper, welcher an der Wage Fig. 49 oder Fig. 50 befestigt sei, in destilliertes Wasser, so wird man eine gewisse Anzahl Gewichte auf die rechts befindliche Schale auflegen müssen, um den

Gewicht
zugleich
lute G
(Fig. 1
und w
auf d
reicher
tiert d
denen

Man
Flüssi
das sp
herrsch

U
Glask
ches
die T
spezif
von L
als d
ierte,
wicht
10 T
spezif
statte
fach
fikatio
man
strier
dies
bestel
u. 50
nur d
halten
Grund

Scha
bequer
auf N

Bestimmt, des gan-
- $T = W$
asser aus
ez. Gew.
Wasser
ach $S =$
eter ent-
bleibt W_2
dem spez.

gewichtsverlust, welchen der Senkkörper im Wasser erleidet, wieder auszugleichen. Bezeichnen wir diese Gewichtszulage mit y und das absolute Gewicht des Senkkörpers mit A . Nun senkt man den Glaskörper (Fig. 51) in die auf ihr spezifische Gewicht zu prüfende Flüssigkeit und wird abermals zum Gewichtsausgleich eine gewisse Anzahl Gewichte auf die rechte Schale auflegen müssen, um Gewichtskonstanz zu erreichen. Bezeichnen wir diese Zulagegewichte mit x . Demnach resultiert das spezifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit aus den gefundenen Grössen nach der Formel:

$$\text{Sp. Gew.} = \frac{\frac{A}{x}}{\frac{A}{y}} = \frac{x}{y} \quad \text{oder mit Worten:}$$

Man dividiert den Gewichtsverlust des Senkkörpers in der zu prüfenden Flüssigkeit durch dessen Gewichtsverlust im Wasser und erhält derart das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bei der während des Versuches herrschenden Temperatur.

Um letztere bequem bemessen zu können, wird in den Glaskörper (Fig. 57) ein Thermometer eingeschmolzen, welches gleichzeitig als Beschwerung dient und gestattet, die Temperatur direkt abzulesen.*) Diese Art der spezifischen Gewichtsbestimmung in Flüssigkeiten ist von Fr. Mohr insofern bedeutend vereinfacht worden, als derselbe einen empirischen Gewichtssatz konstruierte, welcher je nach der Grösse der einzelnen Gewichtstücke und ihrem Auhängepunkt auf dem in 10 Teile getheilten Balken direkt die Ablesung des spezifischen Gewichts der geprüften Flüssigkeit gestattet. Diese spezifische Gewichtswage wurde vielfach rekonstruiert, und wir heben von allen Modifikationen nur die Systeme von Westphal und Reimann, welche letztere Konstruktion in Fig. 58 illustriert ist, hervor. Die wesentliche Änderung, welche diese Mechaniker an der Mohrschen Wage vornahmen, besteht darin, dass die Gegengewichtschale (auf Fig. 49 u. 50 links) gänzlich wegfällt und dem Thermometerkörper nur durch ein verkürztes Metallstück die Balance gehalten wird. Man nennt diese Wagen auch aus diesem Grunde die einarmigen hydrostatischen Wagen.

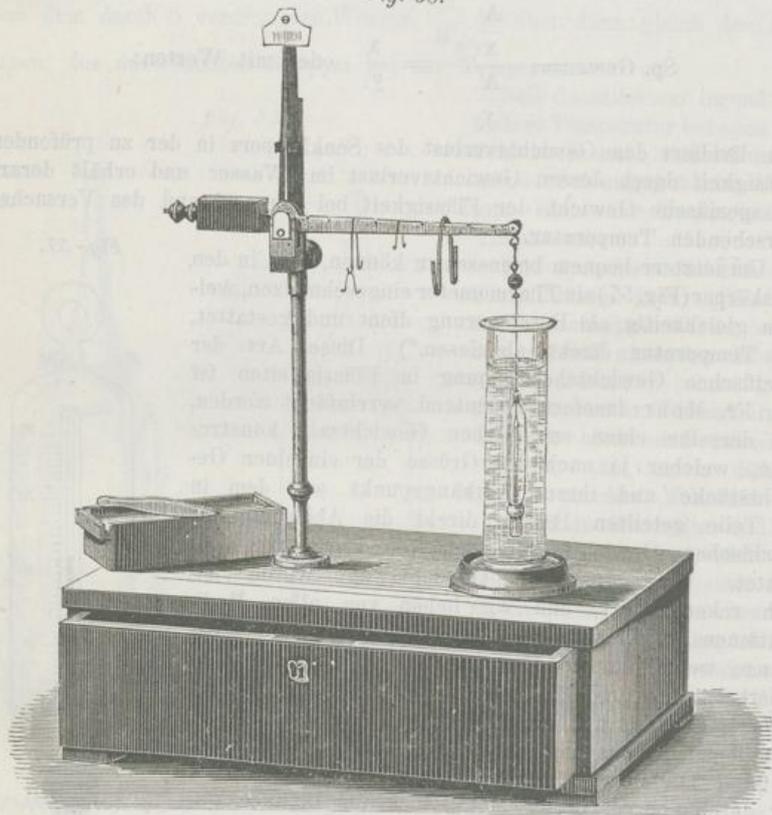
Fig. 57.



*) Fr. Mohr empfiehlt in seiner Pharmazeutischen Technik die Schacht & Linkschen Tabellen (Archiv für Pharm. Band 67, S. 165) für bequeme Umrechnung des spezifischen Gewichts bei der beobachteten Temperatur auf Normalwärme.

Endlich hat Zenger, Professor der Physik am böhmischen Polytechnikum in Prag, eine hydrostatische Wage konstruiert, welche gänzlich ohne Gewichte verwendet wird, indem die Schwingung des Balkens, d. h. der Auftrieb des Senkkörpers durch die Flüssigkeit, an einem Gradbogen gemessen wird, auf welchem ein seitlicher Zeiger axial mit dem Wagbalken einspielt. Zengers Tangentialwage hat jedoch trotz ihres mehrjährigen Bestandes und anerkannter Vortheile noch wenig Eingang gefunden.

Fig. 58.



Man kann das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit auch mit Hilfe eines von Fahrenheit nach Nicholson's Prinzip konstruirten Gewichtsaräometers bestimmen. Dasselbe ist ganz aus Glas (Fig. 59) angefertigt und vom Nicholson'schen Aräometer nur insofern unterschieden, als es am untern Teile des Schwimmkörpers kein Schälchen, sondern gleich

eine
schmo
zu we
In sp
rerern
vom C
zulege
zur M
An
wie o
Gewic
der M
sigkei
Spind
Mark
gen,
stand
dem
auszu
dass
chen
fach
Aräo:
stehe
Dass
es in
4° C
dünn
wir
meter
Viert
Mass
strun
mung
del
gleich
man
viele
auf;
abge
H
Lus
in e
zerin
H

eine mit Quecksilber gefüllte Kugel als Beschwerung direkt angeschmolzen trägt. Am obern Spindelteile ist eine Marke angebracht, bis zu welcher der Apparat bei sonst richtiger Belastung in Wasser taucht. In spezifisch leichteren Flüssigkeiten wird es tiefer, in spezifisch schwereren geringer als in Wasser einsinken. Im ersteren Falle wird man oben vom Gewichtschälchen Gewichte wegnehmen, im andern Falle Gewichte zulegen müssen, um das Geräte bis zur Marke einsinken zu machen.

Anstatt dass man den Apparat, wie oben angegeben wurde, durch Gewichtzulage oder -Wegnahme wieder bis zur *o*-Marke in die Flüssigkeit einstellt, kann man an dem Spindelteile unter- und oberhalb der Marke eine Gradeinteilung anbringen, welche es ermöglicht, den Abstand des Flüssigkeitsniveaus von dem *o*-Punkt in bestimmtem Masse auszudrücken. Es ist einleuchtend, dass sodann das obere Gewichtschälchen wegfällt und die Spindel einfach rund zugeschmolzen wird. Das Aräometer erhält sodann die in nebenstehender Fig. 60 dargestellte Form. Dasselbe wird derart belastet, dass es im destillierten Wasser von + 4° C. bis zur Hälfte der oberen dünnen Röhre, der Spindel, einsinkt;

wir bezeichnen diesen Punkt mit *100*; sinkt nun das Aräometer z. B. in englischer Schwefelsäure nur bis zu dem untersten Viertel der Spindel ein, so ist die Beschwerung sowie die Masse des Glases sehr gut gewählt worden und das Instrument für alle vorkommenden spezifischen Gewichtbestimmungen brauchbar. Man bezeichnet die tiefste Stelle der Spindel mit *0* und teilt dieselbe von da bis zur Mittelmarke, welche gleich anfangs mit *100* bezeichnet wurde, in *100* gleiche Teile; man trägt sodann über diesem Punkte abermals ebenso viele Teilstriche in denselben Abständen wie die untere Skala auf; der obere Endpunkt soll darnach noch ca. 1 cm von der abgeschmolzenen Rohrkuppel entfernt zu liegen kommen.

Ein derartig vorgerichtetes Aräometer ist zuerst von Gay-Lussac konstruiert und „Volumeter“ genannt worden. Wird es nun in eine spezifisch schwerere Lösung als Wasser, z. B. 95⁰/₁₀₀iges Glycerin, eingesenkt, so bleibt es bei dem 80. Gradstrich stehen. In einem

Fig. 59.

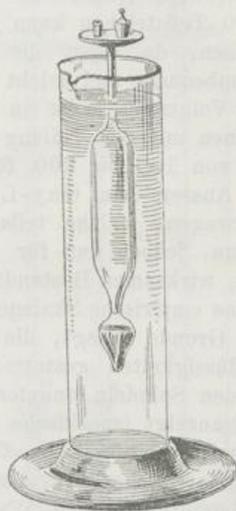
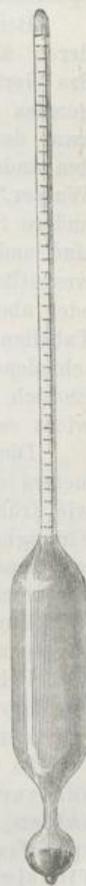


Fig. 60.



verdünnten Weingeist von 86 Gew.-% Alkoholgehalt wird das Gay-Lussacsche Volumeter jedoch bis zum 120. Teilstrich einsinken.

Bezeichnen wir die Volumeteranzeige mit $+V$, so ist das spezifische Gewicht $= \frac{100}{xV}$; demnach wurde im erstern Falle für oben erwähntes

Glyzerin $\frac{100}{80} = 1.25$, für den verdünnten Weingeist $\frac{100}{120} = 0.833$

spezifisches Gewicht gefunden.

Bei 200 Teilstrichen kann jeder einzelne höchstens 1 mm vom andern abstehen, da sonst die Spindel unverhältnismässig lang und das Gerät unbequem und leicht zerbrechlich würde; man fertigt demgemäss den Volumeter meist in zwei gesonderten Exemplaren an, und zwar den einen mit der Teilung von 0 bis 100 für spezifisch schwerere, den andern von 100 bis 200 für spezifisch leichtere Flüssigkeiten als Wasser.*) Ausser dem Gay-Lussacschen Aräometer existieren noch andere Senkwagen, welche theils mit einer bestimmten Skala versehen sind und dann, jedoch nur für gewisse Flüssigkeiten, deren Gehalt an wesentlichen, wirksamen Bestandteilen direkt angeben (Prozentaräometer), oder aber eine empirische Skaleneinteilung besitzen, welche, ausführlichen Tabellen zu Grunde gelegt, die Anwendung dieser Aräometer für verschiedene Flüssigkeiten gestattet (Aräometer mit willkürlicher Skala). Endlich werden Spindeln angefertigt, deren Teilung das spezifische Gewicht selbst anzeigt (spezifische Gewichtsspindeln).

Die Ermittlung des spez. Gew. von Flüssigkeiten mittelst Pyknometers und analytischer Wage geschieht, indem das Pyknometer vorher, wie früher beschrieben, mit Wasser, dann mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und jedesmal ausgewogen wird. Zieht man von den erhaltenen Bruttogewichten die Pyknometertara (ermittelt durch Wägung des trocknen Gläschens) ab, und dividirt das Nettogewicht der Flüssigkeit durch das Nettogewicht des Wassers, so ergiebt der Quotient direkt das spez. Gew. des untersuchten Liquidums.

Beim Abschlusse dieses Kapitels wollen wir noch die bereits früher erwähnte spezifische Gewichtsermittlung aus der im luftverdünnten Raume gemessenen Flüssigkeitssäule eingehender besprechen.

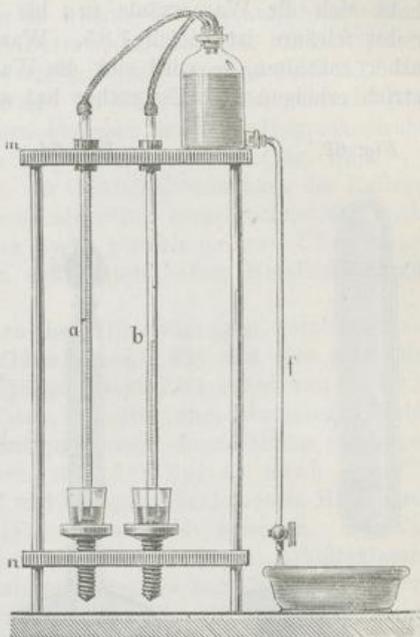
In zwei gleich weiten Röhren, welche unter gleichen Temperaturbedingungen in gleichem Masse verdünnte Luft enthalten, steigt jede Flüssigkeit um so höher, je geringer ihr spezifisches Gewicht ist, d. h. die spezifischen Gewichte zweier Flüssigkeiten verhalten sich zur Höhe der Flüssigkeitsschichten umgekehrt proportional. Auf diesem Grundsätze beruhen für Ermittlung des spez. Gew. mehrere Apparatkonstruktionen, genannt Hydrometer, deren handlichste wir hier beschreiben wollen.

*) Ist das Aräometer für eine andre Temperatur als die normale von $+4^{\circ}\text{C}$. eingerichtet, so wird dies jedesmal auf dem Skalenpapier ausdrücklich verzeichnet.

Baron
in de
stigt,
einer
Ihre
lichst
gut g
schuk
einer
rator,
Wass
silber
flussr
Hahn
ben e
Baron
eine I
ist d
und
je ein
rend
oben
derart
stand
Skala
Röhre
Beche
chen s
senkt
stillie
prüfen
so la
Flüssi
hörig
im B
meist
in b
Beche
Flüssi
Stand
Flüss
100
stand

Zwei ganz gleich kalibrierte Röhren *a* und *b* (Fig. 61), am besten zwei Barometerrohrstücke, abgeschnitten von ein und derselben Röhre, werden

Fig. 61



in dem Stativ *mn* derart befestigt, dass beide parallel und in einer senkrechten Ebene stehen. Ihre Oberenden sind durch möglichst wenig elastische, überdies gut gefirnisste, gasdichte Kautschukschläuche gemeinsam mit einer Abflussflasche, einem Aspirator, verbunden. Letztere, mit Wasser oder besser noch mit Quecksilber gefüllt, kann durch das Abflussrohr *f*, welches mit einem Hahn absperribar ist, nach Belieben entleert werden. Von beiden Barometerröhren, deren jeder man eine Länge von 40—60 *cm* giebt, ist die eine *b* nur in der Mitte und nahe am unteren Ende mit je einem Teilstrich versehen, während die andere *a* von unten nach oben 200 Teile enthält, und zwar

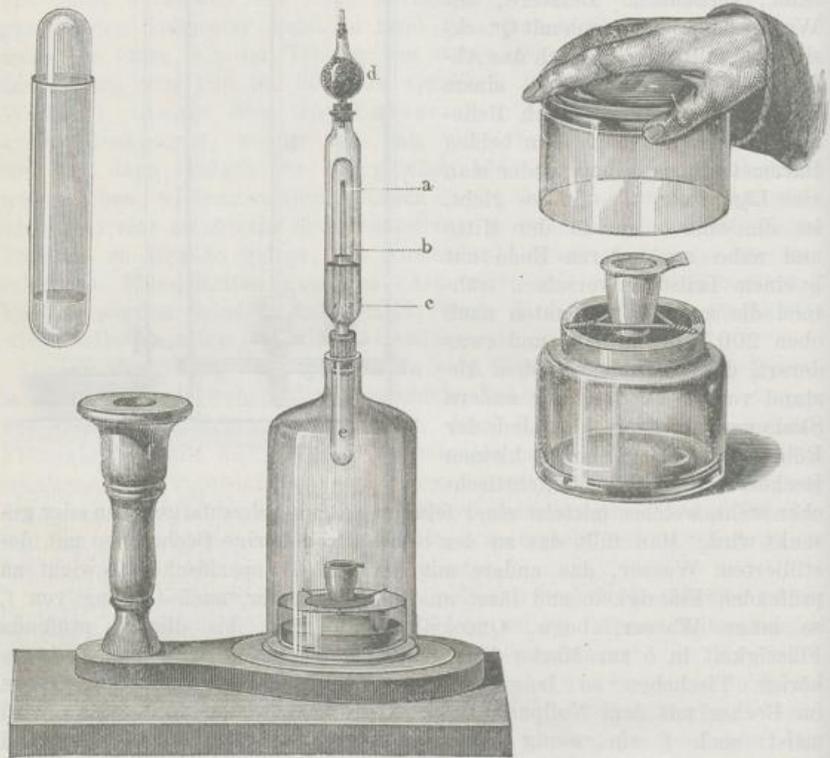
derart, dass 100 hiervon dem Abstand von 0—100 auf der andern Skala genau entsprechen. Jede der Röhren taucht in einen kleinen Becher, der auf einem Richttischchen steht, welches mittelst einer feingewindigen Schraube gehoben oder gesenkt wird. Man füllt das zu der Röhre *a* zugehörige Becherchen mit destilliertem Wasser, das andere mit der auf ihr spezifisches Gewicht zu prüfenden Flüssigkeit und lässt aus dem Aspirator, nach Öffnung von *f*, so lange Wasser, bezw. Quecksilber ablaufen, bis die zu prüfende Flüssigkeit in *b* zur Marke 100 gestiegen ist. Nun wird das zu *b* gehörige Tischchen so lange gehoben oder gesenkt, bis das Niveau im Becher mit dem Nullpunkte der Röhre *b* zusammenfällt. Man wird meist noch *f* ein wenig öffnen müssen, um den Flüssigkeitsstand in *b* genau auf 100 einzustellen. Hierauf hebt man den zu *a* gehörigen Becher gleichfalls so lange, bis der Nullpunkt der Röhre *a* mit dem Flüssigkeitsniveau im Becher zusammenfällt; dann liest man den Stand des Wassers in *a* ab. War die zu untersuchende, in *b* befindliche Flüssigkeit spezifisch schwerer, so wird das Wasser in *a* über der Marke 100 stehen; war dieselbe spezifisch leichter, so befindet sich der Wasserstand unter 100. Im erstern Falle giebt die Marke 100 die Einheit, die

darüber abgelesenen Teilzahlen die Dezimalen des spezifischen Gewichts an, im andern Falle ist die Einheit gleich 0 und das spezifische Gewicht durch die unter 100 abgelesenen Skaleneinheiten ausgedrückt. Wenn z. B. Schwefelsäure (englische 66^{te}ige Säure) in *b* bis 100 steht, so erhebt sich die Wassersäule in *a* bis 185: Das spezifische Gewicht der Schwefelsäure ist gleich 1.85. War in *b* jedoch beispielsweise Essigäther enthalten, so wird sich die Wassersäule in *a* nur bis zum 90. Teilstrich erheben: Der Essigäther hat also 0.9 spezifisches Gewicht.

Fig. 62.

Fig. 64.

Fig. 63.



Diese Art der spezifischen Gewichtsbestimmung ist nicht sehr genau, da nebenbei die Tension des Wasserdampfs in luftverdünnten Räumen, die je nach der Natur der Flüssigkeit (besonders bei spezifisch leichtern Lösungen) variierende Verdampffähigkeit des Liquidums und viele andre Umstände mitwirken und die Richtigkeit der Angaben alterieren; immer-

hin w
schon
digen
für d
Hilfsg

tari
wäh
mit d
Subst

plat
her g
welch
samm

genar
leicht
Fass
stöps
gesch
in de
dem
sikk
der
(Exh
lante
dient
Kons
bess
eine
heiss
Atm
nach

im I
Wiev
auf
verk
meth

dem
schl
verr
falte

hin wird aber diese Methode, besonders bei technischen Untersuchungen, schon ihrer Einfachheit und leichten Durchführbarkeit wegen, oft befriedigende Dienste leisten.*) Ausser diesen wichtigen Gerätschaften sind für die quantitativ-analytischen Untersuchungen noch einige wesentliche Hilfsgeräte notwendig, von denen wir die wichtigsten hier aufzählen wollen.

Zur bequemen Abwägung der Untersuchungsobjekte dienen kleine tarierte Bechergläser, welche vorteilhaft mit den auf Seite 117 erwähnten Tarabecherchen auf der Wage ins Gleichgewicht gebracht und mit den korrespondierenden Nummern versehen werden. Hygroskopische Substanzen wiegt man in kleinen Doppeleprovetten (Fig. 62).

Für manche Ermittlungen, z. B. zur Gewichtsbestimmung des Kaliumplatinchlorids (siehe Seite 79), müssen Papierfilter vorgetrocknet und nachher gewogen werden. Hierzu dienen zwei gleich grosse Uhrgläser, welche plan aufeinander geschliffen und mittelst einer Metallspange zusammengehalten werden.

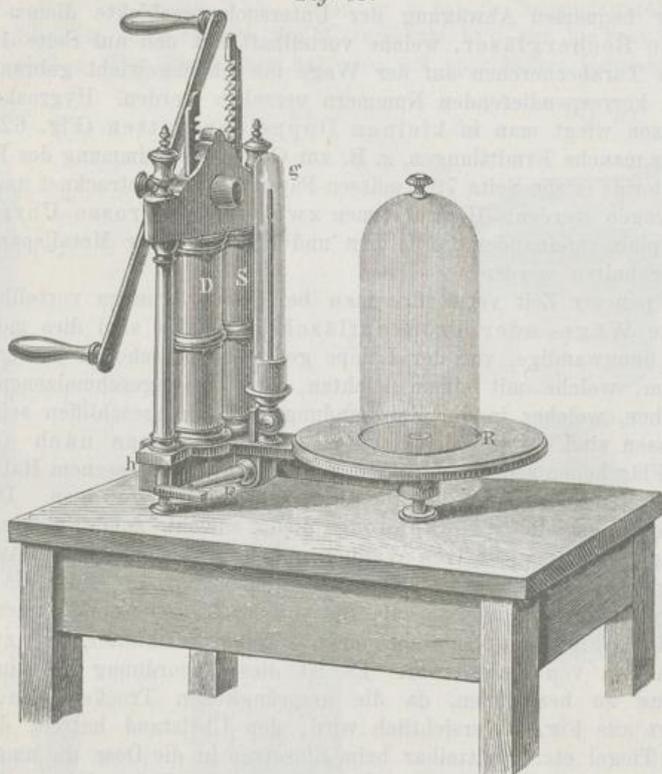
In neuerer Zeit verwendet man bei Filterwägungen vorteilhaft sogenannte Wäge- oder Trockenfläschchen. Es sind dies möglichst leichte, dünnwandige, vor der Lampe geblasene Fläschchen von ca. 50 cc Fassraum, welche mit einem leichten, allseitig zugeschmolzenen Hohlstöpselchen, welches in die Halswandung sauber eingeschliffen sein muss, geschlossen sind. Das Filtrum wird, mit der Spitze nach oben**), in dem Fläschchen selbst getrocknet und bei gut geschlossenem Halse nach dem Erkalten in dem Exsikkator (Fig. 63 und 64) gewogen. Der Exsikkator oder die Trockendose dient sowohl zum Erkaltenlassen der Tiegel und quantitativen Wägungsobjekte, als auch zum Entwässern (Exhydrieren) von Untersuchungspräparaten. Fig. 63 stellt die ambulante Exsikkatordose, wie dieselbe für den Transport von und zu der Wage dient, dar. Fig. 64 versinnlicht einen stabilen Exsikkator, und zwar die Konstruktion von Schrötter. Es ist diese Anordnung als eine Verbesserung zu bezeichnen, da die ursprünglichen Trockendosen, deren eine Art aus Fig. 63 ersichtlich wird, den Übelstand hatten, dass die heissen Tiegel etc. unmittelbar beim Einsetzen in die Dose die umgebende Atmosphäre erhitzen, also ausdehnten, was zur Folge hatte, dass bei nachheriger Abkühlung und Zusammenziehung der innerhalb der Dose

*) Die Ermittlung des spezifischen Gewichtes der Gase und Dämpfe wird erst im III. Abschnitte dieser Abteilung, Kapitel „Eudiometrie“, beschrieben werden. Wiewohl die spezifische Gewichtsermittlung der Gase und Dämpfe in vielen Fällen auf Wägungen basiert, so ist hiermit wieder die volumetrische Bestimmung so eng verknüpft, dass wir es für gerechtfertigt erachten, wenn wir diese Ermittlungsmethode erst bei den gasvolumetrischen Operationen einreihen.

**) Diese Vorsicht ist nicht unwichtig, da man sonst das Filtrum schwer aus dem Wägefläschchen herausbekommt. Enthält das Filtrum bereits einen Niederschlag, dann allerdings bleibt, besonders wenn letzterer nach der Wägung noch unverringert anderweitig verwendet werden soll, nichts übrig, als das zusammengefaltete Filtrum mit der Spitze nach unten zu geben.

befindlichen Luft in vielen Fällen der Deckel von der Dose kaum mehr abgehoben werden konnte. Schrötter brachte daher am Obertheil der Glocke einen Tubus an, welcher mit einer eigentümlich konstruirten Schwefelsäure-Trockenröhre *a, b, c, d* derart verschlossen wird,

Fig. 65.



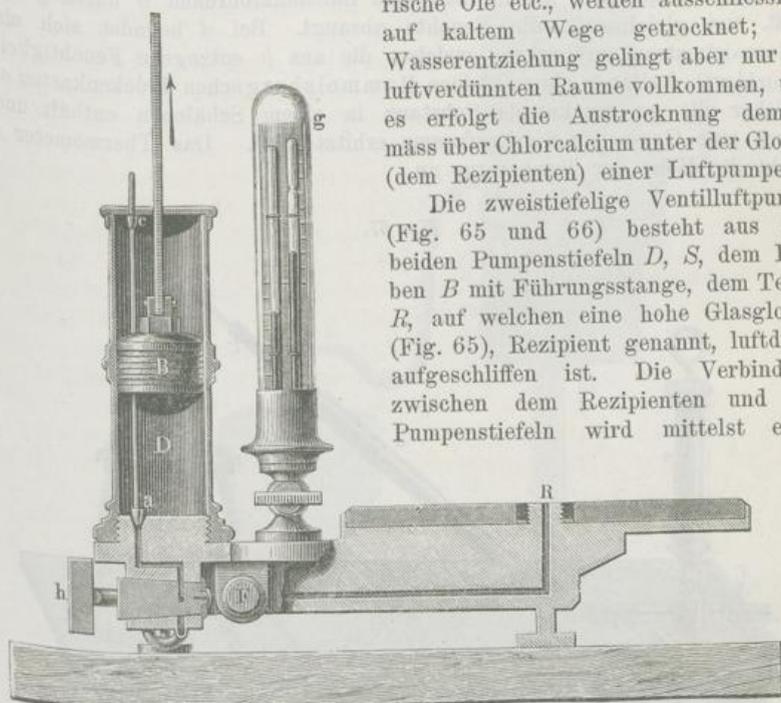
dass die sich anfangs ausdehnende und nachher zusammenziehende Luft, durch die in *c* enthaltene Schwefelsäure gänzlich getrocknet, ungehindert aus- und in die Glocke eintreten kann. Bei *e* ist überdies ein kleines Schutzgläschen angesetzt. Das Stativ *f* dient zur bequemen Auflage der abgehobnen Glocke.

Die Exsikkatoren werden mit Wasserdampf-absorbierenden Präparaten, besonders mit englischer Schwefelsäure oder geschmolzenen Chlorcalciumstückchen beschickt*), indem dieselben auf den Boden der Dose,

*) Wir ziehen immer Chlorcalcium vor, weil das successive Zerfließen desselben ein augenscheinliches Urtheil über die abnehmende Leistungsfähigkeit der Trockendose giebt.

bezw. in eine Schale auf der Sohle des Exsikkators gebracht werden. Papierfilter, Gespinnstfasern, dünne Futtergräser und sonstige Faserstoffe, ferner Pulverpräparate und insbesondere explosible Untersuchungsobjekte können in diesen Trockendosen binnen 24—36 Stunden entwässert werden.*) Manche Untersuchungsobjekte, so z. B. Glycerin, ätherische Öle etc., werden ausschliesslich auf kaltem Wege getrocknet; die Wasserentziehung gelingt aber nur im luftverdünnten Raume vollkommen, und es erfolgt die Austrocknung demgemäss über Chlorcalcium unter der Glocke (dem Rezipienten) einer Luftpumpe.

Fig. 66.



Die zweistiefelige Ventilluftpumpe (Fig. 65 und 66) besteht aus den beiden Pumpentiefeln *D*, *S*, dem Kolben *B* mit Führungsstange, dem Teller *R*, auf welchen eine hohe Glasglocke (Fig. 65), Rezipient genannt, luftdicht aufgeschliffen ist. Die Verbindung zwischen dem Rezipienten und den Pumpentiefeln wird mittelst eines

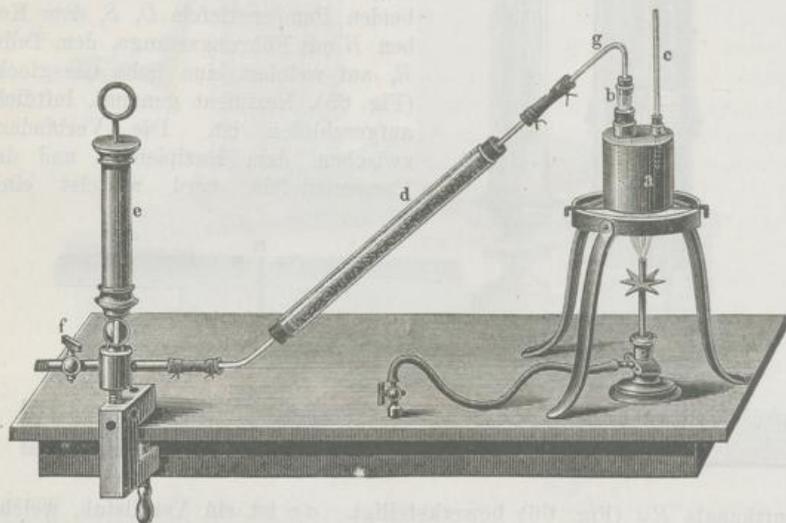
Luftkanals *Ra* (Fig. 66) bewerkstelligt. *ac* ist ein Ventilstab, welcher abwechselnd den Raum unter dem Kolben *B* automatisch öffnet und absperrt. Das Quecksilbermanometer *g* zeigt das Mass der Luftverdünnung an. Die Hähne *h* und *F* setzen, je nach Bedarf, die Innenräume der Luftpumpe bald untereinander, bald mit der Aussenatmosphäre in Verbindung.

Soll nun eine, gleichviel ob flüssige oder feste Substanz unter der Luftpumpe kalt entwässert werden, so setzt man auf den Teller *R* derart ein Chlorcalciumgefäss, dass der Luftkanal von *R* gegen *a*

*) Futterstoffe, wie Stroh, Heu und Dürrklee (Grummet), müssen in der Regel im Wassertrockenschranke getrocknet werden, wenn alle Feuchtigkeit entbunden werden soll. Die auf kaltem Wege ermittelte Feuchte fällt meist zu gering aus.

nicht abgesperrt wird. Über das Chlorcalciumgefäß wird ein Dreifuss oder auch ein kleines Dreieck gelegt, welches das Schälchen mit der zu entwässernden Substanz trägt. Soll das Untersuchungspräparat in einem Rührchen, insbesondere bei höherer Temperatur und unter gleichzeitiger Luftverdünnung, getrocknet werden, so bedient man sich hierzu mit Vorteil nachstehenden Apparates (Fig. 67). *e* ist eine Gay-Lussac'sche Handluftpumpe, welche aus dem Substanzröhrchen *b* durch *g* die Luft und gleichzeitig die Feuchte absaugt. Bei *d* befindet sich ein Chlorcalciumtrockenröhrchen, welches die aus *b* entzogene Feuchtigkeit absorbiert. *b* sitzt in einem kleinen Rammelsberg'schen Trockenkasten *a*, welcher die zu trocknende Substanz in einem Schälchen enthält und durch eine Gas- oder Spiritusflamme erhitzt wird. Das Thermometer *e* giebt die Höhe der Temperatur an.

Fig. 67.



In neuerer Zeit kommen vielfach sogenannte Wasserluftpumpen*) in Anwendung. Ein Aspirator, wie derselbe z. B. auf Seite 131 Fig. 61 in Form einer einfachen Abflussflasche angeordnet ist, kann als die primitivste Wasserluftpumpe angesehen werden, und man erzielt, falls das Abflussrohr genügend lang ist, sehr leicht eine Druckdifferenz von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Atmo-

*) Die kostspieligen Quecksilberluftpumpen werden in technischen Laboratorien selten eingeführt; wir müssen dieselben auch, ob ihrer Zerbrechlichkeit, als wenig handlich bezeichnen.

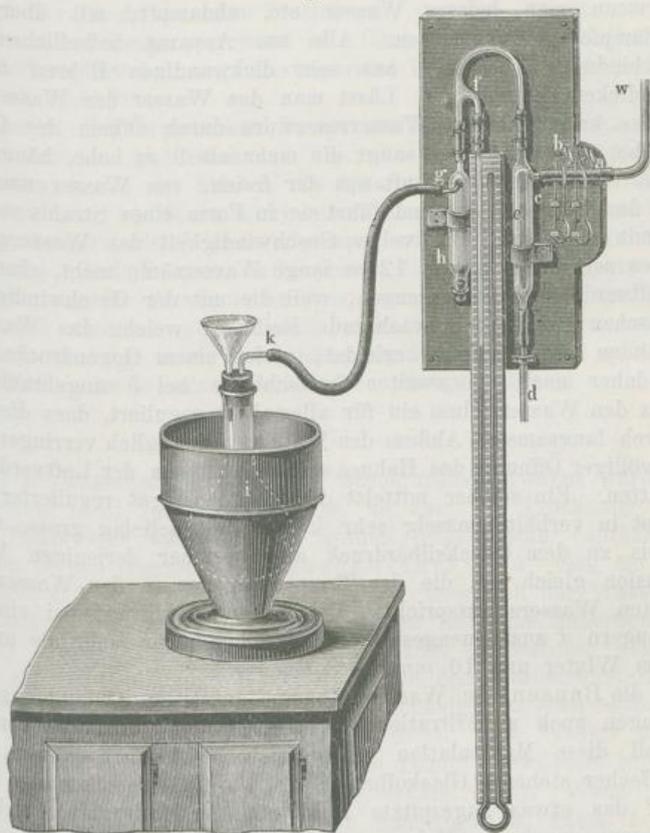
sphäre.
Effekt
R.
Quecks

Zweck
reicht
Durch
w in
rohr
Senkl
reicht

sphäre. Ist die Flasche mit Quecksilber gefüllt, so steigert sich der Effekt selbstredend um ein Bedeutendes.

R. Bunsen konstruierte nach dem Principe der Sprengelschen Quecksilberluftpumpe eine gläserne Vorrichtung, die für alle chemischen

Fig. 68.



Zwecke, wo eine Luftverdünnung von 6—12 mm Quecksilberdruck ausreicht, vollkommen genügt. Fig. 68 zeigt die Einrichtung dieser Pumpe. Durch Öffnen des Quetschhahns *a* gelangt das Wasser der Wasserleitung *w* in das erweiterte Glasgefäß *c* und fließt durch das 8 mm weite Bleirohr *d* ab. Dieses Bleirohr ist bis auf den Boden eines 9 bis 12 m tiefen Senklochs geleitet. Das oben in dem Gefäß *c* eingeschmolzene Rohr *e* reicht bis in das untere Ende desselben und hat unten eine feine Öff-

nung. Die obere Fortsetzung des Rohres e hat bei f ein Seitenrohr, an dem sich das Quecksilbermanometer befindet, und ist bei g mit einem dickwandigen, engen Kautschukrohr versehen, das man mit dem Gefässe i , welches luftleer gemacht werden soll, durch Aufstecken auf das Rohr k verbindet. Zwischen der Luftpumpe und dem luftleer zu machenden Gefäss befindet sich der kleine gläserne Behälter h eingeschaltet, um darin, wenn man heisses Wasser etc. abdampft, mit übergehende Wasserdämpfe zurückzuhalten. Alle am Apparat befindlichen Kautschukverbindungen bestehen aus sehr dickwandigen Röhren mit nur grashalmdicken Öffnungen.*) Lässt man das Wasser der Wasserleitung oder eines hochstehenden Wasserreservoirs durch Öffnen des Quetschhahns a bei d abfließen, so saugt die mehr als 9 m hohe, hängend abfließende Wassersäule die Luft aus der freien, von Wasser umgebenen Öffnung des Rohres e auf und führt sie in Form eines Strahls von Luftblasen mit sich fort. Bei voller Geschwindigkeit des Wasserabflusses gelingt es selbst durch eine 12 m lange Wassersäule nicht, eine erhebliche Luftverdünnung zu erzeugen, weil die mit der Geschwindigkeit in einer raschen Progression wachsende Reibung, welche das Wasser an den Wänden des Bleirohrs erleidet, gleich einem Gegendrucke wirkt. Es ist daher noch ein zweiter Quetschhahn bei b angebracht, mit dem man den Wasserzufluss ein für allemal so reguliert, dass diese Reibung durch langsameren Abfluss des Wassers hinlänglich verringert wird, um bei völliger Öffnung des Hahnes a das Maximum der Luftverdünnung zu gestatten. Ein solcher mittelst des Hahnes b gut regulierter Apparat pumpt in verhältnismässig sehr kurzer Zeit beliebig grosse Gefässe genau bis zu dem Quecksilberdruck aus, welcher derjenigen Wasserdampftension gleich ist, die der Temperatur des in der Wasserleitung befindlichen Wassers entspricht. Dieser Druck beträgt bei einer aus sechs Saugern d zusammengesetzten Luftpumpe nicht mehr als ungefähr 7 mm im Winter und 10 mm im Sommer.

Da die Bunsensche Wasserluftpumpe ausser zu Abdampfungen und Trocknungen auch zu Filtrationen im luftverdünnten Raume verwendet wird, soll diese Manipulation hier gleich beschrieben werden: Der in dem Becher stehende Glaskolben i wird durch Aufstecken des Schlauches auf das etwas zugespitzte Rohr mit der Luftpumpe verbunden, nachdem man zuvor den Hahn a geöffnet und das vollkommen an der Trichterwandung anliegende befeuchtete Filter mit Flüssigkeit gefüllt hat. Die über dem Niederschlage befindliche, aus dem Bechergläse wie gewöhnlich zuerst aufgegonnene klare Flüssigkeit läuft schon nach wenigen Augenblicken in einem kontinuierlichen Strahl ab, so schnell oft, dass man mit dem Nachgiessen zu eilen hat, um das Filter stets vollgefüllt

*) Vorteilhafter Weise firnisst man die Kautschukschläuche mit alkoholiger Schellacklösung.

zu erha
abgespi
strahl ü
schutzk
Platina
erst ein
biegt n
des Gla
das Pap
vermeid
W
dagegen
Tiefe l
massgel
kowsk
Wasser
selbe d
apparat
Be
meisten

D
Chlorca
höhter
Operati
ratur 1
Dampf
siedend
richtig
von de
hängt,
bei 10
darauf
Abwei
tragen
zu neh
in ein
D
wasser

*
solches
teuren

zu erhalten, was so viel als möglich geschehen muss. Ist die Füllung abgospült, so geht der Wasserstrahl nach und nach in einen Tropfenstrahl über, während das Filtrum in dem Glastrichter in einem Platinschutzkonus, welcher nach Art der Papierfilter aus einem dünnen Stück Platina geschnitten wird, sitzt. Man schneidet an der Platinscheibe vorerst ein Segment ab, schlitzt sodann radial gegen den Mittelpunkt und biegt nun das Blech zu einem Platinkegel, der den Trichterwandungen des Glastrichters genau angepasst ist. Ohne diese Platina-Einlage reisst das Papierfilter bei halbwegs gesteigertem Luftdruck an der Spitze unvermeidlich durch.*)

Während die Bunsensche Pumpe mit Wasser ohne Druck arbeitet, dagegen aber ein Abflussrohr (*d* Fig. 68) von grosser Länge, bezw. Tiefe haben muss, da hierbei die hängend abfliessende Wassersäule massgebend ist, so funktioniert eine von Arzberger und Zulkowsky konstruierte Wasserluftpumpe wohl nur bei sehr starkem Wasserdruck, bedarf aber dafür keines langen Abflussrohres. Dieselbe dient, wie die Bunsensche Wasserluftpumpe, als Luftverdünnungsapparat und wird wie erstere auch vielfach zum Filtrieren verwendet.

Bei Anwendung dieser Luftverdünnungsapparate werden wohl in den meisten Fällen die örtlichen Verhältnisse massgebend sein.

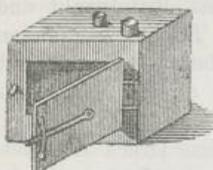
Die Entwässerung gelingt, wie schon früher erwähnt wurde, über Chlorcalcium nicht immer vollständig, so dass die Trocknung bei erhöhter Temperatur vorgenommen werden muss. Man vollführt diese Operation in den sogenannten Trockenschränken. Soll die Temperatur 100° C. nicht übersteigen, so bedient man sich der Wasser- oder Dampftrockenschränke, von der allgemeinen Annahme ausgehend, dass siedendes Wasser 100° Wärme besitze. Dies ist insofern nicht ganz richtig, als der Siedepunkt des Wassers von dem Barometerstand, somit von der Niveauhöhe der betreffenden Örtlichkeit zum Meeresspiegel, abhängt, und es gilt im allgemeinen die Regel, dass Wasser nur dann bei 100° C. siedet und zu 100° heissem Dampf verwandelt wird, wenn darauf der konstante Druck einer Atmosphäre wirkt. Wenn auch die Abweichung von 100° C. meist eine unbedeutende, kaum $1-2^{\circ}$ betragende sein wird, ist hierauf dennoch in besonderen Fällen Rücksicht zu nehmen und, falls genau bei 100° getrocknet werden muss, die Substanz in einem genau auf diese Temperatur geheizten Luftbade vorzunehmen.

Das Wasserbad besteht aus einem Blechkasten (Fig. 69) mit wasserdicht gelöteten Doppelwandungen, in welchem Wasser kontinuier-

*) Hier können Schutzfilter auf gewöhnliche Weise aus Asbestpapier, wie solches die Hamburger Firma „Breymann & Hübener“ liefert, geschnitten, den teuren Platinkonus ersetzen.

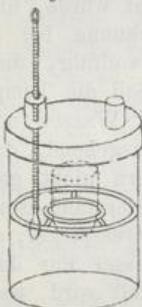
lich im Sieden erhalten wird. Die innere dampf- und wasserdicht eingelötete Kammer dient zur Aufnahme von Schälchen, Uhrgläsern etc., welche die zu trocknende Substanz enthalten. Die entweichenden Wasserdämpfe werden durch einen Tubus am Oberteil der Aussenwandung abgeleitet und vorteilhafterweise mittelst einer dicht eingefügten, zweimal gebogenen, nach abwärts führenden Glasröhre in eine gekühlte Glasflasche geleitet, wo dieselben zu Wasser kondensieren und beim Erkalten des ausser Thätigkeit gesetzten Wasserbades, infolge der darin entstehenden Luftverdünnung, wieder in die Wasserkammern des Trockenschrankes zurückgesaugt werden. Überdies pflegt man dem Wasserbade auch noch ein seitlich angesetztes Standglas beizufügen, welches das Niveau des Wassers in den Doppelwandungen anzeigt. Nebst den Dampfableitungsstutzen befindet sich am Oberteile des Apparates noch ein zweiter, bis in die Trockenkammer reichender Tubus, durch welchen die feuchten Dämpfe der Substanzen aus der Trockenkammer entweichen. Der Dampftrockenschrank ist in gleicher Weise wie der Wasserschränk konstruiert, hat aber ausser den zwei Obertubulaturen noch einen Stutzen an der Aussenwandung der untersten, den Boden bildenden Kammer. Der von

Fig. 69.



einer Destillierblase oder einem Papinschen Topf zugeleitete Wasserdampf tritt durch den zugehörigen oberen Tubus in die Dampfkammern ein und findet nebst Kondensationswasser am Boden des Schrankes seine Ableitung.

Fig. 70.



Das Luftbad dient zur Trocknung von Substanzen bei beliebiger Temperatur. Dasselbe besteht entweder, wie z. B. Rammelsbergs Trockendose, aus einer zylindrischen Büchse (Fig. 70), welche oben mit einem Deckel lose geschlossen ist, der einerseits ein Thermometer, andererseits ein Ableitungsrohr für die ausgetriebenen Feuchteile eingelötet enthält. Der ganze Apparat muss von Kupfer und hart gelötet oder genietet sein, da er sonst gegen höhere Temperaturen nicht genügend widerstandsfähig ist.

Die Rammelsbergsche Trockendose hat, bei sonstiger unstreitiger Brauchbarkeit, den Übelstand, dass der Deckel manchmal nach beendigter Trocknung schwer abzuheben geht und das Hantieren mit der heissen Dose lästig wird, da man ja deren Erkalten nicht abwarten kann, ohne Gefahr zu laufen, dass währenddem die Probe darin wieder Wasser anzieht. Es ist sonach der Kastentrockenschrank (Fig. 71) insofern vorzuziehen, als die Herausnahme der Probe bei jedem Temperaturgrade und zu jeder Zeit möglich wird. Derselbe besteht aus einem genieteten

Metallkas
ist, welch
lichen Ta
hart gelö
gesetzt.
Da es in
hält, ein
erhalten,
dings dur
menes G
Tempera
sen. E
schmolze
Teil abg
dient, we
reichend
Verbindu
wird so v
selbe im
oberen R
raum ta
verscher
Quecksil
oben fe
kürzere
öffnung
ist nun
der Ha
Quecksil
einen z
ist. B
Lufttro
so erle
in dem
Luft in
dem ob
Gaszuf

*
**

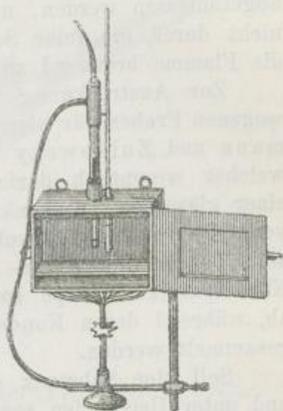
eingiess
gefäss
Weise
springe

Metallkasten*), in welchem eine horizontal liegende Trockenplatte eingelegt ist, welche die zu trocknenden Objekte (selbstverständlich in ihren bezüglichen Taragefässen) trägt. In der Oberplatte des übrigens gleichfalls hart gelöteten oder genieteten Kupferschranks ist das Thermometer eingesetzt. Der Schrank wird mittelst Weingeist- oder Gaslampen geheizt. Da es im letzteren Falle, besonders bei wechselndem Gasdruck, schwer

hält, eine bestimmte Temperatur konstant zu erhalten, so ist Kemp's Regulator,**) neuerdings durch Bunsen verbessert, als ein willkommenes Gerät zur Erzielung einer konstanten Temperatur im Trockenschranke zu begrüßen. Er besteht aus einem unten zugeschmolzenen Glaszylinder, dessen unterer Teil abgeschlossen ist und als Luftgefäß dient, welches durch eine bis nahe zum Boden reichende Röhre mit dem oberen Raum in Verbindung gebracht ist. Dieses Instrument wird soweit mit Quecksilber gefüllt, dass dasselbe im Luftraum und teilweise auch noch im oberen Raume steht.***) In den oberen Röhrenraum taucht eine mit einem seitlichen Stutzen versehene weite Glasröhre ein, die durch Quecksilber abgeschlossen wird; mit dieser oben fest verbunden ist eine engere, etwas

kürzere und gerade abgeschnittene Gaszuleitungs- röhre, welche eine feine Seitenöffnung hat und auf und abbewegt werden kann. Der Gang des Apparates ist nun folgender: Das Gas tritt mittelst eines Kautschukschlauches aus der Hauptröhre durch eine bewegliche Gaszuleitungs- röhre in die mit Quecksilber abgeschlossene weitere Röhre und durch die Seitenröhre in einen zweiten Kautschukschlauch, welcher mit der Lampe verbunden ist. Befindet sich das Luftgefäß des Regulators in dem Raume des Lufttrockenapparates, dessen Temperatur konstant erhalten werden soll, so erleidet die Luft in dem Instrument dieselbe Ausdehnung wie die in dem Trockenapparat. Mit steigender Temperatur dehnt sich die Luft in dem Luftgefäß aus, es steigt daher das Quecksilberniveau in dem oberen Raum und verengt dadurch die Zufussöffnung, so dass der Gaszufluss zur Lampe abnimmt. Bei eintretender Temperaturerniedrigung

Fig. 71.



*) Vorteilhaft emailliertes Kupfer.

***) Der Trockenschrank Fig. 71 trägt einen solchen.

***) Dies geschieht am besten, indem man in den oberen Raum Quecksilber eingießt und hierauf das Instrument langsam erwärmt, wobei Luft aus dem Luftgefäß ausgetrieben und beim Erkalten Quecksilber eingesogen wird. Da auf diese Weise das Quecksilber erwärmt in das Instrument eindringt, ist auch kein Zerspringen des letzteren zu befürchten.

tritt das Umgekehrte ein, so dass das Quecksilberniveau sinkt, die Zufuhröffnung sich vergrößert und mithin die Temperatur steigt. Durch diese Regulierung wird eine konstante Temperatur hergestellt, die man beliebig hoch oder niedrig wählen kann, je nachdem man das Zufuhrrohr über das Quecksilberniveau hebt oder senkt. Wenn die Lampe vor Luftzug geschützt ist, kann man auf diese Weise Temperaturen von 40 bis zu 250 Graden und darüber (bis auf 2 oder 3 Grade) konstant erhalten. Bei schnell zunehmender Temperatur könnte der Gaszufluss ganz abgeschlossen werden, und es würde dann die Flamme erlöschen, wenn nicht durch die feine Seitenöffnung so viel Gas zuströmen könnte, um die Flamme brennend zu erhalten.

Zur Austrocknung von bereits in Verbrennungsschiffchen*) abgewogenen Proben für elementar-analytische Verbrennungen haben Habermann und Zulkowsky einen vorzüglichen Trockenapparat konstruiert, welcher wesentlich darin besteht, dass die Verbrennungsschiffchen in einer gläsernen Trockenkammer, welche eine Doppelwandung (gleichfalls von Glas) umgiebt, sowohl bei der Temperatur des Wasserdampfes, als auch bei der der Anilin- oder Fuselöldämpfe getrocknet werden können. Eine Wasserluftpumpe saugt einen Teil der übelriechenden Heizdämpfe ab, während deren Kondensationsreste in einer vorgelegten Kühlflasche gesammelt werden.

Soll eine Substanz der Einwirkung einer hohen Hitze ausgesetzt und unter Umständen sogar durch diese Hitze einwirkung zerlegt werden, so bedient man sich hierzu eigens konstruierter Gefäße aus Eisen, Glas, Porzellan, Thon, Graphit, Silber, Platina und selbst Gold. Man nennt dieselben Glühtiegel oder Schmelztiegel. Ihre Form variiert von der Kegelform bis zu der einer Halbkugel (wo dann dieselben meist Schmelz- oder Glühschalen benannt werden).

Bei allen quantitativen Wägungen, insbesondere aber bei solchen in vorher geglühten Tiegeln, hat man auf die Gewichtsveränderung dieser Gefäße vor und nach dem Glühen Rücksicht zu nehmen. Besonders wichtig wird diese Vorsicht bei Benutzung eines mangelhaft gereinigten Leuchtgases. Der verdienstvolle Analytiker Stolba empfahl, mit Hinweis darauf, dass (infolge der Einwirkung mancher Verbrennungsprodukte) die Tiegel, besonders die Platintiegel, im Gewichte vor und nach der Verbrennung erheblich variieren, die Anwendung von Schutztiegeln, in welche die eigentlichen tarierten Tiegel eingesetzt und darin, gegen den direkten Flammenanschlag geschützt, gleichsam indirekt geglüht werden. Will man den Tiegel trotz des hier Gesagten der direkten Flamme aussetzen, so achte man wenigstens darauf, denselben auf ein Platindreieck oder doch auf ein mit Platinblech

*) Dieselben werden später bei der Elementaranalyse und Untersuchung der Brennstoffe, im II. Band, noch eingehender beschrieben werden.

überwick
träger d
Ein
Platindreieck

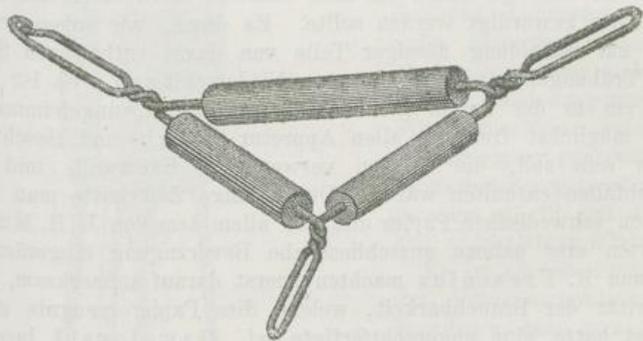
röhrchen
der hier
auf mar
passend
Un
den Sch
zu lass
sogenan
auch ni
auf glü
nicht n
baldiger
eiserne,
aus ange
bestehen
dass die
dass ma
Porzella
nige na
deren S

*)

überwickeltes Eisendreieck zu stellen, nie aber Kupfer- oder gar Messingträger dabei zu verwenden.

Einen sehr guten und billigen Ersatz für derartige kostspielige Platindreiecke bieten die mit Thonröhrchen überzogenen Eisendreiecke (Fig. 72). Als Thonüberzüge verwendet man die Rauch-

Fig. 72.



röhrchen der sogenannten Kölner oder Holländer Thonpfeifen, welche in der hier angedeuteten Weise über den Eisendraht gezogen werden, worauf man den Draht in bekannter Weise zu einem Dreieck biegt und passend zusammenfügt.

Um die unmittelbar nach beendigter Erhitzung meist noch glühenden Schmelztiegel im Exsikkator (siehe Seite 132, Fig. 63 und 64) erkalten zu lassen, hebt man dieselben vom Verbrennungsgestell mittelst der sogenannten Tiegelzange ab. Diese ist von Eisen, seltener, und auch nicht empfehlenswert, von Messing konstruiert, da das Messing auf glühendem Platina meist einen schwarzen Beschlag hinterlässt, der nicht nur das Gewicht des Platingefässes alteriert, sondern zu dessen baldiger Brüchigkeit beiträgt. Neuerdings kommen sauber gearbeitete eiserne, oberflächlich vernickelte Tiegelzangen*) vor, deren Griffspitzen aus angesetzten und in den Tiegelen festgeschraubten Porzellanstäbchen bestehen. Dieselben sind äusserst vorteilhaft. Der einzige Übelstand, dass die Porzellanspitzen zerbrechlich sind, wird dadurch aufgehoben, dass man den Zangen gewöhnlich ein bis zwei Ersatzpaare derartiger Porzellanspitzen zugiebt, und solche bei Bedarf jederzeit um wenige Pfennige nachbezogen werden können. Endlich kann man auch Tiegelzangen, deren Spitzen mit Platingriffblättchen belegt sind, verwenden; selbstver-

*) Zu beziehen von der Firma „Warmbrunn, Quilitz & Comp.“ in Berlin.

ständig sind derartige Zangen sehr kostspielig und werden thatsächlich durch oben erwähnte Porzellanzangen vollkommen ersetzt.

Alles andre über Aufschliessung, Abdampfen, Verbrennung der Niederschläge etc. übergehen wir als bekannt und in vielen gediegenen analytischen Werken ausführlich beschrieben.

Das Filtrierpapier, gleichsam den Übergang von den Geräten zu den Reagentien bildend, spielt bei quantitativ-chemischen Untersuchungen eine zu wichtige Rolle, als dass dasselbe nicht einer eingehenderen Besprechung gewürdigt werden sollte. Es dient, wie schon sein Name besagt, zur Scheidung flüssiger Teile von darin enthaltenen Suspensionen (Trübungen) und Praecipitaten (Niederschlägen). Es ist im allgemeinen ein in der Textur gleichmässig gehaltenes, ungeleimtes Papier, welches möglichst frei von allen Appretur-, Bleich- und Beschwerungs- zuthaten sein soll, die in den verwendeten Baumwoll- und Leinengewebeabfällen enthalten waren. Durch lange Zeit hatte man dem sogenannten schwedischen Papier und vor allem dem von J. H. Munckteff fabrizierten eine nahezu ausschliessliche Bevorzugung eingeräumt. Fr. Mohr und R. Fresenius machten zuerst darauf aufmerksam, dass die Exklusivität der Brauchbarkeit, welche dies Papiererzeugnis gleichsam gepachtet hatte, eine ungerechtfertigte sei. Gawalowski beschäftigte sich eingehend mit der Bewertung diverser Filterpapiere, sowohl im Vergleich zu einander als insbesondere gegenüber dem schwedischen, und legte die diesbetreffenden Untersuchungsergebnisse in zwei Aufsätzen (Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie 1877 und 1879) den Fachgenossen vor. Die Anforderungen, welche an ein gutes Filtrierpapier gestellt werden, seien hier in nachstehendem kurz zusammengefasst: Es sei möglichst weiss, dicht, gleichmässig in der Masse, gebe an säurehaltige oder an schwach kaustische Flüssigkeiten keine löslichen Bestandteile ab und hinterlasse beim Verbrennen eine möglichst weisse, höchstens 0.2 bis 0.4% vom verbrannten Papierquantum betragende Asche, welche nahezu aus Kieselsäure bestehen soll. Dieses Ziel wird von den Papierfabriken durch eine möglichst gründliche Wäsche der vorbereiteten Papiermasse (dem Zeug) angestrebt, wiewohl nicht mit vollem Erfolg. Der Chemiker ist demnach in den meisten Fällen gezwungen, dem bereits bezogenen Papier die letzten Reste der Verunreinigungen zu entziehen. Fresenius empfiehlt zum Waschen der Papierfilter folgenden Apparat (Fig. 73). In der Flasche *A*, deren Boden abgesprengt ist und deren nach unten gerichteter Hals durch den Kork *c*, nebst Abflussrohr *d* und Quetschhahn *e* geschlossen werden kann, befindet sich bei *b* eine vorteilhafterweise mehrfach durchbohrte Glasplatte, auf welche die zu waschenden, bereits fertig geschnittenen Filter geschichtet werden. Man füllt nun die Flasche mit ca. 7% iger reiner Salzsäure (deren spezifisches Gewicht = 1.035 ist), legt allenfalls, um die Papiere unter der Flüssigkeit zu erhalten, noch eine Glasplatte *a* als Beschwerung

darauf
Säure
holt b

lovski
Bezugs
diese Ü
Qualität

*)
vollkom
worauf
ausgeh

**)
mit Salz
dem Ap
am Bod
waschen

***)
waschen
„chemis
Rheinpr
spezielle

Hag

darauf und überlässt alles 12 Stunden der Ruhe. Sodann wird die Säure durch *e* abgelassen und so lange destilliertes Wasser wiederholt bis zu *a* nachgefüllt, bis das Waschwasser bei *e* weder blaues Lackmuspapier rötet, noch mit Silberlösung die bereits auf

Fig. 73.



Seite 27 erwähnte Salzsäurereaktion giebt. Die derart gewaschenen Filter werden schliesslich aus *A* herausgenommen*), auf Filterpapierunterlagen**) über einem Haarsieb (nicht Metallsieb) ausgebreitet, mit Filterpapierbögen lose bedeckt und in einem geräumigen Trockenschranke getrocknet. Man bewahrt sie in gut schliessenden weithalsigen Flaschen auf.

Es ist als ein Fortschritt in der Filterpapierfabrikation zu begrüssen, dass in neuerer Zeit einige Firmen***) die Freseniusche Säuerungsmethode auch im grossen eingeführt haben und bereits mit Salzsäure gewaschenes Papier in den Handel bringen, dessen Qualität nichts zu wünschen übrig lässt. Gawalowski stellte seine Untersuchungen derartiger Papiere verschiedener

Bezugsfirmen in erwähnter Fachschrift tabellarisch zusammen; wir geben diese Übersicht hier wieder, indem wir uns jedoch dabei auf die besten Qualitäten der untersuchten Papiere beschränken.

*) Dies gelingt am besten, indem man das letzte Waschwasser bei *c* möglichst vollkommen abtropfen lässt und dann die Flasche über Filterpapierbögen umstürzt, worauf alle Filter auf *a* zu liegen kommen und derart unbeschädigt aus *A* herausgehoben werden können.

**) Sowohl diese Unterlagen als auch das Deckpapier sollen vorher ebenfalls mit Salzsäure gewaschen werden. Dies geschieht entweder in gefalteten Bögen, in dem Apparat *A*, oder indem Bogenrollen in einem hohen Glaszylinder, der nahe am Boden einen Abflusstubus mit Hahn besitzt, so wie oben angegeben, gewaschen werden.

***) A. Schmidt in Gr.-Ullersdorf, Mähren, bringt bereits derartiges gewaschenes Papier in Ries- und Buchpackung in den Handel. Das sogenannte „chemisch reine Filtrierpapier“ der Firma „Schleicher & Schüll in Düren, Rheinpreussen, erzeugt unter Anwendung sehr reinen Wassers, ist ebenfalls seiner speziellen Vorzüge wegen beachtenswert.

Nr. des Untersuchungs- objektes	Marke und Bezugsort.	Preis		Durchschnitt von 15 Filtern à 5 cm Rad.			Qualitative Eisen- reaktion.	Dimension des Bogens in cm	
		per 1 Buch		1 Filter bei 100° C. getrock. wiegt g	Asche von 1 Filter wiegt g	Asche %		Länge	Breite gefaltet
		= 24 Bog. in							
		M	Pf						
1.	J. H. Munktell 1879 bezogen	2	—	0.2910	0.00060	0.20	Spuren	43	53
2.	J. H. Munktell 1879 bezogen	?	—	0.3995	0.00220	0.55	"	42	52 ¹ / ₂
3.	C. F. Sjögren, Chri- stiania Marke III.	2	80	0.4580	0.00190	0.42	geringe Spuren	43	52 ¹ / ₂
4.	A. Schmidt, Gr.-Ul- lersdorf, gewasch.	?	—	0.4894	0.00098	0.20		45	58
5.	Schleicher & Schüll Düren, chem. rein	1	5	0.2810	0.00130	0.46	höchstgeringe Spuren	54	42
6.	Eichmann, Prag, schwed. initiiert	1	67	0.3000	0.00100	0.30		54	58
7.	Leipziger Papier, schwed. initiiert	—	57	0,5070	0,00200	0,40	Spuren	53	58

Aus dieser Zusammenstellung ist zu ersehen, dass die echt schwedischen Papiere*) in mancher Hinsicht den deutschen und österreichischen Fabrikaten gleich, in mancher sogar untergeordnet sind, daher das vorerwähnte Urteil der beiden hervorragenden Analytiker Mohr und Fresenius vollinhaltlich bestätigt wird.

Die Bewertung eines beliebigen Filterpapiers kann jedermann in oben ersichtlicher Form selbst vornehmen und dabei alle für die quantitative Analyse nötigen Daten, als Durchschnittsgewicht des getrockneten Filters, der Filterasche etc., für jede beliebige Scheibendimension ermitteln. In betreff des Trockengewichts eines Filters ist es unbedingt vorzuziehen, die Wägung jedes einzelnen Filters für sich in den Seite 133 beschriebenen Trockengläschen vorzunehmen, da das Durchschnittsgewicht nie gänzlich mit dem des einzelnen Filters vollkommen übereinstimmen kann.

Man thut wohl daran, sich gelegentlich eine grössere Anzahl von Filtern zu trocknen, einzeln auszuwiegen und dieselben mit Bezeichnung des jeweilig ermittelten Trockengewichtes zum Gebrauche bereit zu halten. Das Gewicht verzeichnet man mit einem gänzlich ohne

*) Von Herrn G. Lindström, bedientet am Reichsmuseum der Wetenskapsakademie zu Christiania, direkt zugesandt.

Aschen
direkt
das ras
meist 3
Nieders
so kann
tretende
Au
qualitat
digen I
ratorien
Gewicht
M
monium
0.91 sp
weitere
Fällung
M
löst ma
50° C.
mit 62
durchg
auf erg
lässt a
wolle**
Lösung
Phosph
E
Uran
Wasse
mit W
und be
Phosph
N
her, d
kleiste
toxylin
weder
einfach
wahr
**
1 Salz

Weise

Aschenrückstand verbrennlichen, sehr leicht abfärbenden Farbstift*) direkt am Filter. Derartige getrocknete Filter erleichtern dann das rasche Arbeiten ungemein, da sonst die Vortrocknung eines Filters meist 3—5 Stunden in Anspruch nimmt. Da man das Filter mit dem Niederschlage zumeist in dem oben erwähnten Trockengläschen wiegt, so kann das Alleingewicht des ersteren der Tara des letzteren bei eintretender Verwendung einfach zugeschrieben werden.

Ausser den bereits Seite 30—32 beschriebenen, sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen**) chemischen Analyse notwendigen Lösungen ist der Reagenkasten eines wohl eingerichteten Laboratoriums noch mit nachstehend verzeichneten, speziell für quantitative Gewichtsanalyse bestimmten Reagentien zu versehen:

Magnesiainixtur: 100 g Chlormagnesium und 140 g Chlorammonium werden in 1700 g Wasser gelöst, dann 300 g Ammoniak (von 0.91 spez. Gew.) zugemischt. Die dekantierte, klare Lösung, welche bei weiterem Ammonzusatz weder in der Kälte, noch in der Siedehitze eine Fällung geben darf, wird in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Molybdänsäure-Ammonlösung: 68 g molybdänsaures Ammon löst man in einem Literkolben in ca. $\frac{1}{8}$ Liter destilliertem Wasser von 50° C. Temperatur. Die filtrierte und gänzlich erkaltete Lösung wird mit 625 cc konzentrierter Salpetersäure (von 1.20 spez. Gew.) versetzt, durchgeschüttelt und 4—5 Tage an einem lauen Orte hingestellt. Hierauf ergänzt man das Volum im Literkolben zur Marke, mischt gründlich, lässt abstehen, filtriert, wenn nötig eventuell durch gewaschene Glaswolle***) und hebt in dunkeln Flaschen zum Gebrauche auf. 100 cc dieser Lösung enthalten 5 g Molybdänsäure und genügen, um beiläufig 0.1 g Phosphorsäure zu fällen.

Essigsäures Uranoxyd: 33 bis 34 g käufliches essigsäures Uran werden, unter Zugabe von 20—30 cc Essigsäure in ca. 500 cc Wasser in einem Literkolben gelöst. Nach dem Erkalten ergänzt man mit Wasser auf die Marke, schüttelt gut durch, filtriert, wenn nötig, und bewahrt unter gutem Verschlusse. 100 cc vermögen beiläufig $\frac{1}{2}$ g Phosphorsäure auszufällen.

Neutrale Eisenchloridlösung stellt man ex tempore dadurch her, dass man Eisenchloridlösung mit Wasser verdünnt, mit wenig ver-

*) Man stellt sich derartige Stifte am besten aus reinem aschefreiem Stärkekleister oder Zuckersyrup, dem man so viel aus Äther umkrystallisiertes Haematoxylin zusetzt, als zur Tieffärbung des Teiges nötig ist, her. Diese Crajonmasse wird weder durch schwache Säuren noch durch Alkalien zerstört. Übrigens genügt eine einfache Nummer, und werden dann die Gewichte in einer direkt auf dem Aufbewahrungsgefässe aufgeklebten Filterliste notiert.

**) Man gebe den früher beschriebenen Lösungen eine Konzentration von 1 Salz zu 10 Wasser, da man hierbei gleich deren Wirkung annähernd schätzen kann.

***) Oder durch ein mit Salpetersäure nach der auf Seite 144 beschriebenen Weise gewaschenes Papierfilter.

dünntem Salmiakgeist vermischt, darauf nach und nach so viel Eisenchloridlösung zusetzt, bis sich unter Umschütteln der Niederschlag wieder aufgelöst hat. Wo die Dazwischenkunft eines Ammonsalzes nicht erwünscht ist, kann auch Natron oder Kali an Stelle des Ammons genommen werden. Oder man nimmt Eisenoxydhydrat und mazeriert einen Anteil dieses Hydrats mit der Eisenchloridlösung.

Als sogenannte Befeuchtungsflüssigkeiten, demnach nicht als direkte Reagentien, dienen:

Neutrales kohlen-saures Ammon (neutrales Ammonkarbonat, Ammonmonokarbonat) wird der Kürze halber in diesem Werke eine Flüssigkeit genannt, welche man durch Auflösen von 6 Teilen Ammonsquikarbonat in 18 Teilen Wasser und 18 Teilen 10 proz. Salmiakgeist gewinnt. Sie dient in Stelle einer Mischung von Salmiakgeist und der Ammonsquikarbonatlösung beim Fällen der Erden etc.

Salpetersaures Ammon: Man bereitet entweder eine gesättigte Lösung dieses käuflichen und, falls auf Platinblech gänzlich verglühenden, dann auch reinen Salzes in 80⁰/₀igem Alkohol; oder verwendet es trocken als vorzügliches Oxydationsmittel, besonders bei gänzlicher Verbrennung von Filterkohle, organischen Verkohlungsresten etc.)*

Chlor: In den Fällen, in welchen eine Oxydation bezweckt wird, genügt an Stelle des Chlors oder Chlorwassers das chlorige Gas, welches man erhält, wenn man ein paar Decigramm chlorsaures Kali in einem Probierzylinder mit verdünnter Salzsäure übergießt, ein gebognes Glasrohr aufsetzt und erhitzt.

Wasserstoffhyperoxydlösung: 0.2 g Baryumhyperoxyd werden mit 150—200 cc 2,5⁰/₀iger Salzsäure versetzt. Sodann schüttelt man mit überschüssigem kohlen-sauren Silber (an einem dunkeln Orte) aus und zieht die klare Lösung zum Gebrauche ab, oder man setzt so lange eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Silber zu, als noch ein Niederschlag entsteht, und verfährt sonst wie oben. Im letztern Falle fällt die Wasserstoffhyperoxydlösung sehr verdünnt aus. Da dieses Reagens alle organischen Gebilde heftig angreift und sich hierbei selbst unter Sauerstoffabgabe zerlegt, ist Filtration über Papier ausgeschlossen. Übrigens werde die Lösung immer möglichst knapp vor dem Gebrauche bereitet.

Nun sei noch dreier Reagentien erwähnt, welche eigentlich auf Seite 32 gehören. Man verwendet dieselben aber sehr oft bei quantitativ zusammengesetzten Analysen, wie z. B. bei Brunnenwasseruntersuchungen etc., so dass deren Anfügung an die Gruppe der quantitativ chemischen Reagentien hier wohl gerechtfertigt erscheint.

Bohlig's Reagens: 1 Teil Mercurichlorid in 30 Teilen Wasser gelöst und eine Solution von 1 Teil Kalikarbonat in 50 Teilen Wasser zu-

*) Im Übrigen verweisen wir auf das später im speziellen Teile über die Anwendung des Ammonnitrates bei quantitativen Veraschungen zu Erwähnende.

gemisch
in Brun
Ph
Rubidiu
Basen,
löst 1
ca. 5 T
phorsäu
Kochen
dänat)
ein Köll
damit
Austrei
säure.
PI
dänat,
salz aus
molybd
Wasser
dampft
sich te
und lös
1 Teil
N
gelöst
noch i
präpar
mit de
vom B
wahrt
steht
krystal
die Ka
der kl
gelbflo
N
kohle
Reagen
schlag
Erden
karbon
dieses
verseh

gemischt. Es dient zum Nachweis des freien und kohlen-sauren Ammons in Brunn- und Trinkwässern und giebt noch $\frac{1}{200000}$ Teil Ammon an.

Phosphormolybdänsäurelösung: Reagens auf Kali, Caesium, Rubidium, Thalliumoxyd, Ammon (Alkaloide, sowie auch andre organische Basen, deren Konstitution derjenigen des Ammons entsprechen). Man löst 1 Teil Molybdänat des Ammons in 10—15 Teilen Wasser, setzt ca. 5 Teile 25 $\frac{0}{10}$ ige Salpetersäure hinzu, erwärmt, fällt dann mit Phosphorsäure (bis dieselbe keinen Niederschlag mehr giebt), erhitzt zum Kochen und sammelt den gelben Niederschlag (Ammonphosphormolybdänat) auf einem Filter, welchen man mit wenig Wasser gewaschen in ein Kölbchen giebt, mit starkem Königswasser übergiesst und so lange damit kocht, bis alles Ammon zersetzt ist. Man dampft bis zur völligen Austreibung des Chlors ein und löst den Rückstand in 10 $\frac{0}{10}$ iger Salpetersäure. Die gelbe Flüssigkeit ist vor Ammon zu bewahren.

Phosphormolybdänsaures Natron, Natronphosphormolybdänat, vertritt vorteilhaft das vorige Reagens. Man fällt das gelbe Ammonsalz aus der mit Salpetersäure im Überschuss versetzten Lösung des Ammonmolybdänats mittelst Natronphosphats, wäscht es aus, suspendiert es in Wasser, macht heiss, setzt kohlen-saures Natron bis zur Lösung hinzu, dampft zur Trockne ein, glüht, befeuchtet den Glührückstand, wenn er sich teilweise reduziert haben sollte, mit Salpetersäure, glüht ihn wieder und löst ihn nach dem Erkalten in so viel 10 $\frac{0}{10}$ iger Salpetersäure, dass 1 Teil des Glührückstandes zu 10 Teilen Flüssigkeit gelöst ist.

Nesslers Ammonreagens: 20 g reines Jodkalium in 50 cc Wasser gelöst und so viel frisch gefälltes Quecksilberjodid zugesetzt, als noch in Lösung geht. Ein kleiner Überschuss des roten Quecksilberpräparates ist von Vorteil, da er vollkommene Sättigung des Jodkaliums mit dem Quecksilberjodid anzeigt. Man denkantiert die klare Lösung vom Bodensatze und setzt ihr 30 cc konzentrierter Kalilauge zu. Bewahrt in dunkeln Flaschen. Bei der geringsten Spur von Ammon entsteht bei der Zugabe obiger Reaktionsflüssigkeit ein gelblich-weisser krystallinischer Niederschlag. Lässt man bei der Bereitung der Lösung die Kalilauge weg, so dient das Nesslersche Reagens zum Nachweis der kleinsten Mengen organischer Basen (Alkaloide), indem sofort ein gelbflockiger Niederschlag entsteht.

Nesslers Reagens auf alkalische Erden, Alkalien und kohlen-saure Alkalien: Man fällt das oben beschriebene kalische Reagens mit Ammon, sammelt den ausgeschiednen krystallinischen Niederschlag, löst denselben in Äther. Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden verändern die weisse Flüssigkeit sofort in intensives Gelb. Alkalkarbonate wirken in gleichem Sinne, jedoch etwas weniger intensiv. Auch dieses Reagens ist in gut schliessenden, dunkeln, womöglich mit Kappe versehenen Flaschen an kühlem Orte aufzubewahren.

III. Abschnitt.

Die Massanalyse einschliesslich der Eudiometrie.

Die Massanalyse, volumetrische Analyse, Titriermethode, bestimmt die Gewichtsmengen der in Mischungen enthaltenen und qualitativ bereits gekannten Körper mittelst Probenflüssigkeiten, welche das Reagens in einem genau bestimmten Gewichte enthalten und nach dem Masse oder Volumen in Anwendung kommen.

Die volumetrische Methode ist stets da anwendbar, wo sich der Punkt einer vollendeten Reaktion genau und sicher erkennen lässt, es mag sich dieser Punkt nun 1. durch Änderung, Entstehung oder Verschwinden einer Farbe, oder 2. durch Entstehen oder Verschwinden eines Niederschlages in den aufeinander wirkenden Flüssigkeiten wahrnehmen, oder 3. beim Hinzutritt eines dritten, unter gewissen Umständen reagierenden Körpers, des Indikators, erkennen oder bestimmen lassen. Ein Indikator ist z. B. eine Lackmustinktur bei Sättigungsanalysen, Ferridcyankaliumlösung bei Oxydation eines Eisenoxydulsalzes, Stärkemehleleisterpapier zur Erkennung freien Jods. Ist man genötigt, einen Tropfen der Lösung des Indikators auf eine weisse Porzellanplatte zu setzen und damit einen Tropfen der mit dem Reagens versetzten Flüssigkeit zu mischen, so nennt man dieses Verfahren Tupfprobe, Tüpfelmethode.

Die Methode der massanalytischen Bestimmung ist von zweierlei Art. Es giebt entweder 1. die Probenflüssigkeit mit der zu bestimmenden Substanz die Endreaktion direkt an (direkte Methode) oder 2. sie vermag dies nicht und bedarf vielmehr der Beihilfe einer andern Probenflüssigkeit. Im letztern Falle wird die erste Probenflüssigkeit behufs sicherer Erreichung einer vollständigen Reaktion im Überschuss zugesetzt und ihr Überschuss durch eine zweite Probenflüssigkeit, die eine sicher zu erkennende Endreaktion liefert, bestimmt. Dieses Verfahren nennt man Zurücktitrieren oder Restanalyse (Restmethode).

Man unterscheidet drei Arten massanalytischer Verfahren, nämlich:

1. Sättigungsanalyse, welche wiederum Alkalimetrie oder Acidimetrie sein kann. Sie gründet sich auf die Sättigung eines Alkalis mit einer Säure oder einer Säure mit einem Alkali. Der Indikator hierbei ist gewöhnlich Lackmustinktur, welche in neutralen und alkalischen Flüssigkeiten ihre blaue Farbe erhält, mit starken Säuren sich aber zwiebelrot, mit schwachen Säuren (wie Kohlensäure, Borsäure) violett färbt.

Volumetrische Sättigungsanalysen sind im allgemeinen in ihrer Ausführung einfach, indem man aus einer Bürette Normallösung zu der zu bestimmenden Lösung, oder letztere aus einer Bürette zu einem

gewiss
keiten
Fallen,
störend
halten,
lässt m
und ti
2
der zu
oder
lässt,
sichtba
3
oxydie
Körper
V
lung t
Unters
basiert
zeichn
zwei
zu be
Volum
Analy
Diese
werde
Gasar
druck
rend l
dung
sung
Glasr
zeichn
sie zu
als A
misch
sorpti
Amm
—
schnitt
dies z

gewissen Volum Normallösung fließen lässt, bis die einer der Flüssigkeiten zugesetzte Lackmustinktur in Rot oder Blau übergeht. In den Fällen, in welchen Kohlensäure frei wird, tritt eine violette Färbung störend in die Reaktion ein, man muss daher die Flüssigkeit im Kochen erhalten, um die freiwerdende Kohlensäure sofort auszutreiben. In der Regel lässt man etwas mehr von der Normallösung einfließen, als erforderlich ist, und titriert den Überschuss zurück, man bestimmt also durch Restanalyse.

2. Fällungsanalyse. Dieselbe besteht meist darin, dass man zu der zu bestimmenden Substanz so lange Normallösung eines Reagens oder die zu bestimmende Flüssigkeit zu einer Normallösung zufließen lässt, als ein Niederschlag entsteht, oder bis ein bleibender Niederschlag sichtbar wird.

3. Oxydations- und Reduktionsanalyse findet statt, wenn eine oxydierbare Substanz durch ein Oxydationsmittel, oder ein oxydierter Körper durch ein Reduktionsmittel massanalytisch bestimmt wird.

Während sich die Massanalyse oder Titriermethode mit der Ermittlung tropfbarflüssiger und fester Körper befasst, wird die quantitative Untersuchung der Gase, soweit dieselbe auf volumetrischen Prinzipien basiert, als Eudiometrie oder gasvolumetrische Analyse bezeichnet. Dieselbe bezweckt, ein bereits qualitativ bekanntes Gemisch zweier oder mehrerer Gase quantitativ den einzelnen Bestandteilen nach zu bestimmen. Die Ermittlung dieser einzelnen Gase erfolgt immer dem Volumen nach, und es resultieren demgemäss als Ergebnis der Analyse die Volumprocente an einzelnen Bestandteilen. Diese können aber jederzeit auf Gewichtsprocente umgerechnet werden, sobald man das spezifische Gewicht der einzelnen Gasarten kennt und die Temperatur, den herrschenden Luftdruck, sowie die Spannungsgrösse des Wasserdampfes gebührend berücksichtigt, was übrigens schon bei quantitativer Scheidung der einzelnen Gasvolumina geschehen muss. Die Messung der Gase erfolgt in ca. 20 mm weiten, nicht zu langen Glasröhren,^{*)} deren Glaswandung 2—3 mm dick ist. Man bezeichnet dieselben als Gasmessröhren (Fig. 74), wenn sie zur Messung des ursprünglichen Gasgemisches dienen, oder als Absorptionsröhren, wenn einzelne Gasarten des Gemisches in diesen Röhren unter Anwendung bestimmter Absorptionsmittel abgeschieden werden.

Fig. 74.



Als derartige Absorptionskörper sind bekannt:

1. Wasser, absorbiert rasch folgende Gase: Chlorwasserstoff, Ammoniak, Brom- und Jodwasserstoff;

^{*)} Wiewohl die Beschreibung der eudiometrischen Hilfsapparate in den IV. Abschnitt gehört, musste dieselbe zum Teile bereits hier eingeschaltet werden, da dies zum leichteren Verständnis notwendig erschien.

2. festes krystallisiertes Natriumsulfat: Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff;
3. verdünnte Schwefelsäure: Ammoniak und dessen Homologe;
4. Vitriolöl: Wasserdampf, Alkohol;
5. wasserfreie, krystallisierte Schwefelsäure: schwere Kohlenwasserstoffe;
6. Kalilauge und festes Kalihydrat: alle sauren Gase, Kohlen- säure, Schwefligsäure, Salzsäure, Schwefelwasserstoff und Wasserdampf;
7. Eisenvitriol in konzentrierter Lösung: Stickoxydgas;
8. schwefelsaures Chromoxyd, mit Salmiak und überschüs- sigem Ammon versetzt: Sauerstoff, Stickoxyd;
9. Kupferchlorür in salzsaurer Lösung: Sauerstoff, Kohlenoxydgas;



Fig. 75.

10. Kupferchlorür in ammoniakalischer Lösung: Sauerstoff, Kohlenoxyd und einige schwere Kohlenwasserstoffe;
11. Pyrogallussäure in Kalilauge gelöst: un- gemein heftig Sauerstoff;
12. Brom, bei Gegenwart von Wasser und in dif- fusem Tageslicht: schwere Kohlenwasserstoffe;
13. Braunstein, als gepresstes Pulver: Schwefel- wasserstoff, schweflige Säure;
14. Kaliumpermanganat, in schwefelsaurer Lö- sung: wie 13.

Als Absperreflüssigkeit dient Quecksilber oder solche gesät- tigte Salzlösungen, welche gegen die in der Absorptionsröhre enthaltenen Gase indifferent sind (z. B. gesättigte Kochsalzlösung, Natronlauge gegen Stickoxydgas etc.).

Die Absorption erfolgt entweder derart, dass die festen oder flüssigen Absorptionsmittel unter Quecksilber zu dem in der Messröhre enthaltenen Gasmisch hinzutreten, oder aber, dass man die Messröhre successive in die verschiedenen Ab- sorptionsflüssigkeiten*) einsenkt, darin mehrere Male umschwenkt und die betreffende Absorptionsflüssigkeit solchermassen in die Röhre eintreten lässt, bis Niveaunkonstanz erzielt wird. In vielen Fällen ist man gezwungen, einzelne Gasarten des zu analysierenden Gemisches für sich oder nach erfolgter Beimisch- ung von Sauerstoff, Wasserstoff oder Knallgas in dem Messrohre direkt zu verbrennen, um dieselben in absorptionsfähige Pro- dukte zu überführen. Die Gasmessröhre, in welcher diese Ver- brennung vollzogen wird, hat (Fig. 75) insofern eine vom Ab- sorptionsrohre (Fig. 74) abweichende Einrichtung, als in deren zu- geschmolzenem Ende zwei Platindrähtchen derart eingeschmolzen

*) Die Absorptionsmittel 2, 5, bezw. 6. dann 1, sind hiervon natürlich aus- geschlossen.

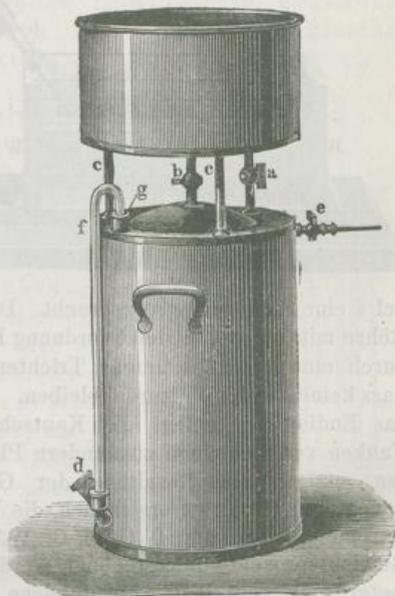
sind, dass dieselben innerhalb des Rohres 1—2 mm weit voneinander ab- stehen. Die Entzündung des Gasgemisches erfolgt, indem man den Fun- ken einer kleinen geladenen Leydnerflasche (Fig. 76) von einem Platin- draht zum andern überspringen lässt. Da die Ver- brennung im Rohr meist von einer anfänglichen Ausdehnung und nachherigen Zusammenziehung des Gasvolums begleitet wird, da ferner in den meisten Fällen zu dem bereits in der Röhre befindlichen Gasvolum noch Sauerstoff, Wasserstoff oder Knall- gas zugeleitet wird, muss dieses Rohr eine be- trächtliche Länge haben. Man fertigt die Verbren- nungsmessröhre, auch Eudiometer genannt, 600—700 mm lang an. Den zur Verbrennung not- wendigen Sauerstoff gewinnt man durch Glühen von reinstem chlorsauren Kali in einer kleinen Re- torte aus schwer schmelzbarem Glase, den Wasser- stoff aus reinstem, arsen- und kohlenstoffreiem Zink, welches nebst einem Stücke Platina in eine

Fig. 76.



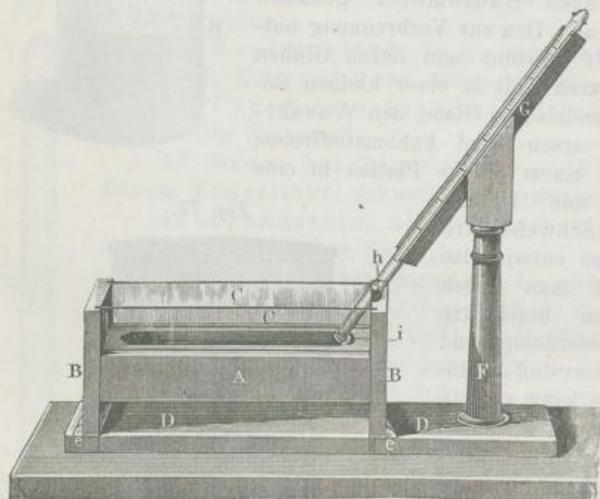
Entwicklungsflasche mit 10 fach verdünnter reiner Schwefelsäure übergossen wird. Das entwickelte Wasserstoffgas führt man durch eine mit Kalistücken beschiekte Röhre, um den Wasserdampf und etwaigen Schwefelwasserstoff zu bin- den. Das Knallgas kann vorteil- haft in einem Voltameter durch Zerlegen von Wasser auf elektro- lytischem Wege erzeugt werden. Sauerstoff und Wasserstoff kann man auch, jedes Gas gesondert, in Gassammlern, sogenannten Gaso- metern (Fig. 77), vorrätig halten. Die Zuleitung des entwickelten Gases erfolgt bei *d* in den gänz- lich mit Wasser gefüllten, bei *b*, *a* und *e* geschlossenen Unterraum des Gasometers, und man erkennt an dem Wasserstandrohre *f*, wie weit bereits derselbe mit Gas ge- füllt ist. Das verdrängte Wasser gelangt bei *d* neben dem Gasent- wicklungsrohre zum Ausflusse. *cc* sind massive Stützen, welche nebst *a* und *b* das obere Druckreservoir tragen. Sobald das Gasometer mit

Fig. 77.



Gas und das Oberreservoir mit Wasser gefüllt ist, kann, nachdem *a* geöffnet wurde, beliebig das Gas durch *e* abgeleitet oder über *b* in Messzylinder gefüllt werden. Die zu analysierenden Gasgemische werden, wie schon Seite 152 erwähnt wurde, meist über Quecksilber aufgefangen. Sowohl bei dieser Operation, als auch bei der Verbrennung der Gase im Eudiometer bedient man sich einer sogenannten pneumatischen Wanne. Bunsen hat für sein in Fig. 75 dargestelltes Eudiometer eine passende Wanne (Fig. 78) konstruiert. Ein massives Birnbaumstück *A* sitzt zwischen zwei senkrechten Holzstücken *BB*. Die starkwandigen Spiegelglasscheiben *CC* bilden mit *BB* einen Behälter, dessen Boden durch *A* gebildet wird. In *A*

Fig. 78.



ist eine Höhlung eingestemmt, welche mit einer dicken Kautschukplatte ausgepolstert ist. Der ganze Apparat ist auf dem Gestell *DD* mittelst der Klemmhölzer *e* befestigt. Das Eudiometer liegt in dem Fussgestell *GF* und in dem Ausschnitte *h*. Damit die Röhre nicht zu tief in die Höhlung des Bodestückes *A* fällt, ist bei *i* eine Einkerbung angebracht. Die ganze Manipulation bei Füllung der Röhre mit Gas ist aus der Anordnung leicht ersichtlich. Vorerst wird dieselbe durch ein passendes langes Trichterrohr mit Quecksilber gefüllt, dass keine Luftblasen zurückbleiben. Beim Verbrennen der Gase stemmt man das Eudiometer gegen die Kautschukplatte und lässt den elektrischen Funken von dem einen zum andern Platindrahte durchschlagen. Die direkten analytischen Resultate der Gasanalyse ergeben, wie schon aus dem früher Gesagten ersichtlich, die Volumprocente, berechnet auf 760 *mm* Barometerdruck und 0 Grad C. Wärme. Sollen diese Gasvolumina auf Gewichtsprocente umgerechnet werden, so muss das bei 760 *mm* Barometerdruck und $\pm 0^{\circ}$ C. gefundene Volum, in *cc* ausgedrückt, mit dem bekannten Gewichte eines Kubikcentimeters des betreffenden Gases multipliziert werden, um das Gesamtgewicht des Gasvolums in Grammen zu erhalten.

ist eine Höhlung eingestemmt, welche mit einer dicken Kautschukplatte ausgepolstert ist. Der ganze Apparat ist auf dem Gestell *DD* mittelst der Klemmhölzer *e* befestigt. Das Eudiometer liegt in dem Fussgestell *GF* und in dem Ausschnitte *h*. Damit die Röhre nicht zu tief in die Höhlung des Bodestückes *A* fällt, ist

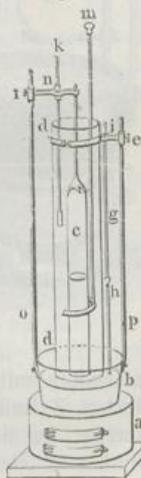
abeln
Wasser
0.089
nen.
man
um d
tensw
findet
stimm
wasse
die er
in ch
abger
flüssig
weser
2. da
damp
liche
der
Span
tersel
Dam
drück
den
gegel
Dam
ven
dem
welch
fende
wiel
dete
I
ren,
klein
gewo
Quec
gelan
entha
küge
zur
Misch

A. W. Hoffmann schlägt zum bequemeren Vergleiche der in variablen Verhältnissen gemischten Gase vor, das Gewicht eines Liters Wasserstoffgas, welches bei 760 mm Barometerdruck und 0° C. genau 0.0896 g beträgt, als Einheit zu nehmen und mit „Krith“ zu bezeichnen. Um sodann das Gewicht irgend eines anderen Gases zu finden, hat man dessen Volum nur einfach mit der Zahl 0.0896 zu multiplizieren, um dessen Gewicht zu erfahren. Dieser geniale Vorschlag ist verbreitenswert und höchst wichtig. Die gasvolumetrische Absorptionsanalyse findet in der technischen Analyse vielfach Anwendung, so bei der Bestimmung der Salpetersäure, bei der Kohlensäureermittlung in Mineralwässergasen, bei der Rauchgasanalyse nach Orsat u. a.; dagegen wird die eudiometrische Gasanalyse wohl seltner Gegenstand der Durchführung in chemisch-technischen Laboratorien sein. Dennoch glaubten wir des abgerundeten Ganzen wegen dieselbe hier aufnehmen zu müssen.

Ebenso wie die tropfbar flüssigen, besitzen auch die ausdehnbar flüssigen Körper verschiedene Dichten (spez. Gewichte). Man hat als wesentlich zu unterscheiden: 1. die spez. Dichte der Dämpfe und 2. das spez. Gewicht der Gase. — Unter der spez. Dichte eines dampfförmigen Körpers wird das als konstantes und unveränderliches Verhältnis der betreffenden Dampfdichte gegenüber der Dichte der atmosphärischen Luft bei sonst gleicher Spannung und Temperatur bezeichnet, zum Unterschiede von der, wir wollen sagen, relativen Dampfdichte (der Dampfdichte überhaupt), welche ausdrückt, wie viel Gramm ein Kubikcentimeter des betreffenden Dampfes bei einer augenblicklich herrschenden oder gegebenen Temperatur und Spannung wiegt. Die spez. Dampfdichte wird aus der direkt gefundenen relativen Dichte berechnet. Letztere kann entweder aus dem Volum des Dampfes (Gay-Lussac, Hoffmann), welcher aus einer bestimmten Gewichtsmenge des betreffenden Körpers entwickelt wurde, oder aus dem Gewichte eines bekannten Volumens des gebildeten Dampfes (Dumas, Bunsen) ermittelt werden.

Die Methode nach Gay-Lussac, als eine der älteren, besteht darin, dass der Körper (Flüssigkeit) in ein kleines Kügelchen von leicht zerbrechlichem Glase eingewogen wird und in einem Messrohre *c*, welches durch Quecksilber abgesperrt ist, zur vollständigen Verdampfung gelangt. Man erreicht dies durch Erhitzen des in *d* (Fig. 79) enthaltenen und *c* gänzlich umgebenden Wassers; nachdem das Glaskügelchen in *c* durch die steigende Wärme gesprengt wurde, wird bis zur gänzlichen Verflüchtigung des Körpers erhitzt, gleichzeitig durch Mischen mittelst der Krücke *m* die Temperatur des Wassers in allen

Fig. 79.



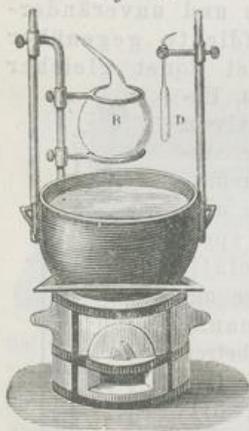
Teilen von d möglichst gleichmässig erzielt. Der Napf b enthält das c absperrende Quecksilber. Die Erwärmung erfolgt durch den kleinen Ofen a , und geben die Halter o, f, n, e, i, p dem ganzen Apparat den notwendigen Halt. Die Temperatur wird beim Ablesen des in c gebildeten Dampfes an einem Thermometer k , welches in das Wasser taucht, gemessen. Man berechnet die relative Dampfdichte aus den gefundenen Zahlen nach der Formel:

$$\frac{P(1 + 0.00367 t) \cdot 760}{0.0012932 V(H - h)} = \text{relative Dampfdichte,}$$

wobei V das abgelesene Dampfvolum, t die Temperatur des Wasser während der Ablesung, P das Gewicht des verwendeten Körpers, h den auf 0^0 reduzierten Niveaunterschied der Quecksilberoberflächen in c und b , endlich H den auf 0^0 reduzierten Barometerstand ausdrückt.

Der Apparat nach A. W. Hoffmann ist als eine wesentliche Verbesserung des obigen Apparates zu bezeichnen und nunmehr wohl allgemein im Gebrauche.

Fig. 80.



Die Methode von Dumas beruht auf der direkten Wägung des Dampfes in einem Glasballon von bekanntem Voluminhalt. Fig. 80 versinnlicht den hierbei verwendeten Apparat. Der kleine 200—300 cc fassende Ballon B wird mit trockner Luft gefüllt und bei der Temperatur t und dem Barometerstand o gewogen = B , sodann mit dem zu untersuchenden Körper (Flüssigkeit) gefüllt, in das Wasserbad gesenkt und nun bis zur gänzlichen Dampfverwandlung des Körpers geheizt. Treten aus der feinen Öffnung des Ballonhalses keine Dämpfe mehr aus, so schmilzt man dieselbe mit einer kleinen Lötrohrflamme zu, notiert die eben herrschende, am Thermometer D abgelesene Temperatur t und den Barometerstand b , lässt den Ballon erkalten und wiegt ihn abermals = B_1 . Um das Volum V des Ballons zu erfahren, bricht man dessen Spitze unter Quecksilber ab, lässt

den Ballon mit letzterem vollfüllen und misst sodann das in einen graduirten Zylinder entleerte Quecksilber. Um nun das Nettogewicht des Dampfes zu finden, haben wir von B das Taragewicht des luftleeren Ballons = B_0 abzuziehen. B_0 ist aber = $B - p$, wobei p das Gewicht von V bei t^0 und b Barometerdruck anzeigt. $B_1 - (B - p)$ sei = p^1 . p^1 ist nun aber gleich dem Gewichte des Volum V des Dampfes bei t_1^0 und b_1 Barometerdruck. Das spez. Gew. des Dampfes ist dann gleich $\frac{p^1}{p_1}$, das Gewicht von V Volum der Luft bei t_1^0 und b_1 Druck, demnach p_2

$S = \frac{P_1}{P_2}$ oder auch $S = \frac{B_1 - (B-p)}{P_2}$, wobei S das spez. Gew. ausdrückt.
 p zeigt aber das Gewicht von 1 cc Luft bei t^0 Wärme und b Barometerdruck an, folglich ist p auch gleich $a V \frac{b}{760 (1 + \alpha t_1^0)}$. Nun bedeutet aber a das Gewicht von 1 cc Luft bei 0^0 und 760 mm Druck. p_2 ist jedoch das Gewicht von V cc Luft bei t_1^0 und b_1 Druck, demnach $p_2 = a V \frac{b_1}{760 (1 + \alpha t_1^0)}$. Die Grössen a und α sind also in dieser Formel konstant, während b , t , b und t_1 jedesmal aus den Resultaten der Untersuchung gefunden werden.

Die spez. Dichte der Gase wird durch direkte Wägung eines mit demselben bei 0^0 C. und 760 mm Barometerdruck gefüllten Ballons von bekanntem Volum bestimmt. Hierzu dient Regnaults Apparat, über den wir bei der Untersuchung des Leuchtgases (im speziellen Teil) ausführlicher sprechen werden.

Von hoher Wichtigkeit ist die bereits anfangs dieses Abschnittes im Principe erörterte Massanalyse oder Titriermethode, d. i. die volumetrische Analyse tropfbar flüssiger und fester Körper. Die Einteilung dieser analytischen Methode wurde Seite 150—151 bereits besprochen; wir geben nunmehr eine möglichst gedrängte Zusammenstellung der gebräuchlichsten massanalytischen Bestimmungsarten der Mineralkörper.

Alkalien und Basen der Erden, sowie auch deren Karbonate bestimmt man durch Sättigungsanalyse, indem dieselben an Normalsäure gebunden werden; desgleichen Ammon in freiem Zustande oder als Karbonat vorliegend. An starke Säuren gebundenes Ammon treibt man in geschlossnen Gefässen mittelst Kali oder Kalk aus und fängt es in Normalsäure auf, den nicht gesättigten Teil derselben bestimmt man durch Normal-Alkali bezw. durch Restanalyse. Alkalien und Erdbasen, gebunden an starke Mineralsäuren, führt man zuerst in Karbonate (durch Verbrennung mit reduzierenden und Kohlensäure gebenden organischen Stoffen) über und untersucht dann wie oben. Alkalien können auch überdies mit Kieselflussssäure, bei Gegenwart von Alkohol, als Kieselfluoralkalien gefällt und der Niederschlag mit Normalalkali acidimetrisch durch Sättigungsanalyse bestimmt werden. Oxyde der Schwermetalle, falls dieselben als solche oder als Karbonate vorliegen, werden in manchen Fällen alkalimetrisch ermittelt oder aber, falls dieselben zu (nacher wieder leicht oxydierbaren) Suboxydationsstufen reduzierbar sind, auf oxydimetrischem Wege oder durch Reduktionsanalyse ermittelt. Neutrale Salzlösungen, insbesondere solche, welche zu den Gruppen der starken Säuren gehören, bestimmt man meist durch Fällungsanalyse. Für manche besondere Fälle existieren noch kolorimetrische Titriermethoden,

welche einzig und allein auf der Veränderung der Farbe des zu untersuchenden Körpers in einer bestimmten Lösung (z. B. neutraler Kupfersalze in Ammon) beruhen.

Die Säuren werden je nach ihrem Verhalten durch Sättigungsanalyse oder auch nach einer der andern zwei Methoden bestimmt. Kohlensäure bindet man an Baryt, bei Bikarbonaten bindet man eins der Aeq. Kohlensäure an Ammon, fällt mit Chlorbaryum und bestimmt die Kohlensäure im Barytkarbonat mittelst Normalsäure. Salpetersäure in Alkalinitraten, auch an Kalk oder Baryt gebunden, wird durch Glühen mit Oxalsäure zersetzt und in dem Glührückstande als kohlen-saures Alkali, kohlen-saurer Kalk oder Baryt gemessen. Freie Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure bestimmt man durch Sättigung mittelst Normalalkali. Gebundene Schwefelsäure kann mittelst Chlorbaryumlösung durch Fällungsanalyse bestimmt werden, doch ist hier die Gewichtsanalyse immer vorzuziehen. Gebundene Salzsäure kann nach Mohr's ausgezeichnete Fällungsmethode mit direktem Indikator ermittelt werden. Gebundene Salpetersäure wird wohl meist gewichtsanalytisch oder auf gasvolumetrischem Wege ermittelt. Phosphorsäure und phosphorsaure Salze untersucht man, ausser nach den Seite 97 erwähnten Gewichtsmethoden, auch nach einer auf Fällung beruhenden massanalytischen Methode, unter Anwendung eines gesonderten Indikators, demnach durch Tupfprobe. Die detailliert beschriebenen Methoden, insbesondere jene, welche wir, nach unserem Ermessen, als die besten befinden, werden erst im speziellen Teile bei den einzelnen Grundstoffen und deren Verbindungen angeführt werden.

IV. Abschnitt.

Apparate und Titrierflüssigkeiten hierzu.

Die Menge einer Probeflüssigkeit, welche bis zum Eintritt der Endreaktion oder überhaupt zur Vollendung einer Reaktion in Verwendung kommt, wird dem Masse oder Volumen nach bestimmt. Die allgemein gebräuchliche Masseinheit bei der Titrieranalyse ist das Kubikcentimeter (*cc*); weil die Temperatur auf das Volum der Flüssigkeit von wesentlichem Einflusse ist, so hat man bei der Darstellung und dem Gebrauch der Probeflüssigkeiten die mittlere Temperatur, $17,5^{\circ}\text{C.} = 14^{\circ}\text{R.}$, als bindende angenommen; es erwächst jedoch für die Richtigkeit der Massanalyse kein erheblicher Nachteil, wenn diese Temperatur um ca. 2° fällt oder steigt.

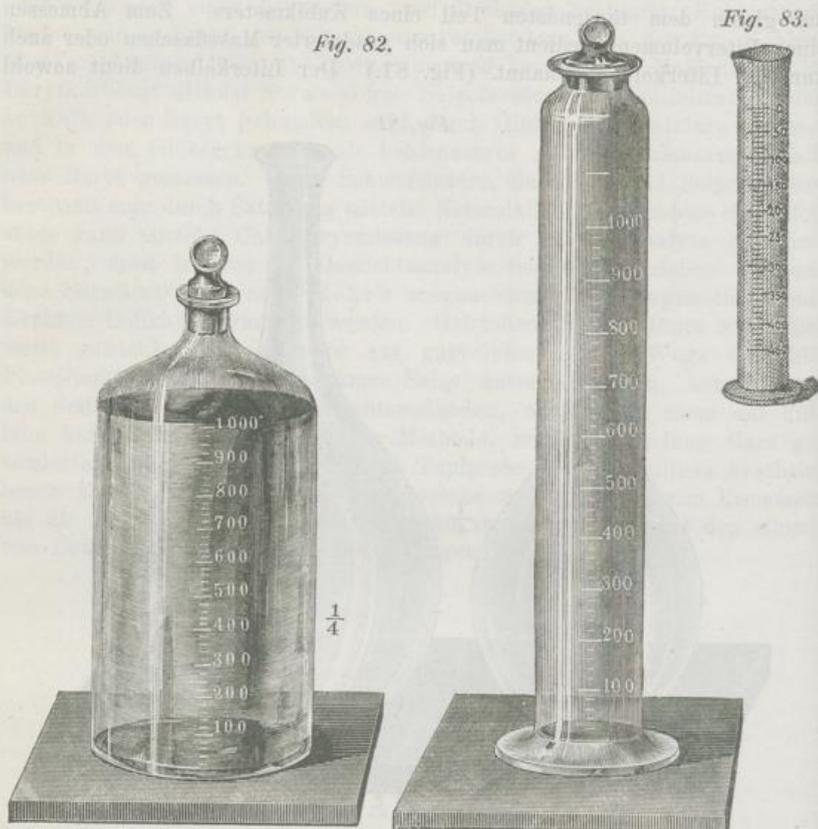
Als Normalgefäss nimmt man, dem allgemeinen Übereinkommen gemäss, das tausendfache Volum eines Kubikcentimeters (*cc*) und zwar ein Liter (*l*) an. Ein Liter ist gleich jener Volummenge, welche ein Würfel von 10 *cm* Kantenlänge zu fassen vermag. Ein Liter ist wiederum gleich dem tausendsten Teil eines Kubikmeters. Zum Abmessen eines Litervolumens bedient man sich graduirter Massflaschen oder auch kurzweg Literkolben genannt. (Fig. 81.) Der Literkolben dient sowohl

Fig. 81.



zur Herstellung von Normal-Titrierflüssigkeiten als auch, in der Gewichtsanalyse, wie wir später hören werden, zur bequemen aliquoten Teilung von zu analysierenden Substanzlösungen. Bei Herstellung von Normallösungen wählt man meist grössere Gefässe von 2 *l* Inhalt. (Fig. 81 rechts.) Zum Abmessen kleinerer Mengen von Flüssigkeit dienen Kolben von 500, 250 und 100 *cc* Inhalt, und man bezeichnet dieselben als halbe, viertel und zehntel Literkolben. Teilungen geringerer Volumina werden in Messzylindern (Fig. 83) vorgenommen. Um Volumina unter 100 *cc* abzumessen, gebraucht man die Vollpipetten, welche entweder, nach Art der älteren thüringischen Fabrikate, mit einer kurzen Auslaufspitze (Fig. 84) oder mit einer langen, zu einer Spitze ausgezogenen Auslauf-

röhre (Fig. 85) versehen sind. Letztere Form ist die richtigere. Die obere Saugröhre trägt, bei beiden Pipettenformen gleich, eine Marke, bis zu welcher die Pipette den aliquoten oder decimalen Teil eines Liters fasst, z. B. 50 cc, 25 cc, 20 cc, 10 cc, 5 cc, 2 cc.



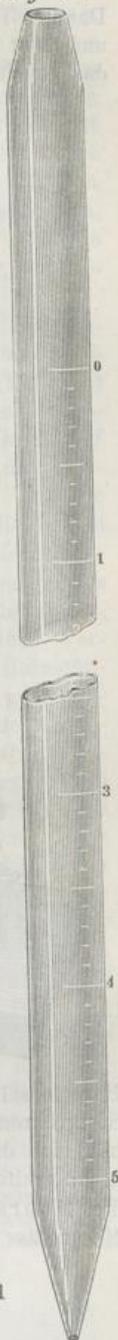
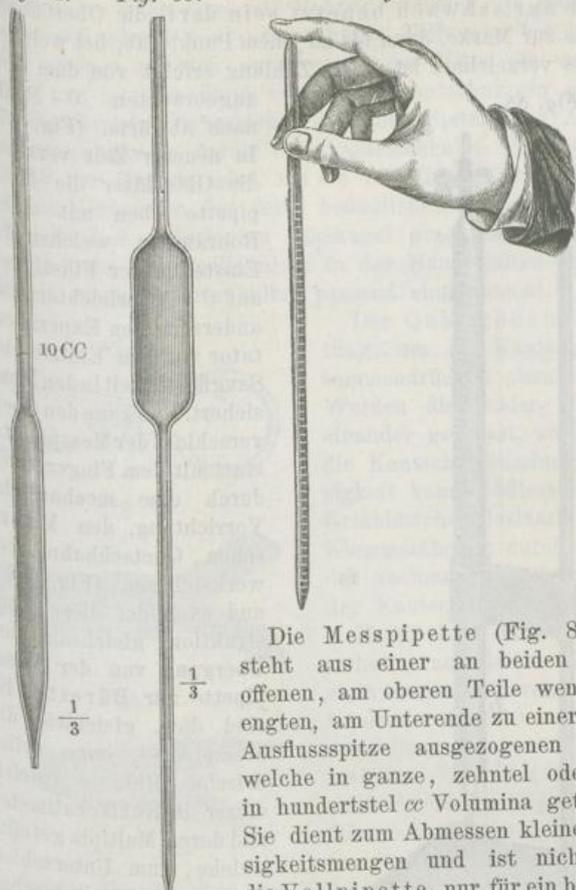
Verdünnungen konzentrierter Lösungen, insbesondere bei Darstellung der diversen Normalösungen, führt man in den Mischflaschen (Fig. 82) und Mischzylindern (Fig. 83) aus. Die Zylinderform ist der Mischflasche vorzuziehen, da die Flüssigkeitsoberfläche eine kleinere und demgemäss der eventuelle Fehler beim Ablesen des Niveaus ein geringerer wird. Als eigentliche Messgefässe für die Volumermittlung an verbrauchter Normalösung, nach beendigter Massanalyse, dienen enge zylindrische Messröhren (Messpipetten und Büretten), welche mit einer dem cc oder dessen Multiplum entsprechenden Teilung (Graduierung, Skala) versehen sind.

Fig. 84.

Fig. 85.

Fig. 86.

Fig. 87.

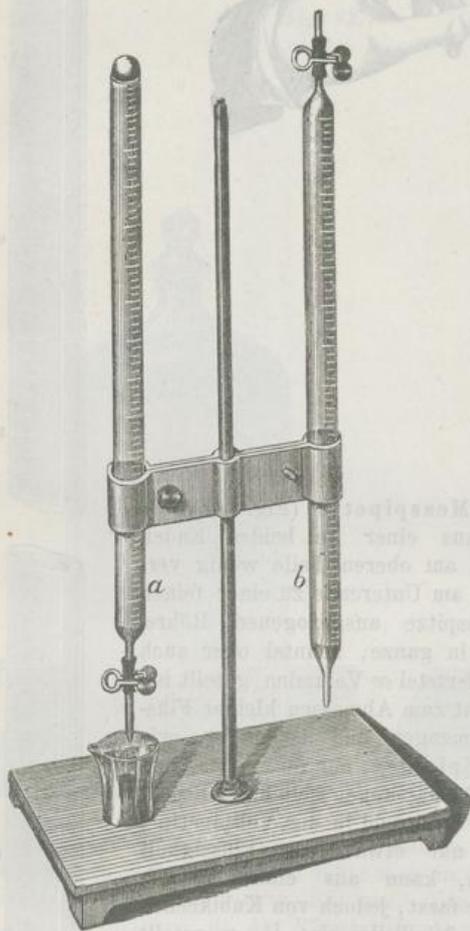


Die Messpipette (Fig. 87) besteht aus einer an beiden Enden offenen, am oberen Teile wenig verengten, am Unterende zu einer feinen Ausflussspitze ausgezogenen Röhre, welche in ganze, zehntel oder auch in hundertstel *cc* Volumina geteilt ist. Sie dient zum Abmessen kleiner Flüssigkeitsmengen und ist nicht, wie die Vollpipette, nur für ein bestimmtes Volum, sondern auch für Abmessungen beliebiger Bruchteile desselben zu verwenden. Während in der Vollpipette*) (Fig. 84 und 85) immer nur etwa 10 *cc* Flüssigkeit abgemessen werden können, kann aus einer Messpipette, die z. B. auch nur 10 *cc* fasst, jedoch von Kubikcentimeter zu Kubikcentimeter in 10 Teile, also $\frac{1}{10}$ *cc* geteilt ist, ein beliebiges Quantum Flüssigkeit, z. B. 4.6 *cc* abgelassen werden. Die Handhabung der Mess- bzw. Vollpipette ist aus Fig. 86 ersichtlich. Nachdem dieselbe mit der zu messenden Flüssigkeit bis über die oberste Marke vollgesaugt wurde, verschliesst man mit dem Zeigefinger (nicht mit dem

*) Fig. 84 stellt die ältere, Fig. 85 die neuere und zweckmäßigere Form der Vollpipette dar.

Dammen!), welcher nur schwach benetzt sein darf, die Oberöffnung und lässt anfangs bis zur Marke, dann bis zu jenem Punkte ab, bei welchem das gewünschte Mass verzeichnet ist. Die Zählung erfolgt von dem oben

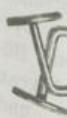
Fig. 88.



Bürette selbst angeschmolzen tragen, welche entweder als Heber oder als Steigröhren, ähnlich wie bei der allbekannten Spritzflasche, wirken. Verhält sich die Titrierflüssigkeit in der Bürette gegen Kautschuk indifferent, d. h. greift sie dasselbe nicht an, so verwendet man am vorteilhaftesten die Mohrsche Quetschhahnbürette. (Fig. 88a.) Dieselbe ist ein Messgefäß in Form eines zylindrischen, ca. 50 cm langen und 1.5 cm

angebrachten 0 - Punkt nach abwärts. (Fig. 87.) In neuerer Zeit versehen die Glasbläser die Messpipette oben mit einem Rohransatz, welcher das Einstellen der Flüssigkeit auf 0 sehr erleichtert und andererseits den Experimentator vor dem Eintritt der Saugflüssigkeit in den Mund sichert. Man kann den Oboverschluss der Messpipette, statt mit dem Finger, auch durch eine mechanische Vorrichtung, den Mohrschen Quetschhahn, bewerkstelligen (Fig. 88b) und es bildet diese Konstruktion gleichsam den Übergang von der Messpipette zur Bürette. Es sind dies, gleichwie die Messpipette, enge zylindrische Röhren (gleich dieser in Kubikcentimeter und deren Multipla geteilt) welche, zum Unterschied von ersterer, mit mechanisch regulierbaren Abflussvorrichtungen entweder am untern Ausflussende der Röhre versehen sind oder aber dünne Ausflussröhrchen an der

weiteren
1 oder
Ende v
Spitze
Ausfluss
das Ka
Öffnung
und da
mit ein
Bürette
selbe in



die be
den S
parier
einen
direkt
überdi
und a
stabil
ende
seits

dernte

weiten (oder auch engeren) Rohres, welches, je nach der Bestimmung, 1 oder 0,5 oder 0,1 *cc* entsprechende Teilungen hat. An ihrem unteren Ende verengt sie sich zu einer in der Mitte ein wenig ausgebauchten Spitze und ist hier durch ein kurzes Kautschukrohr mit einem gläsernen Ausflussröhrchen verbunden. Zwischen Spitze und Ausflussröhrchen ist das Kautschukrohr durch einen Quetschhahn abschliessbar. Die obere Öffnung der Bürette wird, um sie vor Hineinfallen von Staub zu schützen und das Verdunsten der darin befindlichen Probeflüssigkeit zu verhindern, mit einer lose aufgelegten Glaskugel geschlossen. (Fig. 88a.) Um die Bürette beim Gebrauche nicht in der Hand halten zu müssen*), ist dieselbe in einen Retortenhalter passend eingeklemmt.

Fig. 89.



Fig. 90.

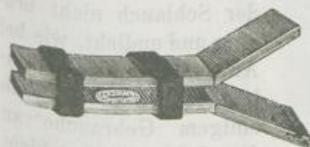
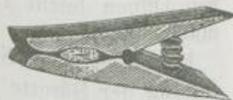


Fig. 91.



Der Quetschhahn ist eine Vorrichtung, um die Kautschukröhre durch Zusammendrücken abzuschliessen. (Fig. 89.) Werden die beiden Griffblättchen gegeneinander gepresst, so lässt der Druck auf die Kautschukwandungen nach, die Flüssigkeit kann abfliessen. Sobald man die Griffblättchen loslässt, werden die beiden Klemmstäbchen durch die Bogenfeder wieder aneinander gedrückt und demgemäss der Kautschukschlauch wieder abgesperrt.

Mohr hat später eine ähnliche Vorrichtung aus flachen Glas- oder Hornstäbchen hergestellt, welche ebenfalls gut funktioniert. Fig. 90 versinnlicht die Anordnung dieses neueren Mohrschen Quetschhahnes. Zur Not kann der Quetschhahn auch durch die sogenannte amerikanische Klammer (Fig. 91) ersetzt werden. Doch ist dieselbe nur dann zu verwenden, wenn

die beiden Druckbacken der Holzklammer ganz flach sind und demgemäss den Schlauch ganz platt zusammendrücken. Ohne diese Verbesserung variieren diese Quetschhähne selten. Geisler ersetzt den Quetschhahn durch einen fein geschliffenen Glashahn, welcher an dem untern Ende der Bürette direkt angeschmolzen ist. Diese Konstruktion ist sehr kostspielig und überdies dem Bruche leicht ausgesetzt. Entschieden als die einfachste und auch handlichste Verschlussvorrichtung einer Bürette muss die Glasstabklammer (Fig. 92 und 93) bezeichnet werden. Zwischen Bürettenende und Abflussspitze ist in den Kautschukschlauch ein kurzes, beiderseits rund abgeschmolzenes Glasstäbchen**) eingeschoben, welches die

*) Einestheils würde die Flüssigkeit infolge der Handwärme ausgedehnt, andernteils wäre ein ruhiges Ablesen des jeweiligen Bürettenstandes schwer ausführbar.

**) Wir haben uns überzeugt, dass der Abfluss noch sensibler wird, wenn man

Fig. 93.

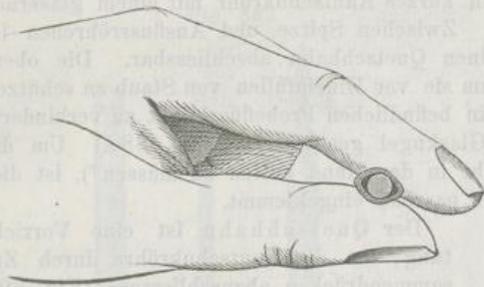


Fig. 94.

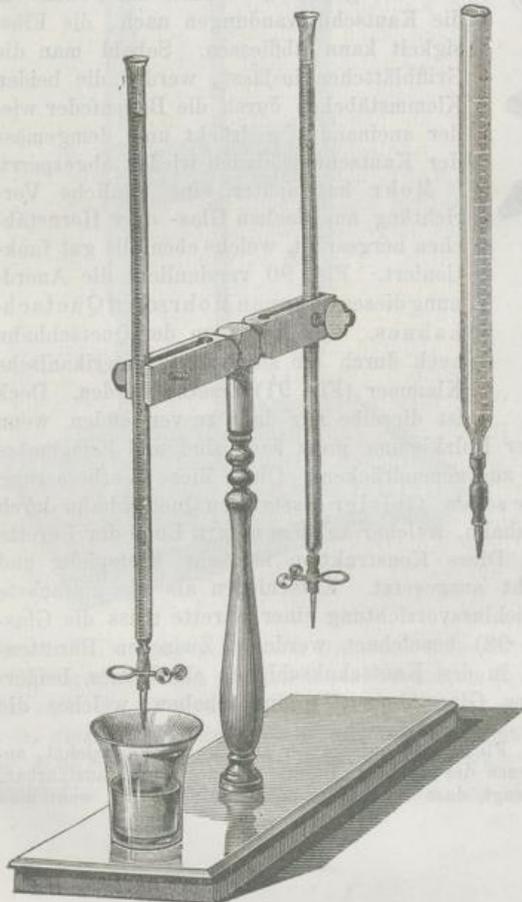


Fig. 92.

Flüssigkeit so lange gänzlich absperrt, bis man den Schlauch an jener Stelle, wo das Glasstäbchen sitzt, mit den Fingern zusammenpresst. (Fig. 93.) Hierdurch entsteht zwischen Glasstab und Schlauchwandung eine Falte, welche der Flüssigkeit, je nach dem Druck der Finger, schnellen oder langsamen Abfluss gestattet. Derartige verschlossene Büretten halten das Niveau höchst konstant und tropfen nie ab; auch wird der Schlauch nicht brüchig und undicht, wie bei Anwendung des Quetschhahnes, welcher nach einigem Gebrauche an dem Schlauche fest klebt und diesen beim öfteren Öffnen leicht rissig macht.

Behufs bequemer Nachfüllung der Bürette sind verschiedene Vorrich-

statt des Glasstäbchens ein Glassphäroid, eine kleine, eiförmige, massive Glaskugel, in den Schlauch eingefügt. Der geringste Fingerdruck erzeugt sofort einen Abflusskanal, während bei der ursprünglichen Anordnung eine Falte längs des ganzen Glasstäbchens gebildet werden muss, wenn etwas abfließen soll. Dies erfordert manchmal einen stärkeren Druck, und es kann dann statt der Tropfen ein ganzer Strahl abfließen und derart die Analyse verunglücken.

tungen
Bürette
reicht
det, au
oder m
getrieb
dies ni
Luftdr
rücksa
liche v
tritt d
Bürett
weger
stehen

rech
terun
wen
giess
Erke
hahn
bei
keit
Pun

tungen vorgeschlagen worden, so u. a. von Mohr ein oben in die Bürette führendes seitlich gekrümmtes Rohr, welches bis zum 0-Punkte reicht und anderseits als langes Schenkelrohr in eine Vorratflasche mündet, aus welcher die Flüssigkeit mittelst Luftdrucks (Einblasen von Luft oder mittelst Kautschukdruckballons) durch das Schenkelrohr in die Bürette getrieben wird. Sollte dieselbe auch über 0 gefüllt worden sein, so hat dies nichts zu bedeuten, da das Einlaufrohrchen, nach aufgehobenem Luftdruck als Heber wirkend, den Überschuss in die Vorratflasche zurücksaugt. Rammelsberg konstruierte nach diesem Prinzip eine ähnliche Vorrichtung; endlich stellte Mohr seine Nachflussbürette mit Eintritt der Flüssigkeit von unten nach oben mittelst eines zwischen der Bürettenspitze und dem Quetschhahn eingeschalteten, absperzbaren Dreiwegerohrs, welches den Nachfluss der Flüssigkeit aus einem hochstehenden Vorratgefäß ermöglicht, her. Alle diese Vorrichtungen sind

Fig. 95.

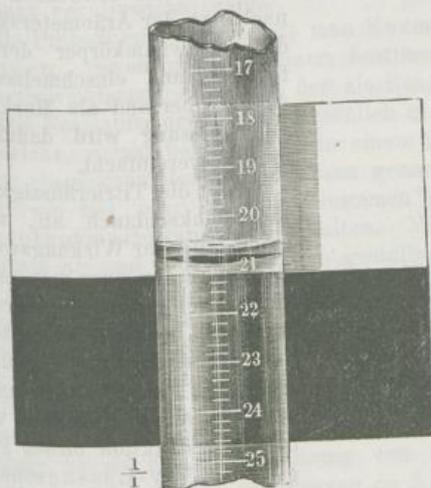
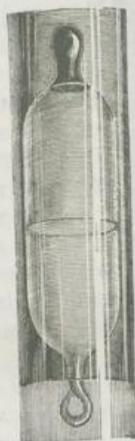


Fig. 96.



recht sinnreich und erfüllen auch ihren Zweck, doch thut es die Erweiterung der oberen Bürettenmündung zu einem Trichter (Fig. 94) ebenfalls, wenn man nur passende Nachfüllgefäße und eine ruhige Hand beim Eingiessen hat, insbesondere aber längs der Bürettenwandung nachfüllt. Zum Erkennen und Bestimmen des Niveaus der Flüssigkeit in einer Quetschhahnbürette wird bei durchsichtigen, farblosen Lösungen nur der niedrigste, bei tiefgefärbten jedoch der höchste Punkt der stets konkaven Flüssigkeitsoberfläche mit der Teilung verglichen. Fällt die Erkennung dieses Punktes schwer, so betrachte man ihn gegen ein zur Hälfte weisses,

zur Hälfte schwarzes Papier, indem man die Grenzlinie zwischen beiden Hälften ca. 2 cm unterhalb des Niveaus, die schwarze Hälfte nach unten, hält. Es erscheint dann das Niveau infolge des Reflexes schwarz und sticht gegen den weissen Hintergrund scharf ab. (Fig. 95.)

Fig. 97.

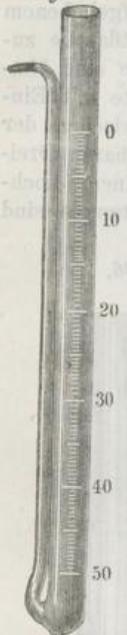
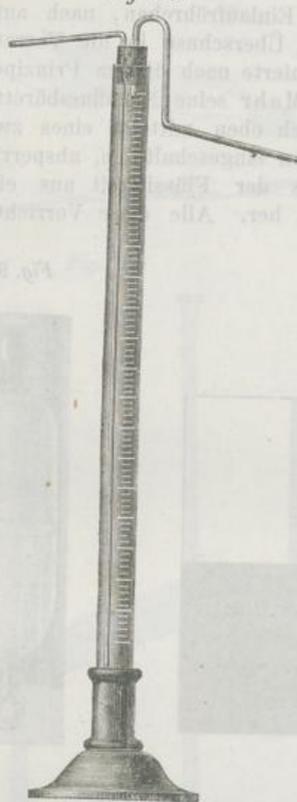


Fig. 98.



Man bedient sich zu demselben Zweck auch des Erdmannschen Bürettenschwimmers, in Form eines kleinen Aräometerkolbens mit einer Marke, welche mit der Höhe der Teilung verglichen wird. (Fig. 96.) Statt der eingeschnittenen Marke, welche auf dem Erdmannschen Schwimmer mit dem Schreibdiamanten aufgetragen wird, kann man auch, nach Gawalowski, einen Streifen schwarzen Papiers, nach Art der Aräometerskalen, in dem Schwimmkörper derart befestigen und einschmelzen, dass dessen Oberrand als Marke dient. Die Ablesung wird dadurch ungemein vereinfacht.

Greift die Titrierflüssigkeit den Kautschukschlauch an, wodurch gleichzeitig ihr Wirkungswert alteriert wird, so muss man entweder eine Bürette mit gläsernem Ausflusshahn benützen oder aber sich der sogenannten Stehbüretten bedienen. Als die älteste und wohl noch immer am meisten verwendete Konstruktion dieses Prinzips gilt die Gay-Lussacsche Ausflussbürette. (Fig. 97.) Sie besteht aus einem Zylinder, an

dessen Boden eine enge, mit der Länge des Zylinders parallelaufende oder anliegende Ausgussröhre angesetzt ist. Der Inhalt der geneigten Bürette fliesst, nach Bedarf, tropfen- oder strahlenweise aus der Ausflusssröhre. Um der Bürette einen festen Stand zu geben, setzt man sie in einen Holzfuß, der meist durch einen eingegossenen Bleiring beschwert wird. Geisler war bestrebt, die Zerbrechlichkeit dieses Gerätes zu vermindern, und verlegte das Ausflussrohr innerhalb der Wandung des Zylinders, welcher an seinem Eingussende knieförmig von dem Ausflussschenkel des Ausflusrohres abgebogen ist. Später wurde diese Konstruktion noch dahin

verw
das M
Blasr
lich a
zum g
englis

d. i.
als N
vorhe
glase
beend
sung,
schwe
Wenn
der M
überl

Lösu
kann
löst.

d. h.
von
Wass
(Zeh
Verh
einer
tität
eine
Silbe

Rech
Oxal
Was
gena
oxal
0,04
Kali

lente
falle
halb
gleic
dies

vervollkommenet, dass die Ausflussröhre, unabhängig von der Bürette, in das Messrohr hineinverlegt wurde. (Fig. 98.) Gleichzeitig erleichtert ein Blasrohr den Abfluss aus der Bürette. Diese Konstruktion kann füglich als die vollkommenste bezeichnet werden und ersetzt alle andern zum gleichen Zweck vorgenommenen Rekonstruktionen, als da sind: die englische, die Kerstingsche u. a. mehr.

Endlich sei hier noch der stathmetometrischen Titrimethode, d. i. der Massanalyse ohne Bürette, erwähnt. Bei dieser, übrigens nur als Notbehelf geltenden Methode werden die Normlösungen in einem vorher tarierten, passenden Gefässe, z. B. einem Salleronschen Tropf- glase oder einer passend hergerichteten Druckflasche, gewogen und nach beendigter Titration deren Verbrauch durch Wägung, statt durch Messung, ermittelt. Die verschiedenen Volumina der unterschiedlich spezifisch schweren Normlösungen beeinträchtigen die Genauigkeit dieser Methode. Wenn schon gewogen werden muss, so fällt überhaupt der Hauptvorteil der Massanalyse, die rasche Arbeit, weg, und man greift dann lieber überhaupt zur Gewichtsanalyse.

Die Probeflüssigkeiten nennt man Normlösungen oder titrierte Lösungen. Sie enthalten in einem bestimmten Volum eine gewisse bekannte Gewichtsmenge (Titre) der als Reagens dienenden Substanz gelöst. Die Normlösungen sind gewöhnlich eigentliche oder rationelle, d. h. solche, welche bei $17,5^{\circ}$ C. in einem Liter oder 1000 cc Flüssigkeit von der chemischen Reaktionssubstanz genau 1 Äquivalent ($H = 1$ und Wasser = HO oder H_2O) in Grammen*) ausgedrückt oder $\frac{1}{10}$ Äq. (Zehntelnormlösungen) enthalten. Weicht der Gehalt von diesem Verhältnis ab und ist der Titre so gestellt, dass ein cc zur Bestimmung einer gewissen mit dem Äquivalentgewicht nicht korrespondierenden Quantität einer Substanz dient, so nennt man eine solche Normalflüssigkeit eine empirische. Eine Kochsalzlösung, von welcher je 1 cc z. B. 1 mg Silber angiebt, ist eine empirische Normallösung.

Die eigentlichen Normlösungen verdienen den Vorzug, weil sie die Rechnung ungemein erleichtern. Z. B. das Äq.-Gew. der krystallisierten Oxalsäure ist = 63. Eine Lösung von 63 g dieser Säure in so viel Wasser, dass das Volum der Lösung = 1 l oder 1000 cc beträgt, würde genau 47 g Kali sättigen oder neutralisieren, oder jeder cc der Normaloxalsäurelösung, welcher 0,063 g Oxalsäure enthält, würde auch je 0,047 g Kali und 10 cc der Normaloxalsäure je ($10 \times 0,047$) 0,47 g Kali neutralisieren. Demnach erfährt man die in einer Lösung befind-

*) Bei Anfertigung der Normlösungen sind unbedingt die älteren Äquivalente vorzuziehen, da die Normlösungen dann auch weniger konzentriert ausfallen. Legt man die neueren Zahlen zu Grunde, so ist es vorteilhaft, dieselben halbnormal zu stellen. In diesem Werke gelten die von Mohr, Fresenius u. a. gleichfalls angewandten älteren Normalgewichte, wonach auch die Faktoren in diesem Sinne ausgerechnet wurden.

liche Kalimenge, wenn man die Zahl der zur Neutralisation verbrauchten *cc* Normaloxalsäurelösung mit dem Äq.-Gew. des Kali in *mg* ausgedrückt multipliziert. Hätte man von der Normaloxalsäurelösung 50 *cc* verbraucht, so müsste die Kalilösung auch $50 \times 0,047 = 2,35$ *g* Kali enthalten.

Diese eigentlichen Normallösungen machen sogar jede Rechnung bei Erforschung des Prozentgehaltes in einer Substanz überflüssig, wenn man von dieser, gleichviel ob sie rein oder nicht rein ist, gerade $\frac{1}{10}$ Äq. in Grammen ausgedrückt zur Bestimmung verwendet. Man will z. B. den Prozentgehalt roher Pottasche an reinem kohlen sauren Kali bestimmen. Das Äq.-Gew. des letztern = 69. Man hätte also von der rohen Pottasche $\frac{1}{10}$ Äq. = 6,9 *g* abzuwägen. Zur Neutralisation dieser Menge würde $\frac{1}{10}$ Äq. oder 6,3 *g* Oxalsäure oder 100 *cc* Normaloxalsäurelösung erforderlich sein, wäre die Pottasche total rein oder 100%ig. Dagegen würde sie nur 50 *cc* der Normaloxalsäurelösung zur Neutralisation erfordern, enthielte jene zur Hälfte Kalisulfat, Chlorkalium, Feuchtigkeit oder wäre sie 50%ig. Je ein *cc* der Normallösung entspricht also 1% Gehalt an zu bestimmender Substanz.

Die Normalkalilösung besteht in einer Lösung von 47 *g* anhydri schem Kali in Wasser bis auf 1000 *cc* oder 1 *l* verdünnt. Je 1 *cc* enthält 0,047 *g* Kali. Das Äq.-Gew. der Essigsäure ist 51. Hätte man den Essigsäureanhydridgehalt eines Essigs zu bestimmen, so würde man von letzterem $\frac{1}{10}$ Äq. in Grammen ausgedrückt abwägen. Bestände der Essig nur aus Essigsäureanhydrid, wäre er also 100%ig, so würden zur Neutralisation auch $\frac{1}{10}$ Äq. in Grammen des Kalis oder 100 *cc* Normalkalilösung erforderlich sein. Enthält der Essig aber nur 5% Essigsäureanhydrid, so wird man auch die Sättigung genau mit 5 *cc* der Normalkalilösung erreichen.

Bei Anwendung einer Zehntelnormallösung, von welcher 100 *cc* $\frac{1}{100}$ Äq. in Grammen des Reagens enthalten, ist entsprechend auch nur $\frac{1}{100}$ Äq. des zu prüfenden Körpers abzuwägen, wenn die verbrauchten *cc* mit den Prozenten gleichen Schritt halten sollen.

Da in je 1000 *cc* Normallösung 1 Äq. bzw. 1 Atomgewicht des Reagens, in Grammen ausgedrückt, enthalten ist, so ist auch ein Volumen der einen Normallösung äquivalent demselben Volumen einer andern.

Die Darstellung einer Normallösung besteht darin, dass man das Reagens in demjenigen Zustande abwägt, in welchem es chemisch rein ist oder seine chemische Zusammensetzung sich durch Wägung berechnen lässt. Wollte man z. B. eine Normalkalikarbonatlösung bereiten, so müsste man das Karbonat oder das reine Bikarbonat, die gewöhnlich Sesquikarbonat und Feuchtigkeit enthalten, zuvor durch starkes Glühen in reines wasserfreies Monokarbonat verwandeln. Manche Substanzen bieten in ihrer Krystallform eine Garantie für das Gewicht ihrer sie konstituierenden Bestandteile, wie Chlorbaryum, Oxalsäure. In den Fällen, in welchen sich eine ihrem Äq.-Gew. entsprechende chemische

Verbi
wichts
sprech
Substa
in die
Wasse
lässt
dann
herzus
J
bewah
wie d
Wäre
andre
ist sie
forsch
analyt
eines
mit V
zu sel
frisch
her, v
dient
der M
treffen
mittel
auf e
den F
tralis
dünne
konze
neutr
einen

lösun
welch
rige
hält.
bilden
lassen
63 *g*

Verbindung nicht erreichen lässt, muss der Gehalt entweder durch Gewichtsanalyse oder eine Normalflüssigkeit erforscht und die dem Äq. entsprechende Menge durch Rechnung bestimmt werden. Man schüttet die Substanz oder die entsprechende Lösung nebst etwas destilliertem Wasser in die Massflasche, bewirkt die Lösung oder Mischung und giesst dann Wasser von 17—18° C. bis zu der Marke hinzu und mischt. Luftblasen lässt man durch Beiseitstellen der Flüssigkeit Zeit, auszutreten, um dann durch Nachgiessen von Wasser das Volum bis zur Marke wiederherzustellen.

Jede Normallösung, die frisch bereitete wie die längere Zeit aufbewahrte, ist vor ihrer Verwendung auf ihren Gehalt zu prüfen, oder, wie der Fachausdruck lautet: es ist der Titre derselben zu nehmen. Wäre eine Normallösung durch Abdunsten, durch Oxydation oder durch andre Einflüsse aus ihrem äquivalenten Verhältnisse herausgetreten, so ist sie auf den Titre zu stellen, d. h. es ist der Gehalt zu erforschen oder sie ist auf das Volumen zurückzuführen, welches den massanalytischen Bedingungen entspricht. Man notiert entweder den Gehalt eines *cc* oder man bringt sie auf den normalen Gehalt, durch Verdünnen mit Wasser. Ist die Titrierflüssigkeit zu schwach befunden worden, also zu sehr verdünnt, so verstärkt man dieselbe mit einer konzentrierten frisch bereiteten Lösung desselben Reagens, dessen Gehalt man vorher, wie oben angegeben, durch „Titre nehmen“ ermittelt hat. Man bedient sich hierbei des Seite 160 erwähnten Mischzylinders (Fig. 83) oder der Mischflasche (Fig. 82) und verfährt hierbei wie folgt: Ist die betreffende Lösung zu stark, was durch Gewichts- oder Massanalyse ermittelt wurde, so hat man dieselbe um so viel zu verdünnen, als Wasser auf einen Liter fehlt. Z. B. würde Normalkali zu stellen sein. Gesetzt den Fall, 10 *cc* einer Normalsäure würden durch 6.5 *cc* des Alkali neutralisiert. Demnach wird man 650 *cc* der Kalilösung auf 1 l zu verdünnen haben, um Normalkalilauge zu erhalten. Umgekehrt würde eine konzentrierte Säure, von welcher 5.8 *cc* ein richtig gestelltes Normalkali neutralisieren, derart zu verdünnen sein, dass 580 *cc* dieser Säure, auf einen Liter ergänzt, eine richtig gestellte Normalsäure geben.

Die Normallösungen für Sättigungsanalysen.

Normaloxalsäure (als Fundamentallösung oder Urnormallösung). Die Kleesäure oder Oxalsäure bildet gutgestaltete Krystalle, welche weder hygroskopisch sind, noch leicht verwittern, und deren wässrige Lösung sich, besonders bei Luft- und Lichtabschluss, unverändert hält. Es ist eine bei 20—22° C. abgetrocknete, ganze Krystalle bildende, beim Glühen auf dem Platinblech keinen Rückstand hinterlassende, also eine total reine Säure zu verwenden. Man wägt davon 63 g ab, schüttet sie unter Vermeidung jeden Verlustes in einen Liter

kolben, übergiesst sie darin mit ca. 300 *cc* destilliertem Wasser von ca. 17,5° C., bewegt den Kolben öfters, bis Lösung erfolgt ist, und giesst nun destilliertes Wasser bis fast zur Marke hinzu. Die Füllung bis zur Marke wird mittelst einer Pipette oder eines Tropfglases vervollständigt. Je 1 *cc* enthält 0,063 *g* Oxalsäure. Diese Normalsäurelösung muss mit der grössten Genauigkeit dargestellt werden, weil sie gleichsam als Urnormallösung gilt, nach welcher man den grössten Teil anderer Normallösungen auf den normalen Titre stellt. Dasselbe gilt von der

Normalschwefelsäure. Zu derselben lässt sich nur reine Schwefelsäure verwenden. Man verdünnt ca. 120 *g* einer solchen Säure mit so viel Wasser, dass das Gemisch ein Volum von 700 *cc* hat. Man bestimmt den Gehalt mit einer Normal-Alkalilösung oder gewichts-analytisch. Enthielten z. B. 10 *cc* des Säuregemisches 1,2855 *g* anhydrische Schwefelsäure, so würde man zur Darstellung von 1000 *cc* oder 1 *l* (1.2855 : 10 = 40 : x =) 311.16 *cc* der Mischung bis zu einem Liter verdünnen müssen. Oder kürzer, hätte man zur Neutralisation von 10 *cc* Normalkali 3,11 *cc* des Säuregemisches gebraucht, so wären 311 *cc* bis auf 1000 *cc* zu verdünnen. Die Bestimmung von Bruchteilen lässt sich durch $\frac{1}{10}$ - und $\frac{1}{100}$ -Normallösungen ausführen. An Stelle des Verdünnungswassers pflegt man sowohl bei der Normaloxalsäure, wie bei der Normalschwefelsäure ein Gemisch aus Wasser und Lackmustinktur zu verwenden und die Normalsäuren alsbald auf diese Weise mit der Indikatorsubstanz zu verbinden.

Normalsalpetersäure ist bei der Bestimmung der Erden, welche mit Schwefelsäure oder Kleesäure schwer- oder unlösliche Verbindungen geben, nicht zu entbehren. Das spez. Gew. einer 25%igen Salpetersäure ist bei 17.5° = 1.178. Man wägt 216 *g* $\left(\frac{216}{1.178} = 183.36 \text{ cc}\right)$ der 25%igen Säure ab, verdünnt sie in einem Massgefäss bis auf 1000 *cc* und prüft mit einer Normalalkalilösung. Oder man verdünnt eine Salpetersäure von unbekanntem Gehalt mit einem 2—3fachen Volum Wasser, prüft den Gehalt der Mischung mit Normalalkali und verdünnt nach dem Verhältnis. Gesetzt 10 *cc* Normalalkali hätten zur Sättigung 8 *cc* der verdünnten Säure erfordert, so wären 800 *cc* derselben bis zum Liter zu verdünnen.

Normalkali. Man hat gefunden, dass diese Lösung das Glas weniger angreift als eine Natronlösung, weshalb man sie besonders als alkalische Normallösung hält. Ihre Darstellung geschieht aus einem reinen Kalibikarbonat, welches man mit der 10fachen Menge Wasser gelöst mit Ätzkalk unter Kochen in einem eisernen Gefäss kaustisch macht. Die Titrestellung der Lauge geschieht in gleicher Weise, wie oben von der Normalschwefelsäure und Salpetersäure erwähnt ist, nur dass man den Gehalt mit Normaloxalsäure feststellt. Die Quetschhahnbürette

schliesst man mit einem Gummistopfen, in welchen man ein Chlorcalciumrohr mit einem Gemisch aus entwässertem Kalkglaubersalz angefüllt eingesetzt hat.

Normalammon wird aus dem 10⁰/₀igen Salmiakgeist (spez. Gew. 0.959 bei 17.5° C.) dargestellt, indem man 170—180 g *cc* auf annähernd $\frac{1}{2}$ l verdünnt. Das Titre bestimmt man nach Bedarf auf 1 l verdünnt.

Normalnatronkarbonat wird aus dem mit Wasser angerührten, eingekochten und geglühten reinen Natronbikarbonat dargestellt. Von dem Glührückstand werden 53 g gelöst. — Die Lösung mit Wasser bis auf 100 *cc* gebracht, giebt eine acidimetrische Normallösung, welche wegen ihres Kohlensäuregehaltes nur auf sehr heisse Säurelösungen angewendet werden kann.

Normallösungen für volumetrische Fällungsanalysen.

Zehntel-Normsilberlösung. 17 g trocknes Silbernitrat in Wasser gelöst und auf 1 l verdünnt. Wird, wie bei der Chlorbestimmung nach Mohrs Methode, neutrales chromsaures Kali (gelbes chromsaures Kali) als Indikator angewendet, so sind eine neutrale Silberlösung und eine neutrale Flüssigkeit, in welcher Chlor bestimmt werden soll, erforderlich. Man färbt die Chlormetalllösung mit dem Chromat schwach gelblich. Es entsteht nicht eher blutrot gefärbtes Silberchromat, bis alles Chlor als Chlorsilber gefällt ist.

Zehntel-Normalkochsalzlösung. 8.85 g des reinen, umkrystallisierten Chlornatriums oder Edelsteinsalz werden schwach geglüht und gelöst, die Lösung bis auf 1 l verdünnt. — Eine empirische Normallösung, von welcher 100 *cc* genau hinreichen, 1 g Feinsilber aus seiner Lösung zu fällen, enthält im Liter 5.416 g Chlornatrium.

Zehntel-Normalkupfervitriollösung. 12.47 g krystallisiertes reines schwefelsaures Kupferoxyd, in trocknen Krystallen, zu 1 l gelöst.

Zehntel-Normalquecksilberoxydnitratlösung. Reines krystallisiertes Quecksilberoxydnitrat (aus dem reinsten Quecksilbermetall bereitet) wird mit verdünnter Salpetersäure gelöst, bis zur Syrupkonsistenz eingekocht, wobei man hin und wieder etwas Salpetersäure so lange zusetzt, als gefärbte salpetrige Dämpfe entweichen. Die syrupdicke Flüssigkeit wird ungefähr im 20fachen Volum destillierten Wassers gelöst, das sich abscheidende basische Salz durch Zusatz von Salpetersäure nur zum Teil wieder in Lösung gebracht und filtriert. Die Titrestellung geschieht mit Zehntel-Normalkochsalzlösung, von welcher man 10 *cc* abpipettiert und mit einigen Körnchen Ferridcyankalium versetzt. Zu diesen 10 *cc* lässt man aus einer graduierten Pipette die Quecksilberoxydlösung tropfenweise unter Umrühren einfließen, bis ein (grünlichgelber) bleibender Niederschlag entsteht. Die Anzahl *cc* der verbrauchten Quecksilberoxydnitratlösung wären bis auf 10 *cc* zu verdünnen. Hätte

man z. B. 5,8 *cc* der Quecksilberlösung verbraucht, und man hätte 508.1 *cc* dieser Lösung, so wären diese letztern bis auf ein Volum von (5.8 : 10 = 508.1 : x =) 876 *cc* zu verdünnen. Der Indikator ist das Ferridcyankalium, mit welchem das Quecksilberoxydsalz (nicht aber das Quecksilberchlorid) den Niederschlag erzeugt; Quecksilberoxydnitrat und Chlornatrium setzen sich in Quecksilberchlorid und Natronnitrat um. Die obige Normallösung darf, wenn sie zur Bestimmung des Harnstoffs dient, keine überschüssige Säure enthalten. Zur Bestimmung der Chlorometalle ist diese Bedingung gerade nicht erforderlich.

Zehntel-Normalquecksilberchloridlösung. 13.55 *g* Quecksilberchlorid mit Wasser zu einem Liter Lösung gebracht.

Zehntel-Normalkalisulfatlösung. 8.7 *g* schwachgeglühtes kristallisiertes schwefelsaures Kali werden mit Wasser zu einem Liter Lösung gebracht. Bei der Bestimmung des Bleies dient als Indikator weisses, mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron getränktes und getrocknetes Schreibpapier.

Schwefelnatriumlösung ist eine empirische Normallösung. Sie wird aus Natronhydratlösung bereitet, welche man mit Schwefelwasserstoff übersättigt und dann mit so viel Natronhydratlösung mischt, bis der Schwefelwasserstoffgasgeruch fast verschwunden ist. Ihr Titre wird durch den Versuch mit Zinklösung von bekanntem Gehalt ermittelt. Wurden zur Fällung von 50 *cc* Zinklösung, welche in 100 *cc* 1 *g* Metall enthält, 23.5 *cc* der Schwefelnatriumlösung gebraucht, so entspricht je 1 *cc* der Lösung $\left(\frac{0.50}{23.5} =\right)$ 0.0212766 *g* Zinkmetall. Als Indikatorsubstanz ge-

braucht man bei der Zinkbestimmung eine Lösung von Bleizucker mit Kalinatrontartrat in alkalischer Natronlösung, von welcher man einen Tropfen neben einen Tropfen der mit der Schwefelnatriumlösung gemischten Zinklösung auf Fliesspapier setzt, so dass die Wasserränder beider Tropfen sich berühren. Bei einem Überschuss von Schwefelnatrium wird der Bleilösungstropfen sich schwarzbraun verändern. Der Zinkniederschlag darf selbst den Tropfen der Bleilösung nicht berühren, sondern nur die Flüssigkeit, welche sich um den Zinkniederschlagstropfen auf dem Fliesspapier infolge der Aufsaugung bildet.

Uranacetatlösung. Zur Darstellung eines Liters nimmt man ca. 35 bis 40 *g* käufliches gelbes Uranoxyd, befeuchtet es, wenn oxydulhaltig, mit konzentrierter Salpetersäure, trocknet es bei gelinder Wärme ein, löst es dann in verdünnter 25⁰/₁₀iger Essigsäure (75 *g*), setzt, um einen Rest von Nitrat zu zersetzen, ca. 10 *g* Natronacetat hinzu und verdünnt auf ca. 0.5 *l*. (Uranacetat erhält man auch im Handel.) Den Titre stellt man auf eine Lösung des neutralen Natronphosphats, welche in jedem *cc* 0.01 Phosphorsäureanhydrid enthält. Eine solche Lösung erhält man, wenn man aus 50.14 *g* des neutralen, mit 24 Äq. Wasser kristallisierten Natronphosphats 1 *l* Lösung macht, deren Gehalt man als Magnesiaprop-

phosphat genau bestimmt hat. — Zur Titrestellung nimmt man 50 *cc* dieser Natronphosphatlösung und macht sie erst mit Ammon alkalisch, dann mit Essigsäure sauer. Zu der Lösung lässt man, nachdem sie auf ca. 50—60° erwärmt ist, allmählich Uranlösung zufließen, bis ein Tropfen der Phosphorsäurelösung auf einem Porzellanteller neben einem Tropfen Ferrocyankalium durch eine braune Tingierung oder Fällung einen Überschuss des Urans andeutet. Hätte man bis zu diesem Punkte 24 *cc* Uranlösung verbraucht, so müssten 240 *cc* derselben auf 500, oder 480 *cc* der Lösung bis auf 1 *l* verdünnt werden, wenn je 1 *cc* 0.01 Phosphorsäure entsprechen soll. Soll die Uranlösung für Titrationsen von Kalkphosphaten dienen, so setzt man dem Natronphosphat vorteilhaft vor der Ammonzugabe 10—15 *cc* einer gesättigten Chlorcalciumlösung zu, oder aber, man löst chemisch-reines geglähtes Tricalciumphosphat in Salzsäure und verfährt sonst wie oben. Das Uransalz erzeugt einen eigelben Niederschlag, in freier Essigsäure unlöslich, in starken Säuren löslich. Die Uranoxydlösung ist vor direktem Sonnenlicht geschützt aufzubewahren.

Dreizehntel-Normalbleinitratlösung (zur Bestimmung der Phosphorsäure). Es werden vom Bleinitrat 49.65 *g* zu 1 *l* Lösung gemacht. Die Kontrolle des Titre geschieht mit einer Zehntel-Natronphosphatlösung, also mit 35.85 *g* dieses Salzes im Liter. Der Niederschlag ist in neutralen und kalten essigsäuren Lösungen nicht löslich. Die Phosphorsäurelösung wird möglichst neutralgemacht oder nur schwach sauer gelassen, mit etwas Natronacetat versetzt und dann so lange mit der Bleilösung versetzt, als ein Niederschlag entsteht. Die Endreaktion sucht man in einem Uhrgläschen zu erkennen, welches man auf ein schwarzes Papier gestellt hat. Die Phosphorsäuretitration mit Uran ist vorzuziehen.

Lösungen für volumetrische Oxydations- und Reduktionsanalysen.

Chamäleonlösung, Kalihypermanganatlösung. Man bereitet sich eine Lösung von ca. 60 *g* käuflichem krystallisierten Kalihypermanganat, welche man, bis auf ein Volum von 1000 *cc* verdünnt, absetzen lässt und dekantiert. Diese Lösung hält sich bei Lichtabschluss sehr lange und dient als Stammlösung, um aus derselben durch ca. 10fache Verdünnung die Probelösung zu erlangen. Den Titre dieser letzteren Probelösung stellt man auf 0.010 *g* metallisches Eisen. Man löst reinen, blanken Eisendraht, 1 *g*, in einem mit Kautschukventil versehenen Kölbchen in verdünnter Schwefelsäure, verdünnt die Lösung bis auf 100 *cc*, so dass jeder *cc* 0.01 *g* Eisen enthält, pipettiert 10 *cc*, welche 0.1 Eisen enthalten, ab und lässt aus einer Stehbürette (S. 166) so lange von der Chamäleonlösung dazu fließen, bis die Flüssigkeit eine schwachrötliche Färbung annimmt, alles Eisenoxydul also in Eisenoxyd übergeführt ist. Hätte man

dazu 96 cc der 10fach verdünnten Chamäleonlösung verbraucht, so würde man je 96 cc der Stammchamäleonlösung oder je 960 cc der 10fach verdünnten Stammsolution bis auf 1000 cc verdünnen müssen, wenn je 100 cc 0.1 g Eisen entsprechen sollen. Den gefundenen Titre notiert man auf der Flasche der Stammchamäleonlösung. Nach 1—2 Wochen der Aufbewahrung ist der Titre aufs neue zu prüfen. Die Eisenlösung muss viel freie Schwefelsäure enthalten, damit das entstehende Manganoxydul in Lösung übergeht, und die rötliche oder rosenrote Färbung der Flüssigkeit als Endreaktion erkennt man am besten, wenn man das Reaktionsgefäß auf ein weisses Blatt Papier stellt. Statt des Eisendrahtes, dessen Lösung zeitraubend ist, kann man auch 7 g schwefelsaures Eisenoxydulammon, ein sehr luftbeständiges Doppelsalz in schwefelsaurem Wasser lösen. 7 Teile dieses Salzes entsprechen 1 Teil Eisen. Man pflegt die Chamäleonlösung auch auf den Titre der Normaloxalsäure zu stellen. 1 Äq. Oxalsäure nimmt (wie 2 Äq. Eisenoxydul) 1 Äq. Sauerstoff auf und verwandelt sich in 2 Äq. Kohlensäure. Die Entfärbung der Chamäleonlösung in der erwärmten und mit verdünnter Schwefelsäure versetzten Oxalsäurelösung geht schneller vor sich als in einer kalten. Für diese Titrestellung macht man aus 35 g krystallisiertem Kalihypermanganat 1000 cc Lösung, lässt einige Tage absetzen und dekantiert und verdünnt von dieser Stammlösung zur Herstellung der Probelösung ca. 100 cc bis auf 1000 cc. Man pipettiert 10 cc Normaloxalsäure, versetzt mit ca. 5 cc verdünnter Schwefelsäure, erwärmt stark und lässt die verdünnte Chamäleonlösung hinzuströmen, bis ein Überschuss davon sich durch eine rötliche Färbung zu erkennen giebt. Würden hierzu 99.5 cc erfordert, so wären je 9.95 cc der Stammlösung oder 99.5 cc der verdünnten Lösung bis zu 100 cc zu verdünnen und es entsprächen dann je 10 cc dieser Lösung 1 cc Normaloxalsäure oder 0.063 g krystallisierter Oxalsäure. Hier wäre also die verdünnte Lösung gleich einer Zehntel-Normalchamäleonlösung. Nach einiger Zeit der Aufbewahrung ist die Chamäleonlösung vor ihrer Verwendung wieder auf ihren Titre zu prüfen. Hätte man nun z. B. auf 10 cc Normaloxalsäure 110 cc Chamäleonlösung verwenden müssen, so würde auch jeder cc dieser letztern Lösung

$$\left(\frac{10}{110} \times 0.063 =\right) 0.00572727 g \text{ Oxalsäure oder in Beziehung zur Eisenprobe}$$

$$\left(\frac{10}{110} \times 0.056 =\right) 0.005091 g \text{ Eisen oder } \left(\frac{10}{110} \times 0.072 =\right) 0.006546 g$$

Eisenoxydul entsprechen. — Die Chamäleonlösungen werden nur in Stehbüretten angewendet, weil sie in Berührung mit organischen Stoffen, in der Quetschhahnbürette mit Gummi, sehr bald ihren Titre einbüßen würden.

Zehntel-Normalkalibichromatlösung bereitet man durch

Lösung
Wasser
Eisen
E
Verdünn
0,001
E
arsen
um in
aufnim
man
in sel
Natro
Lösung
dünn
säure
Arsen
absch
müsse
ist h
Jod
Jodka
zur
ist a
schie
mit
Jodl
gere
spre
Vor
der
vorz
terse
wass
jodl
1 Ä
ten
25—
dies

Lösung von reinem, vollkommen trockenem Kalibichromat, 14.76 g, in Wasser und Verdünnung bis zum Liter. Jeder cc entspricht 0.0168 g Eisen oder 0.0216 Eisenoxydul. Ferridcyankalium dient als Tüpfelindikator.

Hundertstel-Normalkalibichromatlösung erhält man durch Verdünnen von 10 cc der Zehntellösung bis zu 100 cc. Je 1 cc entspricht 0,00168 g Eisen. Anwendung wie bei der vorigen.

Halbzehtel-Natronarsenitlösung, Halbzehtel-Normalarsenigsäure. 1 Äq. arsenige Säure nimmt 2 Äq. Sauerstoff auf, um in Arsensäure überzugehen. Da $\frac{1}{2}$ Äq. also 1 Äq. Sauerstoff aufnimmt und dem entsprechend der Titre zu stellen ist, so giebt man die Hälfte eines Zehntelq.-Äq. arseniger Säure, $\left(\frac{9.9}{2} =\right) 4.95 g$,

in sehr kleinen Stückchen, nebst 20 g reinem krystallisierten kohlen sauren Natron und ca. 6 g Wasser in ein Glaskölbchen, kocht bis zur klaren Lösung, welche sehr schnell erfolgt, setzt mehr Wasser zu und verdünnt bis zu 1 l. (Die arsenige Säure wird durch freies Jod zu Arsensäure oxydiert; freies Alkali unterstützt die Oxydation. Dagegen wird Arsensäure bei Gegenwart freier Säure durch Jodwasserstoff und Jodabscheidung in arsenige Säure verwandelt. 10 cc der Arsenitlösung müssen gerade 10 cc Zehntel-Normaljodlösung entsprechen. Die Lösung ist häufig auf ihr Titre zu prüfen.

Zehntel-Normaljodlösung. 12.7 g reines, zweimal sublimiertes Jod werden auf einem Uhrgläschen abgewogen und nebst 18—20 g Jodkalium und ca. 100 cc Wasser in eine Massflasche gegeben, bis zur Lösung sanft bewegt und dann bis auf 1 l verdünnt. Die Lösung ist an einem kühlen, dunklen Orte aufzubewahren. Die Titrestellung geschieht mit $\frac{1}{10}$ -Normalnatronarsenit, von welchem man 10 cc abpipettiert, mit einigen Tropfen klarem Stärkekleisterschleim versetzt und dazu die Jodlösung eintropft, bis blaue Färbung eintritt. Sind von einer längeren Zeit aufbewahrten Jodlösung 10.3 cc erforderlich gewesen, so entsprechen je 1 cc $(10.3:10 = 1:x)$ 0.9708738 cc Arsenigsäurelösung. — Vor der Anwendung wird die

Hundertstel-Normaljodlösung dargestellt, indem man 100 cc der obigen $\frac{1}{10}$ Jodlösung auf einen Liter verdünnt. Kontrolle ist häufig vorzunehmen.

Zweizehtel-Normalnatronhyposulfitlösung. Das unterschweflige saure Natron giebt mit freiem Jod Tetrathionsäure und Jodwasserstoff. Der Titre des Hyposulfits wird auf den der $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung gestellt, und da 2 Äq. der Unterschweflige Säure sich mit 1 Äq. Jod umsetzen, so sind $\frac{2 \times 124}{10} = 24.8 g$ des gut krystallisier-

ten Natronhyposulfits auf 1000 cc Lösung zu bringen. Man nimmt 25—25.5 g, löst in wenig Wasser und verdünnt auf 1000 cc. Zur Prüfung dieser Lösung versetzt man 10 cc derselben mit einigen cc Stärkekleister-

schleim (Seite 177) und lässt von der $\frac{1}{10}$ -Normaljodlösung bis zum Eintritt der blauen Färbung hinzufliessen. Hätte man von der Jodlösung beispielsweise 10.1 cc verbraucht, so wären 1000 cc bis auf 1010 cc zu verdünnen.

Indikatoren zur Massanalyse.

1. Für Sättigungsanalyse durch Alkalimetrie und Acidimetrie: Lackmuspigment. 100 g käuflichen ff. Würfellackmus werden mit Spiritus, welchem einige Tropfen Essigsäure zugesetzt wurden, so lange ausgezogen, als noch ein schmutzig-violett-roter Farbstoff (Orcein) abläuft. Sodann löst man in 600 cc Wasser auf, filtriert durch ein dichtes Papier, teilt das Filtrat in zwei Hälften und färbt die eine hiervon mit verdünnter Schwefelsäure deutlich rot, mischt beide Farbstofflösungen, setzt 100 cc Alkohol zu und mischt alles gut durch. Nach 1—2 Tagen Ruhe filtriert man die klare Lösung vom Bodensatz (Gips) durch ein dichtes Filtrum und bewahrt in offenen, nur gegen Staubeinfall geschützten Flaschen im Dunklen auf. Die Farbstofflösung sei violett und es werde $\frac{1}{2}$ cc hiervon mit ca. 20 cc Wasser verdünnt, durch einen Tropfen Normalensäure sofort in hellrot, durch einen Tropfen Normalalkali in blau verwandelt. Man kann den Lackmusfarbstoff (Azolitmin) auch aus der wässrigen Lösung durch viel absoluten Alkohol in Form eines indigofarbenen Pulvers niederschlagen und dies bei jedesmaligem Gebrauche erst, nach Bedarf, in Wasser lösen, doch genügt für alle Sättigungstitrationen das obige, bedeutend billigere Pigment.

Kochenilletinktur nach Luckow: 3 g Kochenille werden mit $\frac{1}{4}$ l Alkohol von 0.965 spez. Gew. längere Zeit mazeriert, die klare Lösung abgossen und als alkalimetrischer Indikator verwendet. Sowohl Lackmus als auch Kochenillepigment sind bei monochromatischem Licht (Natriumlicht) sehr sensibel. Alkalien färben Lackmusfarbstoff im Lichte der Glaubersalzperle schwarz, tintenfarbig, Säuren führen in farblos über. Kochenille erscheint unter gleichen Bedingungen bei vorherrschendem Alkali hochrot, bei Säurevorwalten wasserhell. Alkalische Kochenille-Lösungen sind möglichst bald zu titrieren, da dieselben sonst durch atmosphärischen Sauerstoff rasch entfärbt werden.

Haematoxylintinktur nach Wildenstein. 30 g des frisch ausgeschälten Kernes des Blauholzes werden geraspelt, mit 150 g Weingeist und 500 g destilliertem Wasser in einer verstopften Flasche einige Tage bei ca. 40° C. mazeriert, der abfiltrierten Tinktur 1.5 g eisenfreier Alaun und eine klare Lösung von 15 g geschmolzenem reinen Chlorcalcium, welche bis zur schwach sauren Reaktion mit Salzsäure versetzt ist, zugesetzt. Die dadurch trübe gewordene Flüssigkeit wird nun gerade mit soviel Salzsäure (einige Tropfen) versetzt, bis ein eisen- und kalkfreies Papier, damit angefeuchtet, pfirsichblütrot erscheint.

Phenolphtalein nach Luckow. 1 Teil käufliches Phenolphtalein

wird in
nur ein
farblos
nicht ab
metrisch

D
Coleus
säurere
toren,
färbt,
schrän

V
2
agens

von ca
die Fla
an ein
die Fl
digoka
lösung

bis 18
digo
S
stärke

und n
salz t
Natro
fällig
versch

mit 2
Lösun
einen
bleich
in ei

berei

H

wird in 30 Teilen Weingeist gelöst. Zu 100 cc der Probe setzt man nur einige Tropfen bei; das geringste Vorwalten von Alkali führt von farblos in intensives Purpur über. Die Reaktion ist von der Lichtspezies nicht abhängig, der Übergang augenblicklich, daher dieser Indikator für alkalimetrische Messungen höchst empfehlenswert.

Die sonstigen vorgeschlagenen Farbstoffindikatoren, wie Böttgers Coleuspigment*), Pettenkofers Kurkumaindikator und Weiskes Salicylsäurereagens können vorläufig, als nicht allgemein anerkannte Indikatoren, keine Beachtung finden. Cyanin wird durch Kohlensäure entfärbt, was zu beachten ist; seine Anwendung ist demnach nur beschränkt.

Von andren Indikatoren seien noch erwähnt:

2. Für Oxydations- und Reduktionsanalysen: Indigolösung (Reagens auf Salpetersäure). 5 g gepulvertes Indigo werden in einer Flasche von ca. 500 cc Kapazität mit ca. 25 g rauchender Schwefelsäure gemischt, die Flasche mit einem Glasstopfen dicht geschlossen und ungefähr 2 Tage an einen Ort von ca. 25° C. bei Seite gestellt. Nach dieser Zeit wird die Flasche mit destilliertem Wasser gefüllt und geschüttelt; oder Indigokarmin wird in stark verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die Indigolösung wird zur Betrachtung der Kali- und Natronflamme mit der 15 bis 18 fachen Menge Wasser verdünnt. Man erhält bereits lösliches Indigo (Indigoschwefelsäure) käuflich.

Stärkekleisterschleim (Stärkelelösung). 20 g reine Kartoffelstärke werden mit ca. 100 cc kaltem Wasser zu einem Brei verrieben und nach und nach in einen Liter kochendes Wasser eingerührt, 100 g Kochsalz und 10 Tropfen weisse Karbolsäure, oder besser $\frac{1}{4}$ g salicylsaures Natron zugemischt und nach vollständig erfolgter Lösung der vom allfälligen Bodensatze klar abgessene Schleim in mehreren kleinen, gut verschlossnen Flaschen, womöglich im Keller, aufbewahrt.

Jodkaliumstärkepapier. Man rührt 3 g reine Kartoffelstärke mit 250 cc kaltem Wasser an, kocht auch unter Umrühren, fügt die Lösung von 1 g Jodkalium und 1 g Soda hinzu, verdünnt das Ganze auf einen halben Liter, trinkt mit dieser Lösung Streifen feinen, weissen, bleichkalkfreien Druckpapiers, lässt dieselben trocknen und bewahrt sie in einem gut verschlossnen dunkelfarbigen Glase auf.

Die zur eudiometrischen Analyse notwendigen Reagentien wurden bereits Seite 152 angeführt.

*) Der alkoholige Auszug der Blätter von „Coleus Verschaffelti“.

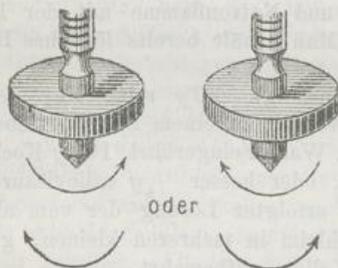
V. Abschnitt.

Gerätepraktikum.

Zu einem wohl abgeschlossenen Ganzen gehört nicht nur die Kenntnis der analytischen Methoden und der Handhabung der Apparate, sondern auch die Praxis der Geräteerhaltung. Wir wollen demnach alles Wissenswerte auch in dieser Hinsicht, soweit es der vorgeschriebene Raum gestattet, in gedrängter Kürze besprechen.

Die Waage. Dieselbe ist an einem hellen trocknen Orte aufzustellen, so dass die Teilung am Balken und die Bewegung der Zunge ohne Mühe und deutlich erkennbar ist; am besten ist es, wenn

Fig. 99.



das Licht schräg von der Seite fällt. Dabei muss der Standort ruhig und fest, die Standplatte möglichst an der Wand befestigt, ohne Verbindung mit dem Fußboden, sowie von gleichmässiger Temperatur, demnach vor der strahlenden Wärme des Ofens und hauptsächlich vor den Sonnenstrahlen geschützt sein. Des bequemen Zutrittes wegen empfehlen wir Brusthöhe für den Platz der Waage und stehendes Arbeiten, wenn sich solches mit den erstern Anforderungen vereinigen lässt. — Durch entsprechende Drehung der Stellfüsse (Fig. 99) wird das Gehäuse horizontal gestellt, so dass das Lot in Mitte der ringförmigen Fassung oder des Richtpunktes einspielt. — Beim Aufsetzen des Balkens muss das Stativ in arretiertem Zustande sein, die Pinsel für Schalenberuhigung ganz herausstehend, und es ist der Balken möglichst nur an dem dicken Teil der Zunge nahe dem Balkenkörper anzufassen. — Zeigt die Zunge vielleicht nicht richtig auf den Mittelstrich der Skala, oder liegt sie hinten an, so kann sie im untern, schwächern Teile etwas zurecht gebogen werden, was ganz ohne Schaden für die Waage geschieht; dabei ist der Balken arretiert auf dem Stativ zu belassen und über der Mittelachse mit dem Finger der linken Hand sanft auf das Stativ aufzudrücken, während die rechte Hand die Biegung bewerkstelligt. — Die Achsenschnitten und die drei Lager müssen öfters mit einem Pinsel von etwa aufliegendem Staube gereinigt werden.

Ist die Wage derart richtig postiert und vorbereitet, so schreitet man zur Regulierung (Justierung) derselben. Man prüft vor allem ihren Ausschlag (Seite 112) bei unbelasteten, sodann bei, mit zwei ganz gleichen Gewichtstücken beschwerten Schalen. Der Ausschlag soll in beiden Fällen ein gleicher sein, d. h. die Zunge muss rechts und links gleich schwingen. Ist dies nicht der Fall, so hat man jene Seite des Wagbalkens zu belasten, gegen welche der Ausschlag ein grösserer war. Hierzu dient die an jeder besseren Wage befindliche Regulier-
 vorrichtung. Dieselbe besteht entweder in einem (Fig. 100) an der Zunge oder auch an der (Seite 108 erwähnten) Mikrometerschraube angebrachten Richtfahne. Je nachdem man dieselbe nach rechts oder links dreht, wird die korrespondierende Balkenhälfte mehr belastet. Man rückt die Richtfahne so lange, bis der Ausschlag beiderseits vollkommen gleich ist. Bei einigen Wagenkonstruktionen, z. B. bei der von Sartorius (Fig. 42, Seite 110), Bunge u. a., ist an der vorerwähnten mittleren Mikrometerschraube statt einer einfachen Fahne eine horizontale, um die Mittelachse drehbare Mikrometerschraube mit Mutter angebracht; durch diese Anordnung ist es ermöglicht, die Wage höchst bequem und genau zu regulieren. Man nimmt, wie vorher beschrieben wurde, zuerst durch Drehung der horizontalen Mikrometerschraube die grobe Regulierung vor und besorgt dann, durch Vor- oder Zurückschrauben der Mutter die feine Regulierung. Die Empfindlichkeit der Wage prüft man durch den Ausschlag bei geringerer und grösserer Belastung. Schlägt dieselbe, bei $\frac{1}{2} mg$ Belastung (mittelst des Reiters Fig. 43 etc.) 4—5 Teilstriche (*mm*) am Gradbogen aus, so genügt dieselbe für alle hier zu beschreibenden Analysen. Überdies hat man ihre Empfindlichkeit noch bei Maximalbelastung (welche der Mechaniker immer angiebt) zu prüfen. Ist die Wage z. B. auf 50 g eingerichtet, so belastet man dieselbe nahezu in dieser Höhe beiderseits mit Gewicht- und Tarastücken, gleicht mit einem Reservereiter aus und setzt nun den Centigrammreiter auf den 1. Teilstrich des Balkens von der Mitte aus; schwingt die Wage sodann 2—3 Teilstriche mehr nach der entgegengesetzten Seite, so ist deren Leistung vollkommen befriedigend. Die Empfindlichkeit ergibt sich aus der Division der Miligrammüberlastung durch die Schalenbelastung. Hätten wir z. B. die Wage im vorliegenden Falle beiderseits mit 50 g belastet, so würde die Empfindlichkeit gleich sein $1 mg : 50 g$. Nun entsprechen aber 50 g auch 50000 mg, sonach $\frac{1}{50000} =$ der Empfindlichkeit der Wage, d. h. dieselbe zeigt bei 50 g Belastung noch den fünfzigtausendsten Teil derselben, durch einen Ausschlag von 2—3 Graden, an.

Man kann die Empfindlichkeit der Wage, wie bereits auf Seite 108

Fig. 100.



erwähnt wurde, durch Zusammenfall des Schwerpunktes mit der Achse grösstmöglich steigern. An der eben dort erwähnten aufrechten Mikrometerschraube befindet sich eine meist flache und ziemlich grosse Mutter, welche man so lange höher schraubt, bis das Maximum der Empfindlichkeit (der grösste Ausschlag) erzielt wurde. Zu weit darf man allerdings nicht gehen, da sonst ein Moment eintritt, wo die Wage selbst bei der kleinsten einseitigen Überlastung gar nicht zur Ruhe kommen will; man muss sodann die Schraubenmutter wieder tiefer stellen.

Wagegehäuse. Bei den Gehäusen mit Schnepperschieber ist letzterer beim Herunterlassen mit der einen Hand an der Handhabe zu unterstützen, während mit der andern Hand die Schnepperfeder ausgelöst wird. Seitenthüren, wo solche an den Gehäusen sind, haben ausser dem von aussen beweglichen Verschluss meist noch einen andern definitiven (Riegel), der nur von innen bewerkstelligt werden kann. Die Vordertüren haben ebenfalls einen Verschluss: Messingknöpfchen oder abziehbare Schlüssel. Die vorkommenden Mittelteile zwischen den Vordertüren sind meist durch einen Riegel, innen, in Mitte der oberen Kante, befestigt, welcher heruntergewendet werden kann, worauf sich das Mittelteil oben herausschlagen und dann auch unten ausheben lässt.

Die Bodenplatte des Gehäuses besteht aus Holz, Porzellan, dickem Glas, Marmor oder Eisen und kann bei manchen Wagen abgeschraubt werden, um zeitweise den Arretierungsmechanismus zu reinigen oder mit chemisch reinem Glycerin zu schmieren.

Die Metallteile der Wage können mit einem Pinsel oder Handschuhleder vom Staub gereinigt werden, die Holzteile mit einem reinen weichen Leinwandläppchen; zum Putzen der Glasscheiben wird ein Läppchen mit geschlemmter Kreide genommen. Wagebalken, Schalen und Schalenbügel sind vor Stoss, Fall oder andern intensiven Erschütterungen zu bewahren.

Gewichte. Dieselben sollen nach Gebrauch immer gleich in die zugehörige Kasette eingesetzt werden. Feucht angelaufene Gewichtstücke trockne man mit weichen Handschuhleder ab.

Platingefässe. Sobald dieselben blind, d. i. ohne Glanz erscheinen, reibe man sie mit einem am Lichte schwarz gebrannten Korkstöpsel ab. Genügt dies nicht, so nehme man etwas Seesand (Kalksilikatgebilde aus dem Badeschwamm), nie aber, wenn auch noch so feinen, Flusssand, und putze damit die matten Stellen wieder blank.

Fette Glasgefässe werden mit fein verteiltem Filterpapier und wenig Wasser sehr gut gereinigt. Hartnäckige Fette bringt man mit Natronlauge oder Kalipermanganatlösung und Schwefelsäure weg. Ölfette Gefässe wäscht man mit Äther und spült mit Alkohol nach.

Schneiden des Glases. Man ritzt mit einer dreikantigen Feile das Gefäss an und legt an den Ritz einen glühenden Glasstab. Der

entsteh
nach all
B
gesetzt
reits v
gebroch
bestimm
wünsch
man m
feile g
S
mit ob
der Be
Grobe
E
man d
terling
auf m
A
erhitz
sie vo
nach
Erkal
absch
analys
fordern
schrie
man
befrei
43—
stark
linde
hierzu
zusam
anzul
verst
wegg
gelin
Zusan
satz
Die
vorzi

entstehende Sprung folgt dem Glasstabe, so lange dieser heiss genug ist, nach allen Richtungen. Dies ersetzt vollkommen die kostspielige Sprengkohle.

Bohren des Glases. Altes, dem Sonnenlichte längere Zeit ausgesetzt gewesenes Terpentinöl wird mit Kampfer übersättigt. In diese bereits von Berzelius empfohlene Bohrfüssigkeit taucht man eine frisch abgebrochne, dreikantige oder runde Feile und bohrt, indem man an einem bestimmten Punkte die Feilenkante, konstant drehend, einsetzt, die erwünschte Vertiefung, welche endlich zu einer Öffnung durchbricht, die man mit einer passenden, gleichfalls mit obiger Lösung benässter Rundfeile glatt schleift.

Schleifen des Glases. Dies geschieht mittelst einer gleichfalls mit obiger Flüssigkeit genässten Flachfeile, welche man in gelind drehender Bewegung bei schwachem Drucke über die zu schleifende Kante führt. Grobe Glasgefässe schleift man einfach mit Sandstein und Wasser.

Biegen des Glases. Um eine Glasröhre im Knie zu biegen, hält man dieselbe zuerst so lange in die leuchtende Gasflamme eines Schmetterlingbrenners, bis dieselbe vollkommen berusst und erweicht ist, worauf man die erwünschte Biegung durch schwachen Handdruck erzielt.

Ausziehen des Glases. Eine nicht zu dünnwandige Glasröhre erhitzt man ca. 3 cm weit in einer starken Gas- oder Spiritusflamme, bis sie vollkommen erglüht, hebt sodann von der Flamme weg und zieht nach Bedarf in eine beliebig feine Spitze aus, welche man, nach dem Erkalten, mit einer feinen Feile abschneidet und an schwacher Flamme abschmilzt. Das Ausziehen der Verbrennungsröhren zur Elementaranalyse wird im zweiten Band ausführlich beschrieben werden.

Ausblasen und Ansetzen des Glases. Diese Operation erfordert schon einen geübten Arbeiter, doch sei dieselbe hier kurz beschrieben. Das Ausblasen einer Röhre zu einer Kugel geschieht, indem man das kurz abgeschmolzene und von dem Glasnabel durch Abspinnen befreite Röhrende zuerst in der Flamme eines Bunsenbrenners (Seite 43—45) oder eines Gebläses tüchtig erweichen lässt (d. i. bis letztere stark gelb leuchtet) und es dann, ausserhalb der Flamme, durch gelindes Lufteinpresse aufbläst. Kugelhöhren stellt man her, indem die hierzu bestimmte Glasröhre zuerst in der Flamme erweicht und achsial zusammengedrückt wird, um an der aufzublasenden Stelle Glasmasse anzuhäufen. Sodann verschliesst man ein Ende der Röhre, erhitzt die verstärkte Stelle heftig und bläst, nachdem das Rohr von der Flamme weggehoben wurde, gelinde hinein. Das Ansetzen oder Löten des Glases gelingt dem Empiriker höchst selten; als Regel gilt, dass nur Gläser einer Zusammensetzung, also erzeugt aus einem und demselben Glasse, angeschmolzen werden können, ohne beim Erkalten zu reissen. Die niedrigen Preise derartiger Glaswaren, wie dieselben Thüringen in vorzüglicher Ausführung liefert, werden wohl keinen Chemiker mehr in

die unangenehme Lage setzen, derartige Glasbläserarbeiten selbst ausführen zu müssen, welche übrigens nie so exakt ausfallen wie die bezognen Geräte.

Beschreiben und Bezeichnen des Glases. Dies geschieht mittelst des in jeder Chemikalienhandlung um den Preis von 2—4 Mark zu beziehenden Schreibdiamanten (meist kleine gefasste Borkrystalle). Man bringe das Glas auf eine weiche Unterlage, z. B. ein mehrfach zusammengefaltetes Tuch, und schreibe unter gelindem Druck auf dem Glase die gewünschte Zahl oder Bezeichnung auf. Oder: man überzieht die zu ätzende Glasfläche mit einem sogenannten Ätzgrund (Bienenwachs und Terpentin zu einer halbweichen Pasta zusammengeschmolzen und lauwarm gleichmässig auf dem Glase aufgetragen), in welchen man die Nummern oder Zeichen eingräbt, damit an diesen Stellen die Glasfläche blosgelegt werde. Teilungen an Messröhren, Thermometern etc. schneidet man mit eigenen Teilmaschinen, von denen hier nur die von Bunsen konstruierte erwähnt sei, in den Ätzgrund. Sodann streicht man über die Teilung einen Brei, erzeugt aus einfach verdünnter englischer Schwefelsäure mit so viel eingerührtem, feingepulvertem Flusspat, dass alles ein dickliches Gemisch giebt, und überlässt 8 bis 12 Stunden der Einwirkung, worauf die Ätzung zuerst mit Wasser, dann mit Terpentinöl gereinigt wird. Um Glasätzungen besser sichtbar zu machen, reibt man die Teilungen mit einem Graphitstift oder mit blauem Krajon ab.

Beschreiben und Bezeichnen des Porzellans. In konzentriertes Kaliwasserglas rührt man feinst geschlemmten Graphit ein, schreibt mit einem feinen Pinsel oder einer Kieffeder die Zeichen auf das Porzellan und lässt an der Luft vollkommen trocknen. Hierauf überfährt man mittelst eines Pinsels das Zeichen mit einer wässrigen Lösung von Salmiak oder Ammonsulfat, lässt abermals eintrocknen und brennt vorsichtig über einer Bunsenschen oder Gebläselampe gelinde ein. Diese Bezeichnungsart genügt und ist höchst einfach durchführbar. Soll dieselbe sehr dauerhaft sein, so muss man eine ächte Porzellanfarbe wählen (z. B. Kupferkobaltschwarz) und sie in einer Form oder Muffel einbrennen. In diesem Falle ist es vorzuziehen, derartige Ausführung von einem Porzellanmaler besorgen zu lassen.

Kitt für Glas auf Messing, Eisen, Horn und Kautschuk. 5 Teile Fichtenharz, 1 Teil gelbes Bienenwachs und 1 Teil roter Ocker werden auf dem Wasserbade zu einem gleichmässigen Magma geschmolzen. Die zu kittenden Glasstellen erwärmt man vor dem Auftragen des Kittes. Sind dieselben vorher mit Sand etwas rau gerieben worden, so hält die Kittmasse noch besser darauf. Die Kittstelle verträgt 2 Atmosphären Spannung, ohne zu reissen.