

ERSTE ABTHEILUNG.

ALLGEMEINER THEIL.

DRITTE ABTHEILUNG

ALGEBRA FÜR THEIL

A
Die
Opera
ersten
litratur
nur d
wobe
zu m
der a
Opera
Schei
den h

Analy
vielen
Gena
wend
der
abhän
die g
genst
gesta

Erste Unterabtheilung.

A u s f ü h r u n g d e r A n a l y s e.

Erster Abschnitt.

Die Operationen.

§. 1.

Die meisten der bei quantitativen chemischen Analysen vorkommenden Operationen sind ihrem Begriff und ihrer Aufgabe nach bereits in dem ersten Abschnitte des propädeutischen Theiles meiner Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse abgehandelt worden; wir haben daher hier nur die der quantitativen Analyse eigenthümlichen in Betracht zu ziehen, wobei uns zugleich Gelegenheit gegeben sein wird, auf das aufmerksam zu machen, was, in Erwägung des besonderen Zwecks, bei der Ausführung der allgemeinen chemischen Operationen berücksichtigt werden muss. — Operationen, welche nur bei gewissen besonderen Bestimmungs- oder Scheidungsmethoden vorkommen, werden nicht hier, sondern unten an den betreffenden Stellen besprochen.

§. 2.

I. Die Quantitätsbestimmung.

Die Quantitätsbestimmung der Körper geschieht bei der chemischen Analyse in der Regel durch Wägen, bei Gasen und Flüssigkeiten in vielen Fällen durch Messen. Die Richtigkeit der Resultate ist von der Genauigkeit des Wägens und Messens sowohl des zur Untersuchung verwendeten Körpers, als auch der erhaltenen Educte oder Producte oder der bei Maassanalysen gebrauchten wirkenden Flüssigkeiten geradezu abhängig; es muss daher beiden Operationen von Seiten des Analytikers die grösste Aufmerksamkeit geschenkt werden. Die Wichtigkeit des Gegenstandes mag es entschuldigen, wenn wir demselben etwas mehr Raum gestatten, als es vielleicht die Consequenz erheischt.

§. 3.

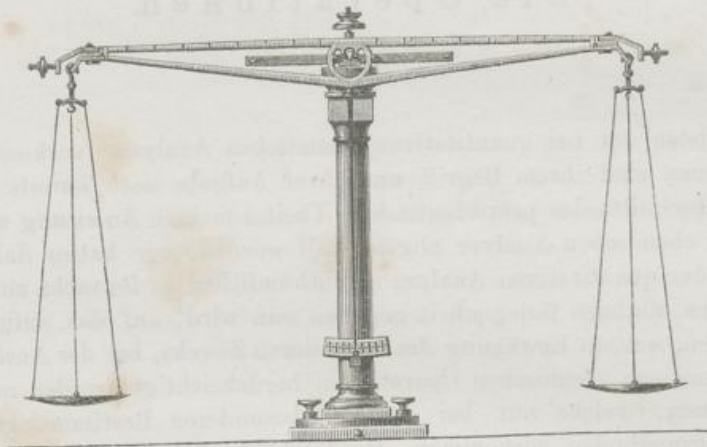
1. Die Gewichtsbestimmung.

Die genaue Ausführung dieser Operation wird durch den Besitz einer guten Wage und richtiger Gewichte bedingt. Bevor wir daher das bei dem Wägen selbst zu Bemerkende in Betracht ziehen, müssen wir vor Allem die Apparate dazu näher ins Auge fassen.

a. Die Wage.

Eine Wage, wie sie der Chemiker zu analytischen Zwecken bedarf, und zwar eine von sehr empfehlenswerther Construction, stellt Fig. 1 dar.

Fig. 1.



— Wenngleich die Theorie der Wage in das Gebiet der Physik und daher eine ausführliche Auseinandersetzung derselben nicht hierher gehört, so dürfte doch eine Hervorhebung dessen, was man vor Allem im Gedächtnisse haben muss, sowohl wenn man eine Wage auf ihre Brauchbarkeit zu analytischen Zwecken prüfen, als auch wenn man beim Wägen sich vor Fehlern sicher stellen will, nicht am unrechten Orte sein. Die Erfahrung spricht dafür, dass nicht alle jungen Chemiker davon die nöthige völlig klare Anschauung haben.

Die Brauchbarkeit und Güte einer Wage ist von zwei Punkten abhängig, nämlich erstens von ihrer Richtigkeit und zweitens von ihrer Empfindlichkeit.

§. 4.

Die Richtigkeit einer Wage ist durch folgende Umstände bedingt:
 α. Die Drehungsaxe der Wage muss über ihrem Schwer-

§. 4.]

punk
einer
haupt
hungs
diesel
Schale
kein G
solte
lich.
es ka
würde
ganz
Seite,
Folge
urspr
unter
der S
Pende
Schw
mit
Wie
erhäl
Aufh
ins G
wiede
heiss
Balk

darf
meng
viele
gend
aber
mehr

mitt
über
punk
liegt
wäh
einig
Bei
zu s
Stüt
Schw

punkte liegen. — Dieser Umstand bedingt weniger die Richtigkeit einer Wage, als vielmehr die Thatsache, dass man mit einer Wage überhaupt wägen kann. Denn fielen der Schwerpunkt der Wage in die Drehungsaxe, wäre also die Schwere des ganzen Systems gleichförmig um dieselbe vertheilt, so würde ja die Wage bei gleicher Belastung beider Schalen in jeder Stellung verharren, die sie bekäme; es wäre ja alsdann kein Grund vorhanden, warum der Wagbalken horizontale Lage annehmen sollte, die Wage würde nicht schwingen, das Wägen wäre somit unmöglich. — Fielen aber der Schwerpunkt gar über die Drehungsaxe, so wäre es kaum möglich, den Wagbalken horizontal zu stellen, das heisst, er würde in dieser Lage nur so lange beharren, als sich der Schwerpunkt ganz senkrecht über der Axe befände. Jede Belastung auf der einen Seite, jeder Hauch oder Anstoss, der dieses Balanciren störte, würde zur Folge haben, dass der Wagbalken auf die eine Seite fielen, ohne in seine ursprüngliche Stellung zurückzukehren. — Fällt aber der Schwerpunkt unter die Drehungsaxe, so muss der Wagbalken bei gleicher Belastung der Schalen horizontale Lage annehmen. Die Wage stellt ja alsdann ein Pendel dar, dessen Länge gleich der Länge der Linie ist, welche den Schwerpunkt mit dem Stützpunkt verbindet, und dessen Richtungslinie mit dem Wagbalken in jeder Stellung desselben rechte Winkel bildet. Wie nun eine an einem Faden aufgehängte Kugel, wenn sie einen Anstoss erhält, nach vollendeten Schwingungen stets wieder senkrecht unter den Aufhängepunkt zu stehen kommt, so muss auch eine Wage, welche einmal ins Gleichgewicht gesetzt ist, wenn sie einen Anstoss bekommt, immer wieder in die ursprüngliche Gleichgewichtsstellung zurückkehren, das heisst, ihr Schwerpunkt muss senkrecht unter den Stützpunkt fallen, ihr Balken folglich die wagerechte Stellung einnehmen.

Um aber die Kraft richtig zu beurtheilen, mit der dies geschieht, darf man nicht vergessen, dass die Wage kein einfaches, sondern ein zusammengesetztes Pendel ist, d. h. ein solches, bei dem sich nicht ein, sondern viele materielle Punkte um den Drehpunkt bewegen. Die träge zu bewegendende Masse ist also gleich der Summe derselben, die bewegendende Kraft aber gleich der Differenz, um welche die unter der Drehungsaxe liegenden mehr betragen, als die darüber befindlichen.

β. Die Aufhängepunkte der Wagschalen müssen mit der mittleren Drehungsaxe in einer Ebene liegen; denn fallen sie über dieselbe, so wird bei zunehmender Belastung der Schalen der Schwerpunkt des ganzen Systems, welcher ursprünglich unter der Drehungsaxe liegt, mehr und mehr in die Höhe rücken, er wird sich dem Stützpunkte fortwährend nähern; denn das Gewicht, welches auf die Schalen drückt, vereinigt sich ja in den relativ hochgelegenen Aufhängepunkten derselben. Bei einem gewissen Maass der Belastung wird sonach die Wage plötzlich zu schwingen aufhören, nämlich dann, wenn der Schwerpunkt bis in den Stützpunkt hinaufgerückt ist; bei noch grösserer Belastung wird der Schwerpunkt über den Stützpunkt fallen, die Wage wird überschnappen. —

Sind hingegen die Aufhängepunkte der Schalen tiefer gelegen als der Stützpunkt, so wird der Schwerpunkt des Systems bei zunehmender Belastung der Schalen fortwährend tiefer rücken, die Pendellinie wird somit verlängert; es wird grössere Kraft erfordert, das längere Pendel nunmehr zu gleichem Ausschlag zu bringen, die Wage wird bei wachsender Belastung mehr und mehr unempfindlich und träge. — Liegen aber alle drei Schneiden in einer Ebene, so hat zunehmende Belastung zwar eine fortwährende Näherung des Schwerpunktes zum Stützpunkt zur Folge, niemals aber kann er ihn ganz erreichen, niemals wird die Wage ganz zu schwingen aufhören, ebensowenig wird ihre Empfindlichkeit abnehmen, sie wird im Gegentheile — theoretisch betrachtet — gesteigert, eine Steigerung, welche jedoch durch andere Umstände (vergl. §. 5) compensirt wird. —

γ. Der Wagbalken muss eine solche Festigkeit und Starrheit haben, dass er bei dem Maximum des Gewichts, womit die Wage hinsichtlich ihrer ganzen Construction überhaupt belastet werden darf, durchaus keine merkliche Biegung erleidet, — denn biegt sich der Balken, so kommen die Endschneiden ja tiefer zu liegen als die Mittelschneide, die Wage wird also bei zunehmender Belastung fortwährend träger werden, wie wir soeben gesehen haben. Durch zweckmässige Construction des Balkens muss diesem Uebelstande daher vorgebeugt sein. Die geeignetste Form desselben ist die eines gleichschenkligen stumpfwinkligen Dreiecks, oder einer Raute.

δ. Die Arme der Wage müssen gleichlang, d. h. die Aufhängepunkte der Schalen müssen gleichweit vom mittleren Stützpunkte entfernt sein, — denn ist die Entfernung eine ungleiche, so wirkt ja, wenn man beide Schalen mit zwei gleichen Gewichten belastet, das eine an einem längeren Hebelarm, folglich wird die Wage alsdann nicht einsteigen, sondern nach der Seite des längeren Arms ausschlagen.

§. 5.

Die Empfindlichkeit einer Wage hängt vorzüglich von drei Umständen ab.

α. Die Reibung der Schneiden auf ihren Pfannen muss möglichst gering sein, — was sowohl durch die Form beider, als auch durch das Material, aus dem sie gemacht sind, bedingt ist. Die Schneiden müssen von gutem Stahl, die Pfannen können aus demselben gearbeitet sein; besser ist es aber, wenn wenigstens die mittlere Schneide auf Achatunterlagen, und zwar völlig ebenen, liegt. Um es sich klar zu machen, warum auch die Endschneiden so wenig wie möglich Reibung haben dürfen, braucht man sich nur zu erinnern, was vorgehen würde, wenn die Schalen an starren Stäben in unbeweglichen Punkten befestigt wären. Eine Wage könnte dann unmöglich empfindlich sein; denn legte man auf die eine Seite ein Gewicht, so würde dies zwar Veranlassung

sein, d
erhiel
werden
einen
gesetz
in der
ren An
um so
unemp

β
hinlä
wird j
Kugel
seukre
liche,
einer
je kür
andere
Ueber
stellun
unver
dass b
der Sc
punkt
einers
Masse
pfindl
lastun
langsa
Schwe
allzus

dies a
stellte
zuneh
Empf
gesch
Stütz
balke
geleg
um s
um s
empfi
bei g
als e

sein, dass sich die belastete Schale senkte, dass man also einen Ausschlag erhielte; diese Veranlassung würde aber alsobald dadurch compensirt werden, dass sich die belastete Schale, da sie mit dem Balken fortwährend einen rechten Winkel zu machen gezwungen ist, nach innen, die entgegengesetzte aber nach aussen richtete, wodurch begreiflicher Weise die Wage in der Art ungleicharmig würde, dass das aufgelegte Gewicht am kürzeren Arm wirkte. — Je grösser nun die Reibung an den Endschneiden ist, um so mehr nähert sich die Wage dem beschriebenen Zustande, um so unempfindlicher muss sie folglich werden.

β. Der Schwerpunkt der Wage muss dem Stützpunkte hinlänglich nahe liegen. — Je näher er demselben liegt, um so kürzer wird ja das Pendel. Wie nun eine an einem kleinen Faden aufgehängte Kugel durch gleichen Anstoss in einem weit grösseren Winkel von ihrer senkrechten Lage entfernt wird, als eine an einem langen Faden befindliche, so muss ja auch eine Wage durch ein gleiches Uebergewicht auf einer Seite um so mehr aus ihrer Gleichgewichtsstellung entfernt werden, je kürzer die Linie, an der das Pendel schwingt, oder, was dasselbe in anderem Ausdrücke ist, je kleiner der Hebelarm, an dem die, durch ein Uebergewicht auf einer Seite zu überwindende, die Wage zur Gleichgewichtsstellung treibende, bei richtiger Lage der drei Schneiden an und für sich unveränderliche Kraft (vergl. §. 4, α) wirkt. — Wir haben nun oben gesehen, dass bei einer Wage, deren mittlerer Stützpunkt mit den Aufhängepunkten der Schalen in einer Ebene liegt, durch Belastung der Schalen der Schwerpunkt fortwährend hinaufrückt; eine gute Wage wird also durch Belastung einerseits empfindlicher, andererseits durch Zunahme der zu bewegenden Masse und vermehrte Reibung ungefähr in demselben Grade minder empfindlich, d. h. ihre Empfindlichkeit wechselt nicht wesentlich mit der Belastung. — Je näher der Schwerpunkt der Drehungsaxe liegt, um so langsamer schwingt die Wage. Man darf daher in der Regulirung des Schwerpunktes nicht zu weit gehen, denn nähert man ihn dem Stützpunkte allzusehr, so kommt man mit dem Wägen kaum zu Ende.

γ. Der Wagbalken muss möglichst leicht sein. — In wiefern dies auf die Empfindlichkeit der Wage influirt, geht aus den eben angeestellten Betrachtungen hervor. Wir haben gesehen, dass eine Wage bei zunehmender Belastung einerseits empfindlicher werden muss, wenn ihre Empfindlichkeit im Ganzen nicht abnehmen soll, und dass dieses dadurch geschieht, dass sich der Schwerpunkt mit zunehmender Belastung dem Stützpunkte fortwährend nähert. Je grösser nun das Gewicht des Wagbalkens an und für sich, um so weniger wird eine auf beide Schalen aufgelegte gleiche Belastung den Schwerpunkt des ganzen Systems ändern, um so langsamer wird sich der Schwerpunkt dem Stützpunkte nähern, um so weniger die vermehrte Reibung compensirt werden, um so unempfindlicher die Wage sein. — Weiter kommt dabei in Betracht, dass bei gleicher bewegender Kraft eine geringere Masse leichter bewegt wird als eine grössere (§. 4, α).

§. 6.

Nach diesen Vorausschickungen können wir nun ohne Weiteres zur Prüfung einer Wage hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit zu analytischen Zwecken übergehen, nachdem wir zuvor auf folgende der Erfahrung entnommene und durch den blossen Augenschein wahrzunehmende Umstände aufmerksam gemacht haben.

- 1) Für bei weitem die meisten Zwecke genügt eine Wage, welche mit 70 bis 80 Grammen auf jeder Schale belastet werden kann.
- 2) Die Wage muss zum Schutz gegen Staub mit einem Glaskasten umgeben sein. Man sehe darauf, dass derselbe nicht zu klein, namentlich seine Seitenwände nicht zu nahe an den Schalen sind. Es ist nothwendig, dass man nach dem Auflegen der Gewichte das Glasgehäuse mit Leichtigkeit schliessen und somit bei Abhaltung allen Luftzuges wägen kann; es muss daher entweder der vordere Theil aus einem feststehenden Mittelstück und zwei seitlichen Thürchen bestehen, oder es müssen, sofern die Vorderseite ein Ganzes und zum Aufschieben eingerichtet ist, die Seitenwände des Kastens mit Thürchen versehen sein.
- 3) Es ist unerlässlich, dass die Wage eine gute Arretirung habe, das heisst, dass sie, während des Auflegens der Gewichte, in unbeweglichen Zustand versetzt werden kann. Die gewöhnlichste Art der Arretirung ist die, dass der Wagbalken gehoben und somit die Mittelschneide von der Pfanne genommen wird, während die Schalen in der Schwebelage bleiben; — ältere Einrichtungen setzen die Schalen auf, ohne die Mittelschneide von der Pfanne zu entfernen*). Sehr zweckmässig ist es, wenn die Arretirungen bei völligem Verschluss des Glaskastens, also von aussen, geleitet werden können.
- 4) Es ist nothwendig, dass die Wage einen Index habe, welcher ihre Schwankungen an einem Gradbogen anzeigt, und angenehmer, wenn dieser sich unten, als wenn er sich zur Seite befindet.

*) Eine meiner Wagen (von dem verstorbenen ausgezeichneten Mechanikus Hoss in Giessen) hat die sehr zu empfehlende Einrichtung, dass durch eine Arretirung der Balken gehoben wird, während durch eine zweite selbstständige, von der Seite zu regulirende, die Schalen von unten gestützt werden können. Die auf- und abgehenden Stützen sind oben mit gekreuzten Seidenbändern versehen und bewegen sich so stät, dass bei vorsichtiger Aufhebung der Arretirung die Schalen nicht schwanken. — Diese Einrichtung bietet erstens beim Auflegen des zu Wägenden und der Gewichte grosse Annehmlichkeit, gewährt den Vortheil, dass alles Schwanken der Schalen sogleich aufgehoben werden kann, und die Bequemlichkeit, dass man bei wiederholten Wägungen eines und desselben Körpers die Gewichte auf der Wagschale lassen kann, ohne der Wage zu schaden. — Man trifft sie jetzt bei fast allen ganz feinen Wagen. Arretirungen, welche den Balken und die Schalen in einem Acte (durch eine Drehung) feststellen, scheinen mir weniger praktisch, indem ein Arretiren der Schalen bei jedem Zulegen eines kleinen Gewichtes ganz zwecklos ist, und durch diese Einrichtung die Raschheit des Wägens jedenfalls beeinträchtigt wird.

- 5) Es ist nothwendig, dass die Wage mit einem Pendel oder einer Wasserwage versehen ist, damit die drei Schneiden in eine Horizontalebene gelegt werden können, und zweckmässig, wenn der Kasten zu diesem Behuf auf drei Schrauben ruht.
- 6) Es ist sehr bequem und zeitersparend, wenn der Wagbalken eine Decimaltheilung hat, so dass mit Centigrammhäkchen Milligramme und deren Bruchtheile gewogen werden können. — Die neueren Wagen haben meist die empfehlenswerthe Einrichtung, dass die Häkchen mittelst eines in der Seitenwandung verschiebbaren Armes bei völligem Verschluss des Glasgehäuses versetzt werden können.
- 7) Es ist nothwendig, dass die Wage mit einer Schraube zur Regulirung des Schwerpunktes, ferner mit zwei anderen zur Herstellung der Gleicharmigkeit, und endlich mit solchen versehen ist, durch welche das etwa gestörte Gleichgewicht der Schalen sogleich wieder in Ordnung gebracht werden kann.

§. 7.

Die Richtigkeit und Empfindlichkeit einer Wage erforscht man durch folgende Versuche:

- 1) Man bringt die Wage, falls die Schalen nicht völlig gleich sind, entweder mittelst der dazu angebrachten Schrauben, durch Stanniolstreifen oder dergleichen ganz genau ins Gleichgewicht und beschwert alsdann eine Schale mit einem Milligramm. Soll die Wage brauchbar sein, so muss sie einen deutlichen, ja beträchtlichen Ausschlag geben. Gute chemische Wagen zeigen noch $\frac{1}{10}$ Milligramm an.
- 2) Man beschwere die Wage auf beiden Seiten mit dem Maximum der Gewichte, welche sie nach ihrer ganzen Construction zu tragen bestimmt ist, mache die Schalen völlig gleich und lege alsdann auf die eine 1 Milligramm. Der zu erhaltende Ausschlag muss dem in 1 erhaltenen etwa gleich sein. (Bei den meisten Wagen ist er etwas kleiner). Dass bei diesem Versuche die Wage langsamer schwingt als bei dem ersten, ergibt sich aus dem in §. 5, β . Gesagten.
- 3) Man bringe die Wage (wenn nöthig) durch eine während des ganzen Versuchs unverrückt bleibende Tara in völliges Gleichgewicht, lege alsdann auf jede der beiden Schalen ein gleichnamiges Gewicht, z. B. 50 Gramm, und bringe die Wage nöthigenfalls durch zugelegte kleine Gewichte völlig ins Gleichgewicht. Alsdann vertausche man die Gewichte, so dass dasjenige, welches zuvor auf der linken Schale lag, nunmehr auf die rechte kommt und umgekehrt, und beobachte, ob sich ein Ausschlag zeigt. Eine völlig gleicharmige Wage darf keinen zeigen.
- 4) Man bringe die Wage völlig ins Gleichgewicht, arretire sie alsdann, lasse wieder schwingen bis zum Einstehen und wiederhole dies öfter. Eine gute Wage wird natürlich immer wieder völliges Gleichgewicht

zeigen. Eine solche, deren Endscheiden dem darauf ruhenden Haken zu viel Spielraum gewähren, so dass er seine Lage ein wenig ändern kann, zeigt merkliche Differenzen. Dieser Fehler ist nur bei manchen Constructionen möglich.

Von diesen Proben muss eine brauchbare Wage die erste, zweite und letzte bestehen, eine geringe Ungleicharmigkeit hingegen schadet wenig, da sich die Fehler, welche daraus hervorgehen können, durch die Art des Wägens völlig beseitigen lassen.

Da die Empfindlichkeit einer Wage sehr rasch abnimmt, wenn die Stahlschneiden durch Oxydation anlaufen, so sollten feine Wagen nie im Laboratorium, sondern immer in einem besonderen Zimmer aufgestellt werden. — Ausserdem ist es zweckmässig, ein mit geglühter Pottasche halb gefülltes Gefäss in den Kasten der Wage zu stellen, um die Luft in demselben trocken zu erhalten. Dass die Pottasche, sobald sie feucht geworden ist, wieder ausgeglüht werden muss, versteht sich von selbst.

§. 8.

b. Die Gewichte.

Es ist an und für sich völlig gleichgültig, welche Einheit den anzuwendenden Gewichten zu Grunde liegt. Die grosse Bequemlichkeit jedoch, welche das Grammgewicht beim Aufschreiben, so wie bei den Rechnungen mit Bruchtheilen gewährt, hat veranlasst, dass sich die meisten Chemiker keines anderen als des erwähnten bedienen.

Ob das Gramm, seine Multipla und Bruchtheile in der That einem normalen Grammgewichte völlig gleichkommen oder nicht, ist für den wissenschaftlichen Gebrauch in der Regel gleichgültig *), — absolut nothwendig aber ist es, dass die Gewichte unter sich genau übereinstimmen, das heisst, dass 1 Milligramm wirklich genau der tausendste, ein Centigramm genau der hundertste Theil, das Fünfgrammstück genau das Fünffache etc. des Grammstückes ist.

Ehe ich von der Prüfung der Gewichte auf ihre Richtigkeit in diesem Sinne spreche, mache ich noch auf folgende Punkte aufmerksam:

- 1) Gewichte, welche von 50 Gramm herab bis auf 1 Milligramm gehen, sind für bei weitem die meisten Zwecke völlig ausreichend.
- 2) Es ist nothwendig, dass die Gewichte in einem gut schliessenden Etui aufbewahrt werden, und zweckmässig, wenn auch von den kleinen Gewichten jedes ein abgesondertes Fach hat.
- 3) In Bezug auf die Form der Gewichte bemerke ich, dass man den

*) Wünschenswerth wäre es übrigens doch, wenn die Mechaniker, welche sich mit Anfertigung zu chemischem Gebrauche bestimmter Grammgewichte beschäftigen, bemüht wären, in den Besitz normaler Grammgewichte zu kommen. Es ist denn doch in vielen Fällen störend, wenn die gleichnamigen Gewichte aus verschiedenen mechanischen Werkstätten ganz erheblich differiren, wie ich dies oft gefunden habe.

grösseren zweckmässig die Gestalt eines kurzen, umgekehrten, abgeschnittenen Kegels gibt und dieselben oben mit einer Handhabe versieht, — die kleinen seien viereckige, an einer Ecke aufgebogene Blechstückchen. Zweckmässig ist es, wenn das Blech, aus dem sie gefertigt sind, nicht zu dünn, und die Gefache, in denen sie liegen, nicht zu klein sind, denn im anderen Falle bekommen sie, meist schon nach kurzem Gebrauche, ein zerknittertes und unkenntliches Aussehen. Jedes Gewicht (die Milligramme ausgenommen) muss deutlich bezeichnet sein.

- 4) In Bezug auf das Material bemerke ich, dass, wenn sich auch Bergkrystall zur Darstellung von Normalgewichten am besten eignen mag, er doch zur Anfertigung der zum Gebrauch bei chemischen Arbeiten bestimmten Gewichte der Kostspieligkeit und der unbequemen Form der Stücke halber minder passend erscheint. — Gewichte von Platin würden, wenn sie nicht zu theuer wären, ihrer Unveränderlichkeit halber sicher allgemein im Gebrauch sein; in der Regel begnügt man sich damit, die Gewichte von 1 oder 0,5 Grm. herab von Platinblech, die anderen von Messing zu machen. — Solche Gewichte müssen gegen saure etc. Dämpfe sorgfältig geschützt werden, wenn sie richtig bleiben sollen, auch dürfen sie nie mit den Fingern, sondern sie müssen stets mit einer feinen Pincette angefasst werden; unhaltbar aber ist die Meinung, dass Gewichte, welche schwach angelaufen sind (es lässt sich dies auf die Dauer kaum vermeiden), unbrauchbar seien. Ich habe viele derartige Gewichte nachgewogen und dieselben unter einander noch in derselben Uebereinstimmung gefunden wie vorher. Der Ueberzug, der das Angelaufensein bedingt, ist so unendlich dünn, dass die dadurch verursachte Gewichtsdivergenz selbst auf sehr feinen Wagen noch nicht merklich ist. — Sehr zweckmässig ist es, die Messinggewichte vor dem letzten Justiren galvanisch zu vergolden.

Die Prüfung der Gewichte auf ihre Uebereinstimmung unter einander wird gar häufig in falscher Weise vorgenommen. Nur folgendermaassen erlangt man das gewünschte Resultat:

Man legt auf die eine Schale einer fein ziehenden Wage 1 Grm. und bringt die Wage durch Auflegen einer beliebigen Tara (Messingblech, zuletzt Stanniol, — nicht Papier, was Feuchtigkeit anzieht) völlig ins Gleichgewicht, alsdann nimmt man das Gramm weg, vertauscht es zuerst mit den anderen Grammstücken, dann mit derselben Gewichtsgrösse in kleinen Gewichten, und beobachtet jedesmal, ob die Wage einen Ausschlag gibt und welchen. In gleicher Weise vergleicht man sodann, ob das Zweigrammstück so viel wiegt als zwei einzelne Gramme, das Fünfgammstück so viel als die drei einzelnen Gramme und das Zweigrammstück, das Zehngammstück so viel als 10 Gramme in kleinem Gewicht u. s. w. — Soll das Gewicht brauchbar sein, so dürfen sich bei den kleineren Gewichten auf einer $\frac{1}{10}$ Milligramm ausschlagenden Wage gar keine Dif-

ferenzen zeigen; bei Vergleichung der grösseren Gewichte mit allen kleineren mögen Differenzen von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{2}{10}$ Milligramm eher übersehen werden. Stellt man seine Anforderungen höher, so muss man sich die Mühe nehmen, die Gewichte selbst zu justiren; denn die aus den Werkstätten selbst sehr renommirter Mechaniker hervorgehenden Gewichte werden alsdann selten die Probe bestehen. — Ich mache darauf aufmerksam, dass man die Prüfung der Gewichte niemals unterlassen darf, wenn sie auch aus einer berühmten Werkstätte hervorgegangen sind. Die Erfahrung hat mich gelehrt, dass man auch unter solchen oft ziemlich ungenaue, ja völlig unbrauchbare findet. — Beim Ankauf wahrhaft guter Gewichte lasse man sich durch den Preis, wenn er auch hoch ist, nicht zurückschrecken, denn gute Gewichte sind viel, ungenaue nichts werth.

§. 9.

c. Das Wägen.

Es wird unten von den besonderen Methoden gesprochen werden, welche beim Abwägen verschiedenartiger Substanzen zu befolgen sind; hier handeln wir nur von dem Wägen als solchem.

Man kann zwei verschiedene Methoden anwenden, um das Gewicht eines Körpers zu bestimmen; die eine könnte man directe Wägung nennen, die andere heisst Wägung durch Substitution.

Bei der directen Wägung kommt die Substanz auf die eine Wagschale zu liegen, das Gewicht auf die andere; es ist dabei mancherlei zu beobachten.

Wenn eine Wage ganz gleicharmig und die Schalen völlig gleich sind, so ist es gleichgültig, auf welche Seite man bei verschiedenen, zu einem Versuch gehörigen Wägungen die Substanz legt. Man kann sie jetzt auf der rechten, dann auf der linken Seite wägen ohne Nachtheil. Ist aber eine oder die andere der angegebenen Bedingungen nicht erfüllt, so muss die Substanz immer auf dieselbe Schale gelegt werden, wenn man richtig wägen will.

Setzen wir den Fall, wir wollten 1 Gramm einer Substanz abwägen und dieselbe dann in zwei gleiche Theile theilen. Unsere Wage aber sei zwar im Gleichgewicht, aber ungleicharmig, so zwar, dass der linke Schenkel 99 Millimeter, der rechte 100 Millimeter lang sei. Wir legen zuerst auf die linke Schale ein Grammgewicht und bringen dann auf die rechte Schale Substanz bis zum Gleichgewicht.

Nach dem Satze: „am Hebel sind die Massen im Gleichgewicht, wenn die Producte derselben in ihre Entfernungen vom Unterstützungspunkte gleich sind,“ haben wir demnach auf der rechten Schale 0,99 Gramm Substanz, denn $99 \cdot 1,00 = 100 \cdot 0,99$.

Wenn wir nun, um die Hälfte abzuwägen, auf die linke Schale 0,5 Grm. legen und von der auf der rechten befindlichen Substanz bis zum Gleichgewicht wegnehmen, so bleiben darauf 0,495, und ebensoviel

haben wir weggenommen, das heisst mit anderen Worten, wir haben unseren Zweck in Bezug auf relative Gewichtsgrössen vollkommen erreicht, und dass es auf absolute bei wissenschaftlichen Arbeiten in der Regel nicht ankommt, haben wir bereits oben erwähnt. — Legten wir aber, um die Hälfte abzuwägen, auf die rechte Schale 0,5 Grm. und brächten von den 0,99 Grm. der abgewogenen Substanz auf die linke bis zum Gleichgewicht, so hätten wir darauf 0,505 Grm.; denn

$$100 \cdot 0,500 = 99 \cdot 0,505.$$

Wir hätten also 0,505 — 0,495, d. i. 0,010 Grm. falsch gewogen.

Wenn eine Wage gleicharmig, aber nicht genau im Gleichgewicht ist, so kann auf derselben nur dann eine Substanz richtig abgewogen werden, wenn man dieselbe in einem Gefässe wägt (siehe §. 10. 5). Dass man hierbei die Gewichte immer auf dieselbe Schale legen müsse, und dass die Differenz der Schalen sich während einer Versuchsreihe nicht ändern dürfe, liegt auf der Hand.

Aus dem Gesagten ergeben sich zwei Regeln:

- 1) Man gewöhne sich daran, die Substanz beim Wägen immer auf dieselbe Schale, und zwar am bequemsten auf die linke, zu legen.
- 2) Es ist, wenn man eine Wage zum alleinigen Gebrauch hat und demnach sicher sein kann, dass sich während der Dauer einer Analyse in keiner Weise etwas daran ändert, nicht nothwendig, sie am Anfang genau ins Gleichgewicht zu bringen; während dies ohne Widerrede geschehen muss, wenn in Bezug auf den Gleichgewichtszustand der Wage dadurch, dass Viele daran wägen, eine Veränderung vorgehen kann.

Nicht allein relativ, sondern auch absolut genaue Wägungen erhält man durch die Substitutionswägung. Es ist hierbei völlig gleichgültig, ob die Wage ganz gleicharmig ist oder nicht, ebenso ob die Schalen gleich oder ungleich schwer sind.

Um sie auszuführen, bringt man das Abzuwägende, sagen wir einen Platintiegel, auf die eine Schale, auf die andere eine beliebige Tara bis zum völligen Gleichgewicht, alsdann nimmt man den Tiegel weg und legt an seine Stelle Gewichte bis zum Gleichgewicht. Man ersieht auf den ersten Blick, dass die aufgelegten Gewichte jedenfalls das wirkliche Gewicht des Tiegels mit absoluter Schärfe angeben. Bei Wägungen, die eine möglichst grosse Genauigkeit erfordern, z. B. bei Atomgewichtsbestimmungen, bedient man sich immer dieser Methode. Ihre Ausführung kann man abkürzen, wenn man sich eine ihrem Wirkungswerthe auf der einen, sagen wir der rechten, Schale nach genau bekannte Tara für die linke hält, welche schwerer ist als die abzuwägende Substanz. Man ersieht leicht, dass man durch Abziehen der zu letzterer bis zum Gleichgewicht zu legenden Gewichte von dem bekannten Gewicht der Tara die absolute Gewichtsgrösse der Substanz und zwar durch eine Wägung erfährt. Denken wir uns z. B. die linke Schale mit einer solchen Tara belastet, welche völligeres Gleichgewicht herstellt, wenn auf die rechte

50 Grm. gelegt werden. Wir bringen auf diese einen Platintiegel und legen Gewichte zu bis zum Gleichgewicht, beispielsweise 10 Grm. — Tiegel und Gewichte sind also dann genau gleich 50 Grm. und der Tiegel wiegt 50 — 10, d. i. 40 Grm.

§. 10.

Als wohl zu beachtende Regeln beim Wägen erwähne ich folgende:

- 1) Wenn man bei dem Auflegen der Gewichte das Ziel schnell und sicher erreichen will, muss man dabei nicht bald ein grosses, bald ein kleines Gewicht probiren, sondern streng systematisch verfahren, so dass man das zu findende Gewicht in immer engeren Grenzen kennen lernt, bis man es zuletzt genau hat. Ein Tiegel wiegt z. B. 6,627 Grm. Wir legen auf die andere Schale 10 Grm. Es ist zu viel, die nachfolgende Grösse 5 Grm. ist zu wenig, jetzt 7 Grm. zu viel, dann 6 Grm. zu wenig, 6,5 zu wenig, 6,7 zu viel, 6,6 zu wenig, 6,65 zu viel, 6,62 zu wenig, 6,63 zu viel, 6,625 zu wenig, 6,627 recht. Ich habe, um das Princip klar zu machen, einen möglichst complicirten Fall gewählt; ich kann aber bestimmt versichern, dass man durch diese Art des Gewichtauflegens im Durchschnitt in der halben Zeit wägt, als wenn man ohne Regel probirt. Zu einer Wägung bis auf $\frac{1}{10}$ Milligramm genau braucht man nach diesem Verfahren auf einer nicht allzu langsam schwingenden Wage bei einiger Uebung nie länger als ein paar Minuten.
- 2) Es ist bei gleicher Genauigkeit überaus viel bequemer und fördernder, die Milligramme und deren Bruchtheile durch ein an oder zwischen den Theilstrichen des Wagbalkens aufzuhängendes Centigrammhäkchen, als durch unmittelbares Auflegen von Milligrammgewichtchen zu bestimmen.
- 3) Beim Aufschreiben der Gewichte kann man nicht vorsichtig genug sein. Zweckmässig ist es, die Aufschreibung zuerst nach den Lücken im Gewichtskästchen vorzunehmen und sie sodann beim Abnehmen der Gewichte von der Wage und Einlegen ins Kästchen zu controliren. — Beim Aufschreiben gewöhne man sich von vorn herein daran, die Zahlen so zu setzen, dass die untere von der oberen abgezogen wird, nicht umgekehrt. Also z. B. Tiegel + Substanz in die obere, Tiegel leer in die untere Linie.
- 4) An der Wage darf nie irgend eine Veränderung (Darauflegen des zu Wägenden, Auflegen oder Wegnehmen von Gewichten) vorgenommen werden, wenn sie nicht arretirt ist; im anderen Falle würde sie in kurzer Zeit verdorben sein.
- 5) Eine Substanz darf nie, es müsste denn ein Stückchen Metall oder dergleichen sein, unmittelbar auf die Wage gelegt werden, sondern alles Abwägen geschieht in passenden Gefässen von Platin, Silber, Glas, Porzellan etc. nie auf Papier oder einer Karte, da diese durch Anziehen von Feuchtigkeit ihr Gewicht fortwährend verändern. —

Die gewöhnlichste Methode des Abwägens besteht darin, dass man zuerst den Tiegel, überhaupt das Gefäss, wägt, dann die Substanz in denselben bringt, wieder wägt, und das erste Gewicht von dem letzten abzieht. In manchen Fällen, namentlich wenn man mehrere Portionen von einer und derselben Substanz abzuwägen hat, bestimmt man zuerst das Gewicht des Gefässes sammt der Substanz, schüttet dann von derselben eine gewisse Portion heraus, wägt wieder und findet so das Gewicht des Herausgeschütteten als Gewichtsabnahme.

- 6) Substanzen, welche leicht Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, müssen immer in verschlossenen Gefässen (in einem bedeckten Tiegel, zwischen zwei Uhrgläsern, in einem verstopften Glasröhrchen) abgewogen werden. Flüssigkeiten wägt man in mit Glasstöpseln verschlossenen Fläschchen.
- 7) Ein Gefäss darf niemals gewogen werden, wenn es noch warm ist, weil es in dem Falle immer und zwar aus zwei Gründen zu leicht wiegt. Einmal nämlich verdichtet jeder Körper auf seiner Oberfläche eine gewisse Portion Luft und Feuchtigkeit, deren Menge abhängig ist von der Temperatur und dem Feuchtigkeitszustande der Luft, wie auch von der Temperatur des Körpers selbst. Hat man nun einen Tiegel am Anfang kalt gewogen, wägt ihn später mit Substanz warm und rechnet die Differenz als Gewicht der Substanz, so bekommt man dasselbe zu klein, weil man für den Tiegel zu viel abzieht. — Die zweite Ursache ist die, dass von einem warmen Körper fortwährend die umgebende Luft erwärmt, dadurch aber leichter wird und aufsteigt. Indem nun die kalte Luft nachdringt, entsteht ein Luftstrom, der die Wagschale hebt und demnach leichter erscheinen lässt als sie wirklich ist.
- 8) Wenn man bedenkt, dass, sofern man an die beiden Endschnitten einer Wage an dünnen gleichschweren Drähten an die eine 10 Gramm Platin, an die andere 10 Gramm Glas hängt (so dass also Gleichgewicht stattfindet) und jetzt den Platin- und Glaskörper in Wasser ganz einsenkt, alsdann das Gleichgewicht nicht bleiben kann, weil jetzt nur die Differenz der 10 Gramm und des verdrängten Wassers (welches beim Glas weit mehr beträgt als beim Platin) als Gewicht wirkt, so muss man einsehen, dass alle Wägungen, welche wir in der Luft vornehmen, ebenfalls mit einem Fehler behaftet sind, sofern die Volumina des Gewogenen und der Gewichtsstücke nicht gleich sind. Dieser Fehler ist aber wegen des im Verhältniss zu festen Körpern geringen specifischen Gewichts der Luft so unbedeutend, dass er bei allen gewöhnlichen analytischen Versuchen vernachlässigt werden kann; bei absolut genauen hingegen bringt man die Volumina der Körper mit in Rechnung, addirt das Gewicht der entsprechenden Lufträume zu der Grösse des Gewichts und des Gewogenen und reducirt so die Gewichte auf den leeren Raum.

§. 11.

2. Die Volumbestimmung.

Gemessen werden bei analytisch-chemischen Arbeiten in der Regel nur Gase und Flüssigkeiten. Das Messen der ersteren ist durch Bunsen, durch Regnault und Reiset, wie auch durch Frankland und Ward so sehr vervollkommnet worden, dass seine Genauigkeit die des Wägens erreicht. So genaue Messungen erfordern aber einen Aufwand von Zeit und Sorgfalt, welchen man nur den feinsten wissenschaftlichen Untersuchungen zuwenden kann *).

Das Messen der Flüssigkeiten bei Analysen ist zuerst von Descroizilles (Alkalimeter, 1806) angewendet worden. Gay-Lussac hat dasselbe wesentlich verbessert und bereits auf die höchste Stufe der Vollkommenheit gebracht (Abmessen der Kochsalzlösung bei der Silberprüfung auf nassem Wege). In der neueren Zeit hat sich namentlich F. Mohr **) mit der Herstellung guter und bequemer Messapparate beschäftigt und den bereits üblichen die praktische Quetschhahnbürette hinzugefügt. — So sehr aber auch das Messen der Flüssigkeiten vervollkommnet worden ist, so wird es die Genauigkeit des Wägens doch nie erreichen. Da sich aber die hieraus ergebenden Unrichtigkeiten durch geeignete Verdünnung der zu messenden Flüssigkeiten meist ganz unschädlich machen lassen, so hat sich das Messen der Flüssigkeiten auch bei den genauesten wissenschaftlichen Untersuchungen volle Geltung erworben. Es empfiehlt sich dem Wägen gegenüber durch grosse Zeitersparniss.

Die Genauigkeit aller Messungen hängt einmal ab von den Messgefäßen, dann von der Art des Messens.

§. 12.

a. Das Messen der Gase.

Zum Messen der Gase bedient man sich starker, auf einer Seite

*) Eine genaue Darstellung von Bunsen's Methode findet sich im Handwörterbuche der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, II, 1053 (Artikel Eudiometer von Kolbe) und Bd. I, 2. Aufl. 930. (Artikel Analyse, volumetrische für Gase von Kolbe und Frankland); ferner erschien eine neue Zusammenstellung derselben von Bunsen selbst, unter dem Titel „Gasometrische Methoden“ von Robert Bunsen, Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn, 1857, eine willkommene Gabe für Alle, die sich mit Gasanalyse beschäftigen wollen. — Die Methoden der Gasmessung von Regnault und Reiset, sowie von Frankland und Ward unterscheiden sich von der durch Bunsen verbesserten gewöhnlichen Methode wesentlich dadurch, dass bei jenen die Messröhren in mit Wasser gefüllten Cylindern stehen, wodurch die Temperatur des Gases in wenigen Minuten auf die des Wassers gebracht und somit die zu einer Gasanalyse erforderliche Zeit bedeutend abgekürzt wird. Bei dem Frankland-Ward'schen Apparate ist die Bestimmung der Gasvolumina auch unabhängig vom Druck der Atmosphäre. — Beide Methoden erfordern natürlich complicirtere und kostspieligere Apparate. Dieselben sind abgebildet und genau beschrieben in dem bereits citirten Artikel des Handwörterbuchs von Frankland.

**) Lehrbuch der Titrimethode von Dr. Fr. Mohr, Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn, 1855.

rund zugeschmolzener, graduirter Glasröhren von grösserem oder geringerem Inhalte.

Man ist für die bei organischen Elementaranalysen vorkommenden Gasmessungen hinlänglich ausgerüstet, wenn man Röhren in folgender Auswahl besitzt.

- 1) Eine 150 bis 250 Cubikcentimeter fassende Glasglocke von etwa 4 Centimeter Durchmesser, eingetheilt in Cubikcentimeter.
- 2) Fünf bis sechs Glasröhren von 30 bis 40 Cubikcentimeter Inhalt und etwa 12 bis 15 Millimeter Durchmesser im Lichten, eingetheilt in $\frac{1}{3}$ Cubikcentimeter.

Die Dicke der Wandungen bei den genannten Röhren sei nicht zu gering, sonst zerbrechen sie, namentlich bei Messungen über Quecksilber, leicht. Sie betrage bei 1) etwa 3 Millimeter, bei 2) etwa 2 Millimeter.

Die Hauptsache bei diesen Messinstrumenten ist, dass sie vollkommen richtig eingetheilt sind; denn hiervon ist die Genauigkeit der Resultate unmittelbar abhängig.

Ich unterlasse es zu beschreiben, in welcher Weise man sich geeignete Röhren selbst kalibrieren kann, indem ich auf Berzelius' „Lehrbuch der Chemie“ 4. Aufl. Bd. 10. Artikel Messen, sowie Faraday's „Chemische Manipulationen“, Artikel Hohlmaasse, verweise, und gehe gleich zu der Prüfung der Messröhren über.

Bei einer solchen Prüfung sind drei Fragen in Betracht zu ziehen.

- 1) Stimmen die Grade einer Röhre unter einander überein?
- 2) Stimmen die Grade jeder einzelnen Röhre mit denen der anderen überein?
- 3) Stimmen die Volumina, welche durch die Grade ausgedrückt werden, mit den Gewichten überein, welche man hat?

Diese drei Fragen werden durch folgende Versuche beantwortet.

- a. Man bringt die Röhre in senkrechte Lage, giesst genau abgemessene kleine Quecksilbermengen ein, bis zuletzt die Röhre angefüllt ist, und beobachtet genau (die Regeln beim Ablesen der Grade siehe unten), ob die Graduirung den eingegossenen gleichen Quecksilberräumen proportional ist. — Zum Abmessen bedient man sich eines an einem Ende zugeschmolzenen, am andern wohl abgeschliffenen Glasröhrchens. Man füllt es durch Eintauchen unter Quecksilber mit der Vorsicht, dass keine Luftbläschen darin bleiben, zum Ueberfliessen, und entfernt den Ueberschuss durch Auflegen und Andrücken einer kleinen Glasplatte*).
- b. Man misst in einer der engen Röhren nach einander verschiedene Quantitäten von Quecksilber ab, giesst sie in die anderen Röhren und beobachtet, ob der durch dieselbe Menge Flüssigkeit erfüllt

*) Da man hierbei Erwärmung des Metalles zu vermeiden hat, so ist es zweckmässig, das Röhrchen nicht mit der Hand in das Quecksilber einzutauchen, sondern es in einen kleinen hölzernen Halter einzuspannen.

werdende Raum bei allen durch die Theilstriche übereinstimmend angezeigt wird.

Zeigen sich Röhren bei diesen Versuchen als gut, so sind sie zu allen Analysen, bei denen nur die relativen Volumina verschiedener Gase bestimmt werden sollen, geradezu anwendbar, will man sie aber bei Versuchen gebrauchen, bei denen aus dem Volumen eines Gases dessen Gewicht berechnet werden soll, so muss noch die obige Frage 3) beantwortet werden. Zu diesem Behufe füllt man

c. die leer gewogene Röhre bis an den letzten Theilstrich mit destillirtem Wasser von $+ 16^{\circ}$ C. und bestimmt dessen Gewicht.

Stimmen die Röhren mit den Gewichten überein, so müssen je 100 CC. Wasser von 16° C. 99,9 Gramm wiegen. Stimmen sie nicht überein, gleichgültig ob den Gewichten oder den Messröhren eine falsche Einheit zu Grunde liegt, so müssen die bei Analysen erhaltenen Maasse nach dem gefundenen Verhältnisse reducirt werden, bevor man das Volumen des Gases auf Gewicht berechnet. Hätten z. B. 100 CC. nur 99,6 Gramm ge-

Fig. 2.

wogen, so sind — angenommen die Gewichte seien richtig — die CC. der Messröhre zu klein und man hat, um z. B. 100 derselben auf richtige CC. umzurechnen, den Ansatz zu machen

$$99,9 : 99,6 = 100 : x.$$

Fig. 3.

Für eigentliche Gasanalysen bedarf man vor Allem, wenn man solche nach Bunsen's Methoden (die sich durch Genauigkeit und Einfachheit auszeichnen) ausführen will, eines geeigneten Eudiometers. Bunsen's Eudiometer, Fig. 2, ist eine 500 bis 600 Millimeter lange Glasröhre von möglichst gleicher Weite, deren innerer Durchmesser 20 Millimeter beträgt; die Dicke des Glases überschreitet nicht 2 Millimeter. Am oberen zugeschmolzenen Ende befinden sich in zwei einander gegenüberstehenden Punkten feine eingeschmolzene Platindrähte, welche inwendig so umgebogen sind, dass sie sich dicht an die Wand des Eudiometers anlegen, und in der Spitze desselben bis auf 1 bis 2 Millimeter einander nähern.

Diese Röhre ist mit einer Millimeteereintheilung versehen, welche derselben mittelst einer sinnreich construirten Theilmaschine gegeben wird. Welchen Raumentheilen die einzelnen Theilstriche entsprechen, wird alsdann durch Einmessen gleicher Quecksilbervolumina bestimmt und auf einer Tabelle notirt. — Diese Einrichtung der Messgefäße ist unstreitig die genaueste.

Ausser diesem grösseren Eudiometer bedarf man noch einer kürzeren, ebenfalls mit Millimeteereintheilung versehenen, am unteren Ende etwas umgebogenen Mess-



röhre
messen

trach

unter

Die d

dass e

der T

grösse

veränd

V

ner C

ist die

fläche,

beiden

nissen

der O

dem m

rigem

senkre

dem G

und g

im Spi

so wir

S

vertica

brauch

stellt i

Ables

lassen,

achter

wie be

zu bef

L

Glase s

Oberflä

zwich

an den

nur an

röhre, Fig. 3. Ihre Länge betrage 250 Millimeter, ihr innerer Durchmesser 20, die Glasdicke 2 Millimeter.

Beim Messen der Gase kommen folgende Punkte in Betracht:

1) Richtiges Ablesen; 2) die Temperatur des Gases; 3) der Druck, unter dem es sich befindet; 4) der Umstand, ob es trocken oder feucht ist. Die drei letzten Punkte verstehen sich leicht, wenn man sich erinnert, dass eine und dieselbe Gewichtsmenge eines Gases durch eine Veränderung der Temperatur, durch veränderten Druck, wie durch geringere oder grössere Tension beigemischten Wasserdampfes eine bedeutende Volumveränderung erleidet.

§. 13.

1) Richtiges Ablesen.

Wenn man Quecksilber in eine Röhre schüttet, so steht es darin, seiner Cohäsion halber, mit einer convexen Oberfläche; am auffallendsten ist dies bei engen Röhren. — Wasser hingegen zeigt eine concave Oberfläche, indem es sich an den Glaswänden ein wenig hinaufzieht. Diese beiden Umstände erschweren das genaue Ablesen. — Unter allen Verhältnissen bringt man dabei die Röhre in senkrechte Lage und das Auge mit der Oberfläche der Flüssigkeit in eine Ebene. Ersteres wird erreicht, indem man nach zwei in einiger Entfernung vom Cylinder, sowie in gehörigem Abstände von einander aufgehängten Lothen, oder nach so gelegenen senkrechten Thür- oder Fensterkanten visirt; — Letzteres, indem man dem Gesichte gegenüber einen Spiegelstreifen fest an das Rohr anlegt und genau über die Fläche der Flüssigkeit den Mittelpunkt des Auges im Spiegel fixirt. Hat so das Auge die richtige Stellung angenommen, so wird der Spiegel entfernt und abgelesen.

Statt der Spiegelablesung macht Bunsen gewöhnlich von einem in verticaler Richtung beweglichen, horizontal gerichteten Fernrohre Gebrauch, welches vier bis sechs Schritte vom Eudiometer entfernt aufgestellt ist. Diese Vorrichtung gewährt, abgesehen davon, dass sich die Ablesungen durch das Fernrohr mit viel grösserer Leichtigkeit ausführen lassen, bei Abmessung von Gasen den grossen Vortheil, dass der Beobachter sich in weiterer Entfernung von diesen befindet und somit nicht wie bei der Spiegelablesung eine Ausdehnung derselben durch seine Nähe zu befürchten hat.

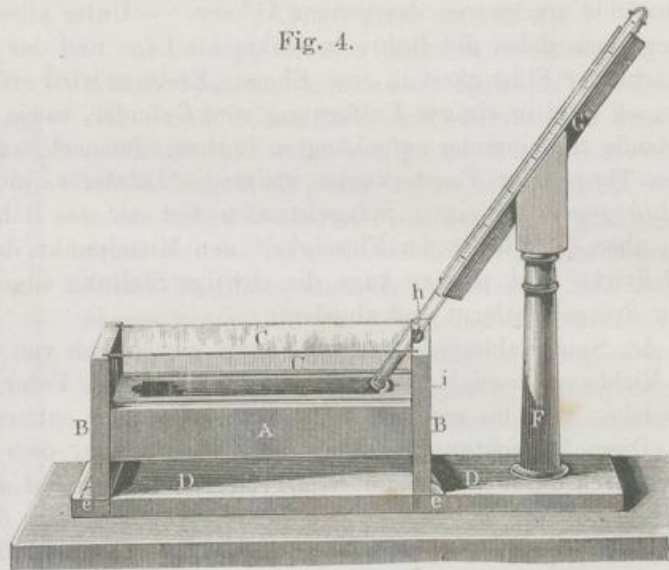
Liest man über Wasser ab, so hat man die Mitte der durch das am Glase sich hinaufziehende Wasser gebildeten dunklen Zone als wirkliche Oberfläche anzunehmen, — bei Quecksilber hingegen die Ebene, welche zwischen dem Scheitelpunkt der convexen Oberfläche und den Punkten, an denen sie das Glas berührt, in der Mitte liegt. Es können jedoch so nur annähernde Resultate erhalten werden.

Wirklich genaue Ablesungen lassen sich über Wasser und anderen das Glas benetzenden Flüssigkeiten gar nicht ausführen, wohl aber über Quecksilber, wenn man den Fehler des Meniscus bestimmt und beim Ablesen über die Kuppe des Quecksilbers visirt. — Die Bestimmung des Fehlers geschieht ein- für allemal für jede Messröhre, indem man sie zum Theil mit Quecksilber füllt und dessen Stand über die Kuppe hin abliest. Man giesst alsdann einige Tropfen Quecksilberchloridlösung darauf, wodurch sogleich die Convexität aufgehoben wird, beobachtet wieder und findet so die Differenz. Da beim Kalibriren die Röhre aufrecht, beim Messen von Gasen verkehrt steht, so muss jedem beobachteten Gasvolumen der doppelte Betrag der beobachteten Differenz zugezählt werden.

Das bei Gasmessungen anzuwendende Quecksilber muss rein, namentlich von Blei und Zinn, welche ihm die Eigenschaft ertheilen, an Glas zu adhären, möglichst frei sein. Sind dieselben zugegen, so entfernt man sie am leichtesten dadurch, dass man das Quecksilber in einer flachen Schale mit verdünnter Salpetersäure übergiesst und unter häufigem Umrühren einen Tag lang damit in Berührung lässt. Von Staub u. s. w. befreit man dasselbe, indem man es durch ein Tuch filtrirt.

Als pneumatische Wanne dient zweckmässig die von Bunsen construirte. Sie ist in Fig. 4 dargestellt. *A* ist ein Stück Birnbaumholz,

Fig. 4.



310 bis 350 Millimeter lang, 80 bis 86 Millimeter breit; die in dasselbe eingestemte Höhlung ist 240 bis 250 Millimeter lang, 50 Millimeter breit und ebenso tief. Die Bodenfläche des hohlen Raumes ist rund, mit Ausnahme eines Stückes an einem Ende, wo eine 32 Millimeter breite und 50 Millimeter lange Fläche vollkommen eben ist. Auf diese ist eine 3 Millimeter dicke Platte von vulkanisirtem Kautschuk fest aufgeklebt. An *A* sind zwei Endstücke *BB*, 19 Millimeter dick, 100 bis 110 Milli-

meter breit und 150 bis 155 Millimeter hoch, innigst befestigt, welche unten als Stützen für *A*, und oben gleichsam als Enden einer weiteren Wanne dienen, deren Seitenwände von den starken in *A* und *BB* fest eingekitteten Glasscheiben *CC* gebildet werden. Die Glasscheiben sind 310 — 320 Millimeter lang und 55 Millimeter hoch; sie sind schwach geneigt, so dass sie an der unteren Kante 67 bis 70 Millimeter, an der oberen 85 Millimeter auseinanderstehen. Die Wanne steht auf dem hölzernen Gestell *DD* und ist darauf durch die Holzstreifen *ee* befestigt. Eine verticale Säule *F*, die auf *D* geschraubt ist, trägt die geneigte, mit Filz ausgekleidete Rinne *G* und dient zur Unterstützung der Messröhre während des Einleitens von Gasen etc. — *h* ist ein runder geneigter Ausschnitt in *R*; der zum bequemen Anlegen der Röhre dient; *i* ist ein Einschnitt, in welchem das untere Ende der Messröhren so aufliegt, dass es nicht in den tieferen Theil der Wanne fallen kann. Zum Gebrauch wird die Wanne bis auf einen Zoll vom oberen Rande der Glasplatten *CC* mit Quecksilber gefüllt, wozu ungefähr 30 bis 35 Pfund erforderlich sind. — Damit das Quecksilber an den Holzwänden adhärirt, reibt man letztere zuerst feucht

Fig. 5. Fig. 6.



und dann trocken mit Quecksilber und Sublimatauflösung ab. Um Gase überzufüllen, die in grösseren Arzneiflaschen aufgefangen sind, bedient man sich einer ähnlichen, aber grösseren Wanne. (Frankland a. a. O. S. 940, Bunsen a. a. O. S. 36.)

Soll endlich das Volumen eines über Quecksilber aufgefangenen Gases richtig bestimmt werden, so ist vor Allem erforderlich, dass das Rohr erst vollkommen und mit Ausschluss aller Luftblasen mit Quecksilber gefüllt ist, ehe man das Gas in dasselbe bringt. Zu dem Ende reinigt und trocknet man die mit Wasser ausgespülte Röhre mit Fliesspapier mittelst eines hölzernen Stabes (Fig. 5), dessen oberes Ende mit 10 bis 20 etwas hervorragenden, zum Festhalten einer Papierumwicklung dienenden Drahtstiftchen versehen ist. Man achte darauf, dass keine Papierfäserchen zurückbleiben. Das Füllen mit Quecksilber geschieht mit Hilfe des Trichters Fig. 6, welcher mit Quecksilber gefüllt erhalten und dessen langer, mit enger Ausflussöffnung versehener Stiel bis auf den Boden der zu füllenden Röhre gesenkt wird. Das so von unten einfließende Metall legt sich spiegelblank an die Glaswände an (Bunsen a. a. O. S. 38). In Ermangelung eines Trichters, wie ihn die Abbildung zeigt, schmilzt man an eine unten verengte Glasröhre oben einen kleinen Trichter an.

§. 14.

2. Einfluss der Temperatur. Die Temperatur zu messender Gase bestimmt man entweder, indem man sie auf gleichen Wärmegrad mit der Sperrflüssigkeit bringt und die Temperatur dieser misst, oder indem man ein empfindliches Thermometer neben dem zu messenden Gase aufhängt und dessen Stand beobachtet.

Gestatten es die Gefässe, dass man die Messröhre ganz in die Sperrflüssigkeit untertaucht, so wird hierdurch eine übereinstimmende Temperatur am leichtesten und schnellsten hergestellt; im anderen Falle muss man nach jeder vorgenommenen Manipulation eine halbe, und nach mit starker Erwärmung verbundenen Operationen eine ganze Stunde warten, ehe man den Stand des Quecksilbers in der Messröhre und im Thermometer beobachtet.

Man hat ferner darauf zu achten, dass das auf gleiche Temperatur gebrachte Gas beim Ablesen nicht wieder ausgedehnt werde. Man vermeide daher alle in dieser Beziehung schädlichen Einflüsse und umfasse namentlich die Röhre (etwa beim Niederdrücken in der Sperrflüssigkeit) nicht mit der warmen Hand, sondern bediene sich hierzu nöthigenfalls einer hölzernen Klammer.

Da überhaupt in dem Locale, in welchem Gasanalysen vorgenommen werden sollen, wegen der Nothwendigkeit, das Gas und die umgebende Luft auf gleichen Wärmegrad zu bringen, jeder rasche Temperaturwechsel nachtheilig ist, so wähle man für Gasanalysen ein nach Norden gelegenes und möglichst geschütztes Zimmer.

§. 15.

3. Einfluss des Druckes. Wenn ein Gas durch eine Flüssigkeit abgesperrt ist, und das Niveau dieser ist in der Röhre und ausser derselben gleich, so befindet sich das Gas bloss unter dem herrschenden Druck der Atmosphäre. Derselbe wird demnach durch Ablesen des Barometerstandes geradezu gefunden. Steht hingegen die Sperrflüssigkeit in der Röhre höher als ausserhalb, so ist das Gas unter geringerem, steht sie tiefer, unter grösserem Druck, als dem der herrschenden Atmosphäre. Der letztere Umstand lässt sich durch Heben der Röhre immer, der erstere jedoch durch Senken derselben nur dann beseitigen, wenn die die Sperrflüssigkeit enthaltende Wanne die geeignete Tiefe hat. Operirt man über Wasser, so lässt sich der genannte Gleichgewichtszustand meist ohne Schwierigkeit herstellen; ist aber das Gas durch Quecksilber abgesperrt, so ist dies namentlich bei weiten Röhren sehr häufig nicht wohl möglich (Fig. 7).

Fig. 7.



In diesem Falle befindet sich das Gas unter dem Drucke der Atmosphäre *minus* dem Drucke einer Quecksilbersäule von der Länge der Linie *ab*. Man findet denselben demnach, indem man die Länge der Linie *ab* möglichst genau misst und von dem gefundenen Barometerstand abzieht. Beträgt z. B. dieser 758^{mm} und ist die Linie $ab = 100^{\text{mm}}$, so befindet sich das Gas unter einem wirklichen Drucke von $758 - 100 = 658^{\text{mm}}$ Quecksilber.

Befindet sich über dem Quecksilber Wasser oder eine andere Flüssigkeit, z. B. Kalilauge, so verfährt man in der Regel so, als ob dies nicht der Fall wäre, indem man entweder das Quecksilber innen und aussen gleichstellt, oder die Differenz der Quecksilberoberflächen misst. Der Druck der Wasser- etc. Säule ist meist so unbedeutend, dass er vernachlässigt werden kann. Eigentlich muss er gemessen, nach dem specifischen Gewicht der Flüssigkeit auf Quecksilberdruck reducirt und dieser von dem Barometerstand abgezogen werden. Man kann aber diese Correction in der Regel deshalb sparen, weil, wie schon oben erwähnt, ein ganz genaues Messen unter solchen Verhältnissen doch nicht möglich ist.

§. 16.

4. Einfluss der Feuchtigkeit. Wird ein mit Wasserdampf gesättigtes Gas gemessen, so erfährt man nicht unmittelbar sein wahres Volumen, weil das Wassergas vermöge seiner Tension auf die absperrende Flüssigkeit einen Druck ausübt. Da man aber die Tension des Wasserdampfes für die verschiedenen Temperaturen kennt, so lässt sich leicht die nothwendige Correction machen. Dies ist aber nur dann möglich, wenn das Gas wirklich gesättigt ist. Man hat also bei Gasmessungen darauf zu sehen, dass das Gas entweder mit Wasserdampf gesättigt oder ganz trocken ist.

Das Trocknen durch Quecksilber abgesperrter Gase bewerkstelligt man mittelst einer an einem Platindrahte befestigten Kugel von geschmolzenem Chlorcalcium. Man stellt eine solche dar, indem man den unten zu einem Häkchen gebogenen Platindraht in eine Pistolenkugelform von etwa 6^{mm} innerem Durchmesser schiebt und dann die Höhlung mit eben zum Schmelzen erhitztem (von Aetzkalk freiem) Chlorcalcium vollgiesst. — Nach dem Erkalten entfernt man den angegossenen Hals mit einem Messer. — Soll nun ein Gas getrocknet werden, so schiebt man die Kugel mit Hilfe des Drahtes durch das Quecksilber hindurch in den Gasraum, lässt sie darin etwa eine Stunde und entfernt sie dann wieder aus dem nun völlig trocknen Gase. Während die Kugel im Gasraume ist, muss sich das Ende des Drahtes unter dem Quecksilber der Wanne befinden, sonst findet an dem vom Quecksilber nicht benetzten Drahte hier unfehlbar Diffusion des abgesperrten Gases und der äusseren Luft statt.

Wo es angeht, ist es bequemer, die Gase im feuchten Zustande zu messen. Bunsen bewerkstelligt die Sättigung mit Feuchtigkeit dadurch,

dass er ein Wassertröpfchen von der Grösse einer Linse, welches an dem Ende eines Glasstabes hängt, mit diesem in die leere Messröhre einführt und im Kopfe derselben abstreift, ohne die Röhre im Uebrigen zu benetzen. Diese Wassermenge ist mehr als hinreichend, um bei gewöhnlicher Temperatur das nachher einzulassende Gas mit Wasserdampf zu sättigen.

Dass Gasvolumina nur dann verglichen werden können, wenn sie auf gleiche Temperatur, gleichen Druck und gleichen Feuchtigkeitszustand reducirt worden sind, erhellt aus dem oben Gesagten. In der Regel reducirt man sie auf 0°, 0,76 Meter Barometerstand und völlige Trockenheit. Wie dies geschieht und wie man aus dem Volumen der Gase ihr Gewicht findet, wird unten bei der Berechnung der Analysen gezeigt werden.

§. 17.

b. Das Messen von Flüssigkeiten.

Seit dem Aufschwunge, welchen die Maassanalyse erfahren hat, ist das Messen von Flüssigkeiten eine sehr häufig vorkommende Operation geworden. — Je nach dem zu erreichenden Zwecke bedient man sich dabei verschiedener Messgefässe. Die Zahl der in Vorschlag gekommenen ist allmählich so angewachsen, dass ich darauf verzichten muss, alle empfohlenen Formen und Einrichtungen zu besprechen. Ich werde vielmehr im Folgenden nur die beschreiben, die sich mir bei eigenem Gebrauche als die zweckmässigsten und besten bewährt haben.

Ehe ich zur Besprechung der einzelnen übergehe, bemerke ich, dass man bei jedem Messgefässe genau zu unterscheiden hat, ob es auf Einguss oder auf Ausguss graduirt ist. Im ersten Falle fasst es so viele Cubikcentimeter Flüssigkeit, als die auf demselben angebrachten Marken besagen, im zweiten lässt es beim Entleeren so viel Cubikcentimeter Flüssigkeit ausfliessen. Hat man mit einem Messgefässe der ersten Art 100 CC. einer bestimmten Flüssigkeit abgemessen, und will man sie vollständig in ein anderes Gefäss bringen, so muss das Messgefäss nach dem Entleeren nachgespült werden, während dies nicht geschehen darf, wenn man ein Messgefäss der zweiten Art angewandt hat.

a. Messgefässe, welche so viel Flüssigkeit fassen, als die auf denselben angebrachten Marken besagen. (Auf Einguss graduirte Messgefässe.)

aa. *Solche, welche nur zum Abmessen je einer bestimmten Flüssigkeitsmenge dienen.*

Zu diesem Zwecke gebraucht man

D
sie vo
CC. et

den au
ser vo
Zone
nun d
man d
entfer
Literk
mit de

*)
welcher
bequem
+ 4° C
der Re
beschlag
F. Mol
sondern
durch d
Nichtüb
hervorg
Ich halt
stimme
Gase di
sind, vo
Pres

§. 18.

1. Die Messkolben.

Die zweckmässigste Form derselben stellt Fig. 8 dar. Man findet sie von verschiedenen Grössen im Handel, à 200, 250, 500, 1000, 2000 CC. etc. In der Regel sind sie nicht mit eingeschliffenen Glasstopfen versehen, doch ist dies für manche Zwecke empfehlenswerth. — Die Messkolben müssen gleichmässig dick im Glase und gut gekühlt sein, so dass man Flüssigkeiten darin erhitzen kann. Die Marke befinde sich im unteren Drittel oder mindestens in der unteren Hälfte des Halses.

Fig. 8.



Ehe man sich der Messkolben bedienen kann, müssen sie auf ihre Richtigkeit geprüft werden. Es geschieht dies am einfachsten und sichersten in der Weise, dass man den innen und aussen völlig trockenen Kolben sammt 1000 Gramm beim Literkolben, 500 Grm. beim halben Literkolben etc. auf einer hinlänglich empfindlichen Wage mit Schrotten und Stanniol ins Gleichgewicht bringt, den Kolben dann von der Wage wegnimmt und den auf einer horizontalen Tischplatte stehenden mit destillirtem Wasser von $+ 16^{\circ}\text{C.}$ *) so weit füllt, dass der untere Rand der dunklen Zone genau mit der markirenden Linie zusammenfällt. Nachdem man nun den Hals über der Marke vollkommen ausgetrocknet hat, bringt man den Kolben wieder auf die Wagschale, von der man das Gewicht entfernt hat. Zeigte die Wage vollkommenes Gleichgewicht, z. B. beim Literkolben, so wöge das Wasser genau 1000 Gramm, sinkt die Schale mit dem Kolben, so wiegt das Wasser mehr als 1000 Gramm, und zwar

*) Wasser im Zustande höchster Dichtigkeit, also von $+ 4^{\circ}\text{C.}$ zu nehmen, bei welcher 1 CC. genau 1 Grm., also 1 Liter genau 1000 Grm. wiegt, ist weniger bequem, da man dann in einem Raum arbeiten muss, in welchem auch die Luft $+ 4^{\circ}\text{C.}$ hat, denn in einem wärmeren würde sich die Aussenwand des Kolbens in der Regel sogleich durch Abkühlung der Luft unter den Thaupunkt mit Wasser beschlagen. — Literflaschen und überhaupt Messgefässe so anzufertigen, wie es F. Mohr vorschlägt, dass ein Literkolben nicht 1000 Grm. Wasser von $+ 4^{\circ}\text{C.}$, sondern 1000 Grm. Wasser von $+ 17,5^{\circ}\text{C.}$ fasst, kann ich nicht rathen, indem dadurch der wissenschaftlich einmal festgesetzte Begriff des Liters vernachlässigt und Nichtübereinstimmung der von verschiedenen Mechanikern angefertigten Messgefässe hervorgerufen wird. 1 Literkolben nach Mohr fasst 1001,2 wahre Cubikcentimeter. Ich halte es für unzuweckmässig, wenn bei den zum Messen der Flüssigkeiten bestimmten Gefässen 1 CC. eine andere Bedeutung hat als bei den zum Messen der Gase dienenden, bei welchen man, da häufig Volumina auf Gewichte umzurechnen sind, vom wahren Cubikcentimeter nicht abgehen kann.

um so viel als die Gewichte besagen, welche man auf die andere Schale bis zum Gleichgewichte legen muss, — steigt dagegen die Schale mit dem Kolben, so wiegt das Wasser weniger als 1000 Grm., und zwar um den Betrag der Gewichte, welche zur Herstellung des Gleichgewichtes zu dem Kolben gelegt werden müssen.

Beträgt das Gewicht des Wassers 999 Grm. beim Literkolben *), 499,5 Grm. beim Halbliterkolben etc., so sind die Messkolben richtig. Differenzen im Gewicht bis zu 0,100 Grm. beim Literkolben, bis 0,070 Grm. beim Halbliterkolben und bis zu 0,050 Grm. beim Viertelliterkolben kommen dabei nicht in Betracht, denn um so viel differiren die Wägungen, wenn man einen und denselben Kolben mit Wasser von derselben Temperatur mehrmals nach einander bis zur Marke füllt und jedesmal wägt.

Fasst der geprüfte Kolben nicht so viel Wasser, als er soll, so kann er möglichenfalls doch mit den übrigen Messgefässen übereinstimmen und sonach zu den meisten Zwecken vollkommen brauchbar sein. Ob solche Uebereinstimmung stattfindet, ersieht man daraus, dass die markirten Cubikcentimeter zu den gefundenen Wassergewichten in gleichem Verhältniss stehen. Fasste z. B. der Literkolben 998 Grm. Wasser von 16° C., und lässt eine 50 CC. Pipette 49,9 Grm. Wasser von 16° C. auslaufen, so stimmen beide unter einander überein, denn

$$1000 : 50 = 998 : 49,9.$$

Um einen Messkolben anzufertigen oder einen unrichtigen richtig zu markiren, verfährt man auf ganz gleiche Weise. Man tarirt den trockenen Kolben, wägt, wenn es ein Literkolben ist, 999 Grm., wenn es ein Halb- oder Viertel-Literkolben ist, die Hälfte oder das Viertheil dieses Gewichtes destillirtes Wasser von 16° C. durch Substitution (§. 9) ein, stellt ihn auf eine feste, vollkommen wagerechte Unterlage, visirt richtig und bezeichnet den unteren Rand der dunklen Zone mit zwei kleinen Punkten, was mit Hülfe einer in dicken Asphaltfirniss oder dergl. getauchten Spitze leicht gelingt. Man giesst alsdann das Wasser aus, legt den Kolben bequem vor sich und ritzt mittelst eines Diamantes einen feinen deutlichen Strich von einem Punkte zum anderen.

Zuweilen graduirt man auch Messkolben auf Ausguss. Doch lassen sich solche nur bei weniger genauen Messungen verwenden, indem die Quantität, Grösse und Art der Wassertropfen, welche im Bauche des Kolbens hängen bleiben, nicht unerheblich variiren, und somit bei wiederholten Abmessungen mit einem und demselben Kolben schon merkliche Abweichungen vorkommen können. Das Graduiren auf Ausguss oder das Prüfen so graduirter Kolben geschieht, indem man in dieselben Wasser giesst, dasselbe wieder entleert, die Kolben austropfen lässt und dann

*) Ganz genau 998,981 Grm.

das der Zahl der Cubikcentimeter entsprechende Gewicht destillirtes Wasser von 16° C. einwiegt.

bb. Solche, welche zum Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen dienen.

§. 19.

2. Der graduirte Cylinder.

Denselben stellt Fig. 9 dar. Er sei 2 bis 3 Centimeter weit, fasse 100 bis 300 CC. und sei in einzelne Cubikcentimeter eingetheilt. Oben

Fig. 9.



muss er abgeschliffen sein, damit man ihn mittelst einer abgeschliffenen Glasplatte fest verschliessen kann. Das Abmessen mittelst solcher Cylinder ist nicht so genau als das mit Messkolben, da bei diesen an engerer Stelle abgelesen wird. Die Prüfung der Messcylinder auf ihre Richtigkeit kann auf dieselbe Weise ausgeführt werden, welche ich bei den Messkolben beschrieben habe, nämlich durch Einwiegen von Wasser von 16° C. Man kann es übrigens auch sehr gut mittelst richtiger, auf Ausfluss graduirter Pipetten oder Büretten vornehmen, indem man mit diesen bestimmte Flüssigkeitsmengen in den Cylinder einfliessen lässt und sich überzeugt, ob diese durch die Graduierung des Cylinders richtig angegeben werden.

β. Messgefässe, welche beim Entleeren so viel Flüssigkeit ausfliessen lassen, als die auf denselben angebrachten Marken besagen. (Auf Ausguss, à l'écoulement, graduirte Messgefässe.)

aa. Solche, welche nur zum Abmessen je einer bestimmten Flüssigkeitsmenge dienen.

§. 20.

3. Die graduirte Pipette.

Sie dient dazu, um ein bestimmtes Volumen einer Flüssigkeit aus einem Gefässe herauszunehmen und es in ein anderes zu bringen. Es ist daher nothwendig, dass die Form der Pipetten ein Einführen derselben in Flaschen gestatte. Man hat solche Pipetten von 1, 5, 10, 20, 50, 100, 150, 200 CC. Inhalt. Die Form derselben bis zu 20 CC. sei die der Fig. 10 (a. f. S.), die der grösseren Pipetten stellt Fig. 11 dar. Das Füllen der Pipetten geschieht, indem man an dem oberen Ende direct oder mittelst eines Kautschukschlauches saugt, bis die Flüssigkeit über der Marke steht. Man verschliesst alsdann die obere etwas verengte und

abgeschliffene Oeffnung mit dem Zeigefinger der rechten Hand, dessen Spitze zweckmässig ein wenig feucht ist, wischt, sofern an der äussern Wandung der Pipette Tropfen hängen sollten, diese ab, lässt dann, während man die Pipette in genau verticaler Richtung hält, durch Lüften des Fingers so viel Flüssigkeit austropfen, bis dieselbe gerade bis zur Marke gesunken ist, streift den unten ausserhalb der Pipette hängenden Tropfen ab und lässt endlich den Inhalt der Pipette in das bestimmte Gefäss auslaufen. Hierbei beobachtet man, dass die Flüssigkeit nicht ganz vollständig ausläuft, sondern dass der unterste Theil der Ausflussröhre in Folge der Adhäsion der Flüssigkeit an der Glaswandung gefüllt bleibt. Nach einiger Zeit bildet sich in dem Maasse, als die Flüssigkeit von den Wandungen der Pipette noch zusammenläuft, ein Tropfen ausserhalb, welcher später meist durch eigene Schwere, weit schneller aber bei geringer Bewegung ab-

Fig. 10.



Fig. 11.



Fig. 12.



zur M
sproch
100 C
U
frei i
Inhalt
10 CC
zu 0,0
N
petten
Einric
dass s
Röhre
tung
entlee
selben
I
standt
werde
Kolbe
50 CC
gleich
Dieser
Messk
die W
den 2
untere
menfä
bringe
richtig
I
denen
Abme
genau
wobei
kleine
wenn
ren v
Z
hier u
gering
diesel

fällt. Legt man, nachdem dies geschehen, die Spitze der Pipette an eine benetzte Gefässwand an, so tritt nochmals etwas Flüssigkeit aus, und bläst man endlich in die Pipette, so wird hierdurch abermals etwas Flüssigkeit entleert. Man ersieht, dass hierdurch leicht Ungenauigkeiten entstehen können, denn wenn man einmal die Pipette bloss frei auslaufen lässt, während man sie ein zweites Mal beim Auslaufen an die nasse Gefässwand anlegt und beim dritten Male sie ausbläst, so können die ausgeflossenen Flüssigkeitsmengen nicht ganz gleich sein. Ich ziehe es in allen Fällen vor, die zweite Methode anzuwenden, das heisst, ich lege die

Pipette, während sie sich entleert, zuletzt an die nasse Gefässwand an. Diese Methode giebt die übereinstimmendsten Abmessungen.

Die Pipetten werden auf ihre Richtigkeit geprüft, indem man sie bis zur Marke mit destillirtem Wasser von 16° C. füllt, dasselbe dann in besprochener Weise in ein tarirtes Gefäss auslaufen lässt und wägt. Wiegen 100 CC. Wasser von 16° C. 99,9 Grm. etc., so sind die Pipetten richtig.

Untersucht man auf gleiche Art, wie genau ein Abmessen mit der frei in der Hand gehaltenen Pipette ist, so findet man beim Wägen des Inhaltes einer und derselben aufs Sorgfältigste gefüllten und entleerten 10 CC. Pipette Differenzen bis zu 0,010 Grm., bei 50 CC. Pipetten bis zu 0,040 Grm.

Noch gesteigert wird die Genauigkeit des Abmessens mittelst der Pipetten, wenn man dieselben in einen Halter einspannt und denselben die Einrichtung giebt, welche Fig. 12 zeigt, d. h. wenn man sie so graduirt, dass sie nicht ganz, sondern nur bis zu einer bestimmten in der unteren Röhre angebrachten Marke und zwar mittelst einer Quetschhahnvorrichtung (von der bei den Büretten sogleich ausführlich die Rede sein wird) entleert werden. — Die Differenzen der Abmessungen mit einer und derselben 50 CC. Pipette verringern sich dann bis auf 0,005 Grm.

Die Pipetten werden namentlich gebraucht, wenn verschiedene Bestandtheile einer Substanz in verschiedenen Portionen derselben bestimmt werden sollen. Man löst alsdann z. B. 10 Gramm derselben im 250 CC. Kolben auf, verdünnt bis zur Marke, schüttelt und nimmt nun mit der 50 CC. Pipette 2, 3 oder 4 verschiedene Portionen heraus. Jede ist gleich $\frac{1}{5}$ der ganzen, enthält also im vorliegenden Falle 2 Gramm. — Dieser Zweck wird natürlich nur erreicht, wenn die Pipette und der Messkolben in vollkommener Uebereinstimmung sind, was man auch auf die Weise feststellen kann, dass man z. B. die 50 CC. Pipette 5 Mal in den 250 CC. fassenden Kolben auslaufen lässt und beobachtet, ob der untere Rand der dunklen Flüssigkeitszone genau mit der Marke zusammenfällt. Wäre dies nicht der Fall, so kann man eine neue Marke anbringen und diese ist dann, gleichgültig ob sie an und für sich ganz richtig ist oder nicht, die für die fragliche Pipette gültige.

Pipetten, welche ihrer ganzen Länge nach eingetheilt sind, und bei denen dann der graduirte Theil cylindrisch sein muss, können auch zum Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen dienen, jedoch nur bei weniger genauen Arbeiten, indem die Fehlergrenzen bei den Zwischenabtheilungen, wobei im weiteren Rohre abgelesen werden muss, erheblich sind. Für kleinere Flüssigkeitsmengen lässt sich diese Ungenauigkeit vermeiden, wenn man die Pipetten aus gleichweiten, oben und unten verengten Röhren von geringem Durchmesser anfertigt (Messpipetten von Fr. Mohr).

Zeigt es sich, dass beim Abläufen einer Flüssigkeit aus der Pipette hier und da Tropfen in der Röhre hängen bleiben, so rührt dies von einer geringen Fettschicht auf der inneren Glaswandung her. Man beseitigt dieselbe, indem man die Pipette mit einer mit Schwefelsäure versetzten

Auflösung von saurem chromsauren Kali füllt und sie nach genügender Einwirkung ausspült.

bb. *Solche, welche zum Abmessen beliebiger Flüssigkeitsmengen dienen.*

4. Die Büretten.

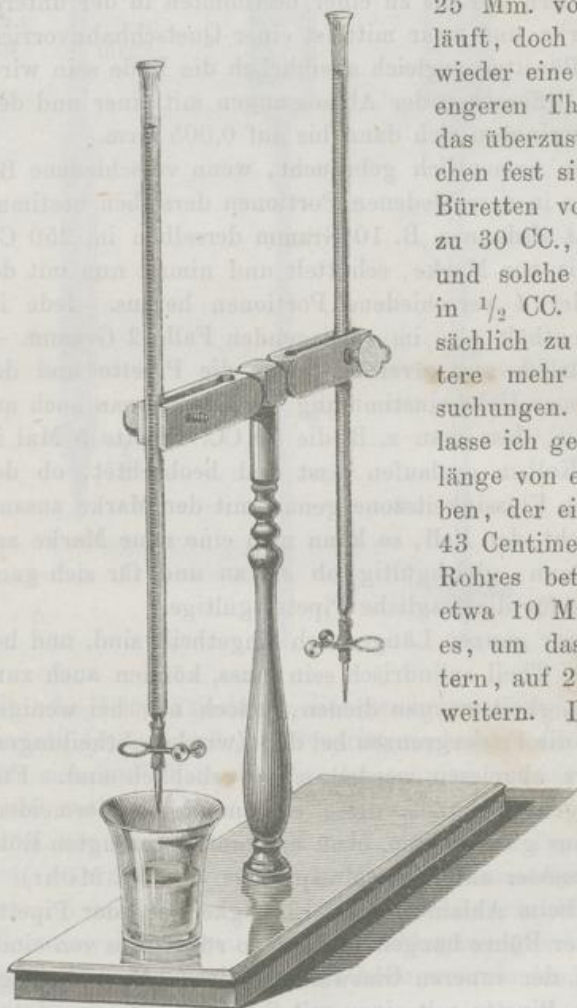
Von den mannigfachen Formen und Einrichtungen der Bürette erscheinen mir folgende als die vorzüglichsten.

§. 21.

I. Die Quetschhahn-Bürette.

Diesen ausgezeichneten Messapparat verdanken wir Fr. Mohr. — Derselbe ist in Fig. 13 dargestellt. Er besteht, wie man sieht, aus einer

Fig. 13.



cyllindrischen Röhre, welche unten, 25 Mm. vom Ende, verjüngt zuläuft, doch so, dass ganz am Ende wieder eine kleine Erweiterung des engeren Theiles stattfindet, damit das überzustülpende Kautschukröhrchen fest sitzt. Ich gebrauche nur Büretten von zwei Grössen, solche zu 30 CC., eingetheilt in $\frac{1}{10}$ CC., und solche zu 50 CC., eingetheilt in $\frac{1}{2}$ CC. Erstere dienen hauptsächlich zu wissenschaftlichen, letztere mehr zu technischen Untersuchungen. Den 30 CC. Büretten lasse ich gewöhnlich eine Gesamtlänge von etwa 50 Centimetern geben, der eingetheilte Theil ist etwa 43 Centimeter lang. Die Weite des Rohres beträgt somit im Lichten etwa 10 Millimeter; oben lasse ich es, um das Eingiessen zu erleichtern, auf 20 Mm. trichterförmig erweitern. Die untere Oeffnung beträgt 5 Mm. Für recht feine Arbeiten kann man die Länge des graduirten Theils auf 50 bis 52 Centimeter ausdehnen, so dass die Zehntelstriche fast 2 Mm. von

einan
des

etwa
röhre
schie
zieml
am r
dünn
vollk
unter

lauf
den C
in d

tigte

dure
bei
ren
lire

(ode
len

Jed

90
dün
eine
Nac
bra

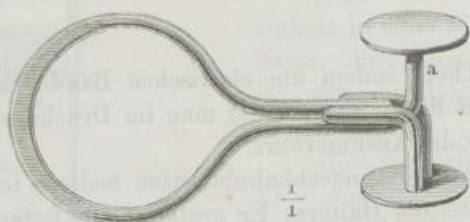
einander liegen. — Den 50 CC. Burette lasse ich gewöhnlich eine Länge des graduirten Theiles von 40 Centimeter geben.

Ueber den unteren engen Theil stülpt man, nachdem man denselben etwas erwärmt und mit ein wenig Talg bestrichen hat, ein Kautschukröhrchen von etwa 30 Mm. Länge und 3 Mm. Durchmesser im Lichten, schiebt dann in das andere Ende desselben eine 40 Mm. lange, in eine ziemlich feine Spitze ausgezogene, etwas dickwandige Glasröhre, die man am nicht ausgezogenen Theile etwas erweitern und ebenfalls mit einer dünnen Talgschicht überziehen kann und überbindet wohl auch, um eines vollkommenen Schlusses sicher zu sein, das Kautschukröhrchen oben und unten mit Leinenzwirn.

Zwischen dem unteren Theil der Burette und dem oberen des Auslaufröhrchens sei ein Zwischenraum von etwa 15 Mm. Man schiebt nun den Quetschhahn ein, so dass er den freien Theil des Kautschukröhrchens in der Mitte zusammenpresst und völlig schliesst.

Der Quetschhahn ist eine, gewöhnlich von Messingdraht angefertigte Drahtklammer, welcher Mohr die Form der Fig. 14 gegeben hat.

Fig. 14.



Ein guter Quetschhahn muss so fest klemmen, dass kein Tröpfchen durch das zusammengepresste Kautschukröhrchen hindurchgeht, und dabei zart und sicher in der Handhabung sein, so dass man durch stärkeren oder geringeren Druck das Ausfliessen oder Auströpfeln genau reguliren kann.

Später hat Mohr*) auch sehr praktische Quetschhähne von Glas (oder Horn) und Kautschuk dargestellt, die ich im hohen Grade empfehlen kann.

Fig. 15 und 16 a. f. S. erläutern die einfache Einrichtung, welche Jedermann leicht selbst herstellen kann.

Ich gebe die Beschreibung mit Mohr's eigenen Worten:

„Man biegt zwei Stücke von flachen Thermometeröhren, 80 bis 90 Mm. lang, zu einem sehr stumpfen Winkel, legt in der Mitte ein dünnes Stückchen Kork, $1\frac{1}{2}$ bis 2 Mm. dick, dazwischen und streift einen ringförmigen Abschnitt einer etwas weiten Kautschukröhre darüber. Nachdem man nun das Kautschukröhrchen der Burette dazwischen gebracht hat, drückt man die Spitzen zusammen und streift einen zweiten

*) Dessen Lehrbuch der Titrimethode, Nachträge S. 344.

Ring von Kautschuk darüber. Durch den Druck dieser beiden Ringe ist das elastische Rohr an der Bürette vollkommen comprimirt. Drückt man auf die von einander stehenden Enden der Glasröhrchen, so öffnet

Fig. 15.

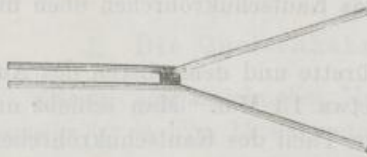
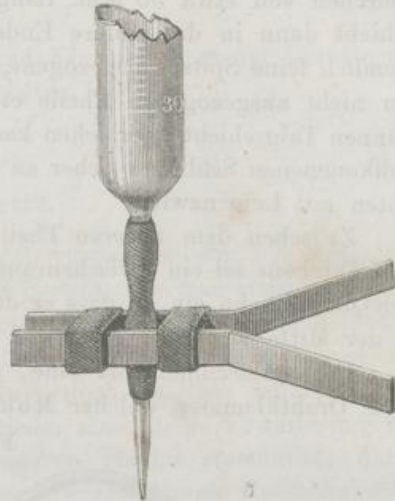


Fig. 16.



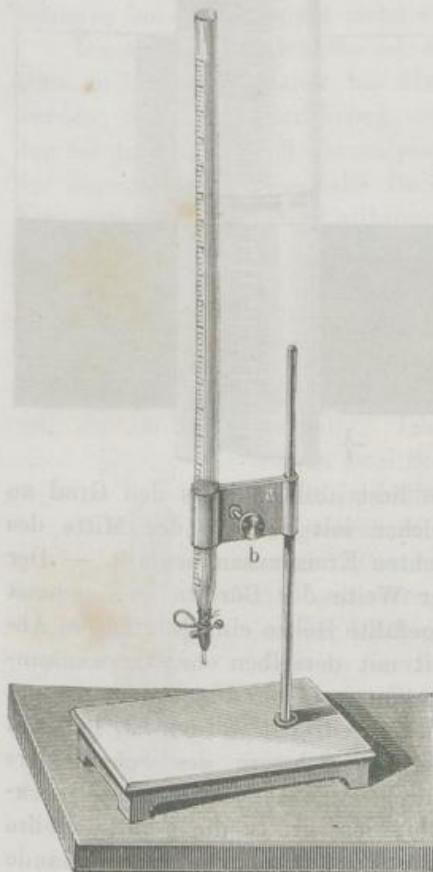
sich der vordere Theil, indem die elastischen Bänder auseinandergehen, und die Flüssigkeit fließt aus. Lässt man im Drucke nach, so schliessen die Bänder wieder die Ausflussröhre.“

Zum Befestigen der Quetschhahnbüretten bediene ich mich des oben, in Fig. 13, dargestellten Halters. Er gestattet ein festes Einspannen, ein leichtes Auf- und Abschieben der Röhre und ein Herausnehmen derselben ohne Wegnahme der Quetschhahnvorrichtung. Man hat darauf zu sehen, dass die zur Aufnahme der Röhre bestimmten Hohlkehlen der Korkfütterung bei wagerechter Lage des unteren Brettes genau senkrecht sind, so dass die eingespannte Bürette eine genau lothrechte Stellung hat. Den die Röhren tragenden Arm lasse ich jetzt um die Mittelaxe drehbar machen, damit man leicht bald die eine bald die andere Röhre benutzen kann. Soll er fest stehen, so zieht man eine in dem Mittelstücke seitlich angebrachte Schraube an. Auf der Zeichnung fehlt diese Schraube. — Ein ähnlicher Halter mit messingener Klemme ist in Fig. 17 dargestellt.

Soll die Quetschhahn-Bürette frisch gefüllt werden, so taucht man die untere Spitze in die Flüssigkeit, öffnet den Quetschhahn und saugt am oberen Ende, so dass ein wenig Flüssigkeit eindringt, jedenfalls so viel, dass sie bis in das Bürettenrohr reicht. Man schliesst jetzt den Quetschhahn und giesst die Bürette so weit voll, dass die Flüssigkeit etwas über der oberen Marke steht. Nachdem man sich nun von der verticalen Stellung der Bürette überzeugt hat, lässt man Flüssigkeit ab bis zur oberen Marke. Die Bürette ist jetzt vorgerichtet zum Gebrauche. Hat man so viel Flüssigkeit aus derselben auslaufen lassen, bis der gewünschte Zweck erreicht ist, so lässt man die Bürette einige Minuten

stehen, bis die Flüssigkeit von den Wandungen der Röhre gehörig abgelaufen und das Niveau constant geworden ist, und liest alsdann ab. Die genannte Maassregel ist ganz und gar nothwendig, wenn die Abmes-

Fig. 17.



sungen genau ausfallen sollen; denn nimmt man auf dieses Zusammenlaufen der Flüssigkeit nicht Rücksicht, so fällt ein Versuch, bei dem man langsam zusetzt (bei dem also die Flüssigkeit an und für sich Zeit hat, abzulaufen), ein wenig anders aus als einer, bei welchem man den Haupttheil der titrirten Flüssigkeit rasch und nur die letzten Tropfen langsam zusetzt.

Von grosser Wichtigkeit ist die Art des Ablesens. Man hat dabei zunächst zu beobachten, dass das Auge mit dem Rande der Flüssigkeit in einer Ebene liegt, und sodann, dass man darin consequent ist, was man den Rand der Flüssigkeit nennt.

Hält man eine mit Wasser zum Theil gefüllte Bürette zwischen das Auge und eine hell beleuchtete Wand, so erscheint die Oberfläche, wie es Fig. 18 (a. f. S.) darstellt, hält man dicht hinter die Röhre ein gut beleuchtetes Blatt weisses Papier, so erscheint sie, wie es Fig. 19 (a. f. S.) zeigt. Im einen wie im anderen Falle liest man an der unteren Grenzlinie der schwarzen Zone ab, weil diese sich am schärfsten erkennen lässt. — Fr. Mohr empfiehlt folgende Vorrichtung zum Ablesen. Man klebt auf steifes, recht weisses Papier einen breiten Streifen recht schwarzes Papier, hält dasselbe beim Ablesen dicht hinter die Bürette und zwar so, dass die Grenzlinie zwischen weiss und schwarz 2 bis 3 Mm. unter dem unteren Rande der dunklen Zone sich befindet, so wie es Fig. 20 (a. f. S.) darstellt, und liest alsdann am unteren Rande der schwarzen Zone ab. — Man muss dabei nur sehr darauf achten, das Papier ein Mal zu halten wie das andere Mal, denn schiebt man dasselbe tiefer, so rückt der untere Rand der schwarzen Zone hinauf. Ich für meine Person bediene mich dieser Art des Ablesens nicht, sondern ziehe eine Beleuchtung vor, welche mir den Flüssigkeitsspiegel so erscheinen lässt, wie ihn Fig. 18 zeigt.

Will man allen Unsicherheiten beim Ablesen begegnen, so bedient

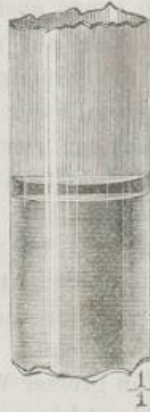
man sich des Erdmann'schen Schwimmers^{*)}. Fig. 21 zeigt eine mit

Fig. 20.

Fig. 18.



Fig. 19.



einem solchen versehene Bürette. Man liest alsdann stets den Grad an

Fig. 21.



der Bürette ab, welcher mit dem in der Mitte des Schwimmers angebrachten Kreis zusammenfällt. — Der Schwimmer muss der Weite der Bürette so angepasst sein, dass er, in die gefüllte Röhre eingesetzt, beim Abfließen der Flüssigkeit mit derselben ohne Schwankungen herabsinkt und, wenn er in der Flüssigkeit der geschlossenen Bürette niedergedrückt worden ist, langsam wieder emporsteigt. Die Schwere des Schwimmers muss, nöthigenfalls durch etwas eingeschmolzenes Quecksilber, so regulirt sein, dass er, in die gefüllte Röhre eingesetzt, die Flüssigkeit mit seinem oberen Rande ringsum gleichförmig abschneidet. Ein weiteres wesentliches Erforderniss des Schwimmers ist, dass die Axe desselben mit der des Büettenrohres möglichst genau zusammenfällt, so dass die Theilstriche der Bürette mit der Kreislinie des Schwimmers stets parallel sind.

Die Prüfung der Büretten vollführt man am einfachsten so, dass man in ein genau gewogenes Kölbchen 10 CC. Wasser von 16° C. abfließen lässt, dieses wägt, — wieder 10 CC. abfließen lässt, neuerdings wägt u. s. w. Bei einer richtigen Bürette müssen 10 CC. Wasser von 16° C. 9,990 Gramm wiegen. Schwankungen bis zu 0,010 Gramm sind zu übersehen, denn

^{*)} Journ. für prakt. Chemie, Bd. 71, S. 194.

solche Differenzen erhält man bei wiederholtem Abmessen der oberen 10 CC. einer und derselben Bürette, auch wenn man sich die grösste Mühe im Ablesen giebt. Wendet man Büretten mit Schwimmer an, so stimmen dagegen die Wägungen viel genauer überein und die Differenzen betragen bei 10 CC. nicht mehr als 0,002 Grm.

Die Quetschhahnbürette ist unstreitig die beste und bequemste von allen und verdient daher bei sämtlichen Flüssigkeiten angewandt zu werden, bei denen Berührung mit Kautschuk ohne Nachtheil ist. Von den bis jetzt bei der Maassanalyse gebräuchlichen Lösungen kann nur die des übermangansauren Kalis Berührung mit Kautschuk nicht ertragen. Eine gute Anleitung zum Calibrieren der Quetschhahnbüretten hat Scheibler gegeben *).

§. 22.

II. Die Gay-Lussac'sche Bürette.

Dieselbe ist in Fig. 22 dargestellt, und zwar in der Form, welche mir als die beste erscheint. Ich lasse gewöhnlich auch von diesen Büretten zwei Sorten anfertigen, eine zu 50 CC., eingetheilt in halbe Cubikcentimeter, und eine zu 30 CC., eingetheilt in $\frac{1}{10}$ CC. Die erstere hat eine Länge von etwa 33 Centimeter, der eingetheilte Theil ist ungefähr 25 Centimeter lang; die weite Röhre hat einen Durchmesser im Lichten von 15 Mm., die enge von 4 Mm.;

Fig. 22.



letztere ist vorn allmählich verengt bis zu 2 Mm. im Lichten. Die in $\frac{1}{10}$ CC. eingetheilte 30 CC. Bürette hat eine Länge des graduirten Theiles von etwa 28 Centimeter und somit einen Durchmesser im Lichten von etwa 11 Mm.

Beim Gebrauch halte ich die Büretten mit der linken Hand und stütze ihr hinteres Ende ein wenig an die Brust. Es gelingt so sehr leicht, das Auströpfeln ganz nach Belieben zu reguliren, namentlich wenn man noch ein schwaches Drehen der Bürette um ihre Längsaxe zu Hülfe nimmt, so dass die Ausflussspitze bald mehr senkrecht, bald mehr wagerecht steht. Ich lasse die Flüssigkeit gewöhnlich während eines Versuches niemals im engen Rohre zurückfliessen, weil man dann meist einige Mühe hat, dieselbe wieder zum Auströpfeln zu bringen, in Folge der Luftblase, die sich zwischen der Flüssigkeit und dem in der Oeffnung der Ausflussspitze hängenden Tropfen bildet.

Um den Büretten einen festen Stand zu geben, bediene ich mich einer massiven Holzscheibe von 10 bis 12 Cm. Durchmesser und 5 bis

*) Journ. für prakt. Chemie, Bd. 76, S. 177.

6 Centimeter Höhe, in welcher dem unteren Theile der Büretten entsprechende Höhlungen eingepolirt und eingestemmt sind. Es scheint mir dies bequemer, als wenn man die Büretten in einen Holzfuss einkittet.

Um der Mühe überhoben zu sein, die Flüssigkeit aus der Bürette wieder zum Auströpfeln zu bringen, wenn sich vorn ein Tropfen gebildet hat und Luft eingeschlossen ist, kann man, wie dies auch Mohr vorgeschlagen hat, oben in die weite Röhre einen Kork einsetzen, der ein kurzes rechtwinklig gebogenes Glasrohr trägt. Stülpt man darüber ein Stück Kautschukschlauch und bläst stärker oder gelinder in denselben, so kann man aus der mässig geneigten Bürette das Ausfliessen oder Auströpfeln ebenfalls ganz nach Belieben reguliren. — Dass man statt mit dem Munde auch mit Hülfe eines Kautschukballons blasen kann, versteht

Fig. 23.



sich leicht. Dem letzteren giebt man eine kleine runde Oeffnung, durch welche er nach dem Zusammendrücken Luft einsaugt. Beim Zusammendrücken schliesst man diese Oeffnung mit dem Finger (Hervé-Mangon*).

Das Ablesen des Flüssigkeitsstandes wird bei den in Rede stehenden Büretten genau so vorgenommen, wie bei den Quetschhahn-Büretten. Ich lege solche jedoch gern an eine senkrechte Wand fest an, sei es an eine hell beleuchtete weisse Thür, sei es an eine Fensterscheibe, um der Bürette zugleich sicher lothrechte Stellung zu geben. Wenn man mit concentrirteren und somit undurchsichtigen Lösungen von übermangansaurem Kali arbeitet, erleidet das Ablesen eine Veränderung, indem man alsdann den oberen Rand der Flüssigkeit als Grenze derselben zu betrachten hat. Man liest in dem Falle bei auffallendem Lichte und weissem Hintergrunde am besten ab.

Die Prüfung der Gay-Lussac'schen Büretten nimmt man wie die der Quetschhahn-Büretten vor.

§. 23.

III. Die Geissler'sche Bürette.

Sie ist in Fig. 23 dargestellt. Man sieht, dass die enge Röhre, welche bei der Gay-Lussac'schen Bürette ausserhalb des weiten Rohres liegt, hier in demselben angebracht ist. Der ausserhalb des weiteren Rohres sich befindende Theil des engeren Röhrchens ist stark im Glase, während der in dem Rohre liegende bei gleicher innerer Weite ganz dünn in der Wandung ist.

*) Rép. chim. appliquée I. 68; Abbildung daselbst 98.

Diese Bürette zeichnet sich so durch ihre bequeme und sichere Handhabung wie durch geringe Zerbrechlichkeit aus. Ich arbeite sehr gern damit.

In Betreff des Ablesens und der Prüfung gilt das oben Gesagte.

II. Das Ueberführen zu untersuchender Körper in Zustände, in welchen sie sich zur Analyse eignen.

§. 24.

1. Die Auswahl der Substanz.

Ehe man zur quantitativen Analyse eines Körpers schreitet, kann man nicht sorgfältig genug überlegen, ob auch der erwünschte Erfolg wirklich erreicht ist, wenn man die Menge eines jeden einzelnen Bestandtheiles des vorliegenden Körpers kennt. — Nur zu häufig wird dieser erste Punkt vernachlässigt und somit auch durch die sorgfältigste Analyse statt einer richtigen eine falsche Vorstellung erweckt. Es bezieht sich dies wie auf wissenschaftliche, so auf technische Untersuchungen.

Man verwende daher bei Mineralien, deren Constitution durch die Analyse festgestellt werden soll, die grösste Sorgfalt darauf, Gangart und eingesprengte Substanzen zu entfernen, schaffe zuerst äusserlich Anhängendes durch Abreiben oder Abwaschen weg, zerschlage alsdann die in starkes Papier gewickelte Substanz auf einem Stahlambos und suche mit der Pincette die reinsten Stückchen aus, — künstlich darstellbare krystallisirte Körper reinige man durch Umkrystallisiren, Niederschläge durch vollständiges Auswaschen u. s. w. — Bei technischen Untersuchungen, z. B. der Ermittlung des Hyperoxydgehaltes eines Braunsteins, des Eisengehaltes in einem Eisensteine, ziehe man in Erwägung, ob die zu untersuchenden Proben auch soweit möglich dem mittleren Durchschnitt der herausgeführten oder zu fördernden Erze entsprechen; denn was würde es dem Käufer einer Braunsteingrube nützen, den Gehalt eines ausgewählten, vielleicht besonders reinen Stückes zu kennen etc.

Man ersieht leicht, dass sich in Betreff der Wahl der Substanz allgemein gültige Regeln nicht geben lassen; man muss vielmehr in jedem einzelnen Falle einerseits die Substanz genau prüfen, namentlich auch unter dem Mikroskope oder mit der Lupe betrachten, andererseits den Zweck der Untersuchung klar ins Auge fassen und dann die geeigneten Maassregeln ergreifen.

§. 25.

2. Die mechanische Zertheilung.

Um einen Körper zur Analyse vorzubereiten, um ihn der Einwirkung von Lösungs- oder Aufschliessungsmitteln zugänglich zu machen, ist in der Regel die erste und wesentlichste Bedingung, denselben in einen Zustand feiner Zertheilung überzuführen. Indem man hierdurch dem Lösungsmittel viele Berührungspunkte bietet und den hindernden Einfluss der Cohäsionskraft nach Möglichkeit beseitigt, erfüllt man alle Bedingungen, welche erfordert werden, wenn eine Lösung vollständig und schnell zu Stande kommen soll.

Je nach der Natur der Körper sind die Mittel verschieden, deren man sich bedient, um den genannten Zweck zu erreichen. In vielen Fällen genügt es, die Substanzen zu zerstoßen oder zu zerreiben, in anderen hingegen ist es erforderlich, das durch Reiben erhaltene Pulver durch Beuteln oder Schlämmen auf den höchsten Grad der Feinheit zu bringen.

Das Stossen und Reiben geschieht in Mörsern oder Reibschalen. Als erste Regel ist dabei festzuhalten, dass das Material des Mörsers oder der Reibschale weit härter sein muss, als die zu pulvernde Substanz, damit letztere nicht, oder zum mindesten so wenig als möglich, mit Bestandtheilen jener verunreinigt werde. So kann man sich zum Zerreiben von Salzen, überhaupt von weniger harten Körpern, der Reibschalen von Porzellan bedienen, zum Pulvern härterer Substanzen aber (zum Zerreiben der meisten Mineralien) sind Reibschalen von Achat, Chaledon oder Feuerstein unentbehrlich. Man zerschlägt alsdann in der Regel die grösseren Stücke zuerst, mehrfach in Schreibpapier eingewickelt, auf einer Stahl- oder auch Eisenplatte mittelst eines Hammers, und reibt alsdann das gröbere Pulver in kleinen Portionen in dem Achatmörser, bis es in ein unfühlbares Pulver verwandelt ist.

Fig. 24.



Bei Mineralien, von denen man nur wenig hat, überhaupt wenn Verlust vermieden werden soll, bedient man sich zum Zerstoßen eines Stahlmörser, Fig. 24. *ab* und *cd* sind die zwei leicht auseinander zu nehmenden Theile des Mörsers. Die zu zerstoßende, wo möglich schon in kleine Stückchen zerschlagene Substanz bringt man in die cylindrische Höhlung des letzteren *ef*. Als Pistill dient ein in die Höhlung passender Stahleylinder. Bei der Operation stellt man den Mörser auf eine feste

Unterlage und führt mit einem Hammer wiederholt senkrechte Schläge auf das Pistill, bis der Zweck erreicht ist.

Sehr schwer zerstossbare Mineralien können, wenn sie in der Glühhitze keinen wesentlichen Bestandtheil verlieren und an Wasser nichts abgeben, dadurch zum Zerkleinern vorbereitet werden, dass man sie zum heftigen Glühen erhitzt, dann plötzlich in kaltem Wasser abkühlt und endlich nochmals glüht.

Bei dem Ankauf von Achatmörsern sehe man darauf, dass sie keine fühlbaren Sprünge oder Vertiefungen haben. Geringe, unfühlbare Sprünge machen die Reibschalen zwar weniger dauerhaft, im Uebrigen aber nicht unbrauchbar.

In Säuren unlösliche Mineralien, welche auf trockenem Wege aufgeschlossen werden sollen, müssen, wenn man auf vollständige Zersetzung rechnen will, besonders fein zertheilt werden. Es ist dies durch Abreiben mit Wasser, Schlämmen oder Beuteln zu erreichen. Die beiden ersten Operationen sind nur bei Substanzen zulässig, die von Wasser gar nicht angegriffen werden. Man muss in Betreff dieses Punktes offenbar scrupulöser sein, als man es bisher war; denn Substanzen, welche man gewöhnlich als unlöslich in Wasser betrachtet, werden, wenn sie fein zertheilt sind, stark davon angegriffen; so löst z. B. Wasser, auf fein gepulvertes Glas wirkend, selbst in der Kälte rasch 2 bis 3 Procent desselben auf (Pelouze, *Compt. rend. T. XLIII, p. 117 — 123*); — so gibt fein zerriebener Feldspath, Granit, Trachyt, Porphyr an Wasser etwas Alkali und Kieselsäure ab (H. Ludwig, *Archiv der Pharm. 91. 147*).

Das Abreiben mit Wasser geschieht, indem man zu dem in der Reibschale befindlichen Pulver etwas Wasser setzt und die breiartige Masse so lange reibt, bis kein Laut mehr hörbar ist. Schneller erreicht man dieses Ziel, wenn man die letztere Operation nicht im Mörser, sondern auf einer Achat- oder Feuerstein-Platte vornimmt und mit einem Läufer reibt. Man spült alsdann mit der Spritzflasche in eine halbkugelförmige glatte Porzellanschale, verdunstet das Wasser im Wasserbade und mischt den Rückstand aufs Sorgfältigste mit dem Pistill. (Man kann auch die breiartige Masse im Achatmörser eintrocknen lassen, doch muss dies bei ganz gelinder Wärme geschehen, weil derselbe sonst springen kann.)

Zum Behufe des Schlämmens spült man die mit Wasser aufs Feinste abgeriebene breiige Masse in ein Becherglas, rührt mit destillirtem Wasser an, lässt etwa eine Minute ruhig stehen und giesst alsdann die trübe Flüssigkeit von dem die gröberen Theile enthaltenden Bodensatz in ein zweites Becherglas ab. Der letztere wird wiederum gerieben, von Neuem geschlämmt u. s. w., bis endlich die ganze Masse in aufgeschlämmtes Pulver übergeführt ist. Die trübe Flüssigkeit lässt man stehen, bis das suspendirte Pulver sich zu Boden gesetzt hat, was meist

erst nach vielen Stunden der Fall ist, giesst das Wasser ab und trocknet das Pulver in dem Becherglase.

Das Beuteln geschieht auf folgende Weise: Man legt über ein etwa 10 Cm. hohes Pulverglas ein Stückchen feine, ausgewaschene, vollkommen trockene Leinwand, und drückt sie etwas in die Oeffnung, so dass ein kleiner Beutel entsteht. In diesen bringt man einen Theil des fein geriebenen Pulvers und bindet dann ein Stück weichen Kalbleders straff über die Oeffnung, so dass dies eine fest gespannte Decke über dem Beutel bildet. Durch fortgesetztes Klopfen mit der Hand gegen das Leder bewirkt man nun eine Erschütterung, die nach und nach das Pulver zum Durchstäuben durch die Oeffnungen der Leinwand bringt. Was auf dem Beutel zurückbleibt, wird von Neuem im Achatmörser fein gerieben und mit einer neuen Portion des Pulvers gesiebt, so dass sich zuletzt die ganze Menge desselben wohlgemischt und in Form feinen Staubes in dem Glase befindet.

Wendet man das Schlämmen oder Beuteln bei aus verschiedenen Gemengtheilen bestehenden Substanzen an, so entsteht ein sehr bedeutender Fehler, wenn man das beim ersten Schlämmen oder Beuteln erhaltene Pulver allein zur Analyse verwendet, weil dies die leichter zerreiblichen Gemengtheile im Vergleich mit den schwieriger pulverisirbaren in weit grösserem Verhältnisse enthält, als die ursprüngliche Substanz. Man hat daher auch bei beiden Operationen sorgfältig darauf zu achten, dass kein Substanzverlust stattfindet, weil dieser sich ungleichmässig auf die verschiedenen Partien vertheilen kann.

Wenn es sich darum handelt, den mittleren Gehalt eines nicht völlig gleichförmigen Körpers, also z. B. eines Eisenerzes etc. zu ermitteln, so verwandelt man zuerst eine grössere, den mittleren Durchschnitt darstellende Portion in gröbliches Pulver, mengt dies gleichförmig, verwandelt alsdann einen Theil des gröblichen Pulvers in feineres, mengt wieder gleichförmig und führt endlich den zur Analyse erforderlichen Antheil in ganz feines Pulver über. Zum Zerschlagen und gröblichen Pulvern grösserer Erzproben etc. empfiehlt sich am meisten ein Stahlambos. — Der, welcher in meinem Laboratorium gebraucht wird, besteht aus einer 28 Centimeter hohen, 26 Centimeter im Durchmesser haltenden Holzsäule, in welche eine Stahlplatte von 20 Centimeter Durchmesser und 3 Centimeter Dicke zur Hälfte eingelassen ist. Um dieselbe wird ein Messingring von 5 Centimeter Höhe gesetzt. Der gut verstärkte Hammer hat an der Schlagfläche 5 Centimeter Durchmesser. Ein solcher Ambos empfiehlt sich namentlich dadurch, dass die Stahlflächen sehr leicht blank gescheuert werden können. — Zum Verwandeln des gröbereren Pulvers in feineres bedient man sich zweckmässig einer glatt ausgedrehten, mörserartigen Reibschale von Stahl von etwa 130 Mm. oberem Durchmesser und 74 Mm. Tiefe der Höhlung, — das letzte Feinreiben wird in der Achatreibschale vorgenommen.

einen
Körp
wend
kann
sind
einer
entw
noch
ersich
richti
derlic
Körp
Anal

Wich
lysen
schie

der a
lich i
gende
sich
beziel

Feuch
irgen
wir
schaff
ob er
schon
theile
die z
Subst
der R
röhre
versch
Stann

risch
Fre

§. 26.

3. Das Trocknen.

Bei jedem Körper, den man quantitativ analysiren will, muss man einen bestimmten Ausgangspunkt für die Analyse haben, man muss den Körper in einem bestimmt charakterisirten Zustande zur Analyse verwenden, in einem Zustande, in welchem man ihn immer wieder erhalten kann. — Die wesentlichen Bestandtheile der zu analysirenden Körper sind nun in der Regel von einem unwesentlichen begleitet, nämlich von einer grösseren oder geringeren Menge Wasser, welches die Substanzen entweder in ihren Lamellen einschliessen, das ihnen von der Bereitung noch anhängt, oder welches sie aus der Luft angezogen haben. Es ist ersichtlich, dass wir von der wirklichen Menge einer Substanz keinen richtigen Begriff bekommen können, wenn wir nicht zuerst diese veränderliche Menge Wasser hinweggeschafft haben. Die meisten festen Körper müssen demnach getrocknet werden, ehe man sie zur Analyse verwendet.

Diese Operation ist für die Richtigkeit der Resultate von grösster Wichtigkeit; man kann sagen, dass ein sehr grosser Theil der bei Analysen vorkommenden Differenzen daher rührt, dass die Körper in verschiedenem Zustande der Trockenheit angewendet werden.

Viele Körper enthalten, wie bekannt, Wasser, welches ihnen entweder als zu ihrer Constitution gehörig oder als Krystallwasser eigenthümlich ist. Im Gegensatze zu diesem wollen wir das veränderliche, anhängende oder mechanisch eingeschlossene Wasser, auf dessen Entfernung sich das Trocknen in dem Sinne, der uns hier vor Augen schwebt, allein bezieht, Feuchtigkeit nennen.

Als Zweck beim Trocknen ist also festzuhalten, dass man alle Feuchtigkeit entfernen muss, ohne gleichzeitig gebundenes Wasser oder irgend einen anderen Bestandtheil des Körpers hinwegzunehmen. Wenn wir demnach einen Körper trocknen wollen, müssen wir seine Eigenschaften im trockenen Zustande mit Sicherheit kennen, wir müssen wissen, ob er beim Glühen, ob er bei 100° , ob er in getrockneter Luft, oder gar schon in Berührung mit der Atmosphäre Wasser oder sonstige Bestandtheile verliert. Aus diesen Daten lässt sich alsdann für jede Substanz die zweckmässigste Art des Trocknens abnehmen. — Die getrockneten Substanzen bringt man sogleich in fest zu verschliessende Gefässe; in der Regel in auf einer Seite zugeschmolzene grössere oder kleinere Glasröhren von hinlänglicher Wandstärke, so dass sie mit glatten Korken fest verschlossen werden können. Die Korke überzieht man zweckmässig mit Stanniol.

a. Körper, welche schon in Berührung mit der atmosphärischen Luft Wasser verlieren, z. B. Glaubersalz, krystallisirtes

kohlensaures Natron etc. — Sie sind daran leicht zu erkennen, dass sie an der Luft liegend erst matt und trübe werden und endlich ganz oder theilweise zu einem weissen Pulver zerfallen.

Bei diesen Körpern ist es schwieriger als bei vielen anderen, den Zweck des Trocknens ganz zu erreichen. Um es zu bewerkstelligen, presst man die zerriebenen Salze zwischen dicken Lagen feinen weissen Fliesspapiers unter ziemlich starkem Druck, und wiederholt dies so oft mit erneutem Papier, bis die letzten Blätter durchaus keine Feuchtigkeit mehr aufnehmen. Es ist in der Regel zweckmässig, zwischen den einzelnen Pressungen nochmals zu zerreiben.

b. Körper, welche in Berührung mit der atmosphärischen Luft, falls sie nicht ganz trocken ist, kein Wasser verlieren, welche aber in künstlich getrockneter Luft verwittern, z. B. schwefelsaure Magnesia, Seignettesalz etc.

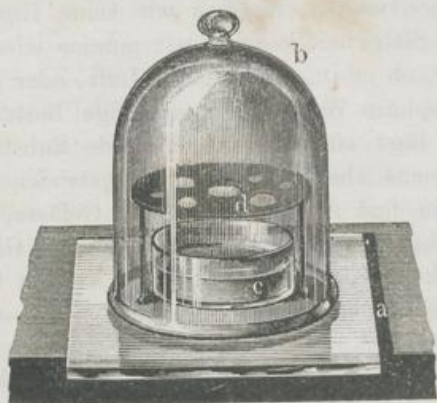
Man zerreibt dieselben, presst das Pulver, falls es sehr feucht ist, zwischen Papier (wie in a.) und lässt es nach dem Pressen noch eine Zeit lang in dünner Schicht auf Fliesspapier an einem vor Staub und directem Sonnenlicht geschützten Ort liegen.

§. 27.

c. Körper, welche in getrockneter Luft keine Veränderung erleiden, aber bei 100° Wasser verlieren, z. B. weinstein-saurer Kalk etc.

Man zerreibt sie fein, bringt sie in dünner Schicht auf ein Uhrglas oder in ein flaches Schälchen und stellt sie in einen durch Schwefelsäure trocken zu erhaltenden Luftraum. Man bewerkstelligt dies gewöhnlich in einem der folgenden Apparate, die den Namen Exsiccatoren führen und ausser zu dem genannten Zwecke namentlich auch noch dazu dienen, heisse Tiegel, Schälchen etc. in trockener Luft erkalten zu lassen.

Fig. 25.



In Fig. 25 ist *a* eine ebene, am besten matt geschliffene Glasplatte, *b* eine unten matt geschliffene Glocke, welche am Rande mit Talg bestrichen wird, *c* ein flaches Glas mit concentrirter Schwefelsäure, *d* eine Scheibe von Eisenblech, welche auf drei Füßen ruht und mit runden Oeffnungen von verschiedener Weite versehen ist, auf welche die die Substanz enthaltenden Uhrgläser, erkaltende Tiegel oder dergl. gestellt werden.

In Fig. 26 ist *a* ein am Rande abgeschliffenes und daselbst mit Talg bestrichenes, zum dritten oder vierten Theil mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Becherglas, *b* eine ebenfalls abgeschliffene Glasplatte, *c* ist ein gebogener Bleidraht, auf welchem das Uhrglas mit der Substanz ruht.

Fig. 27.



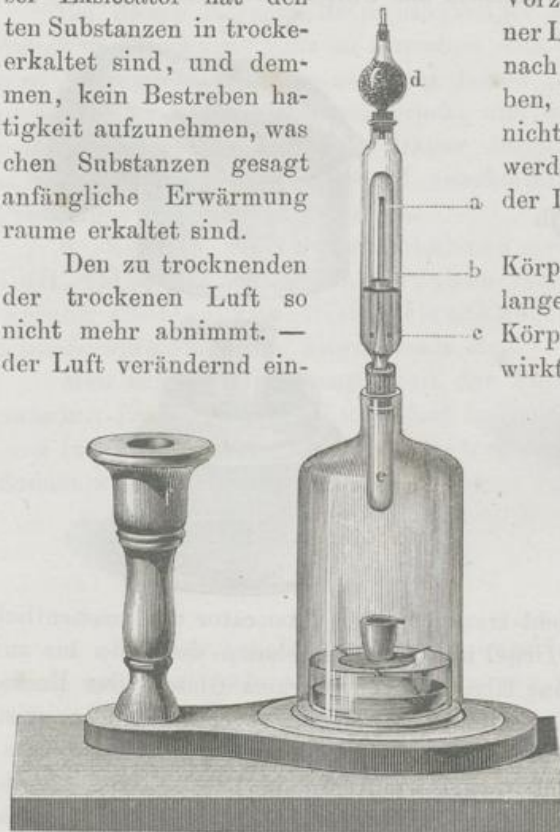
Fig. 27 stellt einen leicht transportablen Exsiccator dar, namentlich zur Aufnahme erkaltender Tiegel und zum Mitnehmen derselben bis zur Wage bestimmt. Er ist eine Glasdose von starkem Glase. Der Deckel muss luftdicht aufgeschliffen sein. Die Fläche, wo er anschliesst, wird mit Talg bestrichen. Der Durchmesser meiner Dosen ist aussen 105 Mm., die Wandungen sind 6 Mm. dick. Die Oeffnung hat 80 Mm. Durchmesser, die Büchse ist bis an den Falz 65 Mm. hoch, gleiche Höhe hat der Deckel. Die Höhe des etwas konisch geschliffenen Falzes beträgt 15 Mm. — In die Oeffnung passt genau ein mit einem innen anschließenden Falze versehener Messingring, dessen oben aufliegender Rand nicht über die Glaswand hervorragen darf. An ihm befestigt ist das Dreieck von Eisen — besser Platindraht, in welches die Tiegel etc. gestellt werden.

Fig. 28 a. f. S. stellt den von A. Schrötter construirten Exsiccator dar; er gestattet der Luft, welche sich ausdehnt, sobald heisse Tiegel in den Exsiccator gebracht werden, Austritt, zunächst durch das Röhrchen *a*, sodann durch die beiden an *b* unten zur Seite angebrachten Oeffnungen. Die durch die in *c* enthaltene Schwefelsäure aufsteigenden Luftblasen entweichen endlich aus der mit Chlorealcium gefüllten Kugel *d*. Erkalte der Apparat, so dringt auf demselben Wege wieder Luft, und zwar vollkommen getrocknete, ein. Gehen keine Luftblasen mehr durch die Schwefelsäure hindurch, so ist die Ausgleichung hergestellt. Das Röhrchen *e*, welches die untere Oeffnung des aufgesteckten Apparates

nicht luftdicht schliessen darf, weshalb zu versehen ist, dient um etwa einmal Säure aufzufangen. *f* dient dieser Exsiccator hat den Substanzen in trockener Luft erkaltet sind, und demnach, kein Bestreben hat aufzunehmen, was Substanzen gesagt anfängliche Erwärmung erkaltet sind.

Den zu trocknenden der trockenen Luft so nicht mehr abnimmt. — der Luft verändernd ein-

Fig. 28.



der es haltende Kork mit Rinnen durch *a* herabgerissene Schwefelsäure als Träger der Glocke. — Die Vorzug, dass die in ihm erkalteter Luft von herrschendem Druck nach, aus dem Apparate genommen, Luft und mit dieser Feuchtigkeit in gleichem Grade von solwerden kann, die in einem durch der Luft etwas verdünnten Luft-

Körper setzt man der Einwirkung lange aus, bis er an Gewicht Körper, auf welche der Sauerstoff wirkt, werden auf ähnliche Weise unter der Glocke einer Luftpumpe getrocknet. — Körper, welche in trockener Luft zwar kein Wasser, aber Ammoniak verlieren, werden über gebranntem Kalk, welchem man etwas gepulverten Salmiak beigemischt hat, also in einer wasserfreien, ammoniakhaltigen Luft, getrocknet.

§. 28.

d. Körper, welche bei 100° C. ihre Feuchtigkeit vollständig verlieren, ohne sonst eine Veränderung zu erleiden, z. B. Weinstein, Zucker u. s. w. Sie werden im Wasserbade getrocknet und zwar entweder ohne Mitwirkung eines trockenen Luftstromes oder, bei schwieriger zu trocknenden Substanzen oder wenn das Trocknen beschleunigt werden soll, mit gleichzeitiger Anwendung eines solchen.

Fig. 29.

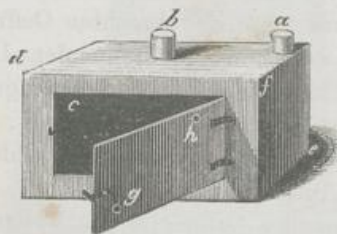


Fig. 29 stellt das am häufigsten in Gebrauch gezogene Wasserbad dar. Es ist entweder aus Weissblech, zweckmässiger aber aus Kupferblech gefertigt und, damit es auch als Oelbad benutzt werden kann, mit Messing gelöthet. Die Zeichnung macht jede

ausführliche Auseinandersetzung überflüssig. Der innere Raum *c* ist auf fünf Seiten von der äusseren Hülle *de* umgeben, ohne damit zu communiciren. Die Löcher *g* und *h* haben zum Zwecke, Luftwechsel zu veranlassen, und erreichen denselben hinlänglich gut. Der äussere Raum wird bei dem Gebrauche etwa zur Hälfte mit Regenwasser gefüllt, die Oeffnung *b* ganz, die Oeffnung *a* hingegen durch einen Kork verschlossen, in welchen eine Glasröhre eingepasst ist. Soll das Wasserbad über Kohlenfeuer erhitzt werden, so gibt man ihm von *d* nach *f* eine Ausdehnung von etwa 20 Cm., zum Erhitzen über der Gas-, Spiritus- oder Oellampe von etwa 13 Cm., im ersteren Falle ist das innere Schränkchen 17 Cm. tief, 14 Cm. breit, 10 Cm. hoch, im letzteren 10 Cm. tief, 9 Cm. breit, 6 Cm. hoch. — Um die Temperatur im Inneren, welche 100° C. nie ganz erreicht, wirklich auf 100° zu bringen, schliesst F. Rochleder (briefliche Mittheilung) *b* mit einem zweischenkeligen Rohre, dessen äusserer längerer Schenkel in einen mit Wasser gefüllten Cylinder taucht. In *a* kommt in dem Falle eine hinlänglich hohe Trichterröhre, luftdicht eingesetzt in einen Kork. Ihr unteres Ende bleibt 1 Zoll vom Boden.

In grösseren analytischen Laboratorien wird gewöhnlich zum Behuf der Darstellung des destillirten Wassers den ganzen Tag über Wasser im Kochen erhalten. Ich gebe den Kesseln die Gestalt viereckiger, etwas länglicher Kasten, z. B. 120 Cm. lang, 60 Cm. breit, 24 Cm. hoch, lasse in die vordere Wand zwei Reihen solcher Trockenschränkchen, wie sie Fig. 29 zeigt, über einander einlöthen und gewinne dadurch so viele Schränkchen, dass fast jeder Praktikant ein besonderes benutzen kann. Den meisten Schränkchen gebe ich eine Breite und Tiefe von 11 bis 12 Cm. und eine Höhe von 8 Cm., einigen aber gebe ich grössere Breite und Tiefe, und zwar eine solche von 16 Cm., damit auch etwas grössere Schalen eingesetzt werden können.

Die zu trocknenden Substanzen kommen in der Regel auf Uhrgläsern in die dann zu verschliessenden Schränkchen. Während des Trocknens stellt man die Uhrgläser in einander, beim Wägen hingegen deckt man eins mit dem anderen. Ehe man sie auf die Wage stellt, müssen sie kalt geworden sein. Bei hygroskopischen Substanzen beugt man dem Umstande, dass die Substanzen beim Erkalten wieder Wasser anziehen, dadurch vor, dass man sehr gut schliessende Uhrgläser wählt, dieselben zwischen eine Klammer schiebt, welche sie fest gegen einander presst

Fig. 30.



(Fig. 30), und sie sammt der darin getrockneten Substanz unter einer Glocke über Schwefelsäure (Fig. 25) erkalten lässt. — Diese letzteren Angaben haben allgemeine Geltung und werden daher bei der Beschreibung des

Trocknens mit anderen Apparaten nicht wieder angeführt.

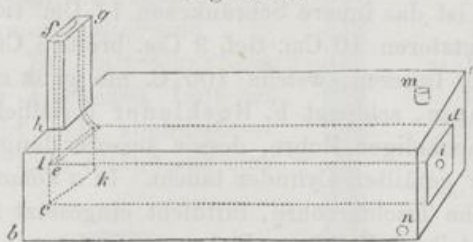
Die zum Gegeneinanderpressen der Uhrgläser dienenden Klammern,

welche man, wenn die Gewichtsabnahme beim Trocknen bestimmt werden soll, von Anfang an als zu den Uhrgläsern gehörig betrachtet und mitwägt, bestehen aus zwei etwa 10 Cm. langen und 1 Cm. breiten Streifen von dünnem Messingblech, welche auf einander gelegt und an den Enden auf eine Strecke von 5 bis 6 Mm. mit Schlagloth gut zusammengelöthet sind.

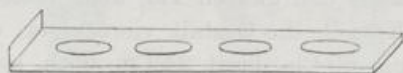
Die folgenden Apparate dienen dazu, in einem Luftstrome zu trocknen.

Bei Fig. 31 A wird der Luftstrom bloss durch die Erwärmung der Luft bewirkt, daher die Anwendung dieses Apparates sehr bequem ist.

Fig. 31 A.



B.



ab ist ein Kasten von Kupfer- oder Weissblech, in welchem der Canal *cd* eingelöthet ist; mit diesem steht der aufsteigende Canal *ef* in Verbindung, welcher von der mit dem Kasten *ab* communicirenden Hülle *gh* auf drei Seiten umgeben ist. Diese Hülle ist oben nicht mit einer Oeffnung versehen. Bei *i* ist ein rundes, in den Canal führendes, mit einem Kork verschliessbares Loch, *lk* lässt sich

mit einem in einem Falze laufenden, gut passenden Schieber verschliessen.

Beim Gebrauche wird durch die Oeffnung *m* die äussere Hülle mit Wasser halb angefüllt (die Oeffnung *n*, welche dazu dient, das Wasser abzulassen, ist mit einem Kork verschlossen) und dieses zum Kochen erhitzt. Die zu trocknenden Substanzen werden auf Uhrgläsern in die Höhlungen des in Fig. 31 B. abgebildeten Schiebers gesetzt, dieser bei *lk* in den Canal eingebracht und der Canal alsdann durch das oben genannte vorzuschiebende Blech verschlossen.

In dem durch ihn umgebenden Dampf erhitzten Schornstein entsteht alsbald ein Strömen der erwärmten Luft nach oben, welches zur Folge hat, dass durch die Oeffnung *i* kalte Luft nachdringt, über die zu trocknenden Substanzen hinströmt und die verdunstende Feuchtigkeit mit hinwegführt.

Den nachtheiligen Umstand, dass die Substanzen durch die nachströmende kalte Luft immer etwas unter 100° erhalten werden, beseitigt man leicht, wenn man die Luft durch eine unter dem Canal seiner ganzen Länge nach angelöthete, hin- und zurückführende Röhre in diesen eintreten lässt. Die Luft ist alsdann schon auf 100° erhitzt, bevor sie mit den Substanzen in Berührung kommt. Es ist diese Röhre auf der Zeichnung weggelassen worden, um der Deutlichkeit letzterer keinen Eintrag zu thun. — Sehr zweckmässig kann man auch die Oeffnung *m* mit verschiedenen grossen, runden, in die Oberseite des Kastens geschnittenen und mit Deckeln verschliessbaren Ausschnitten vertauschen, auf die

man
je
Hö
Soll
Luft
mete
die
calci
tur,
mit
man

Koll
ein

eing
We
seh

in
lam
dan
che
Wa
säu
erh
wog
Tro
Da
reic
stat
brin

man kleine Schalen zum Abdampfen aufsetzt. — Dem Apparat gibt man je nach Bedürfniss eine Länge von 20 bis 30 Cm., eine Tiefe von 15, eine Höhe von etwa 10 Cm. Der Canal sei 6 Cm. breit und 3 Cm. hoch. — Sollte man statt des durch den kleinen Schornstein bewirkten schwachen Luftstromes einen stärkeren wünschen, so bläst man mittelst eines Gasometers, eines Kautschukballons oder einer sonstigen Vorrichtung durch die Oeffnung *i* Luft ein, welche man durch Schwefelsäure oder ein Chlorcalciumrohr hat streichen lassen. — Wünscht man eine höhere Temperatur, als die des siedenden Wassers, so füllt man den (kupfernen) Apparat mit Oel und bestimmt die Temperatur durch ein Thermometer, welches man mit Hülfe eines Korks in die Oeffnung *m* steckt.

In Fig. 32 wird der Luftstrom durch ausfliessendes Wasser bewirkt.

a ist ein zum dritten Theil mit concentrirter Schwefelsäure gefüllter Kolben, *c* ein Glasgefäss (eine sogenannte Liebig'sche Trockenröhre), *d* ein Gefäss von Blech, bei *e* mit einem Hahn versehen, im Uebrigen so

Fig. 32.

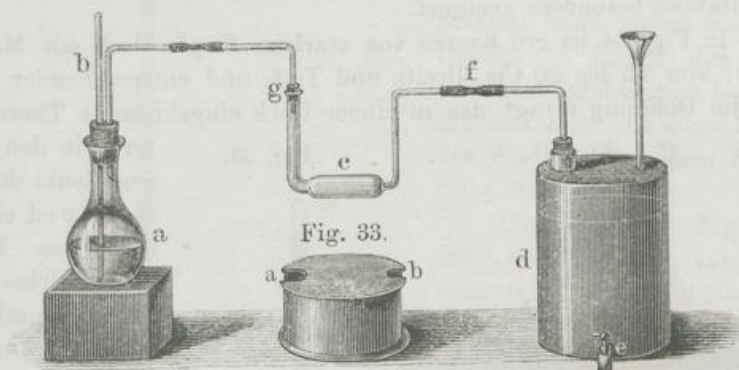


Fig. 33.

eingerrichtet, wie die Figur zeigt. — Fig. 33 ist ein kleiner Kessel von Weissblech, verschliessbar durch den mit den Ausschnitten *a* und *b* versehenen Deckel.

Beim Gebrauche kommt die zu trocknende Substanz in *c* und dieses in das Kesselchen, Fig. 33, in welchem über einer Gas- oder Spirituslampe Wasser zum Kochen erhitzt wird. *d* wird mit Wasser gefüllt, alsdann *c* durch den Kork *g* mit dem Kolben *a*, durch das Kautschukröhrchen *f* mit *d* verbunden. Oeffnet man jetzt den Hahn *e*, so dass das Wasser austropft, so dringt die Luft bei *b* ein, wird durch die Schwefelsäure entwässert und streicht alsdann trocken über die in *c* enthaltene erhitzte Substanz; diese war am Anfange sammt dem Glasgefässe *c* gewogen, sie wird nach dem Trocknen wieder in ihm gewogen und das Trocknen fortgesetzt, bis die letzten Wägungen nicht mehr differiren. — Da durch den Luftstrom die Substanz in *c* immer abgekühlt wird, so erreicht sie niemals wirklich 100°; es ist daher zuweilen zweckmässig, statt des Wassers eine gesättigte Kochsalzlösung in das Kesselchen zu bringen.

Berücksichtigt man diesen Umstand, so trocknen in dem zuletzt genannten Apparate Substanzen am schnellsten. Für solche, welche bei 100° schmelzen oder zusammensintern, ist er jedoch nicht geeignet.

§. 29.

e. Körper, welche bei 100° ihre Feuchtigkeit nicht vollständig oder erst nach sehr langer Zeit verlieren, die aber beim Glühen zersetzt werden.

Zum Trocknen solcher wendet man Luft- oder Oelbäder oder auch Trockenscheiben an, und trocknet bei 110°, 120° C. und bei noch höheren Temperaturen, bald mit, bald ohne Luftstrom, bald im luftverdünnten Raum, bald in verdünnter Kohlensäure.

Fig. 34 und Fig. 35 sind Luftbäder von einfachster Construction, ersteres zum gleichzeitigen Trocknen mehrerer, letzteres zum Trocknen einer Substanz besonders geeignet.

ab in Fig. 34 ist ein Kasten von starkem Kupferblech mit Messing gelöthet, von 15 bis 20 Cm. Breite und Tiefe und entsprechender Höhe. Durch die Oeffnung *c* ragt das in einem Kork eingeklemmte Thermometer *d* in den inneren Raum des Kastens. *e* ist ein Gestell von Draht, auf welches die Uhrgläser mit den zu trocknenden Substanzen gesetzt werden. Das Erhitzen geschieht mit einer Gas-, Spiritus- oder Oellampe. Ist die Temperatur bis zu dem beabsichtigten Punkte gestiegen, so erhält man sie auf demselben durch Regulirung der Flamme*).

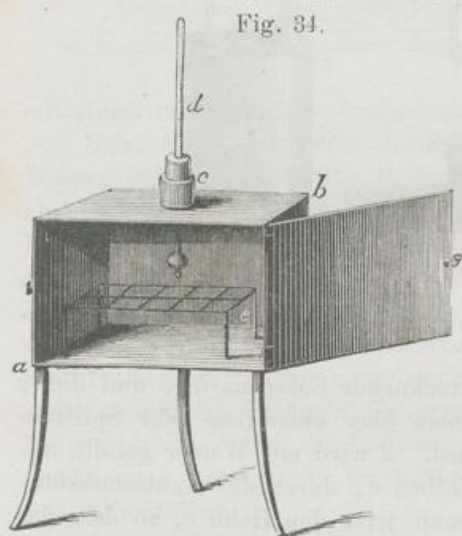


Fig. 34.

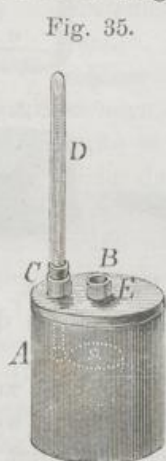


Fig. 35.

ter *d* in den inneren Raum des Kastens. *e* ist ein Gestell von Draht, auf welches die Uhrgläser mit den zu trocknenden Substanzen gesetzt werden. Das Erhitzen geschieht mit einer Gas-, Spiritus- oder Oellampe. Ist die Temperatur bis zu dem beabsichtigten Punkte gestiegen, so erhält man

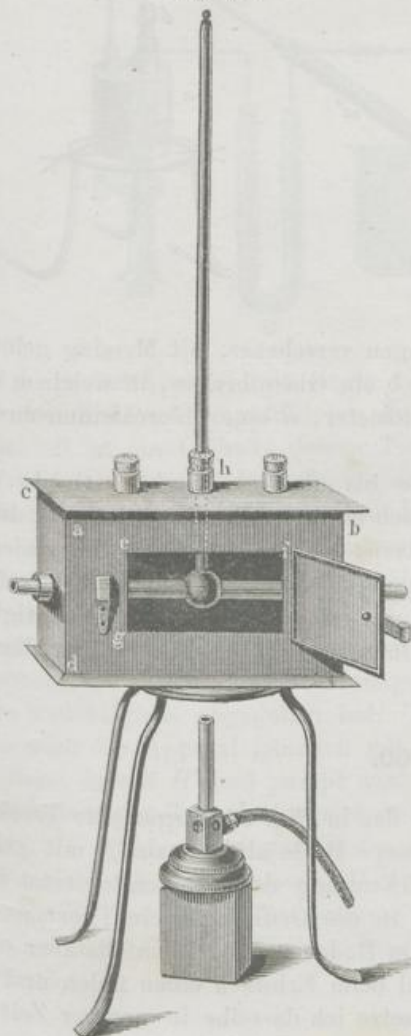
sie auf demselben durch Regulirung der Flamme*).

*) Benutzt man das Gas zum Erhitzen, so bedient man sich mit bestem Erfolge des von Bunsen verbesserten Kemp'schen Regulators, um constante Temperaturen zu erzielen, wie solcher vom Mechanicus Desaga in Heidelberg geliefert wird.

den ganzen Apparat eine Hülle von Pappe zu stülpen, welche vorn eine bewegliche Wand hat.

Fig. 35 besteht aus einer Büchse von starkem Kupferblech, *A*, von etwa 11 Cm. Höhe und 9 Cm. Durchmesser. Sie ist verschlossen durch den mit schmalem Rand versehenen, lose schliessenden Deckel *B*, welcher zwei Oeffnungen *C* und *E* hat. *C* ist bestimmt zur Aufnahme des mittelst eines Korks einzusetzenden Thermometers, *E* gestattet den Wasserdämpfen Ausgang und wird je nach Umständen gar nicht oder lose verschlossen. Innerhalb der Büchse sind in halber Höhe drei Stifte angebracht; sie tragen ein Dreieck von mässig dickem Draht, auf welches der die Substanz enthaltende Tiegel unbedeckt gesetzt wird. Die Kugel des Thermometers befindet sich möglichst nahe am Tiegel, ohne aber das Drahtdreieck zu berühren. Die Erhitzung geschieht mittelst einer Gas-

Fig. 36.



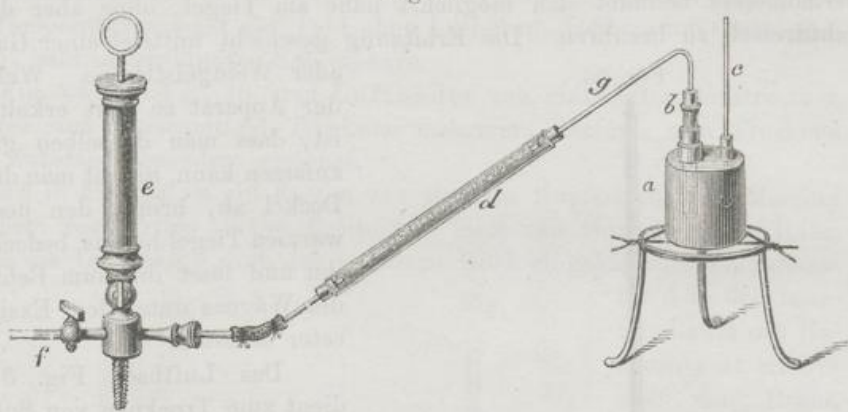
oder Weingeistlampe. Wenn der Apparat so weit erkaltet ist, dass man denselben gut anfassen kann, nimmt man den Deckel ab, bringt den noch warmen Tiegel heraus, bedeckt ihn und lässt ihn zum Behuf des Wägens unter dem Exsiccator erkalten.

Das Luftbad, Fig. 36, dient zum Trocknen von Substanzen in einer Kugelhöhre, bei gleichzeitiger Anwendung eines trockenen Luftstromes. Dasselbe ist von Eisenblech angefertigt und stellt, wie man sieht, ein hohles Kästchen dar. Folgende Dimensionen entsprechen dem Zwecke vollkommen gut. $ab = 20$, $ac = 13$, $ad = 12$, $ef = 11$, $eg = 6$ Cm. Der Durchmesser der auf beiden Seiten angebrachten kurzen Ansätze beträgt 16 Mm. Das Thermometer wird so weit herabgeschoben, dass seine Kugel die der Kugelhöhre seitlich berührt und mit derselben in gleicher Höhe ist. Zu dem Ende darf die Oeffnung *h* nicht genau in der Mittellinie,

sondern sie muss 1 Cm. hinter derselben angebracht sein. — In diesem Apparate kann man leicht eine Temperatur von 200 bis 260° C. hervorbringen. — Um den trockenen Luftstrom herzustellen, verbindet man das eine der hervorragenden Enden des Kugelrohres mit einem Aspirator, wie in Fig. 32, das andere mit einem Chlorcalciumrohr, und lässt das Wasser des ersteren anfangs rascher, zuletzt langsamer auströpfeln. Soll das Rohr mit der getrockneten Substanz gewogen werden, so lässt man es erkalten, während noch getrocknete Luft hindurchstreicht.

Bei dem Luftbade Fig. 37 wird das Trocknen durch Luftwechsel und luftverdünnten Raum unterstützt.

Fig. 37.



a ist ein oben mit zwei Oeffnungen versehenes, mit Messing gelöthetes Gefäss von starkem Kupferblech, *b* ein Glasröhrchen, in welchem sich die Substanz befindet, *c* ein Thermometer, *d* eine Chlorcalciumröhre, *e* eine kleine Handluftpumpe.

Beim Gebrauche erhitzt man *a* bis zum erwünschten Grade und pumpt alsdann *b* und *d* luftleer. Nach einigen Minuten lässt man durch den Hahn *f* wiederum Luft einströmen, welche, über das Chlorcalcium streichend, völlig getrocknet wird, pumpt wieder aus und fährt so fort, bis in der Röhre *g* sich nicht der mindeste Beschlag von Feuchtigkeit mehr zeigt, wenn man sie durch Umgeben mit äthergetränkter Baumwolle abkühlt.

§. 30.

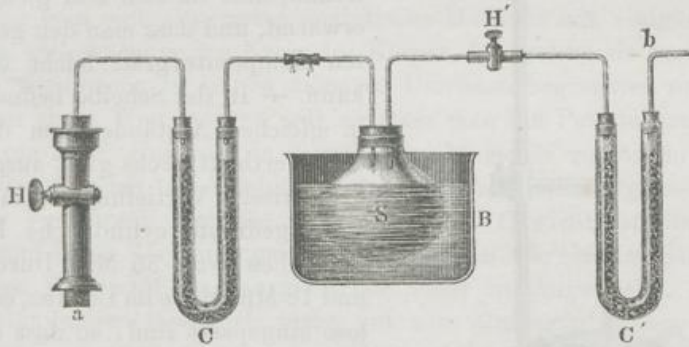
Als Oelbad dient in der Regel das in Fig. 29 dargestellte Trockenschränkchen von Kupfer, dessen äussere Hülle alsdann zu $\frac{2}{3}$ mit geläutertem Rüböl gefüllt wird. Zur Erkennung der Temperatur setzt man mittelst eines durchbohrten Korkes in die Oeffnung *a* ein Thermometer ein, so dass seine Kugel fast bis zum Boden reicht, jedenfalls aber ganz von Oel umgeben ist. — Da das Oel beim Erhitzen einen üblen und belästigenden Geruch verbreitet, so ersetze ich dasselbe in neuerer Zeit öf-

ters durch Paraffin, welches jetzt billig zu haben ist. — Auch das in Fig. 37 dargestellte Luftbad kann als Oelbad benutzt werden. Soll hierbei die Substanz nach dem Trocknen in dem Röhrechen gewogen werden, so wählt man ein kürzeres Röhrechen, welches sich in das im Oel stehende bequem einschieben lässt.

Manche organische Substanzen erleiden, wenn sie bei höherer Temperatur getrocknet werden, unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffes Veränderung (vergl. Fr. Rochleder, Journal für prakt. Chemie 66. 208). Man hat alsdann beim Trocknen Berührung mit Sauerstoff auszuschliessen.

Fig. 38 stellt den zu diesem Behufe von Rochleder construirten Apparat dar. Der Hahn *H* wird bei *a* auf die Luftpumpe geschraubt,

Fig. 38.



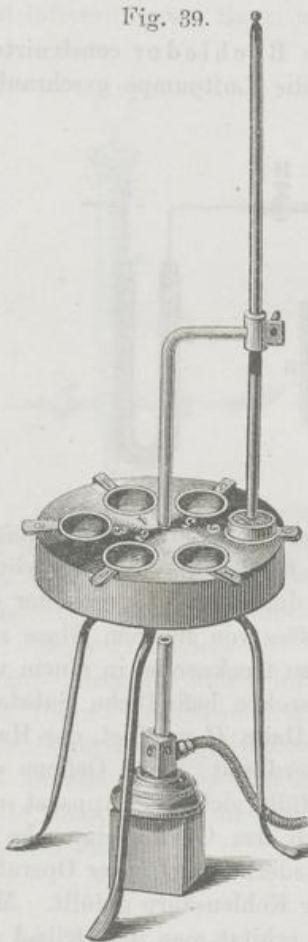
bei *b* ist der Apparat mit einem Kautschuksack (oder auch einer Blase), der mit Kohlensäure gefüllt ist, durch einen Kautschukschlauch verbunden. *B* ist ein Oelbad, dessen Temperatur durch ein Thermometer ersichtlich; in dem Bade befindet sich ein Gefäß von starkem Glase mit weiter Mündung *S*, welches dazu dient, die zu trocknende, in einem unten zugeschmolzenen, möglichst weiten Glasrohre befindliche Substanz aufzunehmen. Durch Pumpen, während der Hahn *H* geöffnet, der Hahn *H'* aber geschlossen ist, wird in *S* die Luft verdünnt, durch Oeffnen des Hahns *H'*, nachdem *H* geschlossen wurde, füllt sich der Apparat mit Kohlensäure, welche beim Durchgange durch das Chlorcalciumrohr *C'* ihre Feuchtigkeit abgegeben hat. Durch Wiederholung dieser Operationen wird der Apparat gänzlich mit trockener Kohlensäure gefüllt. Man schliesst darauf *H'* und pumpt aus. Hierauf erhitzt man das Oelbad auf den beliebigen Temperaturgrad, während von Zeit zu Zeit durch den Hahn *H'* Kohlensäure zugelassen wird. Pumpet man nun diese nach Schluss des Hahnes *H'* aus, so entfernt man mit der Kohlensäure zugleich die von ihr aufgenommene Feuchtigkeit, welche in dem Chlorcalciumrohre *C* zurückbleibt. Innerhalb einer Stunde ist das Trocknen vollendet.

§. 31.

Für technische und agricultur-chemische Untersuchungen, bei denen eine Anzahl Proben zugleich bei höherer Temperatur getrocknet werden sollen, empfehle ich die in Fig. 39 dargestellte, von mir construirte Trockenscheibe.

Die auf dem Dreifusse ruhende abgedrehte gusseiserne Scheibe hat

Fig. 39.



21 Cm. Durchmesser und 37 Mm. Dicke. Dieselbe hat somit eine bedeutende Masse, — ihr Gewicht beträgt 8 Kilogramme. Hierin liegt der Grund, dass sie sich sehr gleichmässig erwärmt, und dass man den gewünschten Temperaturgrad leicht einhalten kann. — In der Scheibe befinden sich, in gleichen Abständen um das Centrum vertheilt, sechs glatt ausgedrehte cylindrische Vertiefungen, in welche sechs gedrehte cylindrische Messingpfännchen, von 55 Mm. Durchmesser und 18 Mm. Höhe im Lichten, ein wenig lose eingepasst sind, so dass sie auch nach dem Erwärmen leicht herausgenommen werden können. Jedes Pfännchen hat einen kleinen Stiel, welcher der Peripherie der Scheibe zugewendet und ebenfalls in diese eingelassen ist; auf den Stielen sind die Nummern 1 bis 6 eingeschlagen, eben solche befinden sich auch hinter den cylindrischen Vertiefungen, so dass jedes Pfännchen immer in seine bestimmte Vertiefung kommt. Die Mittelpunkte der Pfännchen sind von dem Centrum der Scheibe 6,5 Cm. entfernt, die Ränder derselben liegen mit der Oberfläche

der Scheibe in einer Ebene. — Von den Pfännchen sind fünf für die Proben (Erzproben, Pflanzentheile etc.), das sechste zur Aufnahme des Thermometers bestimmt. Zu dem Ende passt in das letztere ein Messingring, der 3 Cm. über die Oberfläche herausragt. Das durch denselben erhöhte Pfännchen füllt man mit Messing- oder Kupferfeile und senkt in diese die Kugel des Thermometers so ein, dass sie den Boden berührt. — Die Wärmequelle lässt man auf das Centrum der Scheibe wirken.

§. 32.]
leid
von
zellan
Zweck
Tiegel

III.

aufste
soll,
wenn
er ber
ich vo
lytisch
Metal
salzar
dere
entwe
in der
man z
Schwe
V
ihren
nau b
Bestim
selbe
kann,
standt
Man l
sauren
werde
direct
niss d
Frage
und S
Richti
ten M
wichte

f. Körper, welche beim Glühen keine Veränderung erleiden, z. B. schwefelsaurer Baryt, Pottasche etc., sind am leichtesten von Feuchtigkeit zu befreien. Man bringt sie in einen Platin- oder Porzellantiegel und erhitzt sie über der Gas- oder Weingeistlampe, bis der Zweck erreicht ist. Nach einigem Abkühlen bringt man die noch heissen Tiegel unter den Exsiccator und wägt nach dem Erkalten.

III. Allgemeines Verfahren bei quantitativen Analysen.

§. 32.

Wenn man eine allgemeine analytische Methode mit einiger Schärfe aufstellen will, so muss der Kreis der Körper, für welche sie passend sein soll, ein wenigstens in seinen äusseren Umrissen begrenzter sein; denn wenn man einen Weg machen will, so muss man die Punkte kennen, die er berühren soll. Um mich in dieser Hinsicht sicher zu stellen, schicke ich voraus, dass ich bei Aufstellung des jetzt folgenden allgemeinen analytischen Verfahrens nur die Trennung und Gewichtbestimmung der Metalle und ihrer Verbindungen mit Metalloiden, ferner der Säuren und salzartigen Verbindungen unorganischer Natur im Auge habe. Für andere Verbindungen lässt sich nicht gut eine allgemein gültige Methode entwerfen, man müsste denn das anführen wollen, dass ihre Bestandtheile in der Regel erst in Säuren oder Basen verwandelt werden müssen, ehe man zu ihrer Trennung und Gewichtbestimmung übergehen kann, so bei Schwefelphosphor, Chlorschwefel, Chlorjod, Schwefelstickstoff etc.

Von den zu untersuchenden Substanzen wird vorausgesetzt, dass sie ihren Eigenschaften nach und nach der Qualität ihrer Bestandtheile genau bekannt sind. Aus diesen Daten lässt sich alsdann ersehen, ob die Bestimmung aller Bestandtheile auf directe Weise nothwendig ist, ob dieselbe in einer und derselben Menge der Substanz vorgenommen werden kann, oder ob es zweckmässiger ist, zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile verschiedene Quantitäten der Substanz in Arbeit zu nehmen. Man hat z. B. ein Gemenge von Chlornatrium und wasserfreiem schwefelsauren Natron; das Verhältniss, in dem sie gemengt sind, soll gefunden werden. Es wäre hier gewiss überflüssig, jeden einzelnen Bestandtheil direct zu bestimmen; eine einfache Betrachtung zeigt uns, dass die Kenntniss der Chlor- oder Schwefelsäure-Menge schon hinreicht, die gestellte Frage zu beantworten, — sie lehrt uns ferner, dass, sofern wir Chlor und Schwefelsäure bestimmen, wir sogar eine untrügliche Controle für die Richtigkeit der Analyse haben, indem beide sammt den ihnen äquivalenten Mengen Natrium und Natron zusammen gleich sein müssen dem Gewichte der genommenen Mischung.

Diese Bestimmungen könnte man nun entweder mit einer und derselben Menge Substanz ausführen, indem man zuerst die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt, dann im Filtrat die Salzsäure durch Silberlösung fällte, oder man könnte zu jeder dieser Bestimmungen eine besondere Quantität des Gemenges verwenden. — Hat man keinen Mangel an Substanz, so ist die letztere Verfahrensweise, im Falle man mit völlig homogenen Substanzen zu thun hat und sofern sie überhaupt angeht, bequemer und meist auch von genauerem Resultat, weil man bei der ersten durch das bei Trennungen unvermeidliche Auswaschen immer so beträchtliche Mengen Flüssigkeit erhält, dass die Analyse dadurch verzögert und ein Verlust weniger leicht vermieden wird.

Ehe man eine Analyse beginnt, entwerfe man sich, wenigstens bei allen grösseren oder schwierigeren Arbeiten, einen genauen schriftlichen Plan und mache während der ganzen Arbeit genaue schriftliche Notizen über Alles, was man thut. Es ist im höchsten Grade unklug, sich bei grösseren Arbeiten auf das Gedächtniss verlassen zu wollen. Kommen Die, welche glauben dies thun zu können, 8 oder 14 Tage nach dem Beginn der Analyse an die Ausarbeitung, so merken sie in der Regel zu spät, dass sie Vieles vergessen haben, was zu wissen ihnen jetzt wichtig erscheint. Das Geistige und Wissenschaftliche in der chemischen Analyse ist die Entwerfung und genaue Prüfung des Planes; Scharfsinn und klares Ueberschauen aller einschlagenden chemischen Verhältnisse müssen sich dabei unterstützen. Wer ohne durchdachten Plan arbeitet, hat nicht das Recht zu sagen, er treibe Chemie; denn ein gedankenloses Aneinanderreihen von Filtrationen, Abdampfungen, Glühungen und Wägungen, und wären die einzelnen Operationen auch noch so sorgfältig ausgeführt, ist nicht Chemie.

Wir gehen jetzt zu den einzelnen, immer oder meist bei der eigentlichen Analyse vorkommenden, Operationen über.

§. 33.

1. Das Abwägen der Substanz.

Die Menge des Körpers, welcher zur Analyse zu verwenden ist, hängt von der Art der Bestandtheile ab, und es ist demnach eigentlich unmöglich, dieselbe im Allgemeinen näher zu bezeichnen. Um im Kochsalz das Chlor zu bestimmen, ist ein halbes Gramm und selbst noch weniger hinreichend; von obigem Gemenge von Glaubersalz und Kochsalz würde 1 Gramm genügen, von Pflanzenaschen, zusammengesetzteren Mineralien etc. ist es nothwendig, 3 bis 4 Gramm oder noch mehr zu nehmen etc. Eine Quantität von 1 bis 3 Gramm kann sonach als die in den meisten Fällen geeignete bezeichnet werden. — Sollen aber von Substanzen Bestandtheile bestimmt werden, die nur in sehr geringer Menge in denselben enthalten sind, z. B. Alkalien in Kalksteinen, Phosphor oder Schwefel im Gusseisen etc., so ist man oft genöthigt, zur Bestimmung

dieser Bestandtheile weit grössere Mengen der Substanz, z. B. 10, 20, 50 Gramm in Arbeit zu nehmen.

Je mehr Substanz man nimmt, um so genauer fallen die Analysen aus, je weniger man verwendet, um so schneller kommt man in der Regel zum Ziel. Man strebe danach, Genauigkeit und Zeitersparniss auf passende Weise zu verbinden. Je weniger Substanz man nimmt, um so genauer muss man wägen, je mehr man verwendet, um so weniger schadet eine Ungenauigkeit. Man pflegt bei Analysen in etwas grösserem Maassstabe bis auf 1 Milligramm, bei solchen ganz kleiner Mengen Substanz auf $\frac{1}{10}$ Milligramm genau zu wägen.

Handelt es sich darum, von einer zu analysirenden Substanz eine Portion abzuwägen, so wägt man zunächst zwei auf einander passende Uhrgläser oder auch einen Platintiegel mit Deckel leer, bringt dann die Substanz hinein, wägt wieder und zieht das zuerst gefundene Gewicht von dem zuletzt gefundenen ab. — Sollen zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile eines Körpers verschiedene Quantitäten desselben in Arbeit genommen werden, so ist es zweckmässig, dieselben hinter einander abzuwägen. Man bestimmt zu dem Ende die Gesamtmenge der Substanz in einem Glasröhrchen oder dergl. und wägt die einzelnen Portionen auf die Weise, dass man aus dem Röhrchen in die geeigneten Gefässe in eins nach dem anderen die passende Menge herausschüttet und dieselbe jedesmal durch die Gewichtsabnahme des Röhrchens bestimmt.

Sehr oft kann man sich auch dadurch die Arbeit wesentlich erleichtern, dass man eine grössere Quantität der Substanz abwägt, sie zu $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{1}$ Liter löst und dann zu den einzelnen Bestimmungen aliquote Theile mit der 50 oder 100 CC. Pipette herausnimmt. Die erste und wesentlichste Bedingung dieses Verfahrens ist natürlicherweise die, dass die Pipetten mit den Messkolben genau übereinstimmen. (§. 18 u. §. 20.)

§. 34.

2. Die Wasserbestimmung.

Enthält der zu untersuchende, durch geeignetes Trocknen (§. 26—32) von anhaftender Feuchtigkeit befreite Körper Wasser, so macht man meistentheils mit der Bestimmung desselben den Anfang. Diese Operation ist in der Regel einfach, zuweilen schwieriger. Die geringere oder grössere Schwierigkeit ist davon abhängig, ob die Verbindungen ihr Wasser leicht abgeben oder nicht, ob sie Glühhitze vertragen, ohne zersetzt zu werden, und ob sie auch schon bei gelinderem Erhitzen ausser dem Wasser noch andere flüchtige Stoffe verlieren.

Von der genauen Ausführung der Wasserbestimmung ist es häufig abhängig, ob die Constitution einer Verbindung richtig erkannt wird oder nicht; in vielen Fällen, z. B. bei der Analyse von Salzen bekannter Säuren, reicht die Bestimmung des Wassergehaltes allein hin, um die Formel der Salze aufzustellen. Die Bestimmung des Wassergehaltes ist da-

her eine der am häufigsten vorkommenden, wie eine der wichtigsten Aufgaben der quantitativen Analyse. Ihre Ausführung geschieht auf zweierlei Art, entweder aus dem Gewichtsverlust der Substanz, oder durch directe Wägung des Wassers.

§. 35.

a. Wasserbestimmung aus dem Gewichtsverlust.

Dieselbe wird ihrer Einfachheit halber am häufigsten angewendet. Je nach der Beschaffenheit des auf seinen Wassergehalt zu prüfenden Körpers befolgt man dabei eine oder die andere der folgenden Methoden.

α. Die Substanz lässt sich glühen, ohne anderweitige Bestandtheile zu verlieren und ohne Sauerstoff aufzunehmen.

Man wägt dieselbe in einem Platin- oder Porzellantiegel ab und erhitzt bei anfangs sehr gelinder, allmählich verstärkter Hitze über der Gas- oder Weingeistlampe. Nachdem der Tiegel einige Zeit im Glühen erhalten worden ist, lässt man ihn etwas abkühlen, bringt ihn noch warm unter den Exsiccator und wägt nach dem Erkalten. Man glüht alsdann nochmals und wägt nach dem Erkalten wiederum. — Zeigt die letzte Wägung keine Gewichtsabnahme mehr, so ist die Bestimmung beendigt, andernfalls muss sie wiederholt werden, bis die beiden letzten Wägungen übereinstimmen.

Bei Silicaten hat man darauf zu sehen, dass das Glühen möglichst gesteigert werde, indem manche derselben (z. B. Talk, Speckstein, Nephrit) ihr Wasser erst in der Rothgluth abzugeben anfangen und es erst in der Gelbgluth vollständig verlieren (Th. Scheerer, Jahresber. von Liebig und Kopp 1851. 610). — Solche Körper glüht man daher über dem Gasgebläse.

Bei Substanzen, welche sich stark blähen oder zum Spritzen geneigt sind, nimmt man das Glühen zuweilen mit gutem Erfolge in einem kleinen Glaskolben oder Retörtchen vor. Man versäume nicht, den zuletzt im Gefässe bleibenden Wasserdampf durch Ausaugen mittelst einer Glasröhre zu entfernen.

Decrepitirende Salze (z. B. Kochsalz) bringe man — wo möglich fein zerrieben — in einen kleineren bedeckten Platintiegel, stelle diesen in einen grossen, ebenfalls bedeckten, wäge, erwärme nun erst längere Zeit gelinde, dann stärker und wäge nach dem Erkalten wieder.

β. Die Substanz verliert beim Glühen anderweitige Substanzen (Borsäure, Schwefelsäure, Fluorkiesel etc.).

In diesem Falle ist zunächst zu überlegen, ob sich das Wasser nicht schon bei einer niedrigeren Temperatur austreiben lässt, bei welcher eine sonstige Zersetzung oder Verflüchtigung noch nicht stattfindet. — Ist dies der Fall, so erhitzt man die Substanz im Wasserbade, oder man setzt sie, wenn die Temperatur höher sein soll, der durch ein Thermo-

mete
je m
unter
man
setzt
hältn
beide

ren C
chen
zur V
in de
dem
beuge
fein z
dageg
licate
81. 1
men,
menre
Journ

denen
flüch
serbac
oder
der G
abgeb
weites
tendes
serte
Schiff
vorher

A
menge
den.
ser, w
220°
wirku
verlie
132° C
sieben

Erhit
Fre

meter zu bestimmenden Hitze eines Luft- oder Oelbades aus, indem man je nach Umständen die Verflüchtigung des Wassers durch einen Luftstrom unterstützt oder nicht (vgl. §. 29 und 30), — oder auch dadurch, dass man der Substanz, um sie porös zu erhalten, trockenen reinen Sand zusetzt (Annal. der Chem. und Pharm. 53. 233). — Auch unter diesen Verhältnissen darf der Versuch nie als beendigt betrachtet werden, bis die beiden letzten Wägungen übereinstimmen.

Genügt eine solche gelindere Erhitzung aus einem oder dem andern Grunde nicht, so beachte man, ob sich der Zweck nicht etwa erreichen lässt, wenn man dem Körper eine Substanz zumischt, welche den zur Verflüchtigung geneigten Bestandtheil bindet. — So lässt sich z. B. in der krystallisirten schwefelsauren Thonerde, welche beim Glühen mit dem Wasser Schwefelsäure verliert, dem Entweichen der letzteren vorbeugen, wenn man einen Ueberschuss (etwa die sechsfache Menge) von fein zertheiltem, frisch ausgeglühtem, reinem Bleioxyd zusetzt; während dagegen ein solcher Zusatz das Entweichen von Fluorkiesel aus Silicaten nicht zu hindern vermag (List, Annal. der Chem. und Pharm. 81. 189); — so lässt sich der Wassergehalt im käuflichen Jod bestimmen, wenn man dasselbe mit der achtfachen Menge Quecksilber zusammenreibt und dann bei 100° trocknet (Bolley, Dingler's polytechn. Journ. 126. 39).

γ. Die Substanz enthält auf verschiedene Weise gebundenes und demnach bei verschiedenen Temperaturen sich verflüchtigendes Wasser. Solche Substanzen erhitzt man zuerst im Wasserbade, bis sie nicht mehr an Gewicht abnehmen, dann bei 150°, 200° oder 250° etc. im Oel- oder Luftbade und zuletzt, wenn thunlich, über der Glühlampe. — Ich wende zu solchen Versuchen gern den in Fig. 36 abgebildeten Apparat an. Das Kugelrohr kann auch durch ein gleichweites Glasrohr ersetzt werden, in welches man ein die Substanz enthaltendes Porzellanschiffchen einschiebt. Um zu verhüten, dass die entwässerte Substanz während des Wägens Wasser anzieht, schiebt man das Schiffchen in eine kleine, mit einem Kork verschlossene Glasröhre, welche vorher und nachher mitgewogen wird.

Auf diese Art können die auf verschiedene Weise gebundenen Wassermengen deutlich unterschieden und ihrem Gewichte nach bestimmt werden. So enthält z. B. der krystallisirte Kupfervitriol 28,87 Proc. Wasser, welche unter 140° C., und 7,22 Proc. Wasser, welche erst zwischen 220° bis 260° C. entweichen. Häufig ist es dabei zweckmässig, die Einwirkung der Wärme durch luftverdünnten Raum zu unterstützen. So verliert das Bittersalz bei 100° über Schwefelsäure im Vacuum 5, bei 132° C. an der Luft getrocknet das sechste und bei gelindem Glühen das siebente Aequivalent Wasser.

δ. Sind Wasser enthaltende Substanzen geneigt, beim Erhitzen Sauerstoff aufzunehmen (enthalten z. B. ein Eisen-

oxydulsalz), so bestimmt man das Wasser besser direct, als aus dem Gewichtsverlust (§. 36).

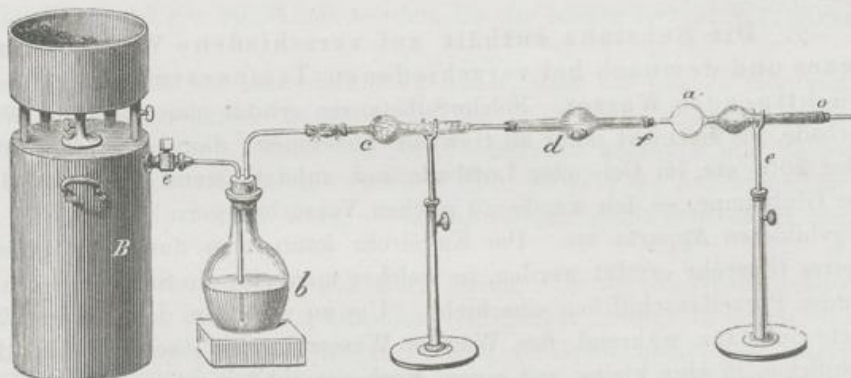
§. 36.

b. Bestimmung des Wassers durch directe Wägung desselben.

Will man die Bestimmung des Wassers durch directe Wägung vornehmen, sei es zur Controle, sei es, dass die Substanz beim Glühen einen auch durch einen Zusatz nicht zurückzuhaltenden Bestandtheil verliert (z. B. Kohlensäure, Sauerstoff), oder dass sie einen zur Oxydation geeigneten Körper enthält (z. B. Eisenoxydul), so treibt man das Wasser in der Weise durch Glühen aus, dass die Dämpfe condensirt und das Wasser in einem geeigneten Apparate theils so, theils durch Vermittelung einer hygroskopischen Substanz aufgefangen wird. Die Gewichtszunahme dieses Apparates gibt alsdann die Menge des Wassers an.

Die Ausführung kann man in mannigfacher Weise bewerkstelligen; eine der zweckmässigsten Methoden ist folgende (Fig. 40):

Fig. 40.



B ist ein mit Luft gefüllter Gasometer, *b* ein zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure angefüllter Kolben, *c* und *ao* Chlorcalciumröhren, *d* eine Kugelhöhle. — Zur Ausführung der Operation wägt man die Substanz, deren Wassergehalt bestimmt werden soll, in der wohlgetrockneten Röhre *d* ab, verbindet *d* mit *c* und der genau gewogenen Chlorcalciumröhre *ao* durch gute, zuvor scharf getrocknete Korkstopfen, öffnet den Hahn des Gasometers ein wenig, so dass die in *b* und *c* vollständig entwässerte Luft langsam durch *d* streicht, erhitzt alsdann die Röhre *d* durch Unterhalten einer Lampe unweit *f* bis über den Siedepunkt des Wassers (der Stopfen darf jedoch nicht anbrennen) und setzt zuletzt, während man bei *f* die angegebene Temperatur unterhält, die die Substanz enthaltende Kugel einer gelinden Glühhitze aus. Wenn alles Wasser

ausgetrieben ist, lässt man die Luft noch bis zum Erkalten der Kugelhöhre langsam durch den Apparat gehen, nimmt diesen dann auseinander und wägt das Chlorcalciumrohr *ao* wieder. Seine Gewichtszunahme gibt die Menge des in der Substanz enthaltenen Wassers an. Die leere Kugel, in welcher sich der grösste Theil des Wassers ansammelt, hat nicht allein den Zweck, ein Zerfliessen des Chlorcalciums zu verhindern, sondern gestattet auch, das verdichtete Wasser auszugiessen und auf seine Reaction und Reinheit zu untersuchen.

An dem Apparate kann man natürlicherweise vielerlei Abänderungen machen. Man kann die Chlorcalciumröhren U förmig wählen, den mit Schwefelsäure gefüllten Kolben mit einem mit Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücken gefüllten U förmigen Rohre vertauschen, endlich auch den Luft hindurchdrückenden Gasometer durch einen bei *o* Luft saugenden Aspirator (Fig. 32) ersetzen, ohne dass dadurch der Erfolg verändert wird.

Anstatt einen mittelst eines Gasometers oder Aspirators erzeugten Luftstrom zum Fortführen und zuletzt zum Verdrängen des Wasserdampfes aus der Röhre anzuwenden, kann man auch in einer trockenen Röhre die Substanz nebst kohlen saurem Bleioxyd glühen, da dessen Kohlen säure beim Glühen entweicht und somit derselbe Zweck erreicht wird. Man wendet diese Methode hauptsächlich dann an, wenn es sich darum handelt, eine Säure, welche sich sonst mit dem Wasser verflüchtigen würde, zurückzuhalten, z. B. bei der directen Bestimmung des Wassers im sauren schwefelsauren Kali etc.

Fig. 41 versinnlicht die Anordnung des Apparates.

ab ist ein gewöhnlicher Verbrennungssofen, *cf'* die zu glühende Röhre, von *c* bis *d* mit bis zum anfangenden Zersetzen geglühtem und

Fig. 41.



in einer verschlossenen Röhre erkaltetem kohlen sauren Bleioxyd gefüllt; von *d* bis *e* liegt die mit kohlen saurem Bleioxyd

innig gemischte Substanz, von *e* bis *f* reines kohlen saures Bleioxyd. Durch den wohlgetrockneten Kork *f'* ist die Röhre mit dem gewogenen Chlorcalciumrohr *g* verbunden. Bei der Operation erhitzt man die Röhre von *f'* nach *c* fortschreitend, indem man sie mit glühenden Kohlen umgibt. Der vorderste Theil derselben muss dabei so heiss erhalten werden, dass man ihn eben noch, aber kaum, mit den Fingern kurze Zeit anfassen kann. Allés Nähere siehe unten bei der organischen Elementaranalyse. Das Mischen nimmt man zweckmässig in der Röhre mit einem Drahte vor. Die Röhre kann kurz und ziemlich eng sein.

Nicht in allen Fällen lässt sich aber der Verflüchtigung einer Säure durch Bleioxyd vorbeugen; so würde man z. B. nach dem eben beschriebenen Verfahren den Wassergehalt der krystallisirten Borsäure nicht be-

stimmen können, während dies leicht gelingt, wenn man dieselbe, gemengt mit überschüssigem wasserfreien kohlsauren Natron, in einem hinten schnabelförmig ausgezogenen Glasrohre glüht, das Wasser in einem Chlorcalciumrohre auffängt und den letzten Rest Wasserdampf nach Abkneipung der Schnabelspitze durch Ansaugen ebenfalls in das Chlorcalciumrohr bringt (siehe organische Elementaranalyse).

Die angeführten Methoden der directen Wasserbestimmung sind jedoch immer noch nicht für alle Fälle ausreichend, in welchen die §. 35 beschriebenen unzulässig sind; sie können nämlich nur dann mit Erfolg angewendet werden, wenn die mit dem Wasser entweichenden Substanzen von der Art sind, dass sie nicht ebenfalls ganz oder theilweise in der Chlorcalciumröhre (oder einer Kalihydrat oder mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthaltenden Röhre, mit welcher man jene vertauschen könnte) verdichtet werden; so wären sie z. B. ganz geeignet, um den Wassergehalt des basisch kohlsauren Zinkoxyds zu bestimmen, unzulässig aber zur Bestimmung des Wassers im schwefelsauren Natronammon. In Fällen, wie der zuletzt erwähnte, muss man die Substanzen entweder gerade wie bei einer organischen Elementaranalyse (siehe unten) behandeln oder sich damit begnügen, das Wasser auf indirecte Weise zu bestimmen.

§. 37.

3. Das Ueberführen in gelösten Zustand.

Ehe die Analyse weiter verfolgt werden kann, ist es in den meisten Fällen erforderlich, die Substanz zuerst in Lösung überzuführen. Der einfachere Fall ist hierbei der, dass der Körper durch directes Behandeln mit Wasser, mit einer Säure oder einem Alkali u. s. w. gelöst werden kann, umständlicher ist die Auflösung, wenn dieselbe durch vorhergehende Aufschliessung vorbereitet werden muss.

Hat man Substanzen zu analysiren, deren Bestandtheile zu Lösungsmitteln sich ganz verschieden verhalten, so ist es keineswegs nothwendig, die Substanz erst ganz zu lösen; im Gegentheil erreicht man die Trennung dann meistens am einfachsten und schnellsten durch die Lösungsmittel selbst. Hätte man z. B. ein Gemenge von salpetersaurem Kali, kohlsaurem Kalk und schwefelsaurem Baryt, so würde man diese Substanzen auf eine ganz genaue Weise trennen können, wenn man zuerst durch Wasser den Salpeter, dann durch Salzsäure den kohlsauren Kalk entfernte; der unlösliche schwefelsaure Baryt bliebe alsdann rein zurück.

Sch
men
es t
vor,
Koc
lich
ist.
löst
oft

sie
Trö
den
wel
erfo
ausg
flas

ren
man
rech
und
die
gut
leist
zwe
dur
bor
Flas
Flas
rech
dar
nun
Kau
Sch
sige
unb
für
zule
ein

§. 38.

a. Directe Auflösung.

Man nimmt sie je nach Umständen in Bechergläsern, Kolben oder Schalen vor und unterstützt die Einwirkung, wenn nöthig, durch Erwärmen. Das letztere geschieht am sichersten im Wasserbade. Nimmt man es über freiem Feuer, im Sandbade oder auf einer erhitzten Eisenplatte vor, so hat man sich zu hüten, dass die Flüssigkeiten nicht in wallendes Kochen kommen, in welchem Falle ein Verlust durch Verspritzen, namentlich wenn sich die Flüssigkeit in einer Schale befindet, fast unvermeidlich ist. Flüssigkeiten, in welchen sich ein unlöslicher oder noch nicht gelöster Bodensatz befindet, stossen und spritzen, über der Lampe erbitzt, oft bei einer vom Siedepunkte noch weit entfernten Temperatur.

Ist eine Auflösung von Gasentwicklung begleitet, so nimmt man sie in einem schief zu stellenden Kolben vor, damit die aufspritzenden Tröpfchen an die Wandung des Gefässes geworfen und nicht durch den Gasstrom herausgerissen werden; oder auch in einem Becherglase, welches mit einem grossen Uhrglase bedeckt wird. Ist die Auflösung erfolgt und hat man das Gas durch Erwärmen auf dem Wasserbade ausgetrieben, so spritzt man das Uhrglas vollständig mittelst der Spritzflasche ab.

Ist man genöthigt, die Auflösung mit concentrirten flüchtigen Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser) zu bewerkstelligen, so nehme man dieselbe immer in einem schief stehenden, oder auch in einem aufrecht stehenden und dann mit einem Uhrglase zu bedeckenden, Kolben und nicht in einer Schale vor und vermeide zu hohe Temperatur. Um die dabei entstehenden Säuredämpfe abzuleiten, muss man unter einem gut ziehenden Dunstabzug arbeiten. Auch folgende einfache Vorrichtung leistet mir in dieser Hinsicht treffliche Dienste. Ein ein für alle Mal auf zweckmässige Art angebrachtes Bleirohr führt vom Arbeitstisch weg durch die Wand oder den Fensterrahmen ins Freie. Sein Ende im Laboratorium verbindet man mit der einen Oeffnung einer zweihalsigen Flasche, die etwas Wasser enthält. Die andere Oeffnung der zweihalsigen Flasche enthält ein mittelst eines durchbohrten Korkes fest eingesetztes rechtwinkelig gebogenes Glasrohr. Der in die Flasche reichende Theil darf nicht in das darin enthaltene Wasser tauchen. Verschliesst man nun den Auflösungskolben mit einem durchbohrten Kork oder einer Kautschukkappe und leitet die Dämpfe mittelst eines Glasrohres und Schlauches in das rechtwinkelig gebogene, im einen Halse der zweihalsigen Flasche befindliche Rohr, so bleibt man von den Dämpfen gänzlich unbelästigt und hat auch kein Zurücksteigen beim Erkalten zu befürchten. — Anstatt die Dämpfe durch ein ins Freie führendes Rohr abzuleiten, kann man auch auf die zweite Oeffnung der zweihalsigen Flasche ein mit Glasscherben gefülltes konisches Glasrohr aufsetzen und die

Scherben mit Wasser oder kohlenaurer Natronlösung benetzen. Ich ziehe jedoch die andere Einrichtung vor. — Manchmal ist es auch zweckmässig, die aus dem Lösungskolben entweichenden Dämpfe geradezu in etwas Wasser zu leiten und dieses nach geschehener Auflösung durch Entfernung der Lampe zurücksteigen zu lassen, um damit zugleich die Lösung zu verdünnen; nur muss man sich dabei in Acht nehmen, dass nicht in Folge einer zufälligen Abkühlung des Lösungskolbens das Wasser zu früh zurücksteigt.

Häufig muss bei der Auflösung die Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes vermieden werden. Man nimmt dieselbe alsdann in einem Kolben vor, durch den man einen langsamen Strom kohlenaurer Gases leitet. Zuweilen genügt es auch, die anfangs im Kolben befindliche Luft dadurch zu verdrängen, dass man in den überschüssige Säure enthaltenden Kolben ein wenig doppelt kohlensaures Natron bringt, bevor man die zu lösende Substanz einträgt.

§. 39.

b. Auflösung, vermittelt durch Aufschliessung.

Diejenigen Substanzen, welche in Wasser, in Säuren oder in wässrigen Alkalien unlöslich sind, müssen zum Behufe der Analyse in der Regel aufgeschlossen werden. Körper dieser Art bietet uns namentlich das Mineralreich häufig; der grösste Theil der Silicate, die schwefelsauren alkalischen Erden, der Chromeisenstein etc. gehören z. B. hierher.

Der Begriff und die verschiedenen Arten des Aufschliessens im Allgemeinen sind schon aus der qualitativen Analyse bekannt, die specielle Ausführung dieser wichtigen Operation aber soll unten bei der Analyse der Silicate und an den übrigen betreffenden Stellen genau besprochen werden, indem dies nicht wohl geschehen kann, ohne schon auf die Verhältnisse des speciellen Falles näher einzugehen.

Häufig bedarf man beim Aufschliessen höherer Temperaturen, als sie die Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge oder die gewöhnliche Gaslampe zu geben vermag. Man bedient sich alsdann sehr zweckmässig der mit Gas gespeisten Glasbläserlampe*).

§. 40.

4. Das Ueberführen der aufgelösten Körper in wägbare Formen.

Um einen Körper aus seiner Lösung in eine zur Gewichtsbestimmung geeignete Form überzuführen, dienen zwei Operationen: das Ab-

*) Solche liefert in sehr guter Construction Mechanicus Desaga in Heidelberg.

dan
den
dem
Lös
in d
barl
befin
dan
wäs
wäh
lösu
bed
lös
führ
best
läss

Ope
Bet
Ges
lich
nig

Flü
we
ein
dar
Koe
Trö
Wa
Eis
letz
rein
sich
lan
sch
zw
Dr
gel
rü

dampfen, oder die Fällung. Die erstere kann man nur dann anwenden, wenn der Körper, dessen Gewicht man bestimmen will, bereits in dem Zustande, in welchem er sich zur Gewichtsbestimmung eignet, in Lösung ist oder durch Abdampfen mit einem oder dem andern Reagens in denselben versetzt werden kann. Als weitere Bedingung der Anwendbarkeit derselben ist zu bemerken, dass der Körper sich allein in Lösung befinden muss oder doch nur mit solchen Substanzen, welche beim Abdampfen oder Glühen entweichen. So würde schwefelsaures Natron in wässriger Lösung durch ganz einfaches Abdampfen zu bestimmen sein, während man kohlen-saures Kali besser durch Abdampfen mit Salmiaklösung in Chlorkalium verwandelte. — Der Fällung kann man sich immer bedienen, wenn sich ein Körper durch irgend ein Mittel aus seinem gelösten Zustande in einen im vorhandenen Lösungsmittel unlöslichen überführen lässt, vorausgesetzt, dass sich der Niederschlag auch zur Gewichtsbestimmung eignet, was nur dann der Fall ist, wenn er sich auswaschen lässt; und wenn er constante Zusammensetzung hat.

§. 41.

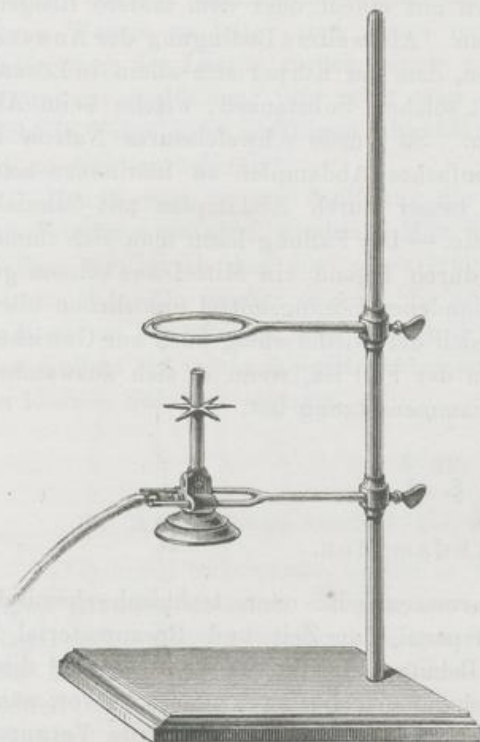
a. Abdampfen.

Beim Abdampfen als pharmaceutisch- oder technisch-chemische Operation kommt vor Allem Ersparniss an Zeit und Brennmaterial in Betracht; beim Abdampfen zum Behufe quantitativer Analysen sind diese Gesichtspunkte untergeordnet und dafür treten zwei andere hervor, nämlich Vermeidung allen Verlustes und Schützen gegen jede Verunreinigung.

Der einfachste Fall des Abdampfens ist der, wenn eine klare Flüssigkeit concentrirt, aber nicht zur Trockne gebracht werden soll. Man bringt alsdann die Flüssigkeit sehr zweckmässig in eine Schale, welche davon höchstens zu zwei Drittel angefüllt werden darf, und erhitzt dieselbe so, dass die Flüssigkeit nicht zum wallenden Kochen kommt, indem bei solchem fortwährend und unvermeidlich kleine Tröpfchen verloren gehen. Das Erhitzen geschieht entweder auf dem Wasserbade, auf dem Sandbade, auf einem Stubenofen, einer erhitzten Eisenplatte, oder auch direct über einer Gas- oder Weingeistlampe. Die letztere Art des Erhitzens ist bei gehöriger Vorsicht eine fördernde, sehr reinliche und daher für viele Fälle sehr zu empfehlende. Bedient man sich beim Abdampfen der höchst empfehlenswerthen Bunsen'schen Gaslampe, welche ich schon in der Anleitung zur qualitativen Analyse beschrieben habe und die in Fig. 42 (a. f. S.) abgebildet ist, so stülpt man zweckmässig über die Röhre der Lampe ein kleines, aus einem Stückchen Drahtnetz gemachtes Häubchen. Mit Hülfe dieser einfachen Vorrichtung gelingt es leicht, selbst die kleinsten Flammen herzustellen, ohne ein Zurückschlagen derselben befürchten zu müssen.

Will man im Wasserbade abdampfen und ist man im Besitze eines Beindorff'schen oder eines ähnlich construirten Dampfapparates,

Fig. 42.



so stellt man die Schale ohne Weiteres in einen ihrer Grösse entsprechenden Ausschnitt, im anderen Falle bedient man sich des in Fig. 43 abgebildeten Wasserbades.

Es besteht aus starkem Kupferblech, wird beim Gebrauch zur Hälfte mit Wasser gefüllt und dieses durch eine Gas-, Weingeist- oder Oelampe im Kochen erhalten. Um auf demselben in Schalen und Tiegeln von verschiedener Grösse abdampfen zu können, dienen Ringe mit entsprechenden Ausschnitten, welche geradezu aufgelegt werden. Man gibt dem Gefäss von *a* nach *b* eine Ausdehnung von 12 bis 18 Cm.

• Da es sehr unangenehm ist, wenn das Wasser im Wasserbade vollständig verdunstet, ohne dass man es bemerkt,

indem dann öfters Rückstände heisser werden, als sie sollen, concentrirte Lösungen spritzen etc., so wende ich in neuerer Zeit mit recht gutem Erfolg

Fig. 43.



ein Wasserbad mit constantem Niveau (Fig. 44) an, welches dadurch hergestellt wird, dass man das Zinkgefäss (Durchmesser 12 Cm., Höhe 10 Cm.) *abcd* durch den kurzen Kautschukschlauch *e* und das kupferne Rohr *f* mit dem Wasserbade *g* in Verbindung setzt und in ersteres die von Zinkblech angefertigte, mit

Wasser gefüllte Flasche *hikl* (Höhe des cylindrischen Theiles 17 Cm., Durchmesser des Halses 3 Cm.) umstürzt, deren wahre, am Grunde des Halses liegende, 15 Mm. weite Oeffnung bei umgekehrter Lage der Flasche durch das Ventil *m* verschlossen wird. Beim Umstürzen in *abcd* öffnet sich das Ventil, indem der Draht *n* unten aufstösst. Durch Höher- oder Niederstellen des Trägers *o* gelingt es leicht, ein beliebiges Niveau in *g* herzustellen, welches sich dann unverändert erhält, so lange in der Flasche noch Wasser ist. Das Rohr *f* führt man im Wasserbade abwärts bis fast auf den Boden.

des

a

c

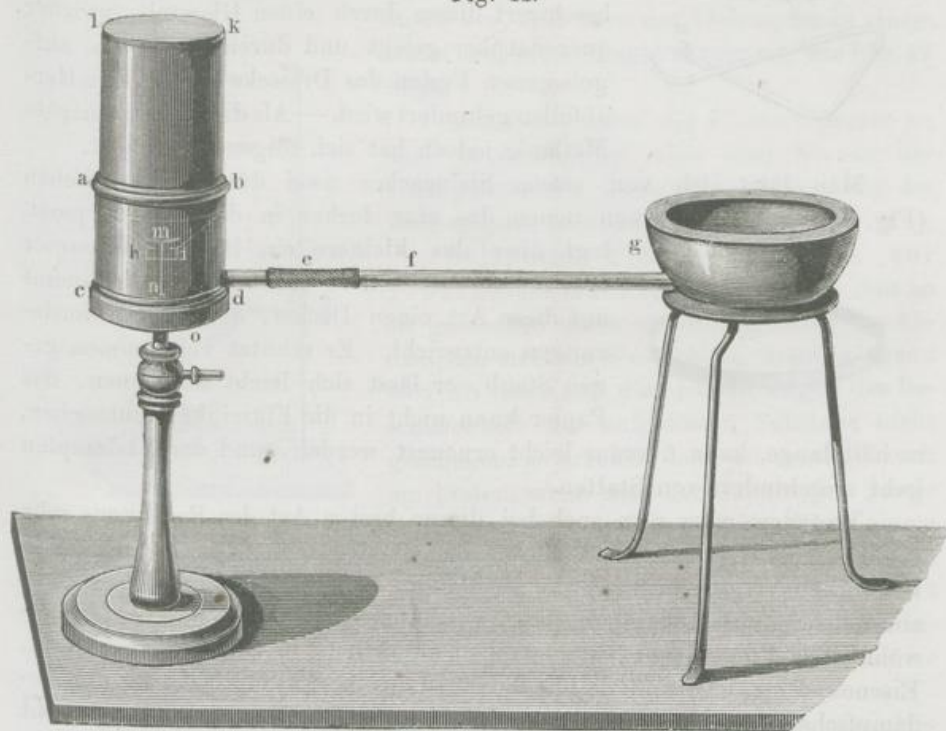


Ursach
ist die
es ein
die Sc
borato
befind
genug
Schmu

*)
besonde
aus gro
speiss g
wagere
russisch
sehr zw
welcher
bleibt u
besteht
sehene

Hat man Gelegenheit in einem Raume abzdampfen, in den während des Abdampfens Niemand kommt, und in welchem auch keine andere

Fig. 44.



Ursache vorhanden ist, wodurch Staub in der Luft suspendirt wird, so ist dies eine Annehmlichkeit von grossem Belang, denn in dem Falle ist es ein Leichtes, die Flüssigkeit rein zu erhalten; es ist alsdann am besten, die Schalen gar nicht zu bedecken*). Arbeitet man aber in einem Laboratorium mit Anderen zusammen, hat man mit Zugluft zu kämpfen, befinden sich Kohlenfeuer in dem Raume, so kann man nicht sorgfältig genug sein, um die abdampfenden Flüssigkeiten gegen Staub, Asche und Schmutz zu sichern.

*) In meinem Laboratorium dienen zum Abdampfen bei quantitativen Analysen besondere abgeschlossene Arbeitsräume. Die besten sind die, deren Sohle und Decke aus grossen Sandsteinplatten bestehen, und deren Wände gemauert und mit Gypspeiss glatt verputzt sind. Am obersten Theil der Hinterwand befindet sich ein wagerecht abgehender, nicht zu enger Abzugscanal, der bald in einen besonderen russischen Kamin mündet. In diesen darf keine Feuerung gehen; wohl aber ist es sehr zweckmässig, wenn derselbe unmittelbar neben einem anderen Kamine liegt, welcher durch eine Feuerung, etwa die des Dampfapparates, fortwährend warm bleibt und so den Dunstkamin mit erwärmt. Die Vorderwand des Abdampfraumes besteht aus 18 Decimeter hohen Sandsteinpfosten, in denen mit Holzrahmen versehene Schiebfenster laufen.

Zu dem Behufe deckt man entweder die Schale mit Fliesspapier zu, oder man legt ein aus einem Glasstabe gebogenes Dreieck (Fig. 45) auf dieselbe, breitet darüber ein Blatt Fliesspapier und beschwert dieses durch einen Glasstab, welcher quer darüber gelegt und durch die etwas aufgebogenen Enden des Dreiecks *a* und *b* am Herabfallen gehindert wird.

Fig. 45.



Als die zweckmässigste Methode jedoch hat sich folgende bewährt.

Man lässt sich von einem Siebmacher zwei dünne Holzreifehen (Fig. 46) anfertigen, von denen das eine locker in das andere passt,

Fig. 46.



legt über das kleinere ein Blatt Fliesspapier und schiebt das andere darüber. Man bekommt auf diese Art einen Deckel, der allen Anforderungen entspricht. Er schützt vollkommen gegen Staub, er lässt sich leicht abnehmen, das Papier kann nicht in die Flüssigkeit eintauchen,

es hält lange, kann überaus leicht erneuert werden, und das Abdampfen geht ungehindert von Statten.

Trotzdem muss man auch bei dieser besten Art des Bedeckens sehr vorsichtig sein, dass nicht durch das Papier selbst die abdampfende Flüssigkeit verunreinigt werde. — Dampft man nämlich eine Flüssigkeit ab, welche saure Dämpfe entlässt, so lösen diese rasch die in dem gewöhnlichen Fliess- und Filtrirpapier nie fehlenden Mengen von Kalk, Eisenoxyd etc. auf, und da die so entstehende Lösung bald in die Abdampfschale heruntertropft, so ist die Ursache der Verunreinigung leicht ersichtlich. — Ist man daher durch die örtlichen Verhältnisse gezwungen, die Schale zu bedecken, so darf dies nur mit Papier geschehen, welches von den in Säuren löslichen Substanzen durch geeignetes Auswaschen befreit ist.

Statt in Porzellanschalen kann der vorliegende Zweck des Abdampfens auch in Glaskolben erreicht werden. Man füllt dieselben nur zur Hälfte an und stellt sie schief. Die Erhitzung kann im Sandbade, über einer Gas- oder Weingeistlampe oder auch recht gut über glühenden Kohlen ausgeführt werden. Bei den letzteren Erhitzungsarten stellt man die Kolben am sichersten auf ein Drahtnetz. — Die Flüssigkeit darf in gelindes Kochen kommen, indem bei der schiefen Lage des Kolbens die Tröpfchen, welche beim Sieden aufspritzen, nicht verloren gehen. — Besser noch als in Kolben wird der Zweck in tubulirten Retorten mit unverschlossenem Tubulus und schräg aufwärts gerichtetem Halse erreicht. Letzterer wirkt wie ein Schornstein, und der so entstehende rasche Luftwechsel befördert das Eindampfen ausserordentlich.

Befindet sich in der abzdampfenden Flüssigkeit ein Niederschlag, so ist es stets am besten, das Abdampfen im Wasserbade vorzunehmen, indem beim Abdampfen über freier Lampe oder im Sandbade gar leicht durch Stossen Verlust entsteht. Das Stossen rührt

von k
gehe

Trock
(etwa
aufste
schale
der G

thode
werde
eine S
schale
1/2 Z
dete
Will
über
gleich
bade
so ra
erhitz

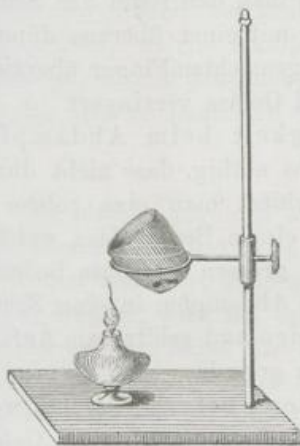
sobal
aus d
Mässi
mitte

den
übers

von kleinen Dampfexplosionen her, welche dadurch entstehen, dass sich, gehemmt durch den Bodensatz, die Wärme nicht gleichförmig vertheilt.

Diesem Uebelstande beugt man mit ziemlichem Erfolge auch dadurch vor, dass man das Abdampfen in einem schief stehenden Tiegel vornimmt, wie Fig. 47 zeigt.

Fig. 47.



Man leitet dabei die Flamme immer so, dass sie den Tiegel über dem Niveau der Flüssigkeit trifft. Doch ist die Anwendung des Wasserbades jedenfalls sicherer.

Soll eine Flüssigkeit ganz zur Trockne gebracht werden, wie dies so oft geschehen muss, so beendigt man das Abdampfen stets im Wasserbade, wenn es irgend möglich ist. Kann dies jedoch wegen der Beschaffenheit der aufgelösten Substanz nicht geschehen, so erreicht man oft seinen Zweck am besten, wenn man den Inhalt der Schale von oben erhitzt, indem man dieselbe in einem

Trockenschranke, dessen obere Platte durch eine darüber gehende Flamme (etwa die des Wasser- oder Sandbades) geheizt wird, auf geeignete Art aufstellt oder auch, sofern die Substanz sich in einer bedeckten Platinschale oder einem bedeckten Platintiegel befindet, indem man die Flamme der Gaslampe von oben auf den Deckel wirken lässt.

Soll die Schale von unten erhitzt werden, so muss man eine Methode wählen, bei der die Hitze gleichmässig wirkt und leicht gemässigt werden kann. Ganz gut eignet sich zu diesem Zwecke ein Luftbad, d. h. eine Schale von Eisenblech, in welche man die Porzellan- oder Platinschale mittelst eines Drahtdreiecks so einhängt, dass sie überall $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Zoll von dem Eisenblech entfernt ist. Auch der in Fig. 43 abgebildete kupferne Apparat kann als Luftbad dienen, doch leidet er dabei sehr. Will man über der freien Lampe erhitzen, so stelle man die Schale hoch über die Flamme und zwar am besten auf ein Drahtnetz, welches zur gleichmässigen Vertheilung der Hitze beiträgt. — Das Erhitzen im Sandbade ist weniger zu empfehlen, da sich bei einem solchen die Hitze nicht so rasch mässigen lässt; mehr empfiehlt sich eine mittelst einer Gaslampe erhitzte Eisenplatte.

Mag man nun eine oder die andere Methode wählen, so darf man, sobald der Rückstand anfängt sich zu verdicken, die Schale nicht mehr aus den Augen lassen, damit man dem dann drohenden Spritzen durch Mässigung der Hitze und durch Zertheilung der sich bildenden Krusten mittelst eines Glasstabes oder Platindrahtes gehörig entgegenwirken kann.

Hat eine Salzlösung die Eigenschaft, sich beim Abdampfen an den Wänden des Gefässes hinaufzuziehen und diese dann zu übersteigen, wodurch natürlich sehr leicht Verlust herbeigeführt wird, so

erhitzt man zweckmässig nach der zuvor besprochenen Weise von oben. Es werden alsdann die Gefässwände so heiss, dass die sich heraufziehende Flüssigkeit gleich verdampft, das aufgelöste Salz hinterlassend. — Beim Abdampfen auf gewöhnliche Art lässt sich dem Uebelstande in der Regel schon dadurch einigermaassen vorbeugen, dass man den Rand der Schale und den obersten Theil der inneren Wandung mit einer überaus dünnen Talgschicht durch Bestreichen mit dem fettig gemachten Finger überzieht und so die Adhäsion zwischen Flüssigkeit und Gefäss verringert.

Entwickelt sich aus einer Flüssigkeit beim Abdampfen ein Gas in Blasen, so ist besondere Vorsicht nöthig, dass nicht durch Spritzen Verlust entstehe. Am sichersten erhitzt man eine solche in einem schief stehenden Kolben, oder auch in einem Becherglase, welches man, so lange noch Gas entweicht, mit einem grossen Uhrglase bedeckt, das zuletzt gut abgespritzt wird. — Muss das Abdampfen in einer Schale geschehen, so wähle man eine ziemlich geräumige und erhitze am Anfang und bis das Gas grösstentheils entwichen, sehr gelinde.

Soll eine Flüssigkeit bei Abschluss der Luft abgedampft werden, so bringt man sie unter die Glocke der Luftpumpe über ein Gefäss mit Schwefelsäure und evacuir; oder man bringt sie in eine tubulirte Retorte, durch deren Tubulus Wasserstoffgas oder Kohlensäure mittelst einer Röhre eingeleitet wird, die nicht ganz bis zum Spiegel der Flüssigkeit reicht.

Von viel grösserem Einfluss, als man gewöhnlich glaubt, ist das Material der Abdampfgefässe. Sehr viele Erscheinungen, die bei der Analyse befremdend entgegengetreten, können Folge einer Verunreinigung der abgedampften Flüssigkeit durch den Stoff des Gefässes sein, wie denn auch ganz grobe Irrthümer öfters dieser Quelle entstammen.

Ich habe diesen Gegenstand seiner Wichtigkeit halber einer sorgfältigen Prüfung unterworfen (vergl. Belege 1 bis 4).

Es ergibt sich daraus, dass schon destillirtes Wasser, andauernd in Glas (Kolben von böhmischen Glas) gekocht, sehr wägbare Spuren daraus aufnimmt. Die Wirkung ist dadurch bedingt, dass lösliche kiesel-saure Salze entstehen. Es ist vorzugsweise Kali oder Natron und Kalk nebst dazu gehörender Kieselsäure, was in Lösung übergeht. In viel höherem Grade wird das Glas gelöst, wenn das Wasser etwas kaustisches oder kohlen-saures Alkali enthält; auch kochende Salmiaklösung greift das Glas stark an. Kochende verdünnte Säuren, natürlich mit Ausnahme der Fluor- und Kieselfluorwasserstoffsäure, lösen weniger als reines Wasser. — Porzellan (Berliner Schalen) wird von Wasser weit weniger angegriffen als Glas. Auch alkalische Flüssigkeiten lösen Porzellan weit weniger als Glas, immer aber ist die aufgelöste Menge noch merklich genug. Salmiaklösung greift Porzellan in gleichem Grade wie Glas stark an, verdünnte Säuren wirken auf Porzellan nur wenig lösend, doch aber mehr als auf Glas. — Man ersieht daraus, dass man sich bei sehr genauen Analysen zum Abdampfen hauptsächlich der Platin- oder Platin-Iridium-

wie au
anwen
in de
Kaustis
abgeda
Silbers
bei sol
kohlen
die der

E
erhalt
in Was
trennt
schiebt
Ende g
sehener
grosser
zellang
M
lange
abzuda
beende
Ueberf
sehr d
laufen
Zu

chen w
Lampe
haltene
Schale.
bei die
schief
am sich

wie auch der Silberschalen bedienen muss. Erstere sind in allen Fällen anwendbar, wenn sich nicht Chlor, Brom oder Jod in freiem Zustande in der Flüssigkeit befindet oder während des Abdampfens bilden kann. Kaustische Alkalien enthaltende Flüssigkeiten können in Platin sehr gut abgedampft werden, aber nicht bis zum Schmelzen des Rückstandes. Silberschalen sind bei sauren Flüssigkeiten stets zu vermeiden, ebenso bei solchen, welche alkalische Schwefelmetalle enthalten, für Lösungen kohlenaurer und ätzender Alkalien aber eignen sie sich gut, ebenso für die der meisten neutralen Salze.

§. 42.

Es bleibt jetzt noch übrig, vom Wägen der durch Abdampfen erhaltenen Rückstände zu sprechen. Wir meinen darunter nur die in Wasser löslichen, denn von den anderen, welche durch Filtration getrennt werden, wird bei der Fällung die Rede sein. — Das Wägen geschieht in der Regel in dem Gefässe, in welchem das Abdampfen zu Ende geführt wurde, am besten in einer mit einem leichten Deckel versehenen Platinschale von 4 bis 8 Centimeter Durchmesser, oder in einem grossen Platintiegel, weil diese bei gleichem Inhalte leichter sind als Porzellengefässe.

Meistens beträgt die Menge der Flüssigkeit so viel, dass es allzu lange aufhalten würde, dieselbe nach und nach in einer so kleinen Schale abzdampfen. Man concentrirt sie in dem Falle in einer grösseren und beendet das Abdampfen in der zum Wägen bestimmten kleineren. Beim Ueberfüllen bestreicht man den Ausguss der Schale mittelst des Fingers sehr dünn mit Talg und lässt die Flüssigkeit an einem Glasstabe herablaufen (Fig. 48).

Zuletzt spült man die Schale vorsichtig mit Hülfe einer Spritzflasche aus, bis eine Probe des letzten Waschwassers auf Platinblech verdampft keinen Rückstand mehr hinterlässt.

Fig. 48.



Hat man das Salz nunmehr in der Schale, in welcher es gewogen werden soll, und ist die Flüssigkeit soweit verdampft, als dies im Wasserbade zu erreichen ist, so hat man zu unterscheiden, ob das Salz geglüht werden kann oder nicht. Ist das Erstere der Fall, so bedeckt man die Schale mit ihrem Deckel von dünnem Platinblech (in Ermangelung eines solchen wohl auch mit einer dünnen Glasplatte) und erhitzt hoch über der

Lampe so lange ganz gelinde, bis alles in der Substanz etwa noch enthaltene Wasser ausgetrieben ist, alsdann stärker bis zum Glühen der Schale. (Eine Glasplatte muss dabei natürlich entfernt werden.) Auch bei diesem Erhitzen lässt man oft zweckmässig die Flamme der Gaslampe schief von oben auf den Deckel wirken, da so ein Verlust durch Spritzen am sichersten vermieden wird. Nach dem Erkalten unter dem Exsic-

cator (§. 27) wird das Schälchen nebst seinem Inhalte bedeckt gewogen. Bei Substanzen, welche, wie z. B. Kochsalz, Decrepitationswasser enthalten, ist es sehr zweckmässig, dieselben nach dem Wegnehmen vom Wasserbade und vor dem Erhitzen auf der Lampe der etwas über 100° zu erhaltenden Hitze eines Luft- oder Sandbades oder eines Stubenofens auszusetzen.

Kann der Rückstand nicht geglüht werden, wie z. B. eine organische Substanz, ein Ammonsalz etc., so wird er in dem Schälchen bei einer seiner Natur entsprechenden Hitze getrocknet. In manchem Falle reicht demnach schon die des Wasserbades hin, z. B. bei Salmiak, in anderen muss man ein Oel- oder Luftbad anwenden (s. oben §. 29 u. 30). Stets muss das Trocknen so lange fortgesetzt werden, bis die zwei letzten Wägungen der Substanz, zwischen welchen dieselbe etwa eine halbe Stunde der Trockenhitze ausgesetzt war, völlig übereinstimmen. Das Schälchen beim Wägen zu bedecken, ist dringend anzurathen.

Hat man, wie dies bei Analysen so häufig vorkommt, eine Flüssigkeit, welche eine kleine Menge eines zu wägenden Kali- oder Natronsalzes enthält, neben einer verhältnissmässig grossen eines Ammonsalzes, welches bei der Analyse hinzugekommen ist, so ziehe ich dem oben angegebenen Verfahren das nachstehende vor. Man verdampft die Salzmasse in einer grösseren Schale im Wasserbade, zuletzt auch wohl bei einer 100° etwas übersteigenden Temperatur völlig zur Trockne und bringt dieselbe mit Hülfe eines Platinspatels in eine kleine Glasschale, welche man dann einstweilen unter die Glocke des Exsiccators stellt. Man spült nun die letzten Reste des Salzes mit etwas Wasser aus der grossen in die zum Wägen bestimmte kleine Schale oder den grossen Tiegel, und verdampft zur Trockne. Jetzt bringt man die in der Glasschale befindliche Masse portionenweise oder auf einmal hinzu, verjagt die Ammonsalze durch Glühen und wägt die zurückbleibenden fixen Salze. Sollten in der Glasschale kleine Reste der Masse hängen bleiben, so nimmt man diese am besten mit einer geringen Menge gepulverten Salmiaks oder eines anderen Ammonsalzes auf und bringt sie so ebenfalls in das zum Wägen bestimmte Gefäss; denn würde man die Salzmasse wieder mit Wasser benetzen, so wäre Verlust nur schwer zu vermeiden.

§. 43.

b. Fällung.

Noch häufiger als das Abdampfen kommt bei quantitativen Analysen die Fällung vor, indem sie nicht nur dazu dient, Substanzen in wägbare Formen zu bringen, sondern namentlich auch dazu, sie von einander zu scheiden. — Bei allen durch Fällung vermittelten quantitativen Bestimmungen ist die leitende Idee die, einen unlöslichen Niederschlag von einer Flüssigkeit zu trennen. Bei im Uebrigen gleich bleibenden Umständen müssen demnach die Resultate um so genauer ausfallen, je

mehr
chen
Verlu
samm
nicht
Verbi
als ko
schläg
sind,
thunl
erst e
dass,
nen F
die v
sind,
wand
Platin
so set
erde-
2
doch
lang
woben
berüc
diesel
durch
verbu
Allen
zuges
bildet
genau
bung
Entsc
geset
zu se
oder
warte
phors
oder
ein a
beoba
Niede

mehr die gefällte Substanz den Namen unlöslich verdient, — und bei gleichem Grade der Löslichkeit wird bei dem Niederschlage der kleinste Verlust stattfinden, welcher mit der geringsten Menge Lösungsmittel zusammenkommt.

Hieraus ergibt sich erstens, dass man bei durch sonstige Umstände nicht gehinderter Wahl einen Körper am besten in seiner unlöslichsten Verbindung fällt, — so schlägt man Baryt besser als schwefelsaures denn als kohlenensaures Salz nieder; — zweitens, dass, wenn man mit Niederschlägen zu thun hat, die in der vorhandenen Flüssigkeit nicht unlöslich sind, man danach trachten muss, diese durch Abdampfen erst so viel als thunlich zu entfernen, — so engt man eine verdünnte Strontianlösung erst ein, ehe man den Strontian durch Schwefelsäure fällt; — drittens, dass, wenn es sich um Niederschläge handelt, die zwar in der vorhandenen Flüssigkeit etwas auflöslich, in einer anderen aber, in welche sich die vorhandene durch irgend einen Zusatz verwandeln lässt, unlöslich sind, man danach strebe, diese Veränderung herbeizuführen, — so verwandelt man Wasser durch Zusatz von Alkohol in Weingeist, wenn man Platinsalmiak, Chlorblei, schwefelsauren Kalk etc. vollständig fällen will, so setzt man dem Wasser Ammon zu, um basisch phosphorsaures Bittererde-Ammon darin unlöslich zu machen etc.

Zum Füllen bedient man sich meistens der Bechergläser. Muss jedoch kochend gefällt oder der Niederschlag mit der Flüssigkeit eine Zeit lang im Sieden erhalten werden, so wendet man Kolben oder Schalen an, wobei das Material derselben, ebenso wie bei dem Abdampfen, wohl zu berücksichtigen ist.

Je nach der Beschaffenheit der entstandenen Niederschläge werden dieselben von der Flüssigkeit, in welcher sie suspendirt sind, entweder durch Decantation, durch Filtration, oder aber durch mit Decantation verbundene Filtration geschieden.

Ehe man jedoch zu einer solchen Abscheidung schreitet, ist vor Allem ins Auge zu fassen, ob man die genügende Menge Fällungsmittel zugesetzt hat, und ob sich der Niederschlag auch schon vollständig gebildet hat. — Zur Entscheidung der letzteren Frage befähigt nur eine genaue Kenntniss der Eigenschaften der Niederschläge, zu deren Erwerbung im dritten Abschnitte die Mittel geboten werden sollen; — zur Entscheidung der ersteren aber genügt es in der Regel, zu der klar abgesetzten Flüssigkeit vorsichtig eine neue Portion des Fällungsmittels zu setzen und dabei zu beobachten, ob hierdurch noch Fällung erfolgt oder nicht. Diese Probe kann aber leicht irre führen, wenn der zu erwartende Niederschlag sich nicht sofort zu bilden pflegt, z. B. bei phosphorsaurem Molybdänsäure-Ammon. Ist solches zu fürchten, so giesse oder pipettire man eine kleine Menge der klar abgesetzten Flüssigkeit in ein anderes Gefäss, setze Fällungsmittel zu, erwärme, wenn nöthig, und beobachte nach längerer Zeit, ob in der Flüssigkeitsprobe ein neuer Niederschlag entstanden ist oder nicht. Ist ersteres der Fall, so ersieht

man daraus, dass die Hauptmenge der Flüssigkeit noch nicht ausgefällt ist.

In der Regel trennt man die Niederschläge von der Flüssigkeit nicht sogleich, sondern erst nach mehrstündigem Stehen; namentlich ist dies bei krystallinischen, pulverigen und gelatinösen Niederschlägen der Fall, während käsige und flockige Niederschläge, zumal wenn die Fällung kochend geschah, oft sogleich abfiltrirt werden können. Doch haben in dieser Beziehung alle allgemeinen Regeln nur eine sehr bedingte Geltung.

§. 44.

α. Fällung mit darauf folgender Decantation.

Setzt sich ein Niederschlag in einer Flüssigkeit so gut ab, dass dieselbe völlig klar abgegossen, mit einem Heber abgezogen, oder mit einer Pipette aufgesaugt werden kann, und geschieht dieses so schnell, dass zu dem Auswaschen nicht allzu lange Zeit erfordert wird, so wählt man, wie z. B. bei Chlorsilber, metallischem Quecksilber etc., zur Abscheidung und Aussüssung derselben oft blosse Decantation.

Will man diese, bei gehöriger Vorsicht ebenso fördernde als genaue, Abscheidungsmethode mit Erfolg ausführen, so ist es in den meisten Fällen nothwendig, gewisse Regeln zu beobachten, um zu bewirken, dass sich die Niederschläge vollständig und schnell absetzen. Als allgemeinen Satz kann man aufstellen, dass Erhitzen des Niederschlages mit der Flüssigkeit ersterem die gewünschten Eigenschaften verleihe; in mehreren Fällen genügt aber zu diesem Behufe Erhitzen allein nicht, in manchen muss geschüttelt werden, wie bei Chlorsilber, in anderen ist Zusatz irgend eines Reagens nothwendig, so der Salzsäure bei Quecksilberfällungen etc. Von diesen Regeln wird unten in dem vierten Abschnitte ausführlich die Rede sein, ebenso von den Gefässen, welche sich zu dieser Art der Fällung bei den verschiedenen Substanzen am besten eignen.

Ist der Niederschlag so oft mit erneuerten Mengen der geeigneten Flüssigkeit ausgewaschen, dass in den letzt abfliessenden Portionen keine Spur einer aufgelösten Substanz mehr zu entdecken ist, so bringt man ihn, wenn er sich noch nicht darin befindet, in einen geeigneten Tiegel oder ein Schälchen, giesst die Flüssigkeit so weit als möglich ab und trocknet oder glüht alsdann den Inhalt, je nachdem es seine Natur verlangt. — Da man bei der angeführten Art des Auswaschens eine viel grössere Menge Wasser braucht, als beim Aussüssen auf Filtern, so kann man mittelst Decantation nur dann genaue Resultate erhalten, wenn die Niederschläge ganz unlöslich sind. Aus demselben Grunde wendet man diese Operation nicht gern an, wenn in den abgegossenen Flüssigkeiten noch sonstige Bestandtheile bestimmt werden sollen.

Um sicher zu sein, dass in den Waschwassern keine Theilchen des Niederschlages mehr enthalten sind, ist es zweckmässig, diese 12 bis 24

Stur
nach
Fall
sich
sigk

bei
von
ses
stan
nam
verb

Aus

Besc
vorz
feine
statt
nam

diese
unte
J. H.
Doch
aber
0,3
seno
erfor
hen,
wied
best
ren,
ande
mit
2 Th
holte

Plan
und
F

Stunden ruhig stehen zu lassen und erst dann wegzugiessen, wenn sich nach dieser Zeit auf dem Boden kein Niederschlag zeigt. Sollte dies der Fall sein, so ist es in der Regel am besten, dessen geringe Menge für sich zu bestimmen, sei es nun, dass man ihn von der anwesenden Flüssigkeit durch Abgiessen oder Filtriren trennt.

§. 45.

β. Fällung mit darauf folgender Filtration.

In den Fällen, in welchen die Decantation nicht anwendbar ist, also bei Weitem in den meisten, wendet man zur Trennung der Niederschläge von Flüssigkeiten die Filtration an, sofern man hoffen kann, durch blosses Auswaschen auf dem Filter den Niederschlag von anhängenden Substanzen vollkommen reinigen zu können. — Ist dies nicht der Fall, also namentlich bei gelatinösen Niederschlägen, z. B. bei Thonerdehydrat, so verbindet man die Filtration mit der Decantation (§. 48).

aa. Filtrirapparat. Das Filtriren geschieht mit sehr wenigen Ausnahmen bei quantitativen Bestimmungen ausschliesslich durch Papier.

Man wählt meist kreisrunde, glatte, selten faltige Filter. Auf die Beschaffenheit des Filtrirpapiers kommt sehr viel an. Es muss, wenn es vorzüglich sein soll, drei Eigenschaften vereinigen; nämlich erstens auch feine Niederschläge völlig zurückhalten, zweitens schnelles Filtriren gestatten und drittens möglichst wenig unorganische Bestandtheile enthalten, namentlich aber keine in alkalischen oder sauren Flüssigkeiten lösliche.

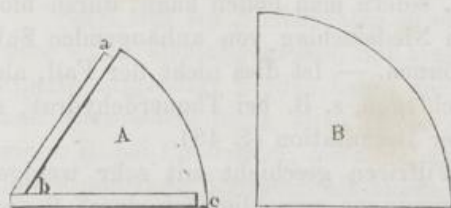
Es hält ziemlich schwer, sich Filtrirpapier zu verschaffen, welches diesen Anforderungen genügend entspricht. — Für das beste wird das unter dem Namen „schwedisches Filtrirpapier“ mit dem Wasserzeichen J. H. Munktell versehene gehalten und demgemäss am theuersten bezahlt. Doch entspricht auch dies nur den beiden ersten Bedingungen, genügt aber bei feinen Arbeiten keineswegs in Betreff der dritten, indem es etwa 0,3 Proc. Asche*) hinterlässt und an Säuren merkliche Spuren von Eisenoxyd, Kalk und Magnesia abgibt. Zu genauen Versuchen ist es deshalb erforderlich, das Filtrirpapier zuerst mit verdünnter Salzsäure auszuziehen, dann die Säure mit Wasser vollständig auszuwaschen und das Papier wieder zu trocknen. — Bei Filtern von feinem Papier geschieht dies am besten bei den fertigen Filtern, indem man sie, gerade wie beim Filtriren, fest in einen Trichter setzt; recht gut können dabei mehrere in einander gelegt werden. — Man tränkt dieselben zuerst durch Beträpfeln mit einer Mischung von 1 Thl. gewöhnlicher reiner Salzsäure mit etwa 2 Thln. Wasser, lässt 10 Minuten stehen, wäscht alsdann durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser, am besten warmem, aus, bis jede Spur

*) Die Asche des schwedischen Filtrirpapiers besteht nach einer Analyse von Plantamour aus 63,23 Kieselsäure, 12,83 Kalk, 6,21 Magnesia, 2,94 Thonerde und 13,92 Eisenoxyd in 100 Theilen.

saurer Reaction verschwunden ist, dreht den Trichter mit Papier zu und stellt ihn sammt seinem Inhalte zum Trocknen an einen warmen Ort; — vergl. auch die in meiner qual. Analyse, 10. Auflage, §. 5, Seite 10 gegebene Anweisung zur Darstellung ausgewaschener Filter. — Filtrirpapier, welches Bleioxyd enthält und in Folge dessen durch Schwefelwasserstoffwasser geschwärzt wird, ist zu verwerfen*).

In jeder Beziehung anzurathen ist es, geschnittene Filter von verschiedener Grösse vorrätzig zu halten. Man schneidet sie entweder nach kreisrunden Stücken Pappe oder Blech, oder noch zweckmässiger mit Hilfe der Mohr'schen Schablonen, Fig. 49, welche man von Blech in

Fig. 49.



verschiedenen Grössen anfertigen lässt. Das Papierblatt, aus welchem das Filter geschnitten werden soll, wird doppelt zusammengefaltet, so dass die Kanten einen rechten Winkel bilden, alsdann in die Schablone A eingelegt, das Blech B, dessen Schenkel etwas wenig-

kürzer sind, als die der Grundfläche A, darüber geschoben und das überstehende Papier mit einer Scheere abgeschnitten. Auf diese Art gemachte Filter sind völlig rund und einander ganz gleich. Den Filtern (und somit auch den Schablonen) gibt man zweckmässig folgende Ausdehnungen im Radius: 3, 4, 5, 6,5 und 8 Centimeter, und wählt sie beim Gebrauche in der Art aus, dass sie von dem Niederschlage, nach dem Abtropfen der Flüssigkeit, nicht mehr als halb gefüllt werden.

Was die Trichter betrifft, welche man am besten von Glas nimmt, so ist es, wenn sie zu quantitativen Analysen geschickt sein sollen, ganz besonders wichtig, dass sie im geeigneten Winkel (60°) geneigt und nicht bauchig sind.

Die Filter dürfen nicht über den Rand des Trichters herausragen; am besten ist es, wenn ihre Radien eine oder zwei Linien kleiner sind, als die der Trichter. Sie werden fest in diese eingedrückt, so dass das Papier an den Wänden überall anliegt, alsdann mit Wasser angefeuchtet und dieses abtröpfeln gelassen, nicht oben ausgegossen.

Die Trichter werden beim Filtriren auf ein Filtrirgestell gesetzt, welches ihnen nicht gestattet, ihre Lage zu verändern. Die Form und Einrichtung der Gestelle, welche mir von allen als die einfachste und praktischste erscheint, ist in Figur 50 und 51 abgebildet.

Das Gestell, welches Fig. 50 darstellt, eignet sich besonders für grössere Trichter und wird deshalb etwas massiver gemacht, als das zur Aufnahme kleinerer Trichter bestimmte, in Fig. 51 abgebildete.

*) Wicke, Annal. d. Chem. u. Pharm. 112. 127.

Die Gestelle werden von festem Holze gemacht. Der den oder die Trichter tragende Arm muss sich ohne alle Mühe auf- und abschieben

Fig. 50.

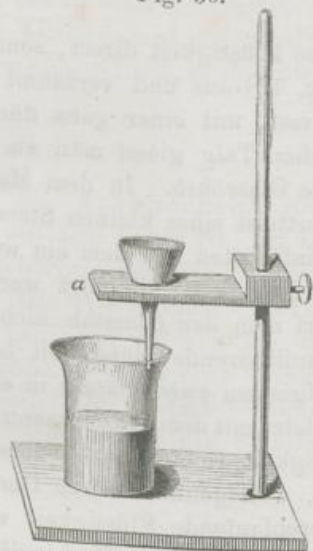
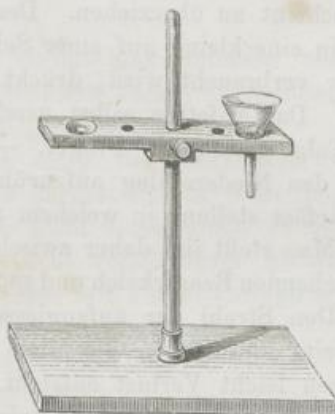


Fig. 51.



und mittelst der Schraube ganz feststellen lassen. Die Ausschnitte für die Trichter müssen, damit diese festsitzen, nach unten konisch verlaufen. Als eine grosse Bequemlichkeit dieser Gestelle ist zu rühmen, dass man die ganze Einrichtung mit grösster Leichtigkeit und ohne irgend etwas zu verändern, hin- und hertragen kann.

§. 46.

bb. Regeln beim Filtriren.

In Bezug auf die abzufiltrirenden Niederschläge ist ebenfalls Mancherlei zu beobachten. — Sind dieselben käsig, flockig, gelatinös oder krystallinisch, so hat man nicht zu fürchten, dass die Flüssigkeit trüb durchs Filter gehe; — bei feinpulverigen Niederschlägen hingegen ist es, um dies zu verhüten, in der Regel nothwendig, immer aber rathsam, den Niederschlag sich setzen zu lassen, alsdann zuerst die überstehende Flüssigkeit durchzufiltriren und zuletzt den Niederschlag aufs Filter zu bringen. Meistens verfährt man in gleicher Weise auch bei Niederschlägen von anderer Beschaffenheit, zumal bei solchen, welche sich erst bei längerem Stehen vollständig abscheiden. — Wenn nichts entgegensteht, ist es zweckmässig, heiss gefällte Niederschläge vor dem Erkalten abzufiltriren; denn heisse Flüssigkeiten filtriren schneller als kalte. — Dem sehr unangenehmen Umstande, dass Niederschläge mit durch die Filter gehen, beugt man öfters mit Erfolg durch Abänderung der Flüssigkeit vor; so geht schwefelsaurer Baryt mit Wasser leicht durchs Filter, weit weniger leicht aber nach Zusatz von Salzsäure oder

Salmiak. Findet man beim Filtriren, dass das Filter von dem Niederschlag viel mehr als halb voll werden würde, so nimmt man noch ein zweites; denn würde man das erste zu sehr anfüllen, so liesse sich der Niederschlag nicht gehörig auswaschen.

Beim Filtriren giesst man niemals eine Flüssigkeit direct, sondern immer mit Hülfe eines Glasstabes (siehe Fig. 48) aus und versäumt nie den Rand des Gefässes, aus dem man ausgiesst, mit einer ganz dünnen Talgschicht zu überziehen. Den erforderlichen Talg giesst man am besten in eine kleine auf einer Seite verkorkte Glasröhre. In dem Maasse als er verbraucht wird, drückt man ihn mittelst eines kleinen Stempels nach. Das Anfetten selbst geschieht am einfachsten mit dem ein wenig am Talg geriebenen Finger. — Soll die Flüssigkeit abfiltrirt werden, ohne den Niederschlag aufzurühren, so darf man den Glasstab nicht in das Gefäss stellen, in welchem sich die abzufiltrierende Flüssigkeit befindet. Man stellt ihn daher zwischen dem Aufgiessen zweckmässig in einen feststehenden Reagirkelch und spült diesen zuletzt mit dem Waschwasser aus.

Den Strahl der aufzugießenden Flüssigkeit richtet man immer an die Seite und nie in die Mitte des Filters, widrigenfalls durch Herauspritzen leicht Verlust entsteht. — Die durchlaufende Flüssigkeit wird, je nach dem Zwecke, zu dem sie bestimmt ist, in Kolben, Bechergläsern oder Schalen aufgefangen. Man hat streng darauf zu achten, dass die Tropfen am Rande heruntergleiten und nicht mitten in die Flüssigkeit fallen, wodurch leicht etwas herausgespritzt würde. Am besten legt man die Röhre des Trichters an den oberen Theil der inneren Wandung des Gefässes, wie es die Fig. 50 zeigt, an.

Filtrirt man an völlig staubfreien Orten, so ist es nicht nothwendig, den Trichter und das zur Aufnahme des Filtrats dienende Gefäss zu bedecken; in der Regel aber ist dies unerlässlich. Man bedient sich dazu runder Scheiben von Fensterglas. An denen, die das eben genannte Gefäss bedecken sollen, bringt man mit Hülfe eines Schlüssels, dessen Bart einen zum Herausbrechen geeigneten Einschnitt hat, an der Seite einen Ausschnitt an von der Weite der Trichterröhre. In der Mitte durchlöchernte Scheiben taugen zu diesem Behufe nicht.

Hat man Flüssigkeit und Niederschlag auf das Filter gebracht und das Gefäss, in dem sie enthalten waren, wiederholt mit Wasser ausgespült, so ist es doch häufig der Fall, dass noch kleine, mit dem Glasstabe nicht herauszubringende Antheile des Niederschlages an den Wänden haften. Dieselben bringt man, sofern sie sich in einem Becherglase oder einer Schale befinden, mittelst einer Feder, welcher man nur einen kleinen Rest ihrer Fahne gelassen und diesen gerade abgeschnitten hat, in der Regel leicht heraus. Aus Kolben entfernt man kleine Reste schwerer Niederschläge, sofern solche nicht anhaften, leicht dadurch, dass man den Kolben verkehrt über den Trichter hält und einen Wasserstrahl in ersteren einbläst. Es geschieht mittelst der in Fig. 53 abgebildeten Spritzflasche, wenn man den äusseren Theil der ins Wasser tauchenden

Röhre
sich
man
Man
Lösun
soll.

dig a
er ge

flasch
vorzi
Wass
kann

werde
Spitz
den I
ner S

sich
beit
dem
Anfa
hölze
man

findli
wasse
beach
derer

Röhre, statt abwärts, wie es die Figur zeigt, aufwärts richtet. — Lässt sich ein Niederschlag auf mechanische Weise nicht herausbringen, so löst man ihn in einer geeigneten Flüssigkeit und fällt die Lösung neuerdings. Man kann daraus entnehmen, dass man Körper, für welche man keine Lösungsmittel hat, z. B. schwefelsauren Baryt, nicht in Kolben ausfällen soll.

§. 47.

cc. Auswaschen. Nachdem der Niederschlag nunmehr vollständig auf dem Filter ist, hat man sein Augenmerk darauf zu richten, dass er gehörig ausgewaschen werde.

Das Auswaschen geschieht mittelst einer der bekannten Spritzflaschen, von welchen ich die in Fig. 53 dargestellte in jeder Hinsicht vorziehe. — Man sehe darauf, dass man nicht durch einen zu heftigen Wasserstrahl Verlust veranlasse. — Zu recht vorsichtigem Auswaschen kann auch der in Fig. 54 abgebildete Apparat mit gutem Erfolge benutzt

Fig. 52.



Fig. 53.



Fig. 54.



werden, dessen Construction keiner weiteren Erläuterung bedarf. Die Spitze *a* ist an ihrem Ende ausgezogen und abgekneipt. Dreht man den Kolben um, so läuft aus derselben von selbst ein continuirlicher feiner Strahl aus.

Werden Niederschläge mit Wasser ausgewaschen, so bedient man sich, wenn sonst nichts im Wege steht, am besten des heissen. Die Arbeit wird dadurch wesentlich gefördert. — Zum Auswaschen mit siedendem Wasser eignet sich besonders die Spritzflasche Fig. 53. Um das Anfassen zu erleichtern, dient die mit Draht an die Flasche befestigte hölzerne Handhabe. Will man eine solche nicht anbringen, so umwickelt man den Hals des Kolbens hinlänglich dick mit Bindfaden.

Beim Auswaschen gilt als Regel, dass man die auf dem Filter befindliche Flüssigkeit erst vollständig ablaufen lässt, bevor man Washwasser aufgiesst. Beim Aufspritzen des letzteren hat man einerseits zu beachten, dass man die oberen Ränder des Filters gehörig auswäscht, andererseits, dass sich im Niederschlage keine Kanäle bilden, durch welche

die aufgegosene Flüssigkeit abläuft, ohne den ganzen Niederschlag zu durchsickern. Sind solche entstanden, und gelingt es nicht, durch den Wasserstrahl den Niederschlag gehörig zu zertheilen, so rührt man denselben mit einem kleinen Platinspatel oder Glasstabe vorsichtig um.

Das Auswaschen ist beendet, wenn alle zu entfernenden löslichen Stoffe gewaschen sind. Wer der Beendigung des Auswaschens die gehörige Aufmerksamkeit zuwendet, vermeidet eine der Klippen, an welchen Anfänger, zum Nachtheil der Genauigkeit zu erhaltender Resultate, am häufigsten anstossen. — In der Regel genügt es, einen Tropfen des letztablaufenden Waschwassers auf einem reinen Platinbleche langsam verdampfen zu lassen und sich hierdurch zu überzeugen, ob noch ein Rückstand bleibt oder nicht. Sind jedoch die auszuwaschenden Niederschläge im Waschwasser nicht ganz unlöslich, wie z. B. schwefelsaurer Strontian, so muss man zu specielleren Erkennungsmitteln, die unten angegeben werden sollen, seine Zuflucht nehmen. Niemals sollte man das Auswaschen nach blossem Dafürhalten und Meinen einstellen, — Gewissheit gibt nur die Prüfung.

In früherer Zeit wandte man bei länger fortzusetzenden Auswaschungen continuirlich wirkende Waschflaschen an. Da sich aber bei ihrer Verwendung leicht Kanäle in den Niederschlägen bilden, da man eine sehr grosse Menge Waschwasser gebraucht, um den Zweck zu erreichen, und da die Verwendung heissen Wassers ausgeschlossen ist, so sind sie in neuerer Zeit bei analytischen Arbeiten ganz ausser Gebrauch gekommen, indem man bei den Niederschlägen, welche sich schwer auswaschen lassen, lieber das in §. 48 angeführte Verfahren anwendet. — Wer sich für die Construction continuirlich wirkender Waschflaschen interessirt, findet solche beschrieben und abgebildet im Handwörterbuch der Chemie, 2. Auflage, Band 2, Seite 584 bis 586.

§. 48.

γ. Fällung mit darauf folgender Decantation und Filtration.

Hat man mit Niederschlägen zu thun, welche sich vermöge ihrer gelatinösen Beschaffenheit oder weil ihnen mitgerissene Salze fest anhaften, auf dem Filter nicht vollständig oder nur mit Mühe würden auswaschen lassen, so lässt man den Niederschlag sich so gut als möglich absetzen, giesst die fast klare Flüssigkeit durch das Filter, rührt den Niederschlag mit der zum Auswaschen bestimmten Flüssigkeit auf, erhitzt damit wohl auch in geeigneten Fällen zum Sieden, lässt wieder absetzen und wiederholt dies, bis der Niederschlag fast ganz ausgewaschen ist. Man bringt ihn jetzt erst aufs Filter und vollendet das Auswaschen mit der Spritzflasche (vergl. §. 47). Diese Methode verdient die beste Empfehlung; nur mit ihrer Hülfe lassen sich viele Niederschläge völlig auswaschen.

Will man einen durch Decantation ausgewaschenen Niederschlag nicht wägen, sondern denselben wieder lösen, so beendigt man das Auswaschen gänzlich durch Decantiren und bringt den Niederschlag gar nicht aufs Filter. Beim Lösen des Niederschlages tröpfelt man alsdann das Lösungsmittel auf das Filter und lässt es durch dieses hindurch in das den Hauptniederschlag enthaltende Gefäss fließen.

Kann man nun auch das Ende des Auswaschens dadurch in der Regel leicht erkennen, dass man eine Probe des Waschwassers auf eine der Substanzen prüft, welche in der auszuwaschenden Lösung anfangs enthalten war (z. B. auf Salzsäure mit Silberlösung), so ist doch dies Verfahren nicht immer anwendbar. Man befolgt in solchen Fällen oder auch überhaupt beim Decantiren zweckmässig das von Bunsen angewandte Verfahren, welches darin besteht, dass man das Auswaschen bis zur 10000fachen Verdünnung der nach dem ersten Abgiessen in dem Becherglase zurückgebliebenen Flüssigkeit fortsetzt. Die 10000fache Verdünnung aber erreicht man in der Weise, dass man auf einem Papierstreifen die Höhe vom Boden des Glases bis zum Niveau der Flüssigkeit misst, welche nach dem ersten Abgiessen mit dem Niederschlage zurückgeblieben ist. Alsdann giesst man das cylindrische Becherglas mit Wasser (wo es angeht, siedend heissem) voll, misst die ganze Höhe der Flüssigkeit und theilt diese Länge durch die zuerst gefundene. So oftmal man aufgiesst, so oft nimmt man die gleiche Procedur vor und multiplicirt jedesmal den Quotienten mit der zuvor erhaltenen Zahl, bis die 10000 erreicht sind.

§. 49.

Weitere Behandlung der Niederschläge.

Ehe man nun zum Wägen der Niederschläge übergehen kann, hat man als letzte Bedingung noch die zu erfüllen, sie in eine ihrer Zusammensetzung nach völlig bekannte Form überzuführen. Es geschieht dies entweder durch Glühen oder durch Trocknen. Das letztere ist umständlicher und gibt leicht weniger genaue Resultate, als das erstere; daher man es in der Regel nur bei Niederschlägen anwendet, die ohne vollständige oder theilweise Verflüchtigung nicht gegläht werden können, oder deren Glührückstände keine stets gleiche Zusammensetzung haben, — so bestimmt man z. B. Schwefelquecksilber, Schwefelarsen und manche andere Schwefelmetalle durch Trocknen, ferner Cyansilber, Kaliumplatinchlorid etc. Ist zwischen Trocknen und Glühen der Niederschläge die Wahl gestattet, wie z. B. bei schwefelsaurem Baryt, schwefelsaurem Bleioxyd und vielen anderen Verbindungen, so zieht man das letztere dem ersteren fast immer vor.

§. 50.

aa. Trocknen der Niederschläge.

Wenn ein Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet worden ist, so hängen kleine Theile desselben dem Papiere so fest an, dass sie nicht vollständig von demselben entfernt werden können. Das Wägen getrockneter Niederschläge setzt demnach bei allen genaueren Bestimmungen ein Mitrocknen und Mitwägen der Filter voraus. Man bediente sich früher häufig zum Aufsammeln zu trocknender Niederschläge zweier gleich grosser, in einander liegender Filter, nahm nach dem Trocknen das äussere weg und legte es als Gegengewicht des den Niederschlag enthaltenden auf die andere Wagschale. Man ging dabei von der Voraussetzung aus, gleich grosse Filter seien gleich schwer. Diese Annahme darf jedoch bei genauen Analysen nicht gestattet werden, denn jeder Versuch zeigt, dass zwei auf diese Art für gleich gerechnete Filter selbst bei geringem Durchmesser um 20, 30 oder mehr Milligramme differiren. — Zur Erlangung genauer Resultate muss dasselbe Filter, in dem der Niederschlag gesammelt werden soll, vor dem Abfiltriren getrocknet und gewogen werden. Die Temperatur, bei der es getrocknet wird, muss jener gleich sein, welcher man später den Niederschlag aussetzen will. Eine weitere Bedingung ist die, dass das Papier des Filters keine Substanzen enthalten darf, welche von der zu filtrirenden Flüssigkeit gelöst werden würden.

Das Trocknen geschieht je nach der erforderlichen Temperatur im Wasser-, Luft- oder Oelbade, das Wägen immer in einem verschliessbaren Gefässe, meistens zwischen zwei durch eine Klammer zusammengepressten Uhrgläsern (Fig. 30) oder in einem Platintiegel. Ist das Filter dem Anscheine nach trocken, so bringt man es zwischen die erwärmten Uhrgläser oder in den erwärmten Tiegel, lässt unter einer Glocke neben Schwefelsäure erkalten, wägt, setzt die wieder geöffneten Uhrgläser oder den Tiegel mit dem Filter nochmals eine Zeit lang der Trockenhitze aus und wägt nach dem Erkalten aufs Neue.

Ist das Gewicht constant geblieben, so ist das Trocknen des Filters beendet. Man hat sich nichts weiter zu notiren, als das Gewicht der durch die Klammer gehaltenen Uhrgläser oder des Tiegels und des trocknen Filters zusammen.

Nach dem Auswaschen des Niederschlages und nachdem das Waschwasser möglichst abgetropft ist, nimmt man das Filter mit dem Niederschlage vom Trichter, legt es zusammengefaltet auf Fliesspapier, lässt es vor Staub geschützt an einem mässig warmen Orte ziemlich trocken werden, bringt es zuletzt in eins der anfangs mitgewogenen Uhrgläser oder den nicht bedeckten Platintiegel und trocknet es bei der geeigneten Temperatur im Wasser-, Luft- oder Oelbade. Hält man das Trocknen für

beend
auf,
unter
mit d
ratur
ganz
Zieht
so ble
F
zurück
Filter
Fi



auch
Cm. h
4 bis

b
E
man n
alsdan
so von
Weise
chen v
erhält,
lässt u
W
von de
pier b
Filterg
genom
und W
schenes

beendet, so legt man das zweite Uhrglas oder den Deckel des Tiegels auf, schiebt bei Anwendung von Uhrgläsern die Klammer darüber, lässt unter dem Exsiccator erkalten und wägt. Man setzt alsdann das Filter mit dem Niederschlag aufs Neue der zum Trocknen bestimmten Temperatur aus und beendet den Versuch erst, wenn die beiden Wägungen ganz genau, oder bis auf wenige Decimilligramme übereinstimmen. — Zieht man von dem gefundenen Gesamtgewichte das oben notirte ab, so bleibt das des getrockneten Niederschlags.

Füllt der Niederschlag das Filter ziemlich an, hält er viel Wasser zurück, oder ist das Papier sehr dünn, so dass man das Abnehmen des Filters vom Trichter nicht ohne Gefahr, ersteres zu zerreißen, bewerk-

Fig. 55.



Fig. 56.



stelligen kann, so lässt man es in dem Trichter fast trocken werden, indem man denselben, mit Fliesspapier zugekehrt, in einem zerbrochenen Becherglase (Fig. 55) oder dergleichen auf den Dampfapparat, das Sandbad, den Ofen oder eine erhitzte Eisenplatte stellt. Sehr gut dienen zu diesem Zwecke unten und oben offene Kegel von Steingut oder

auch von Weissblech. Die kleineren lasse ich 10 Cm., die grösseren 12 Cm. hoch anfertigen. Der untere Durchmesser beträgt 7 bis 8, der obere 4 bis 6 Cm. (Fig. 56).

§. 51.

bb. Glühen der Niederschläge.

Es war in früheren Zeiten üblich, Niederschläge, deren Gewicht man nach dem Glühen bestimmen wollte, mit dem Filter zu trocknen, alsdann in einen Tiegel zu schütten, das Filter rein abzuschaben und den so von letzterem getrennten Niederschlag zu glühen. Man gab auf diese Weise die, trotz des Abschabens, am Papier immer noch haftenden Theilchen verloren. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man genauere Resultate erhält, wenn man das Filter beim Glühen des Niederschlags verbrennen lässt und das Gewicht der Filterasche in Rechnung bringt.

Wenn man, dem in §. 45 gegebenen Rathe folgend, immer Filter von derselben Grösse verwendet, so hat man, so lange man dasselbe Papier benutzt, nur einmal nothwendig, die Quantität der Asche für jede Filtergrösse zu bestimmen, doch müssen gesonderte Bestimmungen vorgenommen werden für die gewöhnlichen Filter und für die mit Salzsäure und Wasser ausgewaschenen. Durchschnittlich hinterlässt so ausgewaschenes Papier halb so viel Asche als nicht ausgewaschenes. Man nimmt

zu dem Behufe 10 Filter (oder ein gleiches Gewicht von Abfällen desselben Papiers) und lässt sie in einem schief zu stellenden Platintiegel oder in einer Platinschale verbrennen, glüht, bis jede Spur Kohle verbrannt ist, bestimmt die Menge der Asche und findet so, indem man das erhaltene Gewicht mit 10 dividirt, die Aschenquantität, welche ein Filter durchschnittlich hinterlässt, mit hinreichender Genauigkeit.

Bei dem Glühen der Niederschläge selbst hat man folgende Punkte besonders zu beachten:

- 1) dass in keiner Weise ein Verlust entsteht;
- 2) dass die geglühten Niederschläge wirklich die Körper sind, als welche man sie in Rechnung bringt;
- 3) dass die Filter vollständig verbrennen;
- 4) dass die Tiegel nicht angegriffen werden.

Je nach den sogleich näher zu bezeichnenden Umständen wählt man nun in der Regel eine der beiden folgenden Methoden, die ich unter den verschiedenen in Vorschlag gekommenen für die einfachsten und besten halte. — Gleichgültig übrigens, welche man anwendet, dem Glühen muss ein vollständiges Trocknen der Niederschläge vorausgehen; denn glüht man sie feucht, so entsteht, namentlich bei denen, die im trockenen Zustande sehr leicht und locker sind, wie z. B. Kieselsäure, dadurch Verlust, dass die stürmisch entweichenden Wasserdämpfe kleine Theilchen des Niederschlags mitreissen. Auch bei solchen ist ein recht vollständiges Austrocknen unerlässlich, welche, wie z. B. Thonerde- oder Eisenoxydhydrat, harte Stückchen bilden, sie werden, wenn sie innen noch feucht sind, beim Glühen öfters mit Heftigkeit umhergeworfen. — Zum Behufe solchen Trocknens lässt man das Filter am besten im Trichter und vollführt es, wie Fig. 55 und 56 zeigt, auf einem Sandbade, Wasserbade, Stubenofen oder dergleichen.

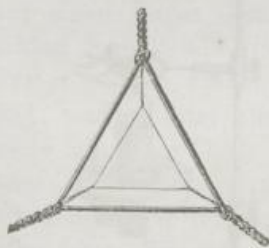
Was Grad und Dauer des Glühens betrifft, so hängen diese von der Beschaffenheit der Niederschläge ab, und würde man deren Eigenschaften und Verhalten in der Glühhitze nicht kennen oder nicht berücksichtigen, so müssten durch zu viel oder zu wenig, durch zu kurz oder zu lang erhebliche Fehler entstehen. In der Regel ist ein mässiges und etwa 5 Minuten fortgesetztes Glühen ausreichend und entsprechend, doch erleidet die Regel mancherlei Ausnahmen, die unten bei den einzelnen Fällen besprochen werden sollen.

Ist zwischen Porzellan- und Platintiegel die Wahl gestattet, so greift man immer nach letzterem, weil er bei gleichem Inhalte von geringerem Gewicht, unzerbrechlich und leichter zum Glühen zu bringen ist. Man wähle dabei keinen zu kleinen Tiegel, weil bei Anwendung eines solchen weit leichter Verlust entsteht. In den meisten Fällen hat ein Tiegel von etwa 4 Cm. Höhe und 3,5 Cm. Durchmesser gerade die rechte Grösse. — Dass der Tiegel vollkommen rein sein müsse, innen wie aussen, versteht sich von selbst. Man gewöhne sich daran, die Platintiegel nach jedesmaligem Gebrauche zu reinigen und zu poliren. Es geschieht dies nach

dem Vorschlage von Berzelius, den Erdmann neuerdings wiederholt hat und den ich sehr bewährt gefunden habe, durch Abreiben mit nassem Seesand, dessen Körner alle rund sind und nicht ritzen. In wenigen Minuten ist der Zweck erreicht. Man hat dann die Freude, die Tiegel immer ganz blank zu haben, und den Gewinn, dass sie weit länger halten. Das Abreiben geschieht mit dem Finger. Diese Art der Reinigung ist um so nothwendiger, wenn man über Gaslampen glüht, da in der starken Hitze derselben die Tiegel sich bald mit einem grauen Häutchen überziehen, welches durch eine oberflächliche Auflockerung des Gefüges des Platins bedingt ist und sich durch Reiben mit Seesand leicht beseitigen lässt. Eine nennenswerthe Gewichtsabnahme des Tiegels findet hierbei nicht statt (Erdmann*). Das von dem Platintiegel Gesagte gilt auch von den jetzt häufig vorkommenden und sehr empfehlenswerthen Tiegeln von Iridium-Platin; nur ist bei diesen in Folge grösserer Härte der Legirung die Wiederherstellung der Politur etwas schwieriger. — Bekommen die Platin- oder Iridiumplatintiegel Flecken, die ohne zu grosse Abnutzung mit Sand nicht wegzubringen sind, so schmelzt man im Tiegel etwas saures schwefelsaures Kali, schwenkt das Flüssige an den Wänden umher und kocht zuletzt den Tiegel nach dem Erkalten mit Wasser aus. Ist er aussen stark beschmutzt, so stellt man ihn entweder in einen grösseren, füllt den Zwischenraum mit saurem schwefelsauren Kali aus und erhitzt zum Schmelzen, oder man legt ihn auf ein Platindreieck, erhitzt zum Glühen und bestreut ihn mit gepulvertem sauren schwefelsauren Kali. Statt des sauren schwefelsauren Kalis kann man auch Borax anwenden. — Nie vergesse man zuletzt den Tiegel wieder mit Seesand zu poliren.

Ist der Tiegel rein, so stellt man ihn auf ein gleichfalls reines Dreieck von Platindraht (Fig. 57), glüht, lässt unter dem Exsiccator erkalten und wägt. Es ist dies zwar nicht unerlässlich nöthig, aber gut, auf dass das Wägen des leeren und gefüllten Tiegels unter möglichst gleichen Umständen geschehe. — Man kann den leeren Tiegel allerdings auch nach dem Glühen des Niederschlags wägen, doch ist das Wägen vorher meistens vorzuziehen.

Fig. 57.



Das Glühen bewerkstelligt man mit Hülfe einer Berzelius'schen Weingeistlampe oder einer Gaslampe, oder aber, sofern eine solche zu Gebote steht, in einer zum Glühen erhitzten Muffel. — Bedient man sich der Bunsen'schen Gaslampe, so bringt man zuvor den dazu gehörenden durchbohrten Porzellanteller auf den zu seiner Stütze bestimmten aus 6 Radien bestehenden Träger (s. Fig. 42). — Beim Glühen über Lampen hat man stets zu beachten, dass sich reducirbare Oxyde auch im bedeck-

*) Journ. f. prakt. Chem. 79. 117.

ten Tiegel reduciren können, wenn sie mit unverbrannten Kohlenwasserstoffen in Berührung kommen. Dieser Uebelstand tritt besonders leicht bei Gaslampen ein. Man vermeidet ihn, wenn man die Flamme nicht grösser macht als nöthig, wenn man den Tiegel in den oberen Theil derselben hängt und wenn man ihn bei schiefer Stellung vorzugsweise von hinten erhitzt.

Wir gehen nun zur Beschreibung der speciellen Methoden über.

§. 52.

Erste Methode (Glühen des Niederschlages mit dem Filter).

Man kann dieselbe anwenden, sofern durch Einwirkung der Kohle des Filters auf den Niederschlag eine Reduction desselben nicht zu befürchten ist und führt sie also aus:

Nachdem das Filter im Trichter vollkommen trocken geworden, biegt man die Wände desselben oben gegen einander, so dass sich der Niederschlag wie in einem kleinen Beutel befindet, setzt es in den Tiegel, bedeckt denselben und erhitzt über der Gas- oder Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge ganz gelinde, so dass das Filter langsam verkohlt, nimmt nun den Deckel weg (der inzwischen zweckmässig auf eine Porzellanschale oder in einen Porzellantiegel gelegt wird), legt den Tiegel schief und erhitzt stärker, bis das Filter vollständig eingeäschert ist, bedeckt wieder, glüht, sofern nöthig, noch einige Zeit, lässt so weit erkalten, dass der Tiegel zwar noch heiss, aber nicht mehr glühend ist, bringt ihn mittelst einer geeigneten Zange von Messing^{*)} oder blankem Eisen

Fig. 58.

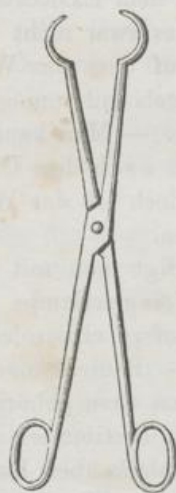


Fig. 59.

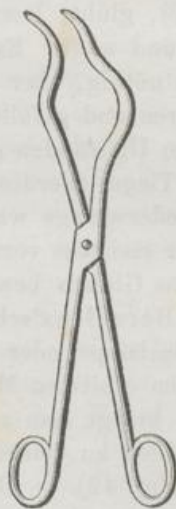
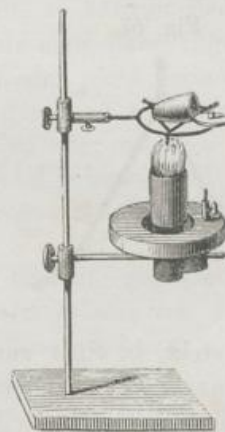


Fig. 60.



^{*)} Umfasst man den noch glühenden Tiegel mit der Messingzange, so erhält er leicht schwarze Ringe.

(Fig. 58 und 59) unter den Exsiccator, lässt erkalten und bringt dann auf die Wage.

Verbrennt die Filterkohle schwierig, so hilft man sich, indem man mit einem glatten etwas dicken Platindraht die nicht verbrannten Theilchen dahin bringt, wo sie der Einwirkung der Hitze und der Luft am besten ausgesetzt sind. — Zur Mehrung des Luftstromes legt man auch wohl den Deckel in der Art an den Tiegel, wie es die Fig. 60 zeigt. — Sollten sich Kohletheilchen dem Verbrennen allzu hartnäckig widersetzen, so legt man auch wohl ein Stückchen geschmolzenes, trockenes, salpetersaures Ammon in den Tiegel und erhitzt bei aufgelegtem Deckel anfangs gelinde, allmählich stark, doch darf dies nicht als Regel gelten, indem dabei leichter Verlust entstehen kann. — Lässt sich der Niederschlag seiner Hauptmasse nach leicht von dem Filter trennen, so ändert man das angegebene Verfahren zuweilen zweckmässig in der Art ab, dass man denselben in den Tiegel schüttet, dann das Filter sammt den noch daran hängenden Theilchen locker zusammenfaltet, es über den Niederschlag in den Tiegel bringt, im Uebrigen aber so verfährt, wie oben angegeben.

§. 53.

Zweite Methode (Gesondertes Glühen des Niederschlages und des Filters).

Man wendet dieselbe an, wenn man durch Einwirkung der Filterkohle auf den Niederschlag Reduction zu befürchten hat; auch wenn man den geglühten Niederschlag zu weiterer Untersuchung verwenden will, sofern dabei die Filterasche stören würde. Sie kann auch in allen Fällen statt der ersten Methode gewählt werden, wenn sich der Niederschlag bequem vom Filter bringen lässt.

Man stellt den zur Aufnahme des Niederschlages bestimmten Tiegel auf einen Bogen Glanzpapier, nimmt das völlig trockene, den Niederschlag enthaltende Filter aus dem Trichter, drückt es über dem Bogen Papier gelinde zusammen, so dass sich der Niederschlag von dem Filter löst, und schüttet alsdann den Inhalt in den Tiegel. Die noch am Papiere haftenden Theile des Niederschlages löst man durch weiteres Drücken oder gelindes Aneinanderreiben des zusammengefalteten Filters so viel wie möglich ab und bringt sie gleichfalls in den Tiegel. Das Filter legt man jetzt offen auf das Glanzpapier, faltet es so, dass in der Mitte ein viereckiges Kästchen entsteht, welches von den umgeschlagenen Theilen vollständig verschlossen wird, bringt in dieses etwa auf das Glanzpapier gefallene Stäubchen des Niederschlages mit Hülfe eines kleinen Federchens, schliesst das Kästchen wieder, rollt es zusammen und umwickelt es spiralförmig mit dem einen Ende eines längeren Platindrahtes. Man entzündet nun die kleine Rolle und hält sie während des Verbrennens so über den den Niederschlag enthaltenden, auf oder über einem

Porzellanteller stehenden Platintiegel, dass etwa herabfallende Theilchen des Niederschlages oder der Filterasche in den Tiegel oder im äussersten Falle auf den Porzellanteller fallen. Das Verbrennen des Filters geht auf diese Art, und wenn man die kleine Rolle zeitweise wieder in oder an die Flamme hält, rasch und sicher von Statten. Ist es beendigt, so bedarf es nur eines geringen Anstosses, um die Asche sammt den darin hängenden Theilchen des Niederschlages in den Tiegel zu bringen. Man bedeckt denselben jetzt und beendet die Operation des Glühens wie in §. 52. Soll die Asche nicht zum Niederschlage kommen, so lässt man sie nicht in den Tiegel, sondern in die schalenförmige Vertiefung seines Deckels fallen. In diesem Falle glüht man aber den den Haupttheil des Niederschlages enthaltenden Tiegel besser zuerst. Diese von Bunsen herrührende Methode der Filterverbrennung ist der früher üblichen vorzuziehen, bei welcher man das vom Niederschlage möglichst befreite Filter ganz oder in Stückchen zerschnitten auf dem Deckel des Tiegels verbrennt und die Operation wenn nöthig durch Andrücken der kohligen Theilchen an die glühende Platinfläche mittelst eines Platindrahtes beschleunigt.

Das Verbrennen der Filter, mag es auf die eine oder andere Weise bewerkstelligt werden, muss immer an einem vor Luftzug geschützten Orte vorgenommen werden.

Ist ein zu wägender Niederschlag von der Art, dass sich seine Eigenschaften, z. B. seine Löslichkeit, durch Glühen wesentlich ändern, und soll der Niederschlag nach dem Wägen theilweise noch im ungeglühten Zustande verwendet werden, so kann man Trocknen und Glühen in folgender Weise verbinden. Man sammelt den Niederschlag auf einem bei 100° getrockneten Filter, trocknet ihn bei 100° und wägt (§. 50). Man schüttet alsdann einen beliebigen Theil des Niederschlages in einen gewogenen Tiegel, bestimmt erst seine Quantität, dann seine Gewichtsabnahme beim Glühen und berechnet dieselbe dann auf den ganzen Niederschlag.

§. 54.

5. Die Maassanalyse.

Das Princip der Maassanalyse ist bereits in der Einleitung auf Seite 2 besprochen worden. Wir haben dort gesehen, wie man mit Hilfe einer Lösung von übermangansaurem Kali den Gehalt einer Flüssigkeit an Eisenoxydul finden kann, wenn man zuvor den Wirkungswerth jener dadurch festgestellt hat, dass man sie auf eine bekannte Menge Eisenoxydul bis zur Oxydation desselben hat wirken lassen.

Fassen wir, um die Sache möglichst anschaulich zu machen, hier noch einige andere Beispiele ins Auge.

Gesetzt, man hat sich eine Kochsalzlösung von der Concentration bereitet, dass man mit 100 Cubikcentimeter genau 1 Grm. Silber aus

seiner
im St
Silberg
welche
ist, lö
natrium
ein we
die Ma
brauch
brauch
da 10
tiges a
einem
J
der be
(J +
kleiste
E
Jod, w
solcher

I
wasser
tröpfe
bende
sich n
werde
felwas
tität d
wasser
brauch

I
eine t
solche

I
werks

a)

b)

*)

seiner Lösung in Salpetersäure als Chlorsilber ausfällen kann, so ist man im Stande, mit Hülfe derselben, unbekannte Silberverbindungen auf ihren Silbergehalt zu prüfen. — Wägt man z. B. 1 Grm. einer Legirung ab, welche aus Silber und Kupfer besteht und deren Silbergehalt unbekannt ist, löst vorsichtig in Salpetersäure und tröpfelt von der obigen Chlornatriumlösung genau so lange zu, bis alles Silber ausgefällt ist, bis also ein weiterer Tropfen keinen Niederschlag mehr bewirkt, so erfährt man die Menge des Silbers einfach dadurch, dass man die Quantität der verbrauchten Chlornatriumlösung bestimmt. Hätte man z. B. 80 CC. gebraucht, so wäre der Silbergehalt der Legirung gleich 80 Proc.; denn da 100 CC. Chlornatriumlösung 1 Grm. reines Silber, d. h. 100procentiges ausfällen, so entspricht je ein Cubikcentimeter Chlornatriumlösung einem Procent Silber.

Jod und Schwefelwasserstoff können bekanntlich nicht neben einander bestehen, sie zerlegen sich sofort in Schwefel und Jodwasserstoff ($J + SH = JH + S$). Jodwasserstoff ist ohne Wirkung auf Stärkekleister, während die kleinste Spur freien Jods denselben blau färbt.

Bereitet man sich nun eine durch Jodkalium vermittelte Lösung von Jod, welche in 100 CC. 0,7463 Grm. Jod enthält, so kann man mit einer solchen genau 0,1 Grm. Schwefelwasserstoff zersetzen, denn

$$17 : 126,88 = 0,1 : 0,7463.$$

Denken wir uns jetzt eine Flüssigkeit von unbekanntem Schwefelwasserstoffgehalt; wir versetzen dieselbe mit ein wenig Stärkekleister und tröpfeln von der beschriebenen Jodlösung zu, so wird anfangs keine bleibende Färbung eintreten, so lange nämlich Jod und Schwefelwasserstoff sich noch gegenseitig zersetzen, plötzlich aber wird die Flüssigkeit blau werden von gebildetem Jodamylum. Wir wissen jetzt, dass aller Schwefelwasserstoff zersetzt ist, und finden dessen Menge leicht aus der Quantität der verbrauchten Jodlösung; denn da 100 CC. 0,10 Grm. Schwefelwasserstoff entsprechen, so entsprechen 50, welche beispielsweise verbraucht sein sollen, 0,05 Schwefelwasserstoff.

Eine Flüssigkeit, deren Gehalt oder Wirkungswerth man kennt, heisst eine titrirte *) Flüssigkeit, und analytische Methoden, die auf Anwendung solcher beruhen, heissen daher auch Titrimethoden.

Die Darstellung titrirter Flüssigkeiten kann auf zweierlei Art bewerkstelligt werden, und zwar

- a) dadurch, dass man eine gewisse Menge einer Substanz abwägt und sie zu einem bestimmten Volume löst, — oder
- b) dadurch, dass man zuerst eine Lösung von beliebiger, aber doch dem Zwecke überhaupt entsprechender Concentration darstellt und ihren Wirkungswerth ermittelt, indem man sie wiederholt auf abgewogene und somit bekannte Mengen des Körpers wirken lässt, zu dessen Bestimmungen sie später verwandt werden soll.

*) Von Titre, Gehalt (bei Münzen).

Bei Bereitung titrirter Flüssigkeiten der ersten Art gibt man denselben ein für alle Mal einen bestimmten Gehalt und zwar in der Regel einen solchen, dass im Liter Flüssigkeit so viel Gramme der Substanz enthalten sind, dass die Zahl derselben der ihres Aequivalentes ($H = 1$) gleich ist. Bei Darstellung titrirter Flüssigkeiten der zweiten Art kann man dies zwar auch leicht thun, indem man, nach genauer Feststellung des Wirkungswerthes der noch etwas zu concentrirten Flüssigkeit, diese nun bis zum gewünschten Grade verdünnt; es geschieht aber in der Regel nur dann, wenn die titrirten Flüssigkeiten für technische Analysen bestimmt sind, bei denen man gern jede Rechnung vermeidet. — Flüssigkeiten, welche im Liter 1 Aequivalent einer Substanz, ausgedrückt in Grammen, enthalten, heissen Normallösungen, — solche, welche $\frac{1}{10}$ Aeq. enthalten, Zehntel-Normallösungen.

Die Feststellung des Titres einer zur Maassanalyse bestimmten Flüssigkeit ist, wie leicht ersichtlich, eine äusserst wichtige Operation, denn ist der Gehalt oder der Wirkungswerth falsch bestimmt, so werden auch alle Analysen falsch, die mit der Flüssigkeit ausgeführt werden. — Für wissenschaftliche und genaue Untersuchungen sollte daher auch, wenn es möglich ist, jede nach der ersten Art dargestellte oder nach Feststellung des Gehaltes oder Wirkungswerthes durch Verdünnen veränderte Flüssigkeit nochmals dadurch controlirt werden, dass man sie auf genau abgewogene Mengen der Substanz wirken lässt, zu deren Bestimmung sie verwandt werden soll.

Ich habe im Vorhergehenden, so wie es bisher allgemein geschehen ist, einen Unterschied zwischen Flüssigkeiten von bekanntem Gehalte und solchen von bekanntem Wirkungswerthe nicht gemacht. Nimmt man beide Begriffe als gleichbedeutend an, so geht man dabei von der Voraussetzung aus, dass eine Flüssigkeit eine ihrem Gehalte an gelöster Substanz genau entsprechende chemische Wirkung ausübe, dass also z. B. eine Chlornatriumlösung, welche 1 Aeq. Chlornatrium enthält, auch genau 1 Aeq. Silber als Chlorsilber ausfällt. Diese Voraussetzung ist aber sehr häufig nicht absolut richtig, wie z. B. in Betreff des eben erwähnten Fällungsprocesses in §. 115. b. 5. nachgewiesen werden wird. — Man erkennt, dass es in solchen Fällen nicht allein anzurathen, sondern geradezu nothwendig und geboten ist, den Wirkungswerth der Flüssigkeiten durch Versuche auch dann festzustellen, wenn man ihren Gehalt an wirkender Substanz vollkommen genau kennt, indem aus der Kenntniss des letzteren der Wirkungswerth zwar annähernd, aber nicht völlig genau abgeleitet werden kann.

Hält sich eine Probeflüssigkeit unverändert, so ist dies ein grosser Vorzug, weil man dadurch nicht genöthigt ist, ihren Gehalt vor jeder Analyse aufs Neue festzustellen.

Die augenfällige Erscheinung, an welcher man die Vollendung des bei der Maassanalyse erstrebten Zweckes erkennt, heisst man die Endreaction. Sie besteht bald in *Farbenveränderung*, wie bei der Ein-

wirku
Eise
Schwe
titrir
fällun
salzlö
fängt,
Blaus
keit a
sauren
und S

scher
maass
recht
noch
durch

maass
vielm
ruht,
komm
kung
Säure
keit,
in de
geris

glaub
der v
siren
— S
ein ü
— E
lich

wirkung der Lösung des übermangansauren Kalis auf eine angesäuerte Eisenoxydullösung, oder der von Jod auf mit Stärkekleister vermischte Schwefelwasserstofflösung, — bald darin, dass durch weiteren Zusatz der titrirten Flüssigkeit *kein Niederschlag* mehr entsteht, wie bei der Ausfällung des Silbers aus salpetersaurer Lösung durch eine titrirte Kochsalzlösung, — bald darin, dass eben *ein Niederschlag* zu entstehen anfängt, wie beim Zusatz von titrirter Silberlösung zu mit Alkali vermischter Blausäurelösung, — bald in *veränderter Einwirkung der geprüften Flüssigkeit auf ein besonderes Reagens*, wie wenn man eine Lösung von arsenigsaurem Natron zu Chlorkalklösung tröpfelt, bis diese ein mit Jodkalium und Stärkekleister getränktes Papier nicht mehr bläut u. s. w.

Je empfindlicher eine Endreaction, und je leichter, sicherer und rascher sie eintritt, um so besser eignet sie sich zur Begründung einer maassanalytischen Methode. — Zuweilen stellt man, um die Endreaction recht genau treffen zu können, ausser der eigentlichen Probeflüssigkeit noch eine zehnmal verdünntere dar und bedient sich derselben, um die durch jene fast vollendete Wirkung gänzlich zu beendigen.

Eine gute Endreaction allein genügt aber nicht, um darauf eine gute maassanalytische Methode zu begründen; die erste Bedingung hierzu ist vielmehr die, dass die Zersetzung, auf deren Vollführung die Analyse beruht, sich — wenigstens unter gewissen bekannten Umständen — vollkommen gleich bleibt. Ist dies nicht der Fall, ändert sich die Einwirkung bei veränderter Concentration, bei etwas mehr oder weniger freier Säure, bei rascherem oder langsamerem Einwirken der titrirten Flüssigkeit, — hat ein Niederschlag anfangs eine andere Zusammensetzung, als in der Mitte oder am Ende der Operation, so ist die Grundlage eine trügerische und falsche.

Als die Maassanalyse anfang ihren neuen Aufschwung zu nehmen, glaubten Manche, auf jede Endreaction hin und ohne genaues Studium der vor sich gehenden Zersetzung, neue maassanalytische Methoden basiren zu können, und es hatte dies in der That etwas recht Verlockendes. — So sind wir auf dem gegenwärtigen Standpunkte angelangt und haben ein überreiches Material von in Vorschlag gekommenen Titrimethoden. — Es soll im speciellen Theile des Buches meine Aufgabe sein, die wirklich guten Methoden von den unbrauchbaren zu scheiden.

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien.

§. 55.

Hinsichtlich dessen, was von den Reagentien im Allgemeinen zu sagen ist, verweise ich auf das in meiner „Anleitung zur qualitativen Analyse“ dem gleichnamigen Abschnitte Vorausgeschickte. Hier sollen nur die zur Gewichtsbestimmung oder Trennung der Körper hauptsächlich in Anwendung kommenden chemischen Substanzen mit Angabe ihrer Darstellung und Prüfung, sowie mit Hervorhebung der wichtigsten Zwecke, zu denen sie dienen, aufgeführt werden. — Da die meisten derselben auch bei der quantitativen Analyse in Anwendung kommen und demnach in Bezug auf die angeführten Punkte bereits abgehandelt sind, so genügt es bei sehr vielen derselben, nur die Namen zu nennen.

Wir betrachten die zur quantitativen Analyse dienenden Reagentien unter folgenden Rubriken:

- A. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf nassem Wege.
- B. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf trockenem Wege.
- C. Reagentien zur Maassanalyse.
- D. Reagentien zur organischen Elementaranalyse.

Die Bereitung der bei Maassanalysen erforderlichen Probenflüssigkeiten, sowie der bei Gasanalysen anzuwendenden Absorptionskugeln wird erst da besprochen, wo von ihrer Anwendung die Rede ist.

A. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel.

§. 56.

1. Destillirtes Wasser (s. qual. An.).

Man sehe wohl darauf, dass es hinlänglich rein sei. — Aus Glasgefäßen destillirtes Wasser ist zu manchen Zwecken, z. B. zur genauen

Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Substanzen, nicht anwendbar, da es beim Abdampfen in einer Platinschale ein wenig Rückstand hinterlässt (vergl. Vers. Nr. 5). Zu manchen Anwendungen muss das Wasser durch Auskochen von Luft und Kohlensäure befreit werden.

2. Alkohol (s. qual. An.).

Man bedarf sowohl absoluten Alkohols, als auch rectificirten wasserhaltigen Weingeistes von verschiedener Stärke.

3. Aether.

Man kann den gewöhnlichen officinellen Aether geradezu gebrauchen. — Er findet als Lösungsmittel höchst beschränkte Anwendung. Häufiger wird er dem Weingeist zugemischt, um dessen Auflösungsfähigkeit für gewisse Körper (z. B. Platinsalmiak) zu vermindern.

II. Säuren und Halogene.

a. Sauerstoffsäuren.

§ 57.

1. Schwefelsäure.

Man bedarf

- a. Concentrirte käufliche, sogenannte englische Schwefelsäure.
- b. Concentrirte reine Schwefelsäure.
- c. Verdünnte Schwefelsäure.

In Betreff aller vergleiche die qualitative Analyse.

2. Salpetersäure.

Man bedarf

- a. Reine Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht (s. qual. An.).
- b. Untersalpetersäurehaltige concentrirte Salpetersäure (rothe rauchende Salpetersäure).

Bereitung. Man bringt in eine geräumige Retorte 2 Theile reinen trockenen Salpeter, giesst durch den Tubulus, oder (sofern man eine nicht tubulirte Retorte genommen hat) mittelst eines langen, unten gebogenen Trichterrohres durch den Hals derselben, vorsichtig, und so, dass dieser nicht beschmutzt wird, 1 Thl. Schwefelsäurehydrat darauf, verbindet die in eine mit Sand, besser noch mit Eisendrehspänen, gefüllte Capelle eingesetzte Retorte nicht völlig luftdicht, mit einer Vorlage und destillirt bei allmählich verstärktem Feuer und gut abgekühlter Vorlage bis zur Trockne. Bei Darstellung kleinerer Mengen stellt man die Retorte frei auf ein Drahtnetz und heizt mit glühenden Kohlen. Es ist alsdann sehr zweckmässig, die Retorte durch wiederholtes Bestreichen mit dünnem

Lehmbrei zu beschlagen. Dem zum Anrühren des Lehmes bestimmten Wasser setzt man ein wenig kohlen-saures Natron oder Borax zu.

Prüfung. Die rothe rauchende Salpetersäure muss möglichst concentrirt und völlig frei von Schwefelsäure sein. Zur genauen Prüfung auf letztere verdampfe man einige Cubikcentimeter der Säure in einem Porzellanschälchen fast ganz, verdünne den Rückstand mit Wasser, füge etwas Chlorbaryumlösung zu und beobachte, ob auch nach längerem Stehen kein Niederschlag entstanden ist.

Anwendung. Sie dient als kräftiges Oxydations- und Auflösungs-mittel, namentlich zur Ueberführung des Schwefels und der Schwefel-metalle in Schwefelsäure und schwefelsaure Salze.

3. Essigsäure (s. qual. An.).

4. Weinsteinsäure (s. qual. An.).

b. Wasserstoffsäuren und Halogene.

§. 58.

1. Chlorwasserstoffsäure.

Man bedarf

a. Reine Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht (s. qual. An.).

b. Reine rauchende Salzsäure von etwa 1,18 specif. Gewicht.

Bereitung. Man stellt dieselbe nach der in der qualitativen Analyse angegebenen Vorschrift dar, schlägt aber auf 4 Thle. Kochsalz nicht 6, sondern nur 3 bis 4 Thle. Wasser vor und sorgt für recht gute Abkühlung. Sobald die Gasleitungsröhre anfängt heiss zu werden, wechselt man die Vorlage, weil von jetzt an kein Chlorwasserstoffgas, sondern dampfförmige wässerige Salzsäure übergeht, welche, wenn sie zu der erst entstandenen rauchenden Säure flosse, diese schwächer machen würde.

Prüfung. Die rauchende Salzsäure muss wie die verdünnte in vielen Fällen vollkommen frei sein von Chlor, wie von schwefliger Säure. Man prüft sie auf diese Verunreinigungen nach den in der qualitativen Analyse angegebenen Methoden. — Genaue Prüfung auf Schwefelsäure ist nach der bei der Salpetersäure angegebenen Weise auszuführen.

Anwendung. Die rauchende Salzsäure wirkt weit kräftiger als die verdünnte und wird statt dieser angewandt, wenn man eine rasche und energische Wirkung wünscht.

2. Fluorwasserstoffsäure.

Man gebraucht solche bald gasförmig, bald in wässriger Lösung zur Zersetzung kiesel-saurer und borsaurer Salze. Im ersten Falle bringt

man die zu zersetzende Substanz in die Bleibüchse, in welcher man das Fluorwasserstoffgas entwickelt, im letzteren gilt es, zunächst wässrige Flusssäure zu bereiten. Als Material dient entweder Flussspath oder besser Kryolith (Luboldt*). Beide werden im fein gepulverten Zustande mit von überschüssigem Wasser freiem Schwefelsäurehydrat zersetzt. Auf 1 Thl. Kryolith sind 2,5 Thle., auf 1 Thl. Flussspath 2 Thle. Schwefelsäurehydrat zu verwenden. Bei Anwendung des letzteren lässt man das Gemenge unter öfterem Durcharbeiten einige Tage an einem trockenen Orte stehen, damit sich zunächst die im Flussspath meist enthaltene Kieselsäure als Fluorkieselgas verflüchtigt. — Zweckmässige Destillationsapparate sind neuerdings von Luboldt (a. a. O.) und von H. Briegleb**) beschrieben worden. Der letztere empfiehlt sich namentlich auch durch relativ billigen Preis. Er besteht aus einer bleiernen Retorte, deren Bleihelm abnehmbar ist und aufgekittet werden kann. Die dazu gehörige Vorlage ist eine Büchse aus Blei, mit einem seitlichen Tubulus, in welchen der Retortenhals einmündet, ohne innen weit vorzustehen. Der Deckel der Vorlage ist kegelförmig erhöht und trägt auf seinem obersten Theile eine Luftableitungsröhre von Blei. In die Vorlage setzt man eine Wasser enthaltende Platinschale, verkittet alle Fugen und erhitzt die Retorte vorsichtig im Sandbad. Die in der Platinschale entstehende wässrige Flusssäure ist vollkommen rein. Die geringe Menge unreiner Flusssäure, welche sich auf dem Boden der Vorlage vorfindet, wird verworfen. — Die Flusssäure muss sich, in einer Platinschale auf dem Wasserbade erhitzt, ohne Rückstand verflüchtigen. Mit Kali neutralisirt liefert reine Flusssäure keinen Niederschlag, während sich Kieselfluorkalium ausscheidet, wenn die Fluorwasserstoffsäure Kieselflusssäure enthält. — Man bewahrt die Flusssäure am besten, nach Städeler's Vorschlag, in Gutta-Percha-Flaschen auf. — Bei der Darstellung der Flusssäure muss die grösste Vorsicht angewendet werden, weil sowohl die flüssige als die gasförmige Fluorwasserstoffsäure zu den schädlichsten Substanzen gehört.

3. Chlor und Chlorwasser (s. qual. An.).
4. Königswasser (s. qual. An.).
5. Kieselfluorwasserstoffsäure (s. qual. An.).

c. *Sulfosäuren.*

1. Schwefelwasserstoff (s. qual. An.).

*) Journ. für prakt. Chem. 76. 330.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 111. 380.

III. Basen und Metalle.

a. Sauerstoffbasen und Metalle

§. 59.

α. Alkalien.

1. Kali und Natron (s. qual. An.).

Man kommt in den Fall, die drei Sorten der dort angegebenen kaustischen Alkalien zu gebrauchen, d. h. gewöhnliche Natronlauge, mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat und mit Baryt bereitete Kalilauge. Auch durch halbstündiges Rothglühen eines geschichteten Gemenges von 1 Thl. Salpeter mit 2 bis 3 Thln. zerschnittenem Kupferblech in einem Kupfertiegel, Behandeln der Masse mit Wasser und Abnehmen der klar abgesetzten Lauge mit einem Heber erhält man reine Kalilauge (Wöhler).

2. Ammon (s. qual. An.).

β. Alkalische Erden.

1. Baryt (s. qual. An.).

Die kürzlich von Fr. Mohr*) angegebene Methode zur Bereitung von Barytkrystallen (Fällung einer Lösung von salpetersaurem Baryt mit Natronlauge) kann ich nicht empfehlen, wenn es sich darum handelt, Baryt darzustellen, der zu analytischen Zwecken, also z. B. zum Fällen der Magnesia bei ihrer Trennung von Alkalien, zum Aufschliessen von Silicaten etc. dienen soll, indem durch einen Natrongehalt desselben, der sich bei dieser Darstellungsweise nicht wohl vermeiden lässt, grosse Irrthümer entstehen können.

2. Kalk.

Man gebraucht denselben als in Wasser aufgeschlämmtes Hydrat (Kalkmilch) namentlich zur Scheidung der Magnesia etc. von den Alkalien. Da somit die Kalkmilch keine Spur der letzteren enthalten darf, so nimmt man erstens zur Darstellung der Kalkmilch möglichst reinen Kalk (gebrannten weissen Marmor) und wäscht ferner das aufgeschlämmte Hydrat durch wiederholtes Auskochen mit erneuten Mengen destillirten Wassers vollkommen aus. Diese Operation geschieht am besten in einer Silberschale. Nach dem Erkalten hebt man die Kalkmilch in einer gut verschlossenen Flasche auf.

γ. Schwere Metalle und Oxyde derselben.

§. 60.

1. Zink.

Das Zink ist in der letzteren Zeit ein vielgebrauchtes Reagens in der quantitativen Analyse geworden. Es dient namentlich zur Reduction

*) Archiv der Pharm. 133. 33.

gelösten Eisenoxyds zu Oxydul, sowie zur Ausfällung des Kupfers aus seinen Lösungen. Zu ersterer Anwendung muss es eisenfrei, zu letzterer frei von Blei, Kupfer, überhaupt von solchen Metallen sein, welche sich beim Behandeln des Zinkes mit verdünnten Säuren nicht lösen.

Da die Destillation des Zinkes in den Laboratorien eine mühsame und kostspielige Operation ist, so greift man in der Regel zum Rohzink, wie es unmittelbar bei der Destillation gewonnen wird. Es enthält wenigstens in vielen Fällen so geringe Spuren von Eisen, dass es zur Reduction der Eisenoxydullösungen geradezu gebraucht werden kann. Das gewöhnliche Zink des Handels ist deswegen viel eisenhaltiger, weil es bei dem in eisernen Kesseln ausgeführten Zusammenschmelzen Eisen aufnimmt. — Von den verschiedenen Sorten Rohzink, welche ich zu untersuchen Gelegenheit hatte, enthält das schlesische die geringsten Spuren von Eisen.

Um sich Zink zu verschaffen, welches beim Auflösen in verdünnter Schwefelsäure keinen Rückstand lässt, bleibt kein anderes Mittel übrig, als Reinigung des käuflichen durch nochmalige Destillation.

Man bewerkstelligt sie mittelst einer Retorte aus der Masse der hessischen oder Graphittiegel in einem sehr gut ziehenden Windofen. Der Hals der Retorte muss möglichst lothrecht herabhängen. Unter demselben steht eine Schale oder ein Büttchen, gefüllt mit Wasser. Die Destillation beginnt, sobald die Retorte hellroth glüht. Da sich der Hals der Retorte sehr leicht durch Zink oder Zinkoxyd verstopft, so muss man denselben fortwährend mittelst eines gebogenen Eisendrahtes rein halten. Man erhält so ein Zink, welches kein oder fast kein Blei, wohl aber (durch den Eisendraht) merkliche Mengen von Eisen enthält. — Soll der Eisengehalt vermieden werden, so muss man anstatt des Eisendrahtes den Stiel einer Thonpfeife anwenden.

Prüfung. Die Prüfung des Zinkes geschieht am einfachsten in der Weise, dass man dasselbe in einem mit Gasentbindungsrohr versehenen kleinen Kolben in verdünnter Schwefelsäure löst, den äusseren Schenkel des Rohres in Wasser leitet, dasselbe ganz oder theilweise nach beendigter Auflösung in den Kolben zurücksteigen lässt und nach erfolgter Abkühlung eine hinlänglich verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali tropfenweise zusetzt. Färbt je ein Tropfen derselben die Zinklösung und ein eben so grosses Volumen angesäuerten Wassers gleich roth, so ist das Zink als eisenfrei zu betrachten. Ich ziehe diese Prüfungsmethode anderen vor, weil man dabei sogleich eine annähernde, oder (wenn man das Zink gewogen und die dann stark zu verdünnende Chamäleonlösung gemessen hat) auch genaue Kenntniss des Eisengehaltes erlangt. — Enthält das Zink Blei oder Kupfer, so bleiben diese bei der Auflösung des Zinkes ungelöst zurück.

2. Kupfer.

Darstellung. Das im Handel vorkommende Kupfer ist (mit Ausnahme des japanischen, welches man nicht immer haben kann) zu analy-

tischen Zwecken häufig nicht rein genug. Man stellt sich daher das reine Kupfer am besten selbst dar, und zwar entweder nach Fuchs, indem man Kupfervitriollösung durch blankes Eisen fällt, das niedergeschlagene Kupfer durch Auskochen mit Salzsäure von Eisen befreit, wäscht, trocknet, zusammenschmilzt, und den erhaltenen Regulus zu dünnem Blech auswalzen lässt, oder aber auf galvanoplastischem Wege.

Prüfung. Reines Kupfer muss sich in Salpetersäure klar lösen, die Lösung darf nach Zusatz von überschüssigem Ammon auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag (Eisen, Blei etc.), eben so wenig durch Salzsäure eine Trübung (Silber) geben. Schwefelwasserstoff muss daraus alles Fixe vollständig ausfällen.

Anwendung. Es dient in einigen Fällen zur indirecten Analyse, so zur Bestimmung des Kupfergehaltes einer Flüssigkeit, zur Bestimmung des Eisens nach Fuchs etc., findet aber seit dem Aufschwunge der Maassanalyse nur noch selten Anwendung in der quantitativen Analyse.

3. Bleioxyd.

Man fällt reines salpetersaures oder essigsaures Bleioxyd mit kohlen-saurem Ammon, wäscht den Niederschlag aus, trocknet und glüht ihn bis zu vollständiger Zersetzung gelinde.

Das Bleioxyd wird öfter angewandt, um eine Säure in der Art zu fixiren, dass sie auch in der Glühhitze nicht ausgetrieben wird.

4. Quecksilberoxyd.

Darstellung. Man giesst eine Auflösung von Quecksilberchlorid in heisse mässig verdünnte Natronlauge mit der Vorsicht, dass die Natronlauge immer vorwaltend bleibt, und wäscht den entstehenden gelben Niederschlag durch Decantiren aufs vollständigste aus. Zuletzt schlämmt man ihn mit Wasser an und hebt ihn in diesem Zustande in einer Flasche auf.

Prüfung. Das Quecksilberoxyd darf, in einem Platintiegel geglüht keinen Rückstand lassen.

Anwendung. Es dient in der quantitativen Analyse namentlich zur Zerlegung des Chlormagnesiums, behufs der Trennung der Magnesia von den Alkalien.

b. Sulfobasen.

1. Schwefelammonium (s. qual. An.).

Man gebraucht wie dort farbloses Einfach-Schwefelammonium und gelbes Mehrfach-Schwefelammonium.

2. Schwefelnatrium (s. qual. An.).

IV. Salze.

a. Salze der Alkalien.

§. 61.

1. Schwefelsaures Kali (s. qual. An.).
2. Phosphorsaures Ammon.

Bereitung. Man versetzt reine aus Phosphor dargestellte verdünnte Phosphorsäure von 1,13 specif. Gewicht (officinelle Phosphorsäure) mit der gleichen Menge Wasser, fügt reines Ammon zu bis zur stark alkalischen Reaction, lässt längere Zeit stehen, filtrirt, wenn nöthig, und hebt zum Gebrauche auf.

Das phosphorsaure Ammon sei frei von Arseniksäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, namentlich aber von Kali oder Natron. Um es in letzterer Beziehung zu prüfen, setzt man so lange reine Bleizuckerlösung zu, als noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt, fällt den Bleiüberschuss mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, verdampft zur Trockne und glüht. Bleibt ein in Wasser löslicher, alkalisch reagirender Rückstand, so war Kali oder Natron zugegen.

In den meisten Fällen kann statt des phosphorsauren Ammons phosphorsaures Natron (s. qual. An.) angewendet werden.

3. Oxalsaures Ammon (s. qual. An.).
4. Essigsaures Natron (s. qual. An.).
5. Bernsteinsaures Ammon.

Bereitung. Man sättigt, durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure gereinigte, Bernsteinsäure mit verdünntem Ammon möglichst genau, in der Art, dass die Reaction eher ein wenig alkalisch, als sauer ist.

Anwendung. Es dient zuweilen zur Fällung des Eisenoxyds bei Scheidungen.

6. Kohlensaures Natron (s. qual. An.).

Man gebraucht es sowohl in Lösung als auch in reinen Krystallen. Letztere wendet man an, wenn man in einer Flüssigkeit einen Säureüberschuss abstumpfen will, ohne sie allzusehr zu verdünnen.

7. Kohlensaures Ammon (s. qual. An.).
8. Zweifach-schwefligsaures Natron (s. qual. An.).

9. Unterschweifligsaures Natron.

Dasselbe wird, seit es in der Photographie Anwendung findet, billiger käuflich bezogen, als in kleinerer Menge dargestellt. Es soll trocken, wasserhell, gut krystallisirt, in Wasser leicht und vollkommen löslich sein. Die Lösung muss mit salpetersaurem Silberoxyd einen anfangs weissen Niederschlag geben, sie darf mit Essigsäure nicht brausen, Chlorbaryum darf die angesäuerte nicht oder wenigstens nicht zu stark trüben. Die mit Säure versetzte Lösung muss nach kurzer Zeit durch Schwefel- ausscheidung milchig werden.

Anwendung. Das unterschweifligsaure Natron wird zur Ausfällung mancher Metalle als Schwefelmetalle gebraucht, namentlich bei Trennungen, z. B. des Kupfers vom Zink; ferner dient es als Lösungsmittel für manche Salze (Chlorsilber, schwefelsauren Kalk etc.), endlich findet es auch in der Maassanalyse eine auf der Reaction $2(\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2) + \text{J} = \text{NaJ} + \text{NaO}, \text{S}_4\text{O}_5$ beruhende Verwendung.

10. Salpetrigsaures Kali (s. qual. An.).

11. Zweifach-chromsaures Kali (s. qual. An.).

12. Molybdänsaures Ammon (s. qual. An.).

13. Chlorammonium (s. qual. An.).

14. Cyankalium (s. qual. An.).

b. Salze der alkalischen Erden.

§. 62.

1. Chlorbaryum (s. qual. An.).

Ein sehr reines, strontian- und kalkfreies Chlorbaryum stelle ich neuerdings dar, indem ich in die concentrirte Auflösung von unreinem Chlorbaryum Chlorwasserstoffgas leite, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Das in Form eines Salzpulvers fast vollständig ausgeschiedene Chlorbaryum wird auf einem Trichter gesammelt, gut abtropfen gelassen, dann wiederholt mit kleinen Portionen reiner Salzsäure ausgewaschen, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure ausgefällt, ein Filtrat liefert, welches, in einer Platinschale verdampft, keinen Rückstand mehr liefert. Die salzsaure Mutterlauge dient zum Auflösen neuer Portionen Witherit. Eines solchen Chlorbaryums bediene ich mich namentlich zur Darstellung des bei quantitativen Analysen oft nöthigen, ganz reinen kohlen-sauren Barytes.

2. Essigsaurer Baryt (s. qual. An.).

Bereitung. Man löst reinen kohlen-sauren Baryt in mässig verdünnter Essigsäure auf, filtrirt und verdampft zur Krystallisation.

Prüfung. Die verdünnte Lösung des essigsauren Baryts darf durch Silberlösung nicht getrübt werden; im Uebrigen wie bei Chlorbaryum.

Anwendung. Man bedient sich des essigsauren Baryts statt des Chlorbaryums zur Fällung der Schwefelsäure, wenn man kein Chlormetall in die Lösung bringen, oder die Basis in ein essigsaures Salz überführen will. Da er im Ganzen nur selten zur Anwendung kommt, so hebt man am besten die Krystalle auf.

3. Kohlensaurer Baryt (s. qual. An.).

4. Chlorstrontium.

Die *Darstellung* desselben aus Strontianit oder Cölestin wird wie die des Chlorbaryums ausgeführt. Die erhaltenen reinen Krystalle werden zum Gebrauche in Weingeist von 96 Proc. gelöst, die Lösung filtrirt und zum Gebrauche aufbewahrt.

Anwendung. Der alkoholischen Chlorstrontiumlösung bedient man sich zur Ueberführung schwefelsaurer Alkalien in Chlormetalle, wenn kein in Weingeist unlösliches Salz in die Flüssigkeit gebracht werden soll.

5. Chlorcalcium (s. qual. An.).

6. Schwefelsaure Magnesia (s. qual. An.).

Dieselbe dient hauptsächlich zur Fällung von Phosphorsäure aus wässrigen Lösungen. Man hält zu dem Behufe zweckmässig eine Lösung vorräthig, welche aus 1 Thl. krystallisirtem Bittersalz, 1 Thl. reinem Salmiak, 8 Thln. Wasser und 4 Thln. Ammonflüssigkeit besteht. Nachdem dieselbe einige Tage lang gestanden hat, wird sie filtrirt.

c. *Salze der Oxyde der Schwermetalle.*

§. 63.

1. Schwefelsaures Eisenoxydul (s. qual. An.).

2. Eisenchlorid (s. qual. An.).

3. Essigsaures Uranoxyd.

Darstellung. Man erwärmt fein gepulverte Pechblende mit verdünnter Salpetersäure, filtrirt von dem Ungelösten ab, fällt durch Schwefelwasserstoff Blei, Kupfer und Arsen aus, filtrirt, verdampft zur Trockne, behandelt mit Wasser und filtrirt die Lösung von den zurückbleibenden Oxyden des Eisens, Kobalts und Mangans ab. Aus der Lösung krystallisirt salpetersaures Uranoxyd, welches durch Umkrystallisiren gereinigt und dann so lange erhitzt wird, bis ein kleiner Theil des Uranoxyds sich

reducirt. Die gelbrothe Masse erwärmt man mit Essigsäure, filtrirt und lässt krystallisiren. Die Krystalle sind essigsäures Uranoxyd, in der Mutterlauge bleibt das noch vorhandene salpetersaure Oxyd (Wertheim).

Prüfung. Die Auflösung des essigsäuren Uranoxyds darf — mit Salzsäure angesäuert — durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden, kohlen-saures Ammon muss einen, im Ueberschuss des Fällungsmittels klar löslichen Niederschlag erzeugen.

Anwendung. Das essigsäure Uranoxyd kann in vielen Fällen zur Fällung und Gewichtsbestimmung der Phosphorsäure dienen.

4. Salpetersaures Silberoxyd (s. qual. An.).
5. Essigsäures Bleioxyd (s. qual. An.).
6. Quecksilberchlorid (s. qual. An.).
7. Zinnchlorür (s. qual. An.).
8. Platinchlorid (s. qual. An.).
9. Natrium-Palladiumchlorür (s. qual. An.).

B. Reagentien zur Gewichtsanalyse auf trockenem Wege.

§. 64.

1. Kohlensaures Natron, rein, wasserfrei (s. qual. An.).
2. Kohlensaures Natron-Kali (s. qual. An.).
3. Barythydrat (s. qual. An. und ferner §. 59).
4. Salpetersaures Kali (s. qual. An.).
5. Salpetersaures Natron (s. qual. An.).
6. Borax (geschmolzener).

Man erwärme krystallisirten Borax (Bereit. s. qual. An.) in einer Platin- oder Porzellanschale, bis er sich nicht mehr weiter aufbläht, zer-reibe die lockere Masse und erhitze das Pulver in einem Platintiegel, bis es zu einer klaren Masse geschmolzen ist. Man giesse die zähflüssige auf einen Porzellanscherben aus. Besser schmilzt man den Borax in einem Netz von Platindraht, indem man die Flamme des Gasgebläses darauf richtet. Die Tropfen sammelt man in einer Platinschale. Das Boraxglas bewahre man in einem gut verschlossenen Glase auf. Da man das Borax-

glas vor dem Gebrauche doch noch einmal erhitzen muss, um sicher zu sein, dass es wasserfrei ist, so wird man in der Regel gut thun, es erst dann zu bereiten, wenn man es nöthig hat.

Anwendung. Es dient zur Austreibung der Kohlensäure und anderer flüchtiger Säuren in der Glühhitze.

7. Saures schwefelsaures Kali.

Bereitung. Man rührt 87 Thle. neutrales schwefelsaures Kali (Bereit. s. qual. An.) in einem Platintiegel mit 49 Thln. reinem Schwefelsäurehydrat zusammen, erhitzt zum gelinden Glühen, bis die Masse gleichförmig und wasserhell fliesst, giesst sie sodann in eine in kaltem Wasser stehende Platinschale, einen Porzellanscherben oder dergl. aus, zerschlägt sie und bewahrt sie zum Gebrauche auf.

Anwendung. Dient zum Aufschliessen einiger in der Natur vorkommender Thonerde- und Chromoxydverbindungen. Zum Reinigen der Platintiegel bedient man sich des weniger reinen Salzes, welches man bei der Darstellung der gewöhnlichen Salpetersäure als Nebenproduct gewinnt.

8. Kohlensaures Ammon (festes).

Bereitung s. qual. An. — Es dient zur Ueberführung der sauren schwefelsauren Alkalien in neutrale. Man achte wohl darauf, dass es beim Erhitzen in einem Platinschälchen sich ganz vollständig verflüchtigen muss.

9. Salpetersaures Ammon.

Bereitung. Man neutralisire reines kohlensaures Ammon mit reiner Salpetersäure, erwärme, mache mit Ammon etwas alkalisch, filtrire wenn nöthig, und bringe zur Krystallisation. Die erhaltenen Krystalle schmelze man in einer Platinschale, giesse die Masse in einen Porzellanscherben aus, zerstoße die noch warme in kleine Stückchen und hebe diese in einem gut schliessenden Glase auf.

Prüfung. Das salpetersaure Ammon darf, in einem Platinschälchen geglüht, keinen Rückstand lassen.

Anwendung. Es dient als Oxydationsmittel, z. B. zur Ueberführung von Blei in Bleioxyd, zur Verbrennung von Kohle, wenn feuerbeständige Salze vermieden werden sollen.

10. Chlorammonium.

Bereitung und Prüfung s. qual. An.

Anwendung. Der Salmiak findet eine häufige Anwendung als Mittel, Metalloxyde und Metallsäuren, z. B. Bleioxyd, Zinkoxyd, Zinnoxid, Arsen-

säure, Antimonsäure etc., in Chlormetalle zu zerwandeln (wobei Ammoniak und Wasser entweichen). Da manche Chlorverbindungen der Metalle schon an und für sich, andere mit Salmiakdämpfen flüchtig sind, so können dieselben beim Glühen mit überschüssigem Salmiak vollkommen entfernt und so manche Verbindungen derselben, z. B. antimonsaure Alkalien, leicht und rasch analysirt werden. Der Salmiak findet ferner Anwendung zur Ueberführung verschiedener Salze mit anderweitigen Säuren in Chlormetalle, so z. B. kleinerer Mengen von schwefelsauren Alkalien.

11. Wasserstoffgas.

Bereitung. Man entwickelt dasselbe aus granulirtem Zink mit verdünnter Schwefelsäure. — Die dem Gase beigemengten Spuren fremder Gase lassen sich demselben entziehen, indem man es entweder zuerst durch Sublimatlösung, dann durch Kalilauge leitet, oder indem man es, nach dem Vorschlage von Stenhouse, ein mit Holzkohlenstückchen gefülltes Rohr durchstreichen lässt. Soll das Gas trocken sein, so leitet man es durch concentrirte Schwefelsäure oder durch ein Chlorcalciumrohr.

Prüfung. Reines Wasserstoffgas ist geruchlos. Es muss mit farbloser, nicht leuchtender Farbe brennen. Die Flamme darf, durch eine hineingehaltene Porzellanschale abgekühlt, auf diese Nichts, als reines (nicht sauer reagirendes) Wasser absetzen.

Anwendung. Das Wasserstoffgas findet ziemlich häufige Anwendung zur Ueberführung von Oxyden, Chloriden, Sulphiden etc. in Metalle.

12. Chlor.

Darstellung s. qual. An. — Man reinigt und trocknet das Chlorgas, indem man es durch eine, concentrirte Schwefelsäure enthaltende, Waschflasche (wohl auch noch durch ein Chlorcalciumrohr) streichen lässt.

Anwendung. Es dient hauptsächlich zur Erzeugung von Chloriden und somit zur Trennung der flüchtigen von den nichtflüchtigen; ferner zur Austreibung und indirecten Bestimmung des Broms und Jods.

C. Reagentien zur Maassanalyse.

§. 65.

Unter dieser Rubrik stelle ich die wesentlichsten Präparate zusammen, die bei der Darstellung und Prüfung der zur Maassanalyse erforderlichen Flüssigkeiten gebraucht werden, sofern solche in den Abschnitten A und B noch nicht vorkommen und etwas in Betreff der Darstellung oder Prüfung Erwähnenswerthes darbieten.

Alka
kann
über
ist, u
+ 5
der
somit

mit
schüt
Meng
lisire
papier
zu h
mäss
Spur

tert
sie m
erhitz
saure
malig
entsp

Wasse
sigkeit
wiede
stabe
Hälfte
tige T
an ein
würde

Wasse
zum e
Natro
blau, s
Alkali

*)
zu bela

1. Reine krystallisirte Oxalsäure.

Die krystallisirte Oxalsäure ist von Fr. Mohr als Grundlage der Alkalimetrie und Acidimetrie in die Maassanalyse eingeführt worden. Sie kann ferner dienen zur Feststellung des Gehaltes einer Auflösung von übermangansaurem Kali, indem 1 Aeq. Uebermangansäure erforderlich ist, um 5 Aeq. Oxalsäure*) in Kohlensäure überzuführen ($Mn_2O_7 + 2SO_3 + 5C_2O_3 = 2MnO, SO_3 + 10CO_2$). Man bedient sich in der Regel der krystallisirten reinen Säure, welche die Formel $C_2O_3, HO + 2aq.$, somit das Aequivalent 63 hat.

Man stellt dieselbe dar, indem man gepulverte käufliche Oxalsäure mit lauwarmem destillirten Wasser in einem Kolben übergiesst und umschüttelt, und zwar in den Verhältnissen, dass noch eine bedeutende Menge Oxalsäure ungelöst bleibt (Mohr). Man filtrirt und lässt krystallisiren. Die auf einem Filter abgetropften Krystalle lässt man, auf Fliesspapier ausgebreitet, an einem staubfreien Orte bei gewöhnlicher (ja nicht zu hoher) Temperatur vollkommen trocknen, oder presst sie auch wohl mässig zwischen erneuerten Lagen von Fliesspapier, bis die letzten keine Spur von Feuchtigkeit mehr aufnehmen.

Prüfung. Die Oxalsäurekrystalle dürfen nicht im geringsten verwittert sein, wozu sie bei 20°C. und in trockener Luft schon Neigung haben; sie müssen sich klar in Wasser lösen, und dürfen, in einer Platinschale erhitzt, keinen feuerbeständigen und unverbrennlichen Rückstand (kohlen-sauren Kalk, kohlen-saures Kali etc.) hinterlassen. Sollte die durch einmaliges Umkrystallisiren gereinigte Oxalsäure diesen Anforderungen nicht entsprechen, so muss sie ein zweites Mal umkrystallisirt werden.

2. Lackmustinctur.

Bereitung. Man digerirt einen Theil käuflichen Lackmus mit 6 Thln. Wasser auf dem Wasserbade längere Zeit, filtrirt, theilt die blaue Flüssigkeit in 2 Thele., sättigt in der einen Hälfte das freie Alkali, indem man wiederholt mit einem in sehr verdünnte Salpetersäure getauchten Glasstabe umrührt, bis die Farbe eben roth erscheint, mischt die noch blaue Hälfte hinzu, fügt 1 Thl. starken Weingeist bei und bewahrt die nun fertige Tinctur in einer nicht ganz gefüllten kleinen unverstopften Flasche an einem gegen Staub geschützten Orte auf. In verschlossenen Gläsern würde sich die Tinctur bald entfärben.

Prüfung. Die Lackmustinctur prüft man, indem man etwa 100 CC. Wasser damit deutlich blau färbt, die Lösung in zwei Theile theilt und zum einen ein Minimum einer verdünnten Säure, zum anderen eine Spur Natronlauge setzt. Färbt sich jene Hälfte deutlich roth, diese deutlich blau, so ist die Lackmustinctur gut, das heisst, es waltet darin weder Alkali noch Säure vor.

*) Es ist für diese Auseinandersetzungen bequemer, der Oxalsäure die Formel zu belassen, welche ihr zukommt, wenn man sie als einbasische Säure betrachtet.

3. Uebermangansaures Kali.

Bereitung. Man mengt 8 Thle. sehr feines Pulver von möglichst reinem Pyrolusit mit 7 Thln. chlorsaurem Kali, fügt in einem flachen gusseisernen Topfe die ganz concentrirte Lösung von 10 Thln. Kalihydrat (KO, HO) oder 37 Thle. einer Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht (d. h. der Lauge, wie man sie zur Elementaranalyse gebraucht) hinzu, verdampft unter Umrühren zur Trockne, bringt den Rückstand, ehe er feucht geworden, in einen eisernen oder auch hessischen Tiegel und erhitzt unter häufigem Umrühren mit einem Eisenstabe oder eisernen Spatel bei dunkler Rothgluth, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen und die ganze Masse schwach glüht. Man hebt jetzt den Tiegel aus dem Feuer und schüttet die bröcklige Masse in einen eisernen Topf. — Hat man das Kalihydrat bereits in festem Zustande, so schmelzt man es mit dem chlorsauren Kali zusammen und trägt dann das Braunsteinpulver ein. — Nachdem die bröcklige Masse zu grobem Pulver zerstoßen ist, trägt man sie portionenweise in einen eisernen Kessel ein, in welchem 100 Thle. Wasser zum Kochen erhitzt worden sind, setzt unter Ersatz des verdampfenden Wassers das Kochen fort und leitet gleichzeitig einen Strom von kohlen-saurem Gas ein (Mulder*). Die erst tiefgrüne Lösung von mangansaurem Kali geht bald unter Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat in die tief violett-rothe des übermangansauren Kalis über. — Hält man die Ueberführung für beendet, so lässt man die Flüssigkeit absitzen, nimmt eine klare Probe heraus, erhitzt sie zum Kochen und leitet Kohlensäure ein. Bleibt sie klar, so ist die Ueberführung vollendet, im anderen Falle muss sie noch fortgesetzt werden.

Man lässt schliesslich gut absitzen, giesst die Lösung in ein geeignetes Gefäss ab, wäscht den Niederschlag durch Decantiren wiederholt aus, vereinigt die ursprüngliche Lösung mit den Waschwassern, mischt, lässt nochmals absitzen und giesst endlich die Lösung von dem darin noch in kleiner Menge abgesetzten Niederschlage in die zum Aufbewahren bestimmte Flasche klar ab. — Will man die Lösung filtriren, so kann dies durch Schiessbaumwolle geschehen. — Wünscht man das Salz in krystallisirtem Zustande, so dampft man die erst erhaltene, noch unverdünnte Lösung weiter ab und lässt die hinlänglich concentrirte erkalten; die Krystalle befreit man auf einer Gypsplatte von anhängender Mutterlauge.

4. Schwefelsaures Eienoxydul-Ammon
($\text{FeO}, \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3 + 6 \text{aq.}$).

Dieses der Verwitterung und Oxydation nicht oder nur in sehr geringem Grade unterliegende Doppelsalz ist von Fr. Mohr als Mittel zur

*) Jahresbericht von Kopp und Will 1858. 581.

Feststellung des Gehaltes der Chamäleonlösung in Vorschlag gebracht worden.

Bereitung. Man nimmt zwei gleiche Theile verdünnter Schwefelsäure; den einen erwärmt man mit einem mässigen Ueberschusse kleiner rostfreier Nägel, bis sich kein oder fast kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, — den andern neutralisirt man mit kohlen-saurem Ammon genau und setzt dann wieder einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu. Man filtrirt jetzt die Eisenvitriollösung zur Lösung des schwefelsauren Ammons, verdampft, wenn nöthig, ein wenig und lässt krystallisiren. Die harten ganz blass-grünen Krystalle lässt man auf einem Trichter abtropfen, spült sie mit etwas Wasser ab, trocknet sie an der Luft auf Fliesspapier vollständig und hebt sie zum Gebrauche auf.

Das Aequivalent des Salzes (196) ist genau sieben Mal so gross als das des Eisens (28). Die Lösung des Salzes in mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem Wasser darf durch Rhodankalium nicht roth werden.

5. Reines Jod.

Bereitung. Man reibe käufliches Jod mit $\frac{1}{6}$ seines Gewichtes Jodkalium zusammen, trockne die Masse in einem grossen Uhrglase mit abgeschliffenem Rande, erwärme dies auf einem Sandbade oder einer Eisenplatte gelinde und decke, sobald violette Dämpfe entweichen, ein zweites gleichgrosses Uhrglas auf das erste. Man setzt das Erhitzen fort, bis alles Jod sublimirt ist und bringt dies in ein gut schliessendes Glas. Das im käuflichen Jod öfters vorhandene Chlor oder Brom bleibt hierbei an Kalium gebunden mit dem überschüssigen Jodkalium in der Schale zurück.

Prüfung. Das so gereinigte Jod darf, auf einem Uhrglase erhitzt, keinen fixen Rückstand hinterlassen. Sollten übrigens auch Spuren zurückbleiben, so hätte dies nichts zu sagen, da die zur Anwendung bestimmte Jodmenge vor dem Gebrauche nochmals im Kleinen sublimirt wird.

Anwendung. Das reine Jod dient zur Feststellung des Jodgehaltes der zu vielen maassanalytischen Bestimmungen erforderlichen Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung.

6. Jodkalium.

Dasselbe wird billiger käuflich bezogen, als in kleineren Mengen selbst dargestellt. — Von den verschiedenen Methoden der Darstellung empfehle ich zur Bereitung des zu analytischen Zwecken bestimmten Jodkaliums das von Frederking verbesserte Baup'sche Verfahren, weil es sicher ein jodsäurefreies Präparat liefert.

Prüfung. Man trage eine Probe des Salzes in verdünnte Schwefelsäure ein. Reines Jodkalium löst sich darin ruhig und ohne Färbung auf; enthält es aber jodsaures Kali, so färbt sich die Flüssigkeit durch freies Jod braun ($KJ + HO + SO_3 = KO, SO_3 + JH$, und JO_3 und $5 JH = 5 HO$ und $6 J$, welche in der Jodwasserstoffsäure gelöst blei-

ben). — Die Lösung einer zweiten Probe versetze man mit salpetersaurem Silberoxyd, so lange ein Niederschlag entsteht, füge Ammonflüssigkeit im Ueberschuss zu, schüttele, filtrire und übersättige das Filtrat mit Salpetersäure; weisser käsiger Niederschlag zeigt einen Gehalt des Jodkaliums an Chlormetall. Verunreinigung mit schwefelsaurem Kali wird durch Chlorbaryumlösung unter Zusatz von etwas Salzsäure erkannt.

Anwendung. Das Jodkalium dient einerseits als Lösungsmittel für Jod bei Darstellung titrirter Jodlösungen, andererseits als Mittel, freies Chlor zu absorbiren. In letzterem Falle setzt jedes Aequivalent Chlor 1 Aeq. Jod in Freiheit, welches durch Vermittelung des überschüssigen Jodkaliums gelöst bleibt. — Zu diesen Anwendungen muss das Jodkalium frei von jodsaurem und kohlsaurem Kali sein, geringe Spuren von Chlorkalium oder schwefelsaurem Kali sind nicht von Nachtheil.

7. Schweflige Säure.

Bereitung. Man leitet das aus Kupferdrehspänen und englischer Schwefelsäure (§. 46 der 10. Aufl. der qual. Analyse) entwickelte und gewaschene schwefligsaure Gas in Wasser bis zur Sättigung und hebt die Lösung am besten in wohl verstopften Medicingläsern auf, von denen man eins nach dem anderen in Gebrauch nimmt.

Diese concentrirte Lösung dient zur Darstellung der ganz verdünnten Lösung von schwefliger Säure, welche man bei der Bunsen'schen Jodbestimmung gebraucht.

8. Arsenige Säure.

Die im Handel in grossen, aussen porzellanartigen, innen oft noch glasigen Stücken vorkommende arsenige Säure ist in der Regel vollkommen rein. Man prüft sie, indem man sie in einem an beiden Enden offenen Glasrohre, durch welches man einen schwachen Luftstrom leitet, mässig erhitzt. Reine arsenige Säure muss sich vollkommen verflüchtigen, auch das Sublimat sich ohne Rückstand aus der Röhre treiben lassen. Bleibt ein nicht flüchtiger Rückstand, der, im Wasserstoffgasstrom erhitzt, schwarz wird, so enthält die arsenige Säure Antimonoxyd und kann zu analytischen Zwecken nicht dienen. Man löse ferner etwa 10 Grm. der zu prüfenden arsenigen Säure in Natronlauge und setze 1 bis 2 Tropfen Bleizuckerlösung zu. Entsteht hierdurch eine Bräunung, so enthält die arsenige Säure Schwefelarsen und ist unbrauchbar.

Die arsenige Säure findet in der Form arsenigsauren Natrons Anwendung zur Bestimmung der unterchlorigen Säure, des freien Chlors, Jods etc.

9. Chlornatrium.

Man bedient sich am besten des völlig reinen Steinsalzes. Es muss sich klar in Wasser lösen, oxalsaures Ammon, phosphorsaures Natron, Chlorbaryum dürfen die Lösung nicht trüben. — Will man sich reines

Chlor
guel
gew
die
gut
schli
entw
Chlor
berei
mit

mitte
Chlor
gewö
gewe
werd
wass

silber
silber
etwa
übrig
für d

zum
welch
Chlor
volls
beste

D.

vor
einer
auf

Chlornatrium darstellen, so kann man zweckmässig die Methode von Margueritte wählen, das heisst, man leitet in eine concentrirte Lösung von gewöhnlichem Kochsalz Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung, sammelt die ausgeschiedenen Chlornatriumkryställchen auf einem Trichter, lässt gut abtropfen, wäscht mit Salzsäure aus und trocknet das Chlornatrium schliesslich in einer Porzellanschale, bis alle anhängende freie Salzsäure entwichen ist. Die Mutterlauge, welche die kleinen Mengen des Gypses, Chlormagnesiums etc. enthält, bringt man bei der nächsten Salzsäurebereitung statt eines entsprechenden Theiles des vorgeschriebenen Wassers mit in die Retorte.

Anwendung. Das Chlornatrium dient als maassanalytisches Fällungsmittel bei Silberbestimmungen und zur Feststellung des Gehaltes der zu Chlorbestimmungen zu verwendenden Silberlösungen. — Man pflegt es gewöhnlich vor dem Abwägen zu schmelzen. Hierbei muss Vorsicht angewendet und das Schmelzen nicht länger als eben nöthig fortgesetzt werden; denn wirkt die Gasflamme auf das Salz, so entweicht Chlorwasserstoff, während sich etwas kohlen-saures Natron bildet.

10. Metallisches Silber.

Chemisch rein ist nur das durch geeignete Reduction reinen Chlorsilbers dargestellte Silber. Das durch Kupfer gefällte sogenannte Kornsilber der Silberscheideanstalten ist nie absolut rein, sondern enthält meist etwa $\frac{1}{1000}$ Kupfer. Unter dem Namen chemisch reinen Silbers liefern übrigens die Silberscheideanstalten auch solches in Blechform und ist es für den Chemiker am bequemsten, es daher zu beziehen.

Das chemisch reine Silber gebraucht man nur in kleinerer Menge zum Behufe der Feststellung des Wirkungswerthes der Kochsalzlösung, welche bei Silberbestimmungen Anwendung findet. Zur Darstellung der zur Chlorbestimmung erforderlichen Silberlösung ist das Kornsilber der Münzen vollständig geeignet, indem der Wirkungswerth dieser Lösung immer am besten erst nach der Bereitung mit Hülfe reinen Chlornatriums festgestellt wird.

D. Reagentien zur Elementaranalyse organischer Substanzen.

§. 66.

1. Kupferoxyd.

Bereitung. Man rührt in einer Porzellanschale reine, am besten zuvor in einer Muffel geglühte Kupferasche mit reiner Salpetersäure zu einem dicken Brei an, erwärmt, nach vorübergegangenem Aufbrausen, auf dem Sandbade gelinde und lässt auf demselben völlig eintrocknen.

Man nimmt alsdann das erhaltene grüne basische Salz heraus und erhitzt es in einem hessischen Tiegel bei mässiger Rothglühhitze, bis keine Dämpfe von Untersalpetersäure mehr entweichen, wovon man sich schon durch den Geruch, genauer aber auf die Art überzeugt, dass man eine herausgenommene Probe in einem mit dem Finger verschlossenen starken Probeylinder zum Glühen erhitzt und dann der Länge nach hindurchsieht. — Die gleichmässiger Zersetzung des im Tiegel befindlichen Salzes wird befördert, wenn man dasselbe von Zeit zu Zeit mit einem heissen Glasstabe umrührt. — Nachdem der Tiegel halb erkaltet ist, führt man das zusammengebackene Oxyd in ein mässig feines Pulver über, indem man es in einem Messing- oder Porzellanmörser zerreibt und durch ein Blechsieb schlägt, und bewahrt es in einem wohl verschlossenen Glase zum Gebrauche auf. Es ist zu empfehlen, einen kleinen Theil des Oxyds im Tiegel zu lassen und denselben von Neuem einer heftigen Hitze auszusetzen. Man hebt diesen zusammengesinterten Theil besonders auf. Er wird nicht fein zerrieben, sondern nur zu kleinen Stückchen zerklöpft.

Prüfung. Das Kupferoxyd muss ein dichtes, schweres, tief schwarzes, sandig anzufühendes Pulver darstellen, beim Glühen keine Untersalpetersäure oder (durch eingemengte Kohlentheilchen oder Staub bedingt) Kohlensäure liefern und an Wasser nichts abgeben. — Das heftig geglühte Oxyd sei hart und grauschwarz.

Anwendung. Das Kupferoxyd dient zur Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der organischen Substanzen. Es wird dabei, indem es je nach den Umständen seinen Sauerstoff theilweise oder ganz verliert, zu Oxydul oder Metall reducirt. Das heftig geglühte ist bei Analysen von flüchtigen Flüssigkeiten von grossem Nutzen.

NB. Das gebrauchte Kupferoxyd wird wieder brauchbar gemacht, indem man es von Neuem mit Salpetersäure oxydirt etc. Enthält es alkalische Salze, so digerirt man es zuvor mit ganz verdünnter kalter Salpetersäure und wäscht es alsdann mit Wasser aus.

2. Chromsaures Bleioxyd.

Bereitung. Man fällt eine, mit Essigsäure ein wenig sauer gemachte klar filtrirte Lösung von Bleizucker mit saurem chromsauren Kali, so dass dieses gelinde vorwaltet, wäscht den Niederschlag durch Decantation, zuletzt auf einem leinenen Seihetuche vollständig aus, trocknet ihn, füllt ihn in einen hessischen Tiegel und erhitzt diesen zum lebhaften Glühen, bis die Masse geschmolzen ist. Man giesst dieselbe auf eine Stein- oder Eisenplatte aus, zerstösst, zerreibt, siebt durch ein feines Blechsieb und hebt das ziemlich feine Pulver zum Gebrauche auf.

Prüfung. Das chromsaure Bleioxyd stellt ein schmutzig gelbbraunes, schweres Pulver dar. Es darf beim Glühen keine Kohlensäure entwickeln (sonst enthält es organische Materien, Staub etc. beigemischt); an Wasser darf es nichts abgeben.

Anwendung. Das chromsaure Bleioxyd dient, ebenso wie das Kupferoxyd, zur Verbrennung organischer Substanzen. Es geht dabei in Chromoxyd und basisch chromsaures Bleioxyd über. Dieselbe Zersetzung erleidet es unter Entwicklung von Sauerstoffgas, wenn es für sich über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt wird. Der Umstand, dass das chromsaure Bleioxyd in der Glühhitze schmilzt, bedingt, dass es bei schwer verbrennlichen Substanzen als Oxydationsmittel dem Kupferoxyde vorzuziehen ist.

NB. Einmal gebrauchtes chromsaures Bleioxyd lässt sich ohne Anstand zum zweiten Male anwenden. Man schmilzt es zu diesem Behufe (wenn nöthig, nach vorhergegangenem Auswaschen) von Neuem und verfährt wie oben. — Zweimal gebrauchtes pulvere man, befeuchte mit Salpetersäure, trockne ein, glühe und schmelze. Auf diese Weise lässt sich das chromsaure Bleioxyd immer wieder benutzen (Vohl*).

3. Sauerstoffgas.

Bereitung. Man zerreibt 100 Grm. chlorsaures Kali mit 0,1 Grm. fein gepulvertem Eisenoxyd (aber nicht mit mehr), bringt das Gemenge in eine untubulirte Retorte, welche davon höchstens zur Hälfte angefüllt werden darf, und erhitzt dieselbe mittelst eines Kohlenfeuers anfangs gelinde, allmählich stärker. Sobald das Salz zu schmelzen anfängt, schwenkt man die Retorte ein wenig um, damit der Inhalt sich gleichmässig erwärmt. Die Entwicklung des Sauerstoffs beginnt bald und geht (bei obigem Verhältnisse zwischen Eisenoxyd und chlorsaurem Kali) rasch, aber nicht stürmisch von Statten.

Sobald die Luft der Retorte ausgetrieben ist, verbindet man die mittelst eines gut schliessenden Korkes im Hals der Retorte befestigte nicht zu enge Glasröhre mit dem bereits in die untere Oeffnung des Gasometers eingeschobenen Kautschukschlauch, neben dem Spielraum genug vorhanden sein muss, um dem verdrängten Wasser ungehinderten Ausfluss zu gewähren. Das Erhitzen der Retorte setzt man fort, bis die Gasentwicklung auch bei beginnendem Glühen ganz oder fast ganz beendigt ist. Es ist zweckmässig, die Retorte bis zur halben Höhe des Bauches mit wiederholt aufzutragendem dünnen Lehm zu beschlagen. Dem zum Anrühren des Lehms bestimmten Wasser setzt man ein wenig kohlenensaures Natron oder Borax zu.

100 Grm. chlorsaures Kali liefern etwa 27 Liter Sauerstoffgas.

Das so erhaltene Sauerstoffgas ist feucht und kann Spuren von kohlenensaurem Gas, auch von Chlorgas enthalten. Letzteres enthält es in ziemlicher Menge, wenn man zur Darstellung ein Gemenge von chlorsaurem Kali mit relativ viel Braunstein verwendet. Von diesen Verunreinigungen muss es befreit und vollkommen getrocknet werden, ehe man es zur Elementaranalyse verwenden kann.

*) Annalen d. Chem. u. Pharm. 106. 127.

Man leitet es daher aus dem Gasometer zunächst durch einen mit Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht gefüllten Liebig'schen Kugelapparat, sodann durch ein Uförmiges mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein enthaltendes Rohr, ferner durch mehrere mit Kalihydrat gefüllte Röhren, zuletzt noch durch ein Chlorcalcium enthaltendes Rohr.

Prüfung. Das Sauerstoffgas muss, gegen einen glimmenden Span ausströmend, diesen sofort entzünden. Es darf weder Kalkwasser noch eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd trüben, wenn man es durch diese Flüssigkeiten leitet.

4. Natron-Kalk.

Bereitung. Man stellt sich zuerst auf die in der Anl. zur qual. Anal. angegebene Art aus käuflichem krystallisirten kohlen sauren Natron Natronlauge dar, ermittelt ihr specif. Gewicht, löscht mit einer gewogenen Quantität der Lauge besten kaustischen Kalk und zwar eine solche Menge, dass auf 1 Theil in der verbrauchten Lauge enthaltenen Natronhydrats 2 Theile wasserfreier Aetzkalk kommen, verdampft in einem eisernen Gefässe zur Trockne, erhitzt den Rückstand in einem eisernen oder hessischen Tiegel, erhält einige Zeit im schwachen Glühen, verwandelt die noch warme Masse durch Stossen und Durchschlagen durch ein Blechsieb in ein mäs sig feines Pulver und hebt dies in einem wohlverschlossenen Glase auf.

Prüfung. Der Natron-Kalk darf, mit überschüssiger verdünnter Salzsäure übergossen, nicht zu sehr brausen, und namentlich, mit reinem Zucker gemischt und zum Glühen erhitzt, kein Ammoniak entwickeln.

Anwendung. Er dient zur Analyse der stickstoffhaltigen organischen Körper. Die Theorie der Einwirkung auf dieselben wird unten erklärt werden.

5. Metallisches Kupfer.

Es dient bei der Analyse stickstoffhaltiger Körper zur Reduction etwa gebildeten Stickoxydgases.

Man wendet dasselbe entweder in der Form von Drehspänen, in der dichter Drahtspiralen oder in der kleiner aus dünnem Kupferblech dargestellter Rollen an. — Den Spiralen oder Rollen gibt man eine Länge von 7 bis 10 Cm. und macht sie so dick, dass sie sich eben in die Verbrennungsröhre einschieben lassen. — Um das metallische Kupfer vollkommen frei von Staub, Oxydüberzug und dergl. zu erhalten, glüht man es zuerst an der Luft in einem Tiegel, bis seine Oberfläche oxydirt ist, füllt es alsdann in eine Glas- oder Porzellanröhre, leitet einen ununterbrochenen Strom von trockenem Wasserstoffgas darüber und erhitzt, wenn alle atmosphärische Luft aus dem Entwicklungsapparat und der Röhre vertrieben ist, diese ihrer ganzen Länge nach zum Glühen. Erhitzt man früher, so explodirt der Apparat, je nach Umständen, ganz oder theilweise.

6. Kali.

a. Kalilauge.

Man bereitet sich nach der in der Anl. zur qual. Anal. für Natronlauge angegebenen Weise aus gereinigter Pottasche mit Hülfe von Kalkbrei Kalilauge (auf 1 Thl. Pottasche nimmt man 12 Thle. Wasser, — Kalk sind etwa $\frac{2}{3}$ Thle. erforderlich; derselbe wird mit seiner dreifachen Menge warmen Wassers zum Brei gelöscht), dampft die klar decantirte bis zu einem specifischen Gewichte von 1,27 bei raschem Feuer in einem eisernen Kessel ab, giesst sie noch etwas warm in eine Flasche, lässt sie bei gutem Verschluss derselben völlig absitzen, zieht die klare Lösung von dem Bodensatze ab und hebt sie zum Gebrauche auf.

b. Kalihydrat (gewöhnliches).

Man bedient sich am einfachsten des in Form von Stängelchen vorkommenden käuflichen Kalihydrates. — Will man dasselbe selbst bereiten, so dampft man die sub a. genannte Lauge in einem silbernen Kesselchen bei starkem Feuer ein, bis das zurückbleibende, ölig fließende Hydrat als Ganzes in weissen Nebeln zu verdampfen anfängt, giesst die geschmolzene Masse auf eine reine Eisenplatte aus, zerschlägt sie in Stückchen und hebt diese in wohlverschlossenem Glase zum Gebrauche auf.

c. Kalihydrat (mit Alkohol gereinigtes) s. qual. Anal. §. 30 b.

Anwendung. Die Kalilauge dient zur Absorption und somit zur Gewichtsbestimmung der Kohlensäure. In manchen Fällen wird ausser dem mit Kalilauge gefüllten Apparate noch ein mit Kalihydrat angefülltes Rohr zu Hülfe genommen. Des mit Alkohol gereinigten Kalihydrates, welches vollkommen frei von schwefelsaurem Kali ist, bedient man sich bei Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen.

7. Chlorcalcium.

a. Rohes geschmolzenes.

Bereitung. Man digerirt den bei der Darstellung des Ammoniaks erhaltenen, aus Chlorcalcium und Kalk bestehenden Rückstand mit warmem Wasser, filtrirt, neutralisirt die alkalische Lösung mit Salzsäure genau, verdampft sie in einem eisernen Kessel zur Trockne, schmilzt den Rückstand in einem eisernen oder hessischen Tiegel, giesst die geschmolzene Masse aus, zerschlägt dieselbe und bewahrt sie in gut schliessenden Gläsern.

b. Gereinigtes abgedampftes.

Bereitung. Man löst das in a. beschriebene rohe Chlorcalcium in Kalkwasser, filtrirt die Lösung, sättigt sie genau mit Salzsäure, verdampft sie in einer Porzellanschale zur Trockne und setzt den Rückstand einige Stunden lang im Sandbade einer ziemlich starken Hitze

(von etwa 200°) aus. Die weisse poröse Masse, welche man auf diese Art erhält, ist $\text{CaCl} + 2 \text{aq}$.

Anwendung. Das rohe geschmolzene Chlorcalcium dient zum Trocknen feuchter Gase, das gereinigte wendet man bei der Elementaranalyse zur Absorption und Bestimmung des aus dem Wasserstoff entstandenen Wassers an. Seine Lösung darf nicht alkalisch reagiren.

8. Saures chromsaures Kali.

Man reinigt das käufliche durch wiederholtes Umkrystallisiren, bis eine Probe, in Wasser gelöst, mit Chlorbaryum einen Niederschlag gibt, der sich in reiner Salzsäure vollkommen klar löst.

Eines solchen vollkommen schwefelsäurefreien Präparates bedarf man namentlich, wenn das Salz zur Oxydation organischer Körper zum Behufe der Bestimmung ihres Schwefelgehaltes dienen soll. Zu anderen Zwecken, z. B. zur Bestimmung des Kohlenstoffes organischer Körper durch Erhitzen derselben mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, kann man sich des einmal umkrystallisirten Salzes bedienen.

w
S
man
titativ
mit d
Bestar
Gewic
dert
mense
sonde
halten
kann
Gewic
an der
I
oder i
möglich
gen a
Absch
in der
angege
setzun
die rel
weil a

diese
rock-
analyse
enen

bis
gibt,

darf
zum
eren
rper
kann

Dritter Abschnitt.

Die Formen und Verbindungen der Körper,

in

welchen sie von anderen abgeschieden, oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden.

§. 67.

So wie qualitative Analysen nicht unternommen werden können, ehe man das Verhalten der Körper zu den Reagentien kennt, so können quantitative Analysen nicht mit Erfolg ausgeführt werden, wenn man nicht mit den Verbindungen genau bekannt ist, in welche man die einzelnen Bestandtheile bringen will, um sie von anderen zu trennen und ihrem Gewichte nach zu bestimmen. Eine solche genaue Bekanntschaft erfordert aber, dass man erstens die Eigenschaften und zweitens die Zusammensetzung der Verbindungen kennt. Unter den Eigenschaften sind besonders ins Auge zu fassen: Das Verhalten zu Lösungsmitteln, das Verhalten an der Luft und das Verhalten beim Glühen. — Im Allgemeinen kann angenommen werden, dass eine Verbindung sich um so besser zur Gewichtsbestimmung eignet, je unlöslicher sie ist und je weniger sie sich an der Luft oder in höherer Temperatur verändert.

Die Zusammensetzung eines Körpers wird entweder in Procenten oder in stöchiometrischen Formeln ausgedrückt; die letzteren machen es möglich, die Zusammensetzung der häufiger vorkommenden Verbindungen auf eine leichte Weise im Gedächtnisse zu behalten. Im folgenden Abschnitte ist die Zusammensetzung in der ersten Columne in Zeichen, in der zweiten in Aequivalentzahlen ($H=1$), in der dritten in Procenten angegeben. — Eine Verbindung eignet sich in Betracht ihrer Zusammensetzung um so besser zur Gewichtsbestimmung eines Körpers, je geringer die relative Menge des zu bestimmenden Körpers in der Verbindung ist, weil alsdann jeder Operationsfehler, jeder Verlust, jede Ungenauigkeit

beim Wägen sich auf eine grössere Masse vertheilt, und so der auf den zu bestimmenden Bestandtheil fallende Fehler um so geringer wird. Es eignet sich also, abgesehen von allen sonstigen Verhältnissen, Platinsalmiak besser zur Bestimmung des Stickstoffs als Salmiak, weil in 100 Theilen des ersteren nur 6,27, in 100 Theilen Salmiak aber 26,2 Theile Stickstoff enthalten sind.

Denken wir uns eine stickstoffhaltige Substanz. Wir analysiren sie und bekommen bei absolut genauer Arbeit aus 0,300 Grm. 1,000 Grm. Platinsalmiak. — 100 Platinsalmiak enthalten 6,27 Theile Stickstoff, 1,000 demnach 0,0627 Theile. Diese sind geliefert von 0,300 Substanz, also enthalten 100 Theile derselben 20,90 Stickstoff.

Wir analysiren jetzt die Verbindung noch einmal und führen den Stickstoff in die Form von Salmiak über. Bei absolut genauer Arbeit erhalten wir von 0,300 Substanz 0,2394 Salmiak, entsprechend 0,0627 Stickstoff oder 20,90 Procent. — Nehmen wir jetzt an, wir hätten bei jeder der beiden Operationen einen Verlust von 10 Milligrammen gehabt, so werden wir im ersten Falle nicht 1,000, sondern 0,990 Platinsalmiak bekommen = 0,062073 Stickstoff. Hieraus berechnet sich der Procentgehalt der Substanz zu 20,69. Der Verlust beträgt sonach 20,90 weniger 20,69 = 0,21. Anstatt der oben angeführten 0,2394 Salmiak werden wir nach unserer Annahme nunmehr nur 0,2294 bekommen, entsprechend 0,0601 Stickstoff. Hieraus ergibt sich als Procentgehalt der Substanz 20,03 und sonach als Verlust 0,87.

Der gleiche Fehler verursacht also in Bezug auf den Stickstoffgehalt im einen Fall einen Verlust von $\frac{21}{100}$, im anderen aber von $\frac{87}{100}$ Procent.

Nachdem wir so allgemein die Erfordernisse besprochen haben, welche eine Verbindung haben muss, wenn sie sich zur Gewichtsbestimmung eignen soll, gehen wir zu den betreffenden Verbindungen der einzelnen Körper über, führen aber, wie natürlich, nicht alle und jede an, die möglicher Weise zur Gewichtsbestimmung dienen könnten, sondern nur diejenigen, welche dazu die geeignetsten sind und die sonach in der Praxis allein in Anwendung kommen. — Der Natur der Sache nach werden die Verbindungen bei der Beschreibung der äusseren Form besonders in dem Zustande ins Auge gefasst, in welchem man sie bei der Analyse erhält. Bei Aufzählung der Eigenschaften wird auf die zu unserem besonderen Zwecke wissenschaftlichen und wichtigen ausschliessliche Rücksicht genommen.

- A. Die Formen und Verbindungen der Basen, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden.

Basen der ersten Gruppe.

§. 68.

1. Kali.

Die Verbindungen, in welchen das Kali am zweckmässigsten gewogen wird, sind:

Schwefelsaures Kali, salpetersaures Kali, Chlorkalium, Kaliumplatinchlorid.

a. Das *schwefelsaure Kali*, welches bei ungestörter Krystallisation meistens kleine, harte, geschoben vierseitige Prismen, oder auch doppelt sechseitige Pyramiden bildet, erhält man bei der Analyse als weisse Salzmasse. — Es löst sich etwas schwer in Wasser (1 Thl. erfordert 10 Thle. von 12° C.), von reinem Alkohol wird es so gut wie nicht, von Schwefelsäure enthaltendem leichter aufgenommen (Vers. Nr. 6). Pflanzenfarben verändert es nicht, an der Luft ist es unveränderlich. Beim Erhitzen verknistern die Krystalle unter Ausgabe von ein wenig (mechanisch eingeschlossen gewesenem) Wasser. Waren sie lange getrocknet worden, so ist die Decrepitation weniger heftig. In starker Glühhitze schmilzt das Salz ohne zu verdampfen und ohne Zerlegung. — Beim Glühen mit Salmiak geht das schwefelsaure Kali unter Aufschäumen in Chlorkalium über und zwar bei mehrmaliger Wiederholung vollständig (H. Rose).

Zusammensetzung:

KO . . 47,11 . . 54,08

SO₃ . . 40,00 . . 45,92

87,11 . . 100,00

Das saure schwefelsaure Kali (KO, SO₃ + HO, SO₃), welches man stets erhält, wenn neutrales mit freier Schwefelsäure zur Trockne verdampft wird, ist in Wasser leicht löslich und schon in gelinder Hitze schmelzbar; es verliert beim Glühen die Hälfte seiner Schwefelsäure nebst dem basischen Wasser, jedoch schwierig, und erst bei andauerndem und sehr heftigem Glühen vollständig. Wird es aber in einer Atmosphäre von kohlen-saurem Ammon erhitzt (welche man auf die Weise leicht herstellt, dass man wiederholt in den schwach glühenden Tiegel, in welchem sich das doppelt-schwefelsaure Kali befindet, Stückchen reines kohlen-sau-

res Ammon wirft und den Deckel auflegt), so geht das saure Salz leicht und schnell in das neutrale über. Ist das zuvor leicht schmelzbare Salz bei schwacher Rothglühhitze völlig starr und fest geworden, so ist die Umwandlung beendigt.

b. Das *salpetersaure Kali* krystallisirt gewöhnlich in langen, gestreiften Prismen. Bei der Analyse erhält man es als weisse Salzmasse. Es löst sich leicht in Wasser. In absolutem Alkohol ist es so gut wie nicht, in Weingeist schwer löslich. — Es verändert Pflanzenfarben nicht, an der Luft ist es unveränderlich. — Beim Erhitzen schmilzt es noch weit unter der Rothglühhitze ohne Veränderung und Gewichtsverlust. Bei stärkerem Erhitzen geht es unter Ausgeben von Sauerstoff in salpetrigsaures Kali und bei sehr heftigem Glühen unter Entwicklung von Sauerstoff- und Stickgas in kaustisches Kali über. Beim Glühen mit Salmiak oder im Strom trocknen Chlorwasserstoffgases geht es leicht und vollständig in Chlorkalium über. Mit überschüssiger Oxalsäure wiederholt abgedampft, geht es vollständig in oxalsaures Kali, mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure wiederholt (4 bis 6 Mal) abgedampft, vollständig in Chlorkalium über.

Zusammensetzung:

KO . .	47,11 . .	46,59
NO ₃ . .	54,00 . .	53,41
		101,11 . . 100,00

c. Das *Chlorkalium* krystallisirt in, oft säulenförmig verlängerten, Würfeln, selten in Octaëdern, bei der Analyse erhält man es entweder in der ersten Form oder als krystallinische Masse. Es löst sich leicht in Wasser, weit weniger in wässriger Salzsäure. In absolutem Alkohol ist es kaum, in Weingeist ziemlich schwer löslich. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. An der Luft ist es unveränderlich. Beim Erhitzen verknistert es (wenn es nicht lange getrocknet worden) unter Ausgabe von etwas (mechanisch eingeschlossen gewesenem) Wasser. In dunkler Rothglühhitze schmilzt es ohne Veränderung und Gewichtsverlust, bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich in weissen Dämpfen und zwar um so schwieriger, je vollständiger die Luft abgehalten ist. — (Vers. Nr. 7.) Mit überschüssiger Oxalsäurelösung wiederholt abgedampft, geht es in oxalsaures, mit überschüssiger Salpetersäure abgedampft, leicht und vollständig in salpetersaures Kali über. — Beim Glühen mit oxalsau-rem Ammon bilden sich kohlensaures Kali und Cyankalium in sehr merklicher Menge.

Zusammensetzung:

K . .	39,11 . .	52,45
Cl . .	35,46 . .	47,55
		74,57 . . 100,00

[§. 68.

d. Das *Kaliumplatinchlorid* stellt entweder kleine röthlich gelbe Octaëder oder ein citrongelbes Pulver dar. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser. In absolutem Alkohol ist es kaum, in wässrigem Weingeist schwer löslich. 1 Thl. bedarf 12083 Thle. absoluten Alkohols, 3775 Thle. Spiritus von 76 Proc. — 1053 Thle. von 55 Proc. (Vers. Nr. 8 a.). Gegenwart von freier Salzsäure vermehrt die Löslichkeit merklich (Vers. Nr. 8 b.). In kaustischem Kali löst es sich vollständig zu einer gelben Flüssigkeit. An der Luft und bei 100° C. ist es unveränderlich. Bei heftigem Glühen entweicht alles an Platin gebunden gewesene Chlor, metallisches Platin und Chlorkalium bleiben zurück; aber selbst nach langem Schmelzen bleibt etwas Kaliumplatinchlorid unzersetzt. — Beim Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas oder unter Zusatz von etwas Oxalsäure erfolgt die Zersetzung leicht und vollständig. — Nach Andrews enthält das Kaliumplatinchlorid, selbst bei einer 100° C. bedeutend übersteigenden Temperatur getrocknet, noch 0,0055 seines Gewichtes an Wasser.

Zusammensetzung:

K . . .	39,11 . .	16,00	KCl . . .	74,57 . .	30,51
Pt . . .	98,94 . .	40,48	PtCl ₂ . .	169,86 . .	69,49
3 Cl . .	106,38 . .	43,52		244,43 . .	100,00
	<hr/>				
	244,43 . .	100,00			

§. 69.

2. Natron.

Das Natron wird in der Regel gewogen als:

Schwefelsaures Natron, salpetersaures Natron, Chlornatrium oder kohlen-saures Natron. Von Kali getrennt wird es namentlich als Natriumplatinchlorid.

a. Das wasserfreie neutrale *schwefelsaure Natron* stellt ein weisses Pulver oder eine weisse, leicht zerreibliche Masse dar. Es löst sich leicht in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, etwas mehr bei Gegenwart von freier Schwefelsäure, leichter in wässrigem Weingeist (Vers. Nr. 9). Gegen Pflanzenfarben ist es indifferent. An feuchter Luft zieht es langsam Wasser an (Vers. Nr. 10). Bei gelinder Hitze verändert es sich nicht, bei starker Rothglühhitze schmilzt es ohne Zersetzung oder Gewichtsverlust. — Mit Salmiak geglüht, verhält es sich wie schwefelsaures Kali.

Zusammensetzung:

NaO . . .	31 . .	43,66
SO ₃ . . .	40 . .	56,34
	<hr/>	
	71 . .	100,00

Das saure schwefelsaure Natron ($\text{NaO}, \text{SO}_3 + \text{HO}, \text{SO}_3$), welches man stets erhält, wenn neutrales mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft wird, schmilzt schon bei gelinder Hitze. Es kann nach der beim sauren schwefelsauren Kali angeführten Methode leicht in neutrales Salz verwandelt werden.

b. Das *salpetersäure Natron* krystallisirt in stumpfen Rhomboëdern. Bei der Analyse erhält man es meistens als formlose Salzmasse. — Es löst sich leicht in Wasser, von absolutem Alkohol wird es so gut wie nicht, von Weingeist kaum aufgenommen. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. An der Luft ist es unter gewöhnlichen Umständen unveränderlich, an sehr feuchter zieht es Wasser an. Es schmilzt, weit unter der Rothglühhitze, ohne Zerlegung (vergl. Vers. Nr. 11), bei höherer Temperatur wird es wie das salpetersaure Kali (§. 68 b.) zerlegt. Mit Salmiak oder in Chlorwasserstoffgas geglüht und mit Oxalsäurelösung oder wässriger Salzsäure abgedampft, verhält es sich wie das entsprechende Kalisalz. Die Umsetzung mit wässriger Salzsäure gelingt leichter, d. h. schon bei weniger häufigem Abdampfen, als es bei dem salpetersauren Kali der Fall ist (v. Baumhauer*).

Zusammensetzung:

NaO . .	31 . .	36,47
NO ₅ . .	54 . .	63,53
	85 . .	100,00

c. Das *Chlornatrium* krystallisirt in Würfeln, Octaëdern und in hohlen quadratischen Pyramiden. Bei Analysen bekommt man es häufig als formlose Masse. Es löst sich leicht in Wasser, weit weniger in wässriger Salzsäure; von absolutem Alkohol wird es kaum, von Weingeist schwer gelöst; 100 Thle. Weingeist von 75 Proc. lösen bei 15° C. 0,7 Thle. (Wagner). Gegen Pflanzenfarben ist es indifferent. An der etwas feuchten Luft zieht es langsam Wasser an (Vers. Nr. 12). Beim Erhitzen decrepitiert es, wenn es nicht lange getrocknet worden, unter Ausgabe von etwas, mechanisch eingeschlossen gewesenem, Wasser. In der Rothglühhitze schmilzt es ohne Zerlegung, in der Weissglühhitze (in offenen Gefässen schon in heller Rothglühhitze) verflüchtigt es sich in weissen Dämpfen (vergl. Vers. Nr. 13). Wirkt eine Kohlenwasserstoffflamme auf schmelzendes Chlornatrium, so entweicht Chlorwasserstoff und es entsteht etwas kohlen-saures Natron. Beim Abdampfen mit Oxalsäure oder Salpetersäure, sowie beim Glühen mit oxalsau-rem Ammon verhält sich Chlornatrium wie das entsprechende Kalisalz.

Zusammensetzung:

Na . .	23,00 . .	39,34
Cl . .	35,46 . .	60,66
	58,46 . .	100,00

*) Journ. f. prakt. Chem. 78. 213.

d. Das wasserfreie *kohlensaure Natron* stellt ein weisses Pulver oder eine weisse, leicht zerreibliche Masse dar. Es löst sich leicht in Wasser, weit weniger in wässrigem Ammon (Margueritte). Von Alkohol wird es nicht aufgenommen. Es reagirt stark alkalisch. An der Luft zieht es langsam Wasser an. Bei mässigem Glühen bis zum beginnenden Schmelzen nimmt es kaum, bei längerem Schmelzen aber erheblich an Gewicht ab (Vers. Nr. 14).

Zusammensetzung:

NaO . . 31 . .	58,49
CO ₂ . . 22 . .	41,51
53 . .	100,00

e. Das *Natriumplatinchlorid* krystallisirt mit 6 Aeq. Wasser (NaCl, PtCl₂ + 6 aq.) in hellgelben, durchsichtigen, prismatischen Krystallen, welche sich sowohl in Wasser, als auch in Weingeist leicht lösen.

§. 70.

3. Ammon.

Die Verbindungen, in welchen das Ammon am zweckmässigsten gewogen wird, sind:

Chlorammonium und Ammoniumplatinchlorid.

Unter gewissen Umständen wird es auch aus dem Volum des daraus abgeschiedenen Stickgases und häufig durch Sättigen des in Freiheit gesetzten Ammoniaks mit titrirter Säure bestimmt.

a. Das *Chlorammonium* krystallisirt in Würfeln, Octaëdern oder, und zwar am häufigsten, in federartigen Krystallen. Bei der Analyse erhält man es stets als weisse Salzmasse. Es löst sich leicht in Wasser, in Weingeist ist es schwer löslich. Es verändert Pflanzenfarben nicht und ist luftbeständig. Dampft man eine Salmiaklösung im Wasserbade ab, so verliert sie ein wenig Ammoniak und wird schwach sauer. Der Gewichtverlust, welcher dadurch entsteht, ist sehr unbedeutend (vergl. Vers. Nr. 15). Bei 100° C. verliert der Salmiak nichts oder wenigstens fast nichts an seinem Gewichte (vergl. dieselbe Nr.). Bei höherer Temperatur verdampft er leicht und ohne Zerlegung.

Zusammensetzung:

NH ₄ . . 18,00 . .	33,67	NH ₃ . . 17,00 . .	31,80
Cl . . . 35,46 . .	66,33	ClH . . 36,46 . .	68,20
53,46 . .	100,00	53,46 . .	100,00

b. Das *Ammoniumplatinchlorid* stellt entweder ein schweres citrongelbes Pulver dar, oder es bildet hochgelb gefärbte, kleine, harte, octaëdrische Krystalle. Es ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich. Von absolutem Alkohol erfordert es 26535 Thle., von

76procentigem Weingeist 1406 Thle., von 55procentigem 665 Thle. zur Lösung. Gegenwart von freier Säure befördert seine Löslichkeit merklich (Vers. Nr. 16). An der Luft und bei 100° C. ist es unveränderlich. Beim Glühen entweicht Chlor und Chlorammonium, das Platin bleibt metallisch in Form einer porösen Masse (Platinschwamm) zurück. Erhitzt man jedoch irgendwie rasch, so werden Platintheilchen von den Dämpfen fortgeführt und verplatiniren den Deckel des Tiegels, in dem man erhitzt.

Zusammensetzung:

NH ₄ . . . 18,00 . . . 8,06	NH ₄ Cl . 53,46 . . . 23,94
Pt . . . 98,94 . . . 44,30	PtCl ₂ . . 169,86 . . . 76,06
3 Cl . . . 106,38 . . . 47,64	
223,32 . . . 100,00	223,32 . . . 100,00
NH ₃ . . . 17,00 . . . 7,61	N 14,00 . . . 6,27
ClH . . . 36,46 . . . 16,33	H ₄ 4,00 . . . 1,79
PtCl ₂ . 169,86 . . . 76,06	Cl ₃ 106,38 . . . 47,64
223,32 . . . 100,00	Pt 98,94 . . . 44,30
	223,32 . . . 100,00

c. Das *Stickgas* ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses, mit Luft ohne Färbung mischbares, gegen Pflanzenfarben indifferentes Gas von 0,96978 specif. Gewicht (Luft = 1). — 1 Liter (1 Cubikdecimeter) Gas wiegt bei 0° und 0,76 Meter Luftdruck 1,25456 Grm. In Wasser ist es schwer löslich. 1 Vol. Wasser absorbirt bei 0° und 0,76 M. Druck, 0,02035, bei 10° C. 0,01607, bei 15° C. 0,01478 Volumina Stickgas (Bunsen).

Basen der zweiten Gruppe.

§. 71.

1. Baryt.

Die Formen, welche wir, als zur Bestimmung des Baryts dienlich, kennen lernen müssen, sind:

Schwefelsaurer Baryt, kohlensaurer Baryt und Kieselfluorbaryum.

a. Der *schwefelsaure Baryt* stellt, künstlich erzeugt, ein feines, weisses Pulver dar. Es lässt sich, frisch gefällt, nicht leicht klar abfiltriren, namentlich wenn die Fällung kalt geschah und die Lösung weder Salzsäure noch Salmiak enthält. In heissem und kaltem Wasser löst sich der schwefelsaure Baryt nicht. Er reisst beim Niederfallen leicht andere

Substanzen, welche in den Lösungen enthalten sind, aus denen er sich ausscheidet, mit nieder, namentlich salpetersauren Baryt, Chlorbaryum, Eisenoxyd etc. Dieselben lassen sich meist erst nach dem Glühen durch Auswaschen mit geeigneten Lösungsmitteln vollständig entfernen. Selbst wenn man eine Chlorbaryumlösung mit überschüssiger Schwefelsäure fällt, enthält der Niederschlag Spuren von Chlorbaryum, die sich demselben auch mit siedendem Wasser nicht entziehen lassen, die aber von Salpetersäure aufgenommen werden (Siegler). Kalte verdünnte Säuren lösen zwar geringe, aber doch merkliche Mengen von schwefelsaurem Baryt, so z. B. 1000 Thle. Salpetersäure von 1,032 specif. Gew. 0,062 Thle. BaO, SO₃; kalte concentrirte Säuren lösen bedeutend mehr, so 1000 Theile Salpetersäure von 1,167 specif. Gew. 2 Thle. BaO, SO₃ (Calvert), — auch kochende Salzsäure löst merklich, so nahmen 230 CC. Salzsäure von 1,02 specif. Gew. mit 0,679 Grm. schwefelsaurem Baryt $\frac{1}{4}$ Stunde siedend 0,048 Grm. auf. Von den Säuren am wenigsten lösend wirkt die Essigsäure; so lösten 80 CC. derselben von 1,02 specif. Gew. $\frac{1}{4}$ Stunde mit 0,4 Grm. BaO, SO₃ siedend 0,002 Grm. (Siegler). Freies Chlor erhöht die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts beträchtlich (O. L. Erdmann), namentlich aber wirken manche Salze der Fällbarkeit des Baryts durch Schwefelsäure entgegen. Ich habe dies schon früher bei Chlor-magnesium beobachtet, in sehr hohem Grade ist es aber besonders bei salpetersaurem Ammon (Mittentzwey) und citronensauren Alkalien (Spiller) der Fall. Bei Zusatz von Salzsäure entsteht im letzten Falle der Niederschlag. — Enthält eine Flüssigkeit Metaphosphorsäure, so kann daraus Baryt durch Schwefelsäure nicht oder nur unvollkommen gefällt werden; auch ist der entstehende Niederschlag nicht rein, sondern phosphorsäurehaltig (Scheerer, Rube). — An der Luft, bei 100° und in der Glühhitze ist der schwefelsaure Baryt völlig unveränderlich. Beim Glühen mit Kohle oder bei Einwirkung reducirender Gase in der Glühhitze geht er verhältnissmässig leicht, aber meist nur theilweise, in Schwefelbaryum über. Mit Salmiak geglüht, wird derselbe unvollständig zersetzt. Kalte Lösungen von doppeltkohlensauren Alkalien oder von kohlensaurem Ammon zersetzen den schwefelsauren Baryt nicht oder richtiger, fast nicht, kalte Lösungen einfach- kohlensaurer fixer Alkalien wenig, kochende bei wiederholter Einwirkung endlich vollständig (H. Rose). Beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zersetzt er sich leicht.

Zusammensetzung:

BaO . .	76,5 . .	65,67
SO ₃ . .	40,0 . .	34,33
	<hr/>	
	116,5 . .	100,00

b. Der *kohlensaure Baryt* stellt, künstlich erhalten, ein weisses Pulver dar. Er löst sich in 14137 Theilen kalten und 15421 kochenden Wassers (Vers. Nr. 17), ungleich leichter in Lösungen von Chlorammonium oder salpetersaurem Ammon. Aus den durch diese Salze vermittelten

Lösungen wird er jedoch (aber nicht vollständig) wieder niedergeschlagen durch kaustisches Ammon. Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, löst ihn zu doppelt-kohlensaurem Salz. In Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält, ist er fast unlöslich; 1 Theil erfordert etwa (vergl. Vers. Nr. 18) 141000 Theile. Seine Lösung in Wasser reagirt ganz schwach alkalisch. Citronensaure und metaphosphorsaure Alkalien verhindern oder beeinträchtigen die Fällung des Baryts durch kohlensaures Ammon. — An der Luft und beim Rothglühen ist er unveränderlich. Im heftigsten Gebläsefeuer verliert er langsam alle Kohlensäure, es geschieht dies leichter beim Einwirken von Wasserdämpfen. Beim Glühen mit Kohle bildet sich kaustischer Baryt, während Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

Ba O . .	76,5 . .	77,67
CO ₂ . .	22,0 . .	22,33
	98,5 . .	100,00

c. Das *Kieselfluorbaryum* stellt kleine, harte und farblose Krystalle, oder (in der Regel) ein krystallinisches Pulver dar. Es löst sich in 3800 Theilen kaltem, leichter in heissem Wasser auf (Vers. Nr. 19). Gegenwart von freier Salzsäure vermehrt seine Löslichkeit beträchtlich (Vers. Nr. 20), nicht minder Anwesenheit von Chlorammonium (1 Thl. Kieselfluorbaryum löst sich in 428 Thln. gesättigter, und 589 Thln. verdünnter Salmiaklösung, J. W. Mallet). — In Weingeist ist es fast ganz unlöslich. An der Luft und bei 100° ist es unveränderlich, beim Glühen zerfällt es in Fluorsiliciumgas, welches entweicht, und in Fluorbaryum, welches zurückbleibt.

Zusammensetzung:

Ba Fl . .	87,5 . .	62,72	Ba . .	68,5 . .	49,10
Si Fl ₂ . .	52,0 . .	37,28	Si . .	14,0 . .	10,04
	139,5 . .	100,00	Fl ₃ . .	57,0 . .	40,86
				139,5 . .	100,00

§. 72.

2. Strontian.

Der Strontian wird entweder als schwefelsaurer oder als kohlen-saurer Strontian bestimmt.

a. Der künstlich erhaltene *schwefelsaure Strontian* stellt ein weisses Pulver dar. Er löst sich in 6895 Thln. kalten und 9638 Thln. kochenden Wassers (Vers. Nr. 21), in Wasser, welches Schwefelsäure enthält, ist er weniger löslich und bedarf etwa 11000 bis 12000 Theile (Vers. Nr. 22), von kalter Salzsäure von 8,5 Proc. bedarf er 474 Thle., von kalter Salpetersäure von 4,8 Proc. 432 Thle., von kalter Essigsäure von 15,6 Proc. A, HO dagegen 7843 Thle. (Vers. Nr. 23). Er löst sich in

Kochsalzlösung, wird aber daraus durch Schwefelsäure wieder gefällt. Metaphosphorsäure (Scheerer, Rube), sowie citronensaure Alkalien, nicht aber freie Citronensäure (Spiller) verhindern oder beeinträchtigen die Fällung des Strontians durch Schwefelsäure. In absolutem Alkohol, wie auch in wässerigem Weingeist ist schwefelsaurer Strontian fast völlig unlöslich. Pflanzenfarben verändert er nicht. An der Luft und bei Rothglühhitze ist er unveränderlich, in heftigster Glühhitze ohne Zerlegung schmelzbar. Beim Glühen mit Kohle oder bei Einwirkung reducirender Gase in der Glühhitze geht er in Schwefelstrontium über. Die Lösungen des einfach- und doppelt-kohlensauren Kalis, Natrons und Ammons zerlegen schon bei gewöhnlicher Temperatur den schwefelsauren Strontian vollständig, auch wenn bedeutende Mengen schwefelsaurer Alkalien zugegen sind (H. Rose). Kochen beschleunigt die Zersetzung.

Zusammensetzung:

SrO . .	51,75 . .	56,40
SO ₃ . .	40,00 . .	43,60
	91,75 . .	100,00

b. Der *kohlensaure Strontian* stellt, künstlich erhalten, ein weisses, zartes, lockeres Pulver dar. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 18045 Theilen Wasser (Vers. Nr. 24), Gegenwart von Ammon vermindert seine Löslichkeit (Vers. Nr. 25). In Lösungen von Salmiak und salpetersaurem Ammon löst er sich ziemlich leicht, er wird aber aus diesen Lösungen durch Ammon und kohlensaures Ammon wieder gefällt, und zwar vollständiger als der kohlensaure Baryt. Kohlensäurehaltiges Wasser löst ihn zu doppelt-kohlensaurem Salz. Er reagirt sehr schwach alkalisch. Citronensaure und metaphosphorsaure Alkalien verhindern oder beeinträchtigen die Ausfällung des Strontians durch kohlensaure Alkalien.

An der Luft und in Rothglühhitze ist er unschmelzbar, in heftigster Hitze schmilzt er und verliert allmählich seine Kohlensäure. Beim Glühen mit Kohle bildet sich kaustischer Strontian, während Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

SrO . .	51,75 . .	70,17
CO ₂ . .	22,00 . .	29,83
	73,75 . .	100,00

§. 73.

3. Kalk.

Der Kalk wird entweder als schwefelsaurer oder als kohlensaurer Kalk gewogen. Um ihn in letztere Form zu bringen, wird er in der Regel als oxalsaurer Kalk gefällt.

a. Der wasserfreie *schwefelsaure Kalk* erscheint, künstlich erhalten, als lockeres, weisses Pulver. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 430, bei 100° in 460 Thln. Wasser (Poggiale). Salzsäure, Salpetersäure, Salmiak, schwefelsaures Natron und Kochsalz vermehren die Löslichkeit. Relativ leicht löst sich der schwefelsaure Kalk, namentlich bei gelindem Erwärmen, in einer wässerigen Lösung von unterschwefligsaurem Natron (Diehl). Die wässerige Lösung des Gypses verändert Pflanzenfarben nicht. In Alkohol wie auch in Weingeist von 90 Proc. ist er fast absolut unlöslich. An der Luft zieht er langsam Wasser an, bei dunkler Rothglühhitze ist er unveränderlich, bei sehr heftiger Hellrothglühhitze schmilzt er ohne Zerlegung. Mit Kohle oder unter Einwirkung reducirender Gase geglüht, geht er in Schwefelcalcium über. Von den Lösungen einfach- oder zweifach-kohlensaurer Alkalien wird er noch leichter zersetzt, als der schwefelsaure Strontian.

Zusammensetzung:

CaO	28	41,18
SO ₃	40	58,82
	68	100,00

b. Der *kohlensaure Kalk* stellt, künstlich erhalten, ein weisses, feines Pulver dar. Er löst sich in 10601 Theilen kalten und in 8834 Theilen kochenden Wassers (Vers. Nr. 26). Die Lösung reagirt kaum merklich alkalisch. Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält, löst ihn viel weniger (Vers. Nr. 27), 1 Theil erfordert etwa 65000 Theile. Diese Lösung wird durch klee-saures Ammon nicht gefällt. Salmiak und salpetersaures Ammon erhöhen seine Löslichkeit. Aus durch diese Salze vermittelten Lösungen wird er durch Ammon und kohlensaures Ammon gefällt, und zwar vollständiger als der kohlensaure Baryt. — Neutrale Kali- und Natronsalze erhöhen seine Löslichkeit ebenfalls; völlig verhindert oder wesentlich beeinträchtigt wird die Ausfällung des Kalks durch kohlensaure Alkalien, wenn citronensaure (Spiller) oder metaphosphorsaure (Rube) Alkalien zugegen sind. — In kohlensäurehaltigem Wasser löst sich kohlensaurer Kalk zu doppelt-kohlensaurem Salz. — An der Luft, bei 100° und bei gelinder Glühhitze ist er unveränderlich, bei stärkerem Erhitzen verliert er allmählich seine Kohlensäure, bei Luftzutritt leichter als bei abgeschlossener Luft. Es gelingt mit Hülfe des Gasgebläses ohne Schwierigkeit, im offenen Platintiegel enthaltenen kohlensauren Kalk (etwa 0,5 Grm.) kaustisch zu brennen, mit einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge aber gelingt dies nicht vollständig (vergl. Vers. Nr. 28). Beim Glühen mit Kohle verliert er seine Kohlensäure weit leichter, indem sie als Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

CaO	28	56,00
CO ₂	22	44,00
	50	100,00

c. Der *oxalsaure Kalk* stellt, aus heissen oder concentrirten Lösungen gefällt, ein feines, weisses, aus unendlich kleinen undeutlichen Kryställchen bestehendes, in Wasser fast unlösliches Pulver dar. Betrachtet man die Oxalsäure als zweibasische Säure, so hat es die Formel $2 \text{CaO}, \text{C}_4\text{O}_6 + 2 \text{aq.}$ — Aus kalten, äusserst verdünnten Lösungen sich abscheidend, erscheint er deutlicher krystallinisch und stellt dann ein Gemenge der Salze $2 \text{CaO}, \text{C}_4\text{O}_6 + 2 \text{aq.}$ und $2 \text{CaO}, \text{C}_4\text{O}_6 + 6 \text{aq.}$ dar (Souchay und Lenssen). Gegenwart von freier Oxalsäure und Essigsäure vermehrt die Löslichkeit um ein Geringes. Stärkere Säuren (Salzsäure, Salpetersäure) lösen den oxalsauren Kalk leicht, aus den Lösungen wird er durch Alkalien, wie auch (wenn der Ueberschuss der Säure nicht allzu gross ist) durch überschüssig zugesetzte oxalsaure oder essigsäure Alkalien ohne Zersetzung gefällt. In den Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorbaryum, Chlorcalcium und Chlorstrontium, selbst wenn dieselben heiss und concentrirt sind, löst sich der oxalsaure Kalk nicht, dagegen löst er sich leicht und in erheblichen Mengen in den heissen Lösungen der Salze, welche zur Magnesiagruppe gehören. Aus diesen Lösungen wird er durch einen Ueberschuss von oxalsauren Alkalien wieder niedergeschlagen (Souchay und Lenssen). Citronensaure (Spiller) und metaphosphorsaure (Rube) Alkalien hindern oder beeinträchtigen die Ausfällung des Kalks durch oxalsaure Alkalien. Beim Behandeln des oxalsauren Kalks mit den Lösungen vieler schwerer Metalle, z. B. des Kupferchlorids, salpetersauren Silberoxyds etc., setzt sich der oxalsaure Kalk um, es entsteht lösliches Kalksalz und ein Oxalat des schweren Metalloxydes, welches sich gleich oder später abscheidet (Reynoso). An der Luft und bei 100° ist der oxalsaure Kalk unveränderlich, bei letzterer Temperatur getrocknet hat er immer folgende Zusammensetzung (Vers. Nr. 29, auch Souchay und Lenssen, *Annal. der Chem. und Pharm.* 100. 322):

2 Ca O . .	56 . .	38,36
C ₄ O ₆ . .	72 . .	49,32
2 aq. . .	18 . .	12,32
	146 . .	100,00

Bei 205° verliert der oxalsaure Kalk sein Wasser, ohne Zersetzung zu erleiden, bei einer etwas höheren, noch kaum an die dunkle Rothglühhitze reichenden Temperatur zerfällt das entwässerte Salz ohne eigentliche Kohleabscheidung in Kohlenoxyd und kohlensauren Kalk. Das vorher schneeweisse Pulver nimmt auch im Zustande höchster Reinheit vorübergehend eine graue Farbe an. Bei fortdauerndem Erhitzen verschwindet dieselbe wieder. Hat man den oxalsauren Kalk in zusammenhängenden Stückchen, wie man ihn erhält, wenn er auf einem Filter getrocknet wird, so kann man an dem erwähnten Dunkelwerden den Beginn und Verlauf der Zersetzung deutlich beobachten. Bei vorsichtig geleitetem Erhitzen enthält der Rückstand keine Spur kaustischen Kalk. Wasserhaltiger oxalsaurer Kalk, rasch dunkler Rothgluth ausgesetzt, zersetzt sich unter weit stärkerer Kohleabscheidung.

§. 74.

4. Magnesia.

Die Magnesia wird entweder als schwefelsaure, als pyrophosphorsaure oder als reine Magnesia gewogen. Zur Ueberführung in pyrophosphorsaures Salz fällt man sie als basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia.

a. Die wasserfreie *schwefelsaure Magnesia* stellt eine weisse, undurchsichtige Masse dar. Sie löst sich leicht in Wasser. In absolutem Alkohol ist sie so gut wie unlöslich, von wässrigem wird sie etwas aufgenommen. Pflanzenfarben verändert sie nicht. An der Luft zieht sie rasch Wasser an. Bei mässiger Glühhitze erleidet sie keine, bei ziemlich heftiger eine partielle Zerlegung. Sie verliert dabei einen Theil ihrer Säure und löst sich alsdann in Wasser nicht mehr vollständig auf. Mittelst des Gasgebläses gelingt es ziemlich leicht, aus kleineren Mengen von schwefelsaurer Magnesia alle Schwefelsäure auszutreiben. (Vers. Nro. 30.) Mit Salmiak geglüht, zersetzt sich die schwefelsaure Magnesia nicht.

Zusammensetzung:

MgO . . .	20 . .	33,33
SO ₃	40 . .	66,67
	60 . .	100,00

b. Die *basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia* stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar. Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 15293 Theilen kalten Wassers (Vers. Nr. 31). In Ammon enthaltendem Wasser ist sie viel unlöslicher, 1 Theil erfordert etwa 45000 Theile (Vers. Nr. 32), Salmiak erhöht die Löslichkeit um ein Geringes (Vers. Nr. 34 und Nr. 35). Gegenwart von phosphorsauren Alkalien ist ohne Einfluss. In Säuren, selbst Essigsäure löst sie sich leicht. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel $2\text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}, \text{PO}_5 + 12 \text{ aq.}$ ausgedrückt. Beim Trocknen bei 100° entweichen 10 Aeq. Wasser, beim Glühen entweicht alles Wasser nebst dem Ammon, $2\text{MgO}, \text{PO}_5$ bleibt zurück. Der Uebergang der gewöhnlichen Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure gibt sich durch ein lebhaftes Erglühen der Masse zu erkennen. — Löst man phosphorsaure Ammon-Magnesia in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure und versetzt die Flüssigkeit mit Ammon, so wird die Verbindung wieder vollständig niedergeschlagen, oder richtiger, so vollständig, als es der Löslichkeit des Salzes in Ammon, beziehungsweise Ammon und Ammonsalz enthaltendem Wasser entspricht. — Da Weber (Pogg. 73, S. 152) diese meine früher gemachte Angabe nicht bestätigt fand, so stellte ich weitere Versuche über diesen Gegenstand an (Nr. 33). Dieselben gaben mir genau dasselbe Resultat, wie die früheren.

c. Die *pyrophosphorsaure Magnesia* stellt eine weisse, oft ein wenig ins Graue spielende Masse dar. Sie ist in Wasser kaum, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich, an der Luft und beim Rothglühen un-

veränderlich, in sehr heftiger Hitze ohne Zerlegung schmelzbar. In Weisglühhitze der Einwirkung von Wasserstoff ausgesetzt, entsteht $3 \text{MgO}, \text{PO}_5$, während PH_3 , P und PO_3 entweichen, $3(2 \text{MgO}, \text{P O}_5) = 2(3 \text{Mg O}, \text{P O}_5) + \text{P O}_5$ (Struve*). Feuchtes Curcumapapier verändert pyrophosphorsaure Magnesia nicht, ebensowenig geröthetes Lackmuspapier. — Löst man dieselbe in Salzsäure oder Salpetersäure, setzt Wasser zu, kocht anhaltend und fällt dann mit Ammon im Ueberschuss, so erhält man einen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia, welcher, gegläht, nicht eben so viel $2 \text{MgO}, \text{PO}_5$ liefert, als man angewendet hatte; der Verlust beträgt nach Weber 1,3 bis 2,3 Proc. — Meine Versuche (Nr. 36) bestätigen dies und zeigen, unter welchen Umständen der Verlust am geringsten ist. Durch andauerndes Schmelzen mit kohlen saurem Natronkali wird die pyrophosphorsaure Magnesia vollständig zerlegt und die Phosphorsäure in den dreibasischen Zustand zurückgeführt. Behandelt man daher die geschmolzene Masse mit Salzsäure, fügt Wasser und Ammon zu, so erhält man beim Glühen des Niederschlages die ganze Menge wieder.

Zusammensetzung:

PO_5 . .	71,00 . .	63,96
2MgO .	40,00 . .	36,04
		111,00 . . 100,00

d. Die *reine Magnesia* stellt ein weisses, leichtes, lockeres Pulver dar. Sie löst sich in 55368 Theilen kalten und in der gleichen Menge kochenden Wassers (Vers. Nr. 37). Die Lösungen reagiren sehr schwach alkalisch. In Salzsäure und anderen Säuren löst sie sich ohne Gasentwicklung. Die Magnesia löst sich ferner leicht und in Menge in den Lösungen neutraler Ammonsalze, und auch in den Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium ist sie löslicher als in Wasser (Vers. Nr. 38). An der Luft zieht Magnesia langsam Kohlensäure und Wasser an. In starker Rothglühhitze bleibt sie unverändert und nur bei den höchsten Hitzgraden schmilzt sie oberflächlich.

Zusammensetzung:

Mg . . .	12 . .	60,03
O	8 . .	39,97
		20 . . 100,00

Basen der dritten Gruppe.

§. 75.

1. Thonerde.

Die Thonerde wird in der Regel als Hydrat, zuweilen als basisch essigsäure oder basisch ameisensäure Thonerde gefällt und stets im reinen Zustande gewogen.

*) Journ. f. prakt. Chem. 79. 349.

a. Das *Thonerdehydrat* stellt, frisch gefällt, einen gallertartigen Niederschlag dar, der immer kleine Antheile der Säure, an welche die Thonerde gebunden war, wie auch des Alkalis, durch welches sie abgeschieden wurde, zurückhält und sich durch Auswaschen nur schwierig davon befreien lässt.

Das Thonerdehydrat ist in reinem Wasser unlöslich, in Kali, Natron und Aethylamin (Sonnenschein) leicht löslich, in Aetzammon schwer, in kohlensaurem Ammon nicht löslich. Die Löslichkeit desselben in Aetzammon wird durch gleichzeitig anwesende Ammonsalze sehr gemindert (Vers. Nr. 39). Die Richtigkeit meiner Angaben, welche sich auf die bei Ausarbeitung der ersten Auflage angestellten und sub. 39 mitgetheilten Versuche stützte, ist später durch eine umfassendere Arbeit von Malaguti und Durocher (Annal. de Chim. et de Phys. 3 Sér. 16. 421), sowie durch eine weitere, welche mein früherer Assistent, Herr J. Fuchs, ausführte, vollkommen bestätigt worden. Die ersteren geben weiter an, dass, wenn man eine Thonerdelösung mit Schwefelammonium fülle, die Flüssigkeit, auch wenn man sie schon nach 5 Minuten abfiltrire, frei von Thonerde sei. — Fuchs fand dies nicht bestätigt (Vers. Nr. 40). — Das Thonerdehydrat löst sich, frisch gefällt, in Salzsäure oder Salpetersäure leicht; nach dem Abfiltriren oder auch nach längerem Stehen unter der Flüssigkeit, aus welcher es gefällt wurde, dagegen löst es sich in den oben genannten Säuren viel schwieriger und nur bei längerem Digeriren auf. Es schwindet beim Trocknen sehr zusammen, und stellt alsdann entweder eine harte, durchscheinende, gelbliche, oder eine weisse, erdige Masse dar. Beim Glühen verliert es sein Wasser, häufig unter geringer Decrepitation, immer unter starker Volumverminderung.

b. Die nach a. durch Glühen des Hydrats erhaltene *Thonerde* erscheint nach mässigem Glühen als eine lockere, zart anzufühlende Masse, sehr heftig geglüht stellt sie harte zusammengebackene Stückchen dar. In heftigster Weissglühhitze schmilzt sie zu einem klaren Glase. Die geglühte Thonerde löst sich in verdünnten Säuren sehr schwierig, in rauchender Salzsäure bei längerem Digeriren in der Wärme langsam aber vollständig auf. Ziemlich leicht und rasch löst sie sich, wenn man sie erst mit einer Mischung von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser erhitzt und später, zur Lösung der gebildeten schwefelsauren Thonerde, Wasser zufügt (A. Mitscherlich*). Im Wasserstoffgasstrom geglüht bleibt Thonerde unverändert. Mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen wird sie aufgeschlossen, so dass sich der Rückstand dann leicht in Wasser löst. Beim Glühen der Thonerde mit Salmiak entweicht Chloraluminium; es gelingt aber nicht, eine vollständige Verflüchtigung derselben zu bewerkstelligen (H. Rose). Schmelzt man Thonerde mit der zehnfachen Menge kohlensauren Natrons bei sehr hoher Temperatur, so entsteht in Wasser lösliches Natron-Aluminat (R. Richter).

*) Journ. f. prakt. Chemie 81. 110.

Reine Thonerde auf feuchtes rothes Lackmuspapier gelegt, bläut dasselbe nicht.

Zusammensetzung:

2 Al . . 27,50 . . 53,40

3 O . . 24,00 . . 46,60

51,50 . . 100,00

c. Versetzt man die Lösung eines Thonerdesalzes mit kohlen-saurem Natron oder kohlen-saurem Ammon, bis der entstehende Niederschlag beim Umrühren nur eben noch verschwindet, fügt essig-saures Natron oder essig-saures Ammon in reichlicher Menge zu und kocht einige Zeit, so schlägt sich die Thonerde als basisch essig-saure Thonerde in Gestalt eines durchscheinenden Niederschlages fast ganz vollständig nieder, so dass sich aus dem Filtrate beim Kochen mit Salmiak und Ammon nur noch unwäg-bare Flöckchen von Thonerdehydrat abscheiden. Bei Anwendung zu ge-ringer Mengen von essig-saurem Natron erscheint der Niederschlag körni-ger; das Filtrat enthält alsdann grössere Mengen von Thonerde. Der Niederschlag lässt sich nicht besonders gut abfiltriren und auswaschen. Man verwende dabei siedendes Wasser, dem man etwas essig-saures Natron oder essig-saures Ammon zusetzt. Der Niederschlag löst sich in Salzsäure leicht auf.

d. Verwendet man statt der in c. genannten essig-sauren Salze die entsprechenden ameisen-sauren, so erhält man einen flockigen voluminösen Niederschlag von basisch ameisen-saurer Magnesia, der sich ohne alle Schwierigkeit auswaschen lässt (Fr. Schulze*).

§. 76.

2. Chromoxyd.

Das Chromoxyd wird in der Regel als Hydrat gefällt, stets in reinem Zustande gewogen.

a. Das *Chromoxydhydrat* stellt, aus grünen Chromoxydlösungen frisch gefällt, einen grünlichgrauen gelatinösen Niederschlag dar, welcher in Wasser nicht, in Kali- und Natronlauge in der Kälte leicht zur dunkel-grünen Flüssigkeit, in Ammon in der Kälte in ziemlich geringer Menge zur hellviolettrothen Flüssigkeit, in Säuren leicht mit dunkelgrüner Farbe löslich ist. Gegenwart von Salmiak ist auf die Löslichkeit des Hydrats in Ammon ohne Einfluss. Beim Kochen scheidet sich sowohl aus der kalischen, als aus der ammoniakalischen Lösung alles Oxyd ab (Versuch Nr. 41). Getrocknet stellt das Hydrat ein grünlichblaues Pulver dar, welches beim gelinden Glühen sein Hydratwasser verliert,

*) Chem. Centralbl. 1861. 3.

b. Das *Chromoxyd* erscheint, durch Erhitzen des Hydrats bis zur dunkeln Rothglühhitze dargestellt, als dunkelgrünes Pulver, welches beim stärkeren Erhitzen ohne Gewichtsverminderung unter lebhaftem Erglühen eine hellere Farbe annimmt. Das schwach geglühte Oxyd ist in Salzsäure schwer löslich, das stark geglühte unlöslich, beim Glühen mit Salmiak erleidet es keine Veränderung, ebensowenig beim Glühen im Wasserstoffstrom.

Zusammensetzung:

2Cr . .	52,48 . .	68,62
3O . .	24,00 . .	31,38
	76,48 . .	100,00

Basen der vierten Gruppe.

§. 77.

1. Zinkoxyd.

Das Zink wird als Oxyd oder als Schwefelzink gewogen. Die Ueberführung in Oxyd wird entweder durch Fällung des Zinks als basisch kohlen-saures Zinkoxyd, als Schwefelzink oder auch durch Glühen vermittelt.

a. Das *basisch kohlen-saure Zinkoxyd* stellt, frisch gefällt, einen weissen, flockigen Niederschlag dar, welcher in Wasser fast unlöslich (1 Thl. erfordert 44600 Thle. Vers. Nr. 42), in Kali, Natron, Ammon, kohlen-saurem Ammon und Säuren leicht löslich ist. Kocht man die Lösungen in Kali- oder Natronlauge, so bleiben sie, wenn sie concentrirt sind, unverändert, sind sie aber verdünnt, so scheidet sich fast alles Zinkoxyd als weisser Niederschlag aus. — Die Lösungen in Ammon oder kohlen-saurem Ammon scheiden, namentlich wenn sie verdünnt sind, beim Kochen ebenfalls Zinkoxyd aus. — Fällt man eine neutrale Zinklösung mit kohlen-saurem Natron oder Kali, so entweicht, weil der entstehende Niederschlag nicht ZnO, CO_2 , sondern eine Verbindung von Zinkoxydhydrat mit kohlen-saurem Zinkoxyde in wechselnden, durch Concentration und Fällungsweise bedingten, Verhältnissen ist, Kohlensäure. Durch ihre Vermittelung bleibt ein Theil des Zinkoxyds in Auflösung, daher die Flüssigkeit, kalt abfiltrirt, mit Schwefelammonium einen Niederschlag gibt. Nimmt man die Fällung jedoch in der Kochhitze vor und erhitzt alsdann noch eine Zeit lang zum Sieden, so ist die Fällung in der Art vollständig, dass das Filtrat durch Schwefelammonium nicht getrübt wird. Nach vielstündigem Stehen setzen sich jedoch aus der damit vermischten Flüssigkeit fast unwägbare Flocken von Schwefelzink ab. Verfährt man nach der angegebenen Weise, so lässt sich der Niederschlag durch Auswaschen

mit heissem Wasser vollständig vom Alkaligehalt befreien. — Bei Gegenwart von Ammonsalzen ist die Fällung nicht eher in eben genannter Weise vollständig, bis alles Ammon ausgetrieben ist. — Verdampft man die Lösung eines Zinksalzes mit überschüssigem kohlen-sauren Kali oder Natron bei gelinder Hitze zur Trockne und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, so kommt ein merkbarer Theil des Zinks als kohlen-saures Zinkoxydalkali in Auflösung, verdampft man kochend zur Trockne und über-gießt den Rückstand mit heissem Wasser, so ist die Fällung nach oben bezeichneter Art vollständig. — Getrocknet stellt das basisch kohlen-saure Zinkoxyd ein blendend weisses, lockeres Pulver dar, welches beim Glühen in Zinkoxyd übergeht.

b. Das *Zinkoxyd* stellt, durch Glühen aus dem kohlen-sauren erhalten, ein weisses leichtes Pulver mit einem Stich ins Gelbliche dar. Beim Erhitzen wird es gelb, beim Erkalten wieder weiss. Beim Glühen mit Kohle entweicht Kohlenoxyd und Zinkdampf. Beim Glühen in einem raschen Strome Wasserstoffgas erhält man metallisches Zink, während bei schwachem Gasstrom krystallisirtes Zinkoxyd erhalten wird (St. Claire Deville). Auch im letzteren Falle entweicht ein Theil des Zinks als Zinkdampf. In Wasser ist das Zinkoxyd unlöslich, auf feuchtes Curcumapapier gelegt, bewirkt es keine Bräunung. Von Säuren wird es leicht und ohne Gasentwicklung gelöst. — Mit Salmiak geglüht, liefert es geschmolzenes Chlorzink, das sich beim Ausschluss der Luft sehr schwer, beim Zutritt derselben aber und mit Salmiakdämpfen leicht gänzlich verflüchtigt. Mit einer genügenden Menge Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geglüht, erhält man die dem Oxyd entsprechende Menge Schwefelzink (H. Rose).

Zusammensetzung:

Zn . .	32,53 . .	80,26
O . . .	8,00 . .	19,74
	40,53 . .	100,00

c. Das *Schwefelzink* stellt, frisch gefällt, einen weissen lockeren Niederschlag (ZnS, HO) dar. Bei Fällung desselben kommen — nach neu von mir angestellten Versuchen*) — folgende Thatsachen in Betracht: Farbloses Schwefelammonium fällt verdünnte Zinklösungen, aber nur langsam, gelbes Schwefelammonium fällt verdünnte Zinklösungen (1 : 5000) gar nicht. Salmiak befördert die Fällung nach Zeitdauer wie Vollständigkeit sehr. Freies Ammon bewirkt, dass der Niederschlag etwas länger suspendirt bleibt, ist aber im Uebrigen nicht von nachtheiligem Einfluss. Unter Berücksichtigung der mitgetheilten Bedingungen günstigster Ausfällung lässt sich Zinkoxyd durch Schwefelammonium aus einer Flüssigkeit ausfällen, auch wenn dieselbe nur $\frac{1}{800000}$ enthält, vorausgesetzt, dass man 24 Stunden an einem gelinde warmen Orte stehen

*) Journ. f. prakt. Chemie. 82. 263.

lässt. — Das hydratische Schwefelzink verstopft in Folge seiner schleimigen Beschaffenheit die Poren des Filters leicht und lässt sich daher nur schwierig auf dem Filter auswaschen. Das Auswaschen gelingt am besten, wenn man Schwefelammonium enthaltendes Wasser nimmt, dem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt keinen Salmiak zufügt (Analyt. Beleg. Nr. 43). — Das hydratische Schwefelzink löst sich weder in Wasser, noch in ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien oder den einfachen Schwefelverbindungen der Alkalimetalle. Von Salzsäure und Salpetersäure wird es leicht und vollständig, von Essigsäure höchst wenig gelöst. Getrocknet erscheint der Niederschlag als weisses Pulver, welches bei 100° C. die Hälfte, beim Glühen seinen ganzen Gehalt an Wasser verliert. Bei letzterer Operation entweicht etwas Schwefelwasserstoff und das zurückbleibende Schwefelzink enthält Zinkoxyd. Durch Rösten an der Luft und heftiges Glühen des Rückstandes lassen sich kleinere Mengen von Schwefelzink leicht in Zinkoxyd überführen. — Beim Glühen des mit Schwefelpulver gemengten getrockneten Schwefelzinks im Wasserstoffstrom erhält man reines wasserfreies Schwefelzink (H. Rose).

Zusammensetzung:

Zn . . .	32,53	..	67,03
S . . .	16,00	..	32,97
			48,53
			.. 100,00

§. 78.

2. Manganoxydul.

Das Mangan wird entweder als Manganoxyduloxyd [(MnO + Mn₂O₃) = Mn₃O₄], als Mangansulfür oder als schwefelsaures Manganoxydul gewogen. — Ausser diesen Verbindungen haben wir noch diejenigen kennen zu lernen, in welchen es, behufs seiner Bestimmung in ersterer Form, gefällt wird, nämlich kohlen-saures Manganoxydul, Manganoxydulhydrat und Manganhyperoxyd.

a. Das *kohlen-saure Manganoxydul* stellt, frisch gefällt, einen weissen, flockigen Niederschlag dar, welcher in reinem Wasser so gut wie nicht, in kohlen-säurehaltigem etwas leichter löslich ist. Kohlen-saures Natron oder Kali vermehren seine Löslichkeit nicht. Salmiaklösung nimmt ihn im frisch gefällten Zustande ziemlich leicht auf, daher die Fällung einer Manganlösung durch kohlen-saures Kali oder Natron bei Gegenwart von Salmiak (oder der eines anderen Ammonsalzes) nicht eher vollständig geschieht, bis derselbe völlig zerlegt ist. — Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt oder mit lufthaltigem Wasser ausgewaschen, namentlich aber in Berührung mit kohlen-saurem Alkali, nimmt der Niederschlag langsam eine schmutzig bräunlich-weiße Farbe an, indem sich ein Theil in Mangan-

oxyduloxydhydrat verwandelt. Beim Auswaschen des Niederschlages erhält man öfters ein etwas trübes Waschwasser. Lässt man dasselbe längere Zeit an einem warmen Orte stehen, so scheidet sich das darin befindliche Mangan in braunen Flöckchen aus. — Bei Abschluss der Luft getrocknet, stellt der Niederschlag ein zartes, weisses, luftbeständiges Pulver $[2(\text{MnO}, \text{CO}_2) + \text{aq.}]$, bei Zutritt der Luft getrocknet, ein mehr oder weniger schmutzig weisses dar. — Beim heftigen Glühen an der Luft wird dasselbe zuerst schwarz, dann geht es in braunes Manganoxyduloxyd über. Die Ueberführung erfordert indess einige Zeit und darf nie als beendet angesehen werden, bis zwei Wägungen, zwischen denen der Niederschlag aufs Neue bei Luftzutritt geglüht worden ist, vollkommen übereinstimmen. Beim Glühen des mit Schwefelpulver gemengten kohlen-sauren Manganoxyduls im Wasserstoffstrom erhält man Mangansulfür (H. Rose).

b. Das *Manganoxydulhydrat* stellt, frisch gefällt, einen weissen, flockigen, in Wasser und Alkalien unlöslichen, in Salmiak löslichen Niederschlag dar, welcher an der Luft schnell braun wird, indem sich Oxyduloxydhydrat bildet. Beim Trocknen an der Luft erhält man ein braunes, abfärbendes Pulver (Manganoxyduloxydhydrat), welches beim heftigen Glühen an der Luft in Manganoxyduloxyd, beim Glühen mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom in Mangansulfür übergeht.

c. Das *Manganoxyduloxyd*, in welches alle Oxydationsstufen des Mangans beim Glühen an der Luft zuletzt übergehen, stellt, künstlich erhalten, ein braunes Pulver dar. Beim jedesmaligen Erhitzen nimmt es eine dunklere Farbe an, ändert aber sein Gewicht nicht. Es ist in Wasser unlöslich, verändert Pflanzenfarben nicht, geht, mit Salmiak geglüht, in Chlorür über, löst sich, mit concentrirter Salzsäure erhitzt, unter Entwicklung von Chlor zu Chlorür $(\text{Mn}_3 \text{O}_4 + 4 \text{ClH} = 3 \text{Mn Cl} + \text{Cl} = 4 \text{HO})$. Beim Glühen mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geht es in Mangansulfür über (H. Rose).

Zusammensetzung:

3 Mn . .	82,50 . .	72,05
4 O . . .	32,00 . .	27,95
	114,50 . .	100,00

d. Das *Manganhyperoxyd* erhält man bei Analysen öfters, indem man eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Manganoxydul einer steigenden Temperatur aussetzt. Bei 140°C . scheiden sich schon braune Flocken aus, bei 155°C . entwickelt sich viel salpetrige Säure und alles Mangan scheidet sich als wasserfreies Hyperoxyd aus. Es ist braunschwarz, setzt sich mit glänzender Oberfläche an die Gefässwände an, löst sich nicht in schwacher, in geringer Menge in heisser, concentrirter Salpetersäure (Deville). In Salzsäure löst es sich unter Chlorentwicklung, in Schwefelsäurehydrat unter Entbindung von Sauerstoff. — Auch im hydratischen Zustande wird das Manganhyperoxyd bei analytischen Trennungen nicht selten erhalten, so wenn man eine Manganoxydullösung mit unterchlorig-

saurem Natron oder, nach Zusatz von essigsauerm Natron, in der Wärme mit Chlor fällt. Der braunschwarze flockige Niederschlag ist, auf angegebene Art entstanden, alkalihaltig und lässt sich durch Auswaschen nicht wohl vollständig von Alkali befreien.

e. Das *Schwefelmangan* erscheint, auf nassem Wege dargestellt, als ein fleischrother Niederschlag. Bei seiner Fällung ist, nach neu von mir angestellten Versuchen*), zu beachten, dass dieselbe schlecht und unvollständig gelingt, wenn man zu einer reinen Manganlösung nur Schwefelammonium, gleichgültig ob farbloses oder gelbes, setzt, während sie sehr gut von Statten geht, wenn noch Chlorammonium zugefügt wird. Selbst eine sehr grosse Menge Chlorammonium hindert die vollständige Ausfällung nicht; die Anwesenheit einer grossen Menge freien Ammons beeinträchtigt die vollständige Ausfällung etwas. In allen Fällen muss man mindestens 24, bei sehr verdünnten Lösungen aber 48 Stunden vergehen lassen, bevor man abfiltrirt. — Als Fällungsmittel ist gelbliches Schwefelammonium am geeignetsten. Bei Anwesenheit von Chlorammonium ist selbst ein grösserer Ueberschuss von Schwefelammonium ohne Nachtheil. Hält man die mitgetheilten günstigsten Bedingungen ein, so kann man mit Schwefelammonium das Mangan noch aus Lösungen fällen, welche nur $\frac{1}{400000}$ Manganoxydul enthalten. — Bleibt das fleischrothe hydratische Schwefelmangan längere Zeit unter der Flüssigkeit, aus welcher es ausgefällt wurde, stehen, so geht es zuweilen in grünes wasserfreies Mangansulfür über. Manchmal tritt diese Erscheinung schon nach Stunden oder Tagen, zuweilen aber erst nach Wochen ein. — In wässrigen Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure etc.) löst sich das hydratische Schwefelmangan unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, oder beim Auswaschen mit lufthaltigem Wasser wird es braun, es bildet sich Manganoxyduloxydhydrat und gleichzeitig etwas schwefelsaures Manganoxydul. Beim Auswaschen des hydratischen Schwefelmangans setze man daher stets Schwefelammonium zu und halte das Filter mit dem Waschwasser möglichst voll. Dem Umstand, dass das Filtrat trübe durchläuft, beugt man vor, indem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt keinen Salmiak zusetzt (Vers. Nr. 44). — Beim Glühen des mit Schwefel gemengten Niederschlages im Wasserstoffstrom entsteht wasserfreies Mangansulfür. Hat man gelinde geglüht, so ist dasselbe hellgrün, hat man stark geglüht, dunkelgrün bis schwarz. Weder das grüne noch das schwarze Schwefelmangan zieht schnell Sauerstoff oder Wasser aus der Luft an (H. Rose).

Zusammensetzung:

Mn . . .	27,5 . .	63,22
S	16,0 . .	36,78
	43,5 . .	100,00

f. Das *schwefelsaure Manganoxydul* stellt im wasserfreien Zustande, wie man es durch Erhitzen des krystallisirten erhält, eine weisse, zer-

*) Journ. f. prakt. Chemie 82. 265.

reih
Ro
es
Säu
ents
Man

hab
als

gan
schl
Kal
Luf

verä
unl
mit
bein

stell
Aus
dass
oxy
statt
selb
Am
Flüs
loses

reibliche, in Wasser leicht lösliche Masse dar. — Es hält sehr schwache Rothglühhitze ohne Zersetzung aus; bei irgend heftigerem Glühen wird es mehr oder weniger vollständig zerlegt, indem Sauerstoff, schweflige Säure und wasserfreie Schwefelsäure entweichen und Manganoxyduloxyd entsteht. Mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geglüht, geht es in Mangansulfür über (H. Rose).

Zusammensetzung:

MnO	..	35,50	..	47,02
SO ₃	...	40,00	..	52,98
				75,50 .. 100,00

§. 79.

3. Nickeloxydul.

Das Nickel wird stets als Oxydul gewogen. Ausser dieser Verbindung haben wir noch das Nickeloxydulhydrat und das Schwefelnickel als die Formen kennen zu lernen, in welchen das Nickel gefällt wird.

a. Das *Nickeloxydulhydrat* stellt einen apfelgrünen, in Wasser fast ganz unlöslichen, in Ammon und kohlensaurem Ammon löslichen Niederschlag dar. Aus diesen Lösungen wird es durch überschüssig zugesetztes Kali oder Natron vollständig gefällt, namentlich beim Erhitzen. An der Luft ist es unveränderlich, beim Glühen geht es in Nickeloxydul über.

b. Das *Nickeloxydul* stellt ein schmutzig graugrünes Pulver dar. Es verändert sein Gewicht beim Glühen an der Luft nicht, in Wasser ist es unlöslich, in Salzsäure leicht löslich, Pflanzenfarben verändert es nicht, mit Salmiak geglüht, geht es in metallisches Nickel über (H. Rose), auch beim Glühen in Wasserstoff- oder Kohlenoxydgas wird es leicht reducirt.

Zusammensetzung:

Ni	...	29,5	...	78,67
O	...	8,0	...	21,33
				37,5 ... 100,00

c. Das auf nassem Wege dargestellte wasserhaltige *Schwefelnickel* stellt einen schwarzen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar. Bei seiner Ausfällung ist, nach neu von mir angestellten Versuchen*), zu beachten, dass die Fällung nicht gut gelingt, wenn man zu einer reinen Nickeloxydullösung nur Schwefelammonium setzt, während sie ohne Schwierigkeit stattfindet, wenn Salmiak zugegen ist. Selbst eine grosse Menge desselben ist ohne allen Nachtheil. Sehr zu vermeiden ist dagegen freies Ammon; sobald es vorhanden, bleibt Nickel gelöst. Die überstehende Flüssigkeit erscheint alsdann braun. Als Fällungsmittel wähle man farbloses oder hellgelbes Schwefelammonium, welches kein freies Ammon ent-

*) Journ. f. prakt. Chemie 82. 257.

hält, und vermeide einen grossen Ueberschuss desselben. Hält man die mitgetheilten günstigsten Bedingungen zur Ausfällung ein, so lässt sich — wenn man 48 Stunden Zeit gönnt — das Nickel mit Schwefelammonium noch aus Lösungen ausfällen, welche nur $\frac{1}{800000}$ Nickeloxydul enthalten. Da der Niederschlag bei Berührung mit Luft Sauerstoff aufnimmt und in schwefelsaures Nickeloxydul übergeht, so verwende man, um diesem Uebelstande vorzubeugen, zum Auswaschen Schwefelammonium enthaltendes Wasser, dem man zweckmässig anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt kein Chlorammonium zufügt, und halte das Filter stets möglichst voll (Vers. Nr. 45). — Aus bräunlichen Filtraten, welche Schwefelnickel gelöst enthalten, fällt dieses nieder, wenn man sie mit Essigsäure ansäuert und dann längere Zeit kocht. — Auch in concentrirter Essigsäure löst sich Schwefelnickel sehr wenig, etwas mehr in Salzsäure, leichter wird es von Salpetersäure, am besten von Königswasser gelöst. — Beim Glühen geht es in wasserfreies Schwefelnickel über, beim Glühen an der Luft in eine basische Verbindung von Nickeloxyd mit Schwefelsäure. Glüht man es mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrom, so erhält man geschmolzenes Schwefelnickel (Ni_2S) von blassgelber Farbe und metallischem Glanz. Seine Zusammensetzung ist jedoch nicht völlig constant (H. Rose).

§. 80.

4. Kobaltoxydul.

Die Formen, in welche das Kobalt zum Behufe seiner Bestimmung am besten übergeführt wird, sind folgende: reines metallisches Kobalt, Kobaltoxyduloxyd, schwefelsaures Kobaltoxydul, salpetersaures Kobaltoxydkali. Ausser den Eigenschaften dieser Verbindungen haben wir noch die des Kobaltoxydulhydrats und des Schwefelkobalts, als der Formen, welche die Bestimmung vermitteln, kennen zu lernen.

a. *Kobaltoxydulhydrat.* Fällt man eine Kobaltoxydullösung mit Kali, so erhält man zuerst einen blauen Niederschlag (basisches Salz), welcher beim Kochen mit Kaliüberschuss bei Abschluss der Luft in hellrothes Hydrat übergeht, bei Zutritt der Luft hingegen missfarbig wird, indem sich ein Theil des Oxydulhydrats in Oxydhydrat verwandelt. Das so dargestellte Hydrat enthält jedoch stets noch eine gewisse Quantität der Säure und selbst nach dem vollständigsten Auswaschen mit heissem Wasser noch eine beträchtliche Menge des zur Fällung angewendeten Alkalis (Fremy, Journ. f. prakt. Chem. 57. 81). Ich fand diese Angabe vollkommen bestätigt (Vers. Nr. 46). Glüht man daher den Niederschlag in Wasserstoffgas und bringt das erhaltene metallische Kobalt mit feuchtem Curcumapapier in Berührung, so bemerkt man eine starke alkalische Reaction. Dieses nicht zu vermeidenden Alkaligehaltes halber eignet sich das so erhaltene Oxyd oder Metall nicht zur Bestimmung des Kobalts. —

Das
Am
nahm

in ein
Kobal
schwe
bei sc
Luft
stark
beim
säure
unter
Salpet

e
schwa
dem F
Forme
sich r
Chlorü
dabei
der in
löslich
über (

d
schwar
lichen
gestell
allein
und vo
farblos
Einhal
durch
selbe n
dargeb
oxydul
Wasser

*)
82, 262.
Fres

Das Kobaltoxydulhydrat ist in Wasser wie auch in Kali unlöslich, in Ammonsalzen löslich, an der Luft getrocknet wird es unter Sauerstoffaufnahme bräunlich.

b. Glüht man reines Chlorkobalt oder salpetersaures Kobaltoxydul in einem Ströme von Wasserstoffgas, so erhält man *reines metallisches Kobalt*, in Gestalt eines grauschwarzen Metallpulvers. Dasselbe schmilzt schwerer als Gold, wird vom Magneten angezogen. — Fand die Reduction bei schwacher Hitze statt, so verbrennt das fein zertheilte Metall an der Luft zu Oxyduloxyd. Dies findet nicht statt, wenn man beim Reduciren stark glüht. Das Kobalt wirkt bei gewöhnlicher Temperatur oder auch beim Sieden nicht zersetzend auf Wasser, bei Gegenwart von Schwefelsäure zersetzt es dasselbe. Mit Schwefelsäurehydrat erhitzt, liefert es unter Entbindung von schwefliger Säure schwefelsaures Kobaltoxydul; in Salpetersäure löst es sich leicht zu salpetersaurem Oxydul.

c. Glüht man salpetersaures Kobaltoxydul, so erhält man einen schwarzen Rückstand von constanter Zusammensetzung. Derselbe ist das dem Eisenoxyduloxyd entsprechende *Kobaltoxyduloxyd* und hat somit die Formel $\text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3$ oder Co_3O_4 (Rammelsberg, Fremy). Es löst sich nicht in Wasser, in warmer Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Chlorür; beim Glühen mit Salmiak bleibt metallisches Kobalt. Wirkt dabei Sauerstoff oder Luft ein, so geht das erst entstandene Chlorür wieder in zum Theil amorphes, zum Theil krystallinisches in Salzsäure unlösliches, in concentrirter Schwefelsäure aber lösliches Oxyduloxyd, C_3O_4 , über (Ph. Schwarzenberg*).

Zusammensetzung:

Co_3 . .	88,5 . .	73,44
O_4 . . .	32,0 . .	26,56
	120,5 . .	100,00

d. Das auf nassem Wege dargestellte *Schwefelkobalt* stellt einen schwarzen, in Wasser, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen Niederschlag dar. Bei seiner Ausfällung ist, nach neu von mir angestellten Versuchen**), zu beachten, dass sie durch Schwefelammonium allein langsam und unvollständig, bei Gegenwart von Salmiak aber rasch und vollständig erfolgt. Freies Ammon bringt kaum Nachtheil; ob man farbloses oder gelbes Schwefelammonium nimmt, ist gleichgültig. — Unter Einhaltung der mitgetheilten günstigsten Bedingungen lässt sich Kobalt durch Schwefelammonium noch aus einer Lösung fällen, auch wenn dieselbe nur $\frac{1}{800000}$ Kobaltoxydul enthält. — Im feuchten Zustande der Luft dargeboten, oxydirt sich das Schwefelkobalt zu schwefelsaurem Kobaltoxydul. Man verwende daher zum Auswaschen schwefelammoniumhaltiges Wasser und halte das Filter möglichst voll. Zweckmässig ist es, dem

*) Annal. der Chemie und Pharm. 97. 211. — **) Journ. f. prakt. Chemie 82, 262.

Waschwasser anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt kein Chlorammonium zuzufügen. Das Schwefelkobalt löst sich in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren wenig, leichter in concentrirtem, am leichtesten in erwärmtem Königswasser. — Mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom geglüht, erhält man je nach der Temperatur des Glühens verschiedene Schwefelungsstufen des Kobaltes. Da man somit über die Zusammensetzung des Rückstandes im Ungewissen bleibt, so eignet sich derselbe nicht zur Bestimmung des Kobaltes (H. Rose).

e. Das *schwefelsaure Kobaltoxydul* krystallisirt in Verbindung mit 7 aq. schwierig in schön rothen, schiefen, rhombischen Säulen. Die Krystalle verlieren bei mässigem Erhitzen sämtliches Wasser und gehen in rosenrothes, wasserfreies Salz über. Dieses erträgt gelinde Glühhitze, ohne Säure zu verlieren. Es löst sich etwas schwierig in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Zusammensetzung:

CoO . . .	37,5 . .	48,39
SO ₃ . . .	40,0 . .	51,61
	77,5 . .	100,00

f. Das *salpetrigsaure Kobaltoxydkali*, durch Vermischen einer Kobaltoxydullösung mit salpetrigsaurem Kali und etwas Salpetersäure oder Essigsäure leicht zu erhalten, stellt einen schön gelben, krystallinischen Niederschlag dar. Derselbe ist in reinem Wasser sehr merklich, in Kochsalz und Salmiak enthaltendem noch reichlicher löslich. In concentrirteren Lösungen der Kalisalze (KO, SO₃, — KCl, — KO, NO₅, — KO, A) dagegen ist er unlöslich, selbst beim Kochen. Auch eine kleine Menge freier Essigsäure wirkt alsdann nicht lösend. Alkohol von 80 Proc. löst nicht, kochendes Wasser löst, wiewohl nicht reichlich, zu einer rothen Flüssigkeit auf. — Durch Kalilauge wird die Verbindung schwierig, durch Natronlauge oder Barytwasser leicht zersetzt, unter Ausscheidung von braunem Kobaltoxydhydrat (A. Stromeyer*). — Die bei 100° C. getrocknete Verbindung hat nach demselben folgende Zusammensetzung:

Co ₂ O ₃ . . .	83,00 . .	19,20
3 KO . . .	141,33 . .	32,69
5 NO ₃ . . .	190,00 . .	43,95
2 HO . . .	18,00 . .	4,16
	432,33 . .	100,00

100 Theile der Verbindung entsprechen somit 17,35 Kobaltoxydul (CoO) oder 13,64 Kobalt. Beim Glühen wird die Verbindung zersetzt und liefert alkalihaltiges Kobaltoxyduloxyd.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 218.

§. 81.

5. Eisenoxydul und 6. Eisenoxyd.

Das Eisen wird gewöhnlich als Oxyd, zuweilen als Eisensulfür gewogen. Ausser diesen Verbindungen haben wir das Eisenoxydhydrat, das bernsteinsaure Eisenoxyd, das essigsäure Eisenoxyd und das ameisensaure Eisenoxyd als die Formen, welche öfters die Bestimmung des Eisens vermitteln, kennen zu lernen.

a. Das *Eisenoxydhydrat* stellt, frisch gefällt, einen rothbraunen, in Wasser, Alkalien und Ammonsalzen unlöslichen, in Säuren leichtlöslichen, beim Trocknen ausserordentlich stark schwindenden Niederschlag dar. Getrocknet erscheint derselbe als eine braune, harte Masse von glänzendem muschligen Bruch. Der Niederschlag enthält, wenn man beim Fällen das Alkali nicht im Ueberschuss anwendet, basisches Salz, bei Anwendung von überschüssigem Alkali findet sich etwas von diesem in dem Niederschlage, daher man bei Analysen nur mit Ammon fallen darf. — Unter gewissen Umständen, z. B. durch längeres Erhitzen einer Lösung von essigsäurem Eisenoxyd im Wasserbad (wobei die blutrothe Lösung ziegelroth und im auffallenden Licht trübe wird) und nachherigen Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Alkalisalz erhält man ein rothbraunes Hydrat, welches in kalten Säuren, selbst in concentrirten, gar nicht löslich ist und selbst von kochender Salpetersäure nicht angegriffen wird (L. Pean de St. Gilles *).

b. Beim Glühen geht das Oxydhydrat in *Eisenoxyd* über. War das Oxydhydrat nicht sehr sorgfältig getrocknet, so werden, durch die Gewalt des in den festen, aussen getrockneten Stückchen erzeugten Dampfes, leicht Theilchen des Oxyds umhergeworfen. Reines Eisenoxyd auf feuchtes geröthetes Lackmuspapier gelegt, färbt dieses nicht blau. In verdünnter Salzsäure löst es sich langsam, schneller in concentrirter. Bei gelindem Erwärmen schneller als beim Kochen. Zu einer Mischung von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser verhält es sich wie Thonerde. An der Luft geglüht, verändert es sein Gewicht nicht, — mit Salmiak geglüht, entweicht Eisenchlorid, — mit Kohle bei Abschluss der Luft geglüht, wird es mehr oder weniger reducirt. Mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom stark geglüht, erhält man Einfach-Schwefeleisen.

Zusammensetzung:

2 Fe . . . 56 . . 70,00

3 O . . . 24 . . 30,00

80 . . 100,00

c. Das *Schwefeleisen* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen Niederschlag dar. Beim Fällen desselben kommen, nach neu von

*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 137.

mir angestellten Versuchen*), folgende Thatsachen in Betracht: Reines Schwefelammonium, farbloses oder gelbes, fällt reine neutrale Eisenoxydulösungen langsam und unvollständig, — Salmiak befördert die Fällung sehr nach Zeitdauer wie Vollständigkeit, selbst ein grosser Ueberschuss desselben ist ohne Nachtheil, — Ammon ist ohne störende Einwirkung, — ob das Schwefelammonium farblos oder hellgelb, ist gleichgültig. — Hält man die ermittelten günstigsten Bedingungen zur Ausfällung ein, so kann man mit Schwefelammonium Eisen noch aus Lösungen fällen, auch wenn dieselben nur $\frac{1}{1600000}$ Eisenoxydul enthalten, doch muss man bei so grossen Verdünnungen 48 Stunden Zeit gestatten. — Da der Niederschlag bei Luftzutritt sich rasch oxydirt, so muss man beim Auswaschen dem Wasser Schwefelammonium zufügen und das Filter voll halten. Zweckmässig ist es ferner, dem Waschwasser anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt kein Chlorammonium zuzufügen. — In Mineralsäuren, selbst ganz verdünnten, löst sich das hydratische Schwefeleisen leicht. — Mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom stark geglüht, geht dasselbe in wasserfreies Einfach-Schwefeleisen über (H. Rose).

Zusammensetzung:

Fe . . . 28 . .	63,64
S 16 . .	36,36
	44 . . 100,00

d. Vermischt man eine neutrale Eisenoxydlösung mit einer neutralen Lösung von bernsteinsaurem Alkali, so erhält man einen heller oder dunkler zimmtbraunen Niederschlag von *bernsteinsaurem Eisenoxyd* (Fe_2O_3 , $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$). Aus der Natur dieses Niederschlages ergibt sich, dass mit dem Entstehen desselben 1 Aeq. Säure (und zwar bei Ueberschuss von bernsteinsaurem Ammon, Bernsteinsäure) frei werden muss, z. B. $2(\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3) + 3(2\text{NH}_4\text{O}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6) + 2\text{HO} = 2(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6) + 6(\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3) + 2\text{HO}, \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$. — Die freie Bernsteinsäure in sehr verdünnter kalter Lösung löst den Niederschlag so gut wie nicht, eine warme Lösung nimmt ihn reichlicher auf. Auf diesem Umstande beruht es, dass man die präcipitirte Flüssigkeit nicht heiss filtriren darf, wenn der Niederschlag ungelöst bleiben soll. Früher wurde irriger Weise angenommen, der Niederschlag sei neutrales, durch heisses Wasser in eine basische unlösliche und eine saure lösliche Verbindung zerlegbares Salz. — In kaltem Wasser ist das bernsteinsaure Eisenoxyd unlöslich, in heissem ein wenig löslich, leicht löslich in Mineralsäuren. Ammon entzieht ihm seine Säure grossentheils, warmes vollständiger als kaltes, es bleiben dem Eisenoxydhydrat ähnliche Verbindungen, welche auf 1 Aeq. Bernsteinsäure ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6$) 18 bis 30 Aeq. Fe_2O_3 enthalten (Döpping).

e. Versetzt man die Lösung eines Eisenoxydsalzes in der Kälte mit kohlensaurem Natron, bis die Flüssigkeit keine freie Säure mehr enthält

*) Journ. f. prakt. Chem. 82. 268.

und in Folge der Bildung basischen Salzes zwar schon tief roth geworden ist, aber noch vollkommen klar erscheint, fügt alsdann essigsaures Natron hinzu und erhitzt einige Zeit zum Kochen, so schlägt sich alles Eisen als *basisch essigsaures Eisenoxyd* nieder. — Das Gelingen dieser Fällung ist dadurch bedingt, dass die Eisenoxylösung hinlänglich verdünnt ist, dass die freie Säure derselben genügend abgestumpft und essigsaures Natron in hinlänglicher Menge zugefügt wird. Die Dauer des Kochens ist von geringerem Belang; bei richtig getroffenen Verhältnissen genügt schon einmaliges Aufkochen. Selbstverständlich ist es ferner, dass alles Eisen als Oxyd zugegen sein muss. Statt des kohlen-sauren- und essig-sauren Natrons lassen sich auch die entsprechenden Ammonsalze anwenden. — Der Niederschlag lässt sich zwar in der Regel gut abfiltriren und auswaschen, ohne dass Eisenoxyd ins Filtrat übergeht; zuweilen aber zeigt er auch entgegengesetzte Eigenschaften. Ich rathe beim Fällen nicht länger zu kochen, als nöthig, die Flüssigkeit ganz heiss zu filtriren und dem siedenden Auswaschwasser etwas essigsaures Natron oder essigsaures Ammon zuzusetzen, was ohne Nachtheil geschehen kann, da man den Niederschlag gewöhnlich doch wieder in Salzsäure löst und die Lösung schliesslich mit Ammon fällt.

f. Statt des in e. besprochenen essig-sauren Natrons oder Ammons lassen sich auch die entsprechenden ameisen-sauren Salze anwenden. Das niederfallende *basisch ameisen-saure Eisenoxyd* lässt sich leichter auswaschen, als das basisch essig-saure (Fr. Schulze*).

Basen der fünften Gruppe.

§. 82.

1. Silberoxyd.

Das Silber kann als metallisches Silber, als Chlorsilber, Schwefelsilber und Cyansilber gewogen werden.

a. Das *metallische Silber* stellt, aus Silbersalzen mit organischen Säuren etc. durch Glühen erhalten, eine lockere, hellweisse, blinkende, metallisch glänzende Masse dar; aus Chlorsilber etc. durch Zink auf nassem Wege reducirt, erscheint es als graues, mattes Pulver. Es lässt sich über einer Berzelius'schen Lampe nicht schmelzen, verändert beim Glühen sein Gewicht nicht. — In verdünnter Salpetersäure löst es sich leicht und ohne Rückstand.

b. Das *Chlorsilber* stellt, frisch gefällt, einen weissen, käsigen Niederschlag dar. Die grossen, schwammigen Flocken reissen beim Schütteln

*) Chem. Centralblatt 1861. 3.

kleinere Theilchen nieder, so dass sich die Flüssigkeit vollkommen klärt. Es ist dies aber nur dann in ganz befriedigender Weise der Fall, wenn die Flocken bei Gegenwart von überschüssiger Silberlösung entstanden und wenn sie frisch gefällt sind, vergl. G. J. Mulder*). Das Chlorsilber ist in Wasser und in verdünnter Salpetersäure in hohem Grade unlöslich, starke Salpetersäure dagegen löst eine Spur. Salzsäure, namentlich concentrirte kochende, löst Chlorsilber in sehr wahrnehmbarem Grade. Nach Pierre bedarf 1 Thl. Chlorsilber 200 Thle. starke und 600 Thle. mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnte Salzsäure. Bei genügendem Verdünnen einer solchen Lösung mit kaltem Wasser fällt das Chlorsilber so vollständig nieder, dass das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht gebräunt wird. Schwefelsäure, selbst concentrirte, löst das Chlorsilber nicht oder fast nicht, in verdünnter ist es so unlöslich als in Wasser. In einer Auflösung von Weinsteinsäure löst sich das Chlorsilber beim Erwärmen sehr merklich auf, beim Erkalten scheidet es sich, wenigstens zum grössten Theil, wieder ab. Die wässerigen Lösungen von Chlormetallen (Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium, Chlorcalcium, Chlorzink etc.) lösen alle Chlorsilber in sehr merklicher Menge, namentlich wenn sie concentrirt und heiss sind. Bei genügendem Verdünnen mit kaltem Wasser scheidet sich der gelöste Antheil so vollständig ab, dass das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht gebräunt wird. — Die Lösungen der salpetersauren Alkalien und alkalischen Erden lösen ebenfalls das Chlorsilber etwas. Die Auflöslichkeit in der Kälte ist gering, in der Hitze dagegen sehr merklich. Eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd löst Chlorsilber in ziemlicher Menge, essigsäure Alkalien scheiden es aus der Lösung ab. Die Lösungen von Kali- und Natronhydrat zersetzen schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch leichter beim Kochen, das Chlorsilber; es scheidet sich, unter Bildung von Chloralkalimetall, Silberoxyd ab. Die Lösungen des kohlen-sauren Natrons und Kalis zersetzen das Chlorsilber in der Siedehitze nur sehr unvollständig; nach längerem Sieden finden sich aber merkliche Spuren von Chloralkalimetall im Filtrat. In wässerigem Ammoniak, sowie in den Lösungen von Cyankalium und von unterschwefligsaurem Natron löst sich das Chlorsilber leicht. Nach Wallace und Lamont**) löst sich 1 Thl. Chlorsilber in 12,88 Thln. starkem wässerigen Ammon von 0,89 specif. Gew. Bei Einwirkung des Lichtes wird das Chlorsilber bald violett, endlich schwarz, indem es Chlor verliert und theilweise in Ag_2Cl übergeht. Die Umwandlung ist ganz oberflächlich, aber die dadurch bedingte Gewichts-differenz doch durch die Wage sehr wohl nachweisbar (Mulder, a. a. O. S. 21). Behandelt man durch Lichteinwirkung violett oder schwarz gewordenes Chlorsilber mit Ammonflüssigkeit, so löst es sich unter Abscheidung einer sehr geringen Menge metallischen Silbers auf. Ag_2Cl gibt $AgCl$ und Ag (Wittstein). Bei andauerndem (etwa 24stündigem) Con-

*) Die Silberprobirmethode, deutsch von Grimm. Seite 19 und 311.

**) Chem. Gaz. 1859. 137.

tact r
silber
schei
oxyd,
Beim
lösun
Jodsi
rig, l
durch
es sic
lose o
schme
nicht
ganz
Chlor
ten l
einen
aber

zen,
meta
welch
Zerse
unter
nicht
rem
bei V
geht
(H. I

404.
1860
Aust
*

tact mit reinem Wasser, namentlich heissem von 75°C ., wird das Chlorsilber, auch bei Ausschluss aller Lichteinwirkung, grau und — wie es scheint — in der Art zersetzt, dass sich bei dem Niederschlag etwas Silberoxyd, in dem Wasser aber etwas Chlorwasserstoffsäure findet (Mulder). — Beim Digeriren mit überschüssiger Bromkaliumlösung oder Jodkaliumlösung geht das Chlorsilber vollständig in Bromsilber, beziehungsweise Jodsilber über (Field*). — Beim Trocknen wird das Chlorsilber pulverig, beim Erhitzen färbt es sich gelb, bei 260°C . schmilzt es zu einer durchsichtigen gelben Flüssigkeit; in sehr starker Glühhitze verflüchtigt es sich unzersetzt. Erkalte stellt das geschmolzene Chlorsilber eine farblose oder schwach gelbliche Masse dar. Das Chlorsilber, in Chlorgas geschmolzen, absorbiert etwas Chlor; beim Erkalten entweicht dasselbe, aber nicht vollständig. Soll es vollständig ausgetrieben werden, wie dies bei ganz genauen Versuchen geschehen muss, so leitet man über das im Chlorstrom geschmolzene Chlorsilber kohlen-saures Gas, bevor man erkalten lässt (Stas**). — Mit Kohle geglüht wird das Chlorsilber nicht, in einem Strome von Wasserstoff-, Kohlenwasserstoff- oder Kohlenoxyd-gas aber leicht zu Silber reducirt.

Zusammensetzung:

Ag . . .	107,97 . .	75,28
Cl . . .	35,46 . .	24,72
	143,43 . .	100,00

c. Das Schwefelsilber stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen, an der Luft unveränderlichen Niederschlag dar, welcher sich, nach dem Absitzen, gut abfiltriren und auswaschen und ohne Zersetzung bei 100°C . trocken lässt. Concentrirte Salpetersäure löst ihn unter Abscheidung von Schwefel. Cyankaliumlösung löst Schwefelsilber nicht, wenn es nicht in grossem Ueberschuss angewandt wird. In letzterem Falle löst es sich etwas, fällt aber leicht aus der Lösung meist schon bei Wasserzusatz nieder (Béchamp***). Im Wasserstoffstrom geglüht, geht das Schwefelsilber leicht und vollständig in metallisches Silber über (H. Rose).

Zusammensetzung:

Ag . . .	107,97 . .	87,07
S	16,00 . .	12,93
	123,97 . .	100,00

*) Quarterl. Journ. of the chem. soc. X. 234; — Journ. f. prakt. Chem. 73. 404. — **) Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques, Bruxelles 1860, pag. 37. Die Gewichtsabnahme, welche etwa 100 Grm. Chlorsilber durch Austreibung des absorbirten Chlors erlitten, betrug 7 bis 13 Milligramm. — ***) Journ. f. prakt. Chem. 60. 64.

d. Das *Cyansilber* stellt, frisch gefällt, einen weissen, käsigen, in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslichen, in Cyankalium wie auch in Ammon löslichen Niederschlag dar, welcher sich am Lichte nicht im mindesten schwärzt und, ohne Zersetzung zu erleiden, bei 100° C. getrocknet werden kann. — Beim Glühen zerfällt es in Silber, welches gemengt mit etwas Paracyansilber zurückbleibt, und in Cyangas. — Beim Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser wird es nach Glassford und Napier unter Freiwerden von Blausäure zu schwefelsaurem Silberoxyd gelöst.

Zusammensetzung:

Ag . . .	107,97 . .	80,60
C ₂ N . .	26,00 . .	19,40
	133,97 . .	100,00

§. 83.

2. Bleioxyd.

Die Formen, in denen das Blei gewogen wird, sind: Bleioxyd, schwefelsaures Bleioxyd, chromsaures Bleioxyd, Chlorblei, Schwefelblei. Ausser diesen Verbindungen müssen wir noch das kohlen-saure, wie auch das oxalsaure Bleioxyd näher betrachten.

a. Das *neutrale kohlen-saure Bleioxyd* stellt einen schweren, weissen, pulverigen Niederschlag dar. Es ist in reinem (ausgekochtem) Wasser sehr wenig löslich (1 Theil erfordert 50550 Theile, Vers. Nr. 47. a.), ein wenig leichter in solchem, welches Ammon und Ammonsalze enthält (vgl. die Vers. Nr. 47 b. u. c.), auch in kohlen-säurehaltigem Wasser löst es sich etwas mehr als in reinem. Beim Glühen verliert es seine Kohlen-säure.

b. Das *oxalsaure Bleioxyd* ist ein weisses, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver. Seine Löslichkeit wird ein wenig erhöht durch die Gegenwart von Ammonsalzen (Vers. Nr. 48). In verschlossenen Gefässen erhitzt, hinterlässt es Bleisuboxyd, bei Luftzutritt geglüht, gelbes Oxyd.

c. Das *Bleioxyd* (durch Glühen des kohlen-sauren oder oxalsauren Salzes erhalten) stellt ein citronengelbes, zuweilen mehr röthlich- oder auch blassgelbes Pulver dar. Beim jedesmaligen Erhitzen nimmt es eine braunrothe Farbe an, ohne sein Gewicht zu verändern. In heftiger Rothglühhitze schmilzt es, beim Glühen mit Kohle wird es reducirt, erst in der Weissglühhitze verdampft es. Auf feuchtes, geröthetes Lackmuspapier gelegt, bläut es dasselbe. An der Luft zieht es langsam Kohlen-säure an. Mit Salmiak geglüht, verwandelt es sich in Chlorblei. Das schmelzende Bleioxyd löst leicht Kieselsäure und damit verbundene Erden auf.

Zusammensetzung:

Pb . . .	103,50 . .	92,83
O	8,00 . .	7,17
	111,50 . .	100,00

d. Das *schwefelsaure Bleioxyd* stellt ein schweres, weisses Pulver dar. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 22800 Theilen reinem Wasser (Vers. Nr. 49), weniger in schwefelsäurehaltigem (1 Theil erfordert etwa 36500 Theile, Vers. Nr. 50), weit mehr in solchem, welches Ammonsalze enthält, daraus durch überschüssige Schwefelsäure wieder so gut wie völlig fällbar (Vers. Nr. 51), — nicht oder fast nicht in Alkohol und Weingeist. — Von den Ammonsalzen sind namentlich das salpetersaure, essigsäure und weinsäure geeignet, als Lösungsmittel für schwefelsaures Bleioxyd zu dienen; die beiden letzteren wendet man durch Ammon stark alkalisch gemacht an (Wackenroder). — In concentrirter Salzsäure löst es sich beim Erhitzen; in Salpetersäure um so mehr, je concentrirter und wärmer sie ist. Wasser fällt es nicht aus der salpetersauren Lösung, wohl aber verdünnte Schwefelsäure, wenn sie in reichlicher Menge zugesetzt wird. Je mehr Salpetersäure vorhanden ist, um so mehr Schwefelsäure wird erfordert. — Von concentrirter Schwefelsäure wird es in geringer Menge aufgenommen, beim Verdünnen mit Wasser (vollständiger bei Zusatz von Alkohol) fällt das gelöste nieder. — Eine mässig concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron löst das schwefelsaure Bleioxyd schon in der Kälte vollständig, rascher erfolgt die Lösung bei mässigem Erwärmen; beim Sieden schwärzt sich die Lösung unter Ausscheidung geringer Mengen von Schwefelblei (J. Löwe*). Die Lösungen einfach- und zweifach-kohlensaurer Alkalien zersetzen das schwefelsaure Bleioxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zu kohlensaurem Bleioxyd. Die Lösungen der einfach-kohlensaurer Alkalien, nicht die der zweifach-kohlensaurer, lösen dabei etwas Bleioxyd auf (H. Rose**). In heisser Kali- oder Natronlauge löst sich das schwefelsaure Bleioxyd leicht, an der Luft und bei gelindem Glühen ist es unveränderlich, in stärkerer Hitze schmilzt es ohne Zerlegung (Vers. Nr. 52), sofern jede Einwirkung reducirender Gase ausgeschlossen wird, — ist dies nicht der Fall, so nimmt das Gewicht durch Reduction des PbO , SO_3 zu PbS fortwährend ab (Erdmann***). Beim Glühen mit Kohle bildet sich anfangs Schwefelblei. Bei gesteigerter Hitze wirkt dasselbe auf unzersetztes schwefelsaures Bleioxyd, so dass metallisches Blei und schweflige Säure resultiren. Beim Schmelzen mit Cyankalium erhält man alles Blei als Metall. Mengt man schwefelsaures Bleioxyd mit Schwefel und setzt das Gemenge im Wasserstoffstrom einer starken Rothglühhitze aus, so erhält man die dem schwefelsauren Bleioxyd entsprechende Menge Einfachschwefelblei.

Zusammensetzung:

PbO	..	111,50	..	73,60
SO_3	..	40,00	..	26,40
		151,50	..	100,00

*) Journ. f. prakt. Chem. 74. 348. — **) Pogg. Annal. 95, 426. — ***) Journ. f. prakt. Chem. 62. 381.

e. Das *Chlorblei* stellt entweder kleine, glänzende Krystallnadeln, oder ein weisses Pulver dar. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 135 Theilen Wasser, weit leichter in heissem, weniger leicht in salzsäurehaltigem oder in salpetersäurehaltigem [1 Thl. bedarf 1636 Thle. des letzteren (Bischof)], reichlich in concentrirter Salzsäure, daraus durch Wasser theilweise fällbar, kaum in Weingeist von 70 bis 80 Proc., nicht in absolutem Alkohol. — An der Luft ist es unveränderlich, noch unter der Glühhitze schmilzt es ohne Gewichtsverlust. Bei Luftzutritt stärker erhitzt, verflüchtigt es sich langsam, zum Theil wird es dabei zersetzt, es entweicht Chlor, Bleioxyd-Chlorblei bleibt zurück.

Zusammensetzung:

Pb . .	103,50 . .	74,48
Cl . .	35,46 . .	25,52
		138,96 . . 100,00

f. Das *Schwefelblei* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen Niederschlag dar. Bei seiner Ausfällung aus einer freien Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit ist zu beachten, dass nur bei starker Verdünnung alles Blei ausgefällt wird. Bei einem Gehalte der Flüssigkeit von 2,5 Proc. Cl H z. B. wird schon nicht alles Blei ausgefällt (M. Martin *). An der Luft ist dasselbe unveränderlich, bei 100° C. lässt es sich nicht ohne Zersetzung trocknen. Nach H Rose nimmt es dabei durch Oxydation an Gewicht merklich — bei länger fortgesetztem Trocknen um einige Procente — zu **). Ich habe dies vollkommen bestätigt gefunden (vergl. analyt. Belege Nr. 53). Setzt man mit etwas Schwefelpulver gemengtes Schwefelblei im Wasserstoffstrom völliger Rothglühhitze aus, so erhält man reines krystallinisches Einfachschwefelblei; bei Anwendung schwacher Glühhitze enthält das Schwefelblei mehr Schwefel, als der Zusammensetzung Pb S entspricht (H. Rose ***). In concentrirter heisser Salzsäure löst sich das Schwefelblei unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, in mässig concentrirter Salpetersäure beim Erhitzen unter Abscheidung von Schwefel (wenn die Säure ziemlich concentrirt ist, bildet sich auch etwas schwefelsaures Bleioxyd). Rauchende Salpetersäure verwandelt dasselbe ohne Abscheidung von Schwefel unter heftiger Einwirkung in schwefelsaures Bleioxyd.

Zusammensetzung:

Pb . . .	103,50 . .	86,61
S	16,00 . .	13,39
		119,50 . . 100,00

g. Eigenschaften und Zusammensetzung des *chromsauren Bleioxyds* siehe bei Chromsäure §. 130.

*) Journ. f. prakt. Chem. 67, 374. — **) Pogg. Ann. Bd. 91. 110 und Bd. 110. 134. — ***) Pogg. Annal. Bd. 110. 135.

silb
Oxy

liche
zeigt
liche
auch
Koch
Wen
währ
bleib
sehr
volls
theil
leich
häng
an, z
dadu
conce
Salp
es lo

schw
löslic
Chlo
grau
wöhr
unte
Quec
cent
zurü
Salp
und
von
der
Das
unve
den,
stän

§. 84.

3. Quecksilberoxydul und 4. Quecksilberoxyd.

Das Quecksilber wird im regulinischen Zustande, als Quecksilberchlorür oder als Quecksilbersulfid, zuweilen auch als Oxyd gewogen.

a. Das *regulinische Quecksilber* stellt, wie bekannt, ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges, zinnweisses Metall dar. Im reinen Zustande zeigt es vollkommen blanke Oberfläche, an der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur völlig unveränderlich. Es siedet bei 360° C., verdampft auch schon bei mittlerer Sommertemperatur, jedoch höchst langsam. Kocht man es mit Wasser anhaltend, so verwandelt sich ebenfalls ein Wenig in Dampf, von welchem Spuren mit den Wasserdämpfen entweichen, während eine höchst geringe Menge in Wasser vertheilt (nicht gelöst) bleibt (vergl. Vers. Nr. 54). Aus dieser Flüssigkeit schlägt sich bei sehr langem Stehen allmählich die Spur darin suspendirten Quecksilbers vollständig nieder. Wird Quecksilber aus einer Flüssigkeit in fein zertheilter Form niedergeschlagen, so vereinigen sich die kleinen Kügelchen leicht zu einer grösseren, wenn das Quecksilber vollkommen rein ist; hängen demselben aber fremde Materien, wenn auch in geringster Menge an, z. B. Spuren von Fett, so wird das Zusammenfliessen des Quecksilbers dadurch verhindert. — Das Quecksilber löst sich in Salzsäure, selbst in concentrirter, nicht auf, in verdünnter kalter Schwefelsäure kaum, von Salpetersäure oder kochender concentrirter Schwefelsäure hingegen wird es leicht gelöst.

b. Das *Quecksilberchlorür* stellt, auf nassem Wege erhalten, ein schweres, weisses Pulver dar. In kaltem Wasser ist es fast absolut unlöslich, von kochendem wird es allmählich zersetzt, die Lösung enthält Chlor und Quecksilber, der Rückstand wird bei andauerndem Kochen grau. — Sehr verdünnte Salzsäure löst das Quecksilberchlorür bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei erhöhter langsam, in der Siedehitze, unter Mitwirkung der Luft, allmählich vollständig; die Lösung enthält Quecksilberchlorid ($\text{Hg}_2\text{Cl} + \text{ClH} + \text{O} = 2\text{HgCl} + \text{HO}$). Kochende concentrirte Salzsäure zersetzt das Quecksilberchlorür ziemlich schnell in zurückbleibendes Quecksilber und sich lösendes Chlorid. — Kochende Salpetersäure löst es zu Chlorid und salpetersaurem Oxyd, Chlorwasser und Königswasser lösen es schon in der Kälte zu Chlorid. — Lösungen von Salmiak, Chlornatrium und Chlorammonium zersetzen es, wenig in der Kälte, mehr in der Hitze, in Metall und sich lösendes Chlorid. — Das Quecksilberchlorür verändert Pflanzenfarben nicht, an der Luft ist es unveränderlich, bei 100° C. kann es ohne Gewichtsverlust getrocknet werden, bei stärkerem Erhitzen (noch unter der Glühhitze) verdampft es vollständig, ohne vorher erst zu schmelzen.

Zusammensetzung:

2Hg . .	200,00 . .	84,94
Cl . . .	35,46 . .	15,06
	235,46 . .	100,00

c. Das *Quecksilbersulfid* stellt, auf nassem Wege erhalten, ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver dar. Salzsäure und Salpetersäure im verdünnten Zustande lösen es nicht, heisse concentrirte Salpetersäure greift es kaum, kochende Salzsäure nicht an. Von Königswasser wird es leicht gelöst. Aus Quecksilberchloridlösung, welche viel freie Salzsäure enthält, wird durch Schwefelwasserstoff nur bei gehöriger Verdünnung alles Quecksilber als Quecksilbersulfid ausgefällt; bei starker Concentration dagegen scheidet sich Quecksilberchlorür und Schwefel aus (M. Martin*). Kalilauge, selbst kochende, nimmt es nicht auf, Schwefelkalium löst es, aber nur bei Gegenwart von freiem Alkali, leicht (Vers. Nr. 55), Schwefelammonium, Cyankalium, sowie schwefligsaures Natron lösen es nicht. Die Auflöslichkeit des Quecksilbersulfids in Schwefelkalium bedingt es, dass man Quecksilber durch Schwefelammonium aus Lösungen nicht vollständig fällen kann, welche Kali- oder Natronhydrat oder kohlsaures Kali oder Natron enthalten. Solche Lösungen können namentlich entstehen, wenn eine Quecksilberchloridlösung viel Chlorkalium oder Chlornatrium enthält, denn aus einer solchen fällt Kali- oder Natronhydrat kein Quecksilberoxyd (H. Rose**). An der Luft ist das Quecksilbersulfid (auch im feuchten Zustande) unveränderlich, bei 100° C. erleidet es keine Veränderung. In höherer Temperatur verdampft es vollständig ohne Zersetzung.

Zusammensetzung:

Hg . . .	100,00 . .	86,21
S	16,00 . .	13,79
	116,00 . .	100,00

d. Das *Quecksilberoxyd* stellt, auf trockenem Wege dargestellt, ein krystallinisches, ziegelrothes Pulver dar, welches bei jedesmaligem Erhitzen zinnoberroth, dann violettschwarz wird. Es erträgt mässige Hitze ohne zersetzt zu werden; bei anfangender Glühhitze aber zerfällt es in Quecksilber und Sauerstoff. War es rein, so bleibt zuletzt kein fixer Rückstand, auch dürfen alsdann die entweichenden Dämpfe Lackmuspapier nicht röthen. In Wasser löst sich das Quecksilberoxyd in Spuren, die Lösung reagirt ganz schwach alkalisch. In Salzsäure oder Salpetersäure löst sich das Quecksilberoxyd leicht:

Zusammensetzung:

Hg . .	100,00 . .	92,59
O . . .	8,00 . .	7,41
	108,00 . .	100,00

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 376. — **) Pogg. Annal. 110. 141.

§. 85.

5. Kupferoxyd.

Das Kupfer wird in der Regel als Metall, als Oxyd oder als Kupfersulfür gewogen. Ausser diesen Formen müssen wir noch das Kupfersulfid, das Kupferoxydul und das Kupferschwefelcyanür genauer ins Auge fassen.

a. Das *metallische Kupfer* stellt, wie bekannt, in reinem Zustande ein eigenthümlich gefärbtes Metall dar, welches erst in der Weissglühhitze schmilzt. An trockner oder feuchter kohlenstofffreier Luft verändert sich das geschmolzene Kupfer nicht, an feuchter kohlenstoffhaltiger Luft läuft es allmählich, zuerst schwarzgrau, dann blaugrün an. Gefälltes fein zertheiltes Kupfer oxydirt sich mit Wasser und Luft in Berührung, namentlich bei erhöhter Temperatur, weit rascher. — An der Luft geglüht, überzieht sich das Kupfer mit einer schwarzen Oxydschicht. — In Salzsäure löst es sich, bei Luftabschluss, weder in der Kälte noch beim Kochen, bei Gegenwart von Luft langsam. Von Salpetersäure wird es leicht aufgenommen, von Ammon bei Luftabschluss nicht, bei Gegenwart von Luft langsam. — Bei Abschluss der Luft mit einer Lösung von Kupferchlorid in Salzsäure oder mit einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung in Berührung, verwandelt es das Chlorid in Chlorür, das Oxyd in Oxydul, indem für je 1 Aeq. Chlorid oder Oxyd 1 Aeq. Metall gelöst wird.

b. *Kupferoxyd*. Versetzt man eine verdünnte, kalte wässrige Lösung eines Kupferoxydsalzes mit überschüssigem Kali oder Natron, so entsteht ein hellblauer, schwer auszuwaschender Niederschlag von Kupferoxydhydrat (Cu O, H O), welcher mit der Flüssigkeit, aus der er gefällt wurde, in Berührung, schon bei Sommerwärme allmählich braunschwarz wird, indem er sein Hydratwasser grösstentheils verliert und in 3 Cu O, H O übergeht (Harms*). Dass diese Veränderung sogleich vor sich geht, wenn man die Flüssigkeit fast bis zum Sieden erhitzt, ist bekannt. — Die von dem schwarzen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist frei von Kupfer. — Mischt man die oben genannten Lösungen in concentrirtem Zustande, so erhält man ausser einem blauen Niederschlage eine blaue Flüssigkeit, welche ihre Farbe sehr fein suspendirtem Hydrat verdankt. Aus einer solchen lässt sich auch durch anhaltendes Kochen nicht alles Kupfer fällen, wohl aber nach vorhergegangener Verdünnung mit Wasser. — Enthält eine Kupferlösung nichtflüchtige organische Substanzen, so wird durch überschüssiges Alkali auch beim Kochen niemals alles Kupfer als Oxyd gefällt. Das durch Fällung mit Kali oder Natron aus heisser verdünnter Lösung erhaltene Oxydhydrat (3 Cu O, H O) hält einen Antheil Alkali mit Hart-

*) Arch. der Pharm. 139. 35.

näckigkeit zurück. Durch Auswaschen mit kochendem Wasser kann es jedoch vollständig davon befreit werden. — Nach dem Glühen stellt das durch Fällung erhaltene Oxyd wie auch das durch Zersetzung von kohlen-saurem oder salpetersaurem Salz in der Hitze dargestellte ein braunschwarzes bis schwarzes Pulver dar, welches selbst bei heftigem Glühen über der Gas- oder Weingeistlampe, sofern alle reducirenden Gase ausgeschlossen sind, an Gewicht weder ab- noch zunimmt (Vers. Nr. 56). Bei einer dem Schmelzpunkte des Kupfers nahe liegenden Temperatur jedoch schmilzt es, verliert Sauerstoff und geht in Cu_2O_3 über (Favre und Maumené). — Mit Kohle oder unter dem Einflusse reducirender Gase geglüht, wird das Kupferoxyd überaus leicht reducirt. An der Luft erhitzt, verbrennt das entstandene metallische Kupfer wieder zu Oxyd. — Gemengt mit Schwefel-pulver im Wasserstoffstrom, zuletzt stark, geglüht, geht das Kupferoxyd in Kupfersulfür (Cu_2S) über (H. Rose). — In Berührung mit der At-mosphäre zieht das Kupferoxyd Wasser an, und zwar schwach geglühtes schneller als heftig geglühtes (Vers. Nr. 57). — In Wasser ist das Kupfer-oxyd so gut wie unlöslich, von Salzsäure, Salpetersäure etc. wird es leicht aufgenommen, weniger leicht von Ammon. — Gegen Pflanzenfarben ist das Kupferoxyd indifferent.

Zusammensetzung:

Cu . .	31,70 . .	79,85
O . . .	8,00 . .	20,15
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
	39,70 . .	100,00

c. Das auf nassem Wege dargestellte *Kupfersulfid* stellt einen braunschwarzen bis schwarzen, in Wasser so gut wie völlig unlöslichen Niederschlag dar *). Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, wird es grünlich und lackmusröthend, indem sich schwefelsaures Kupferoxyd bildet; aus diesem Grunde muss das Schwefelkupfer mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser ausgewaschen werden. Das Schwefelkupfer löst sich unter Abscheidung von Schwefel leicht in kochender Salpeter-säure, von Salzsäure wird es schwierig gelöst; daher kommt es, dass aus einer Kupferlösung selbst bei grossem Gehalte an freier Salzsäure alles Kupfer durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wird (Grundmann**). Nur wenn man ein Kupfersalz geradezu in reiner Salzsäure von 1,1 specif. Gew. löst, bleibt etwas unangefällt (M. Martin***). Von Kali- und Schwefel-kaliumlösung, namentlich kochender, wird Schwefelkupfer nicht, von Schwefelammonium merklich, von Cyankalium leicht aufgenommen. Im Wasserstoffstrom stark geglüht, geht es in reines Kupfersulfür, Cu_2S , über.

*) Aus den Versuchen, welche ich bei Untersuchung des Weilbacher Wassers angestellt habe, ergibt sich, dass sich 1 Theil Cu_2S in etwa 950000 Thln. Wasser löst. — **) Journ. f. prakt. Chem. 73. 241. — ***) Journ. f. prakt. Chem. 67. 375.

d. Versetzt man die blaue Lösung, welche man erhält, wenn man zu Kupferoxydlösung Weinsäure, dann Natronlauge im Ueberschuss bringt, mit Trauben- oder Milchzuckerlösung und erwärmt, so entsteht ein pomeranzengelber Niederschlag von *Kupferoxydulhydrat*, welcher alles in der Lösung vorhanden gewesene Kupfer enthält und bald, namentlich bei stärkerem Erhitzen, roth wird, indem das Hydrat in Oxydul (Cu_2O) übergeht. Der in Wasser unlösliche Niederschlag hält hartnäckig Alkali zurück. Mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, liefert es sich lösendes schwefel-saures Kupferoxyd und sich ausscheidendes Metall.

e. Das *Kupfer-Schwefelcyanür* ($\text{Cu}_2, \text{CyS}_2$), welches immer entsteht, wenn Schwefelcyanalkalium mit einer Kupferoxydlösung zusammenkommt, die mit schwefeliger oder unterphosphoriger Säure versetzt ist, stellt einen weissen Niederschlag dar, welcher in Wasser, sowie in verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure so gut als unlöslich ist. Bei 115°C . getrocknet, enthält es noch 1 bis 3 Proc. Wasser, welches erst dann entweicht, wenn das Salz bis zu beginnender Zersetzung erhitzt wird, weshalb sich das Kupferschwefelcyanür zu directer Wägung nicht gut eignet. Bei Luftabschluss mit Schwefel geglüht, geht es in Kupfersulfür (Cu_2S) über (Rivot*). Beim Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder mit Schwefelsäure und Salpetersäure löst es sich unter Zersetzung. Kali- und Natronlauge scheiden unter Bildung von Schwefelcyan-Alkalimetallen Kupferoxydhydrat aus.

f. Das *Kupfersulfür* (Cu_2S), wie man es durch Glühen des CuS im Wasserstoffstrom oder des $\text{Cu}_2, \text{CyS}_2$ mit Schwefel erhält, stellt eine grauschwarze Masse dar, die sich bei abgehaltener Luft ohne Zersetzung glühen und schmelzen lässt.

Zusammensetzung:

2 Cu . .	63,40 . .	79,85
S . . .	16,00 . .	20,15
		79,40 . . 100,00

§. 86.

6. Wismuthoxyd.

Das Wismuth wird bei Analysen als Oxyd oder als chromsaures Wismuthoxyd ($\text{BiO}_3, 2 \text{CrO}_3$) gewogen. Ausser dieser Verbindung haben wir noch das basisch kohlen-saure Wismuthoxyd, das basisch salpetersaure Wismuthoxyd und das Schwefelwismuth kennen zu lernen, da diese Formen die Ueberführung des Wismuths in Oxyd in der Regel vermitteln.

*) Journ. f. prakt. Chem. 62. 252.

a. Das *Wismuthoxyd* stellt, durch Glühen des kohlen-sauren oder salpetersauren Salzes erhalten, ein blass citronengelbes, in der Hitze vorübergehend dunkler gelb bis rothbraun erscheinendes Pulver dar. In starker Rothglühhitze schmilzt es, ohne an Gewicht ab- oder zuzunehmen. Mit Kohle oder in Kohlenoxyd geglüht, wird es zu Metall reducirt; auch beim Schmelzen mit Cyankalium wird es — und zwar ganz vollständig (H. Rose*) — reducirt. In Wasser ist es unlöslich, gegen Pflanzenfarben indifferent. In den Säuren, welche damit lösliche Salze bilden, löst es sich leicht. Beim Glühen mit Salmiak liefert es, unter Verpuffung, metallisches Wismuth.

Zusammensetzung:

Bi . . 208 . .	89,655
O ₃ . . 24 . .	10,345
	232 . . 100,000

b. *Kohlensaures Wismuthoxyd*. Setzt man zu einer von Salzsäure freien Wismuthlösung kohlen-saures Ammon im Ueberschuss, so entsteht sogleich ein weisser Niederschlag von kohlen-saurem Wismuthoxyd (Bi O₃, CO₂), von dem jedoch ein Theil vom Ueberschuss des Fällungsmittels wieder gelöst wird. Erhitzt man aber das Ganze vor dem Abfiltriren, so ist das Filtrat von Wismuth frei. — (Kohlensaures Kali schlägt ebenfalls Wismuthlösungen vollständig nieder. Der Niederschlag enthält jedoch bei Anwendung desselben immer Spuren von Kali, die sich durch Auswaschen nur schwierig entfernen lassen. — Kohlensaures Natron fällt Wismuthlösungen weniger vollständig.) Der Niederschlag lässt sich leicht aussüssen. In Wasser ist er so gut wie unlöslich, in Salzsäure und Salpetersäure löst er sich unter Aufbrausen mit Leichtigkeit. — Beim Glühen hinterlässt er Oxyd.

c. *Basisch salpetersaures Wismuthoxyd*. Das basisch salpetersaure Wismuthoxyd, durch Vermischen einer keine oder wenig freie Säure enthaltenden Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit Wasser erhalten, stellt ein weisses krystallinisches Pulver dar. Es lässt sich mit reinem kaltem Wasser nicht auswaschen, ohne merkliche Veränderung zu erleiden. Es wird nämlich basischer, während das Waschwasser saure Reaction zeigt und Wismuth enthält. — Anders als reines Wasser verhält sich eine kalte Lösung von 1 Thl. salpetersaurem Ammon mit 500 Thln. Wasser. Sie lässt das basisch salpetersaure Wismuthoxyd unverändert, so dass im Filtrat kein Wismuth nachgewiesen werden kann. Wäscht man dagegen mit einer warmen Lösung von salpetersaurem Ammon, so finden sich im Filtrate nachweisbare Spuren von Wismuth. Diese Angaben haben nur dann Gültigkeit, wenn freie Salpetersäure nicht zugegen ist (J. Löwe**). Beim Glühen geht das basisch salpetersaure Wismuthoxyd in reines Oxyd über.

*) Journ. f. prakt. Chem. 61. 188. — **) Journ. f. prakt. Chem. 74. 341.

d. Das *chromsaure Wismuthoxyd* von der Formel $\text{Bi O}_3, 2 \text{Cr O}_3$, welches man beim Zusammenbringen von einer möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit einer etwas überschüssigen Menge von saurem chromsauren Kali erhält, stellt einen orangegelben, dichten sich leicht absetzenden Niederschlag dar. Es löst sich nicht in Wasser, auch nicht bei Anwesenheit von etwas freier Chromsäure, wohl aber in Salzsäure und Salpetersäure. Bei 100 bis 112° C. lässt es sich trocknen, ohne Zersetzung zu erleiden (Löwe*).

Zusammensetzung:

Bi O_3 . . .	232,0 . .	69,59
2Cr O_3 . . .	101,5 . .	30,41
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
	333,5 . .	100,00

e. Das *Schwefelwismuth* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen braunschwarzen bis schwarzen Niederschlag dar. Es löst sich nicht in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen, schwefligsaurem Natron und Cyankalium. Mässig concentrirte Salpetersäure löst es leicht, namentlich beim Erwärmen, unter Abscheidung des Schwefels zu salpetersaurem Salz. Bei Ausfällung von Wismuth aus salpetersaurer Lösung Sorge man daher für genügende Verdünnung und hinlänglichen Ueberschuss von Schwefelwasserstoff; Salzsäure beeinträchtigt die Fällung durch Schwefelwasserstoff nur, wenn eine sehr grosse Menge zugegen und die Flüssigkeit ganz concentrirt ist. An der Luft ist das Schwefelwismuth unveränderlich, bei 100° getrocknet, nimmt es durch Sauerstoffaufnahme fortwährend etwas an Gewicht zu; bei länger fortgesetztem Trocknen ist diese Zunahme ziemlich bedeutend (Anal. Belege Nr. 58). Mit Cyankalium geschmolzen, wird das Schwefelwismuth vollständig reducirt (H. Rose), langsamer findet die Reduction beim Glühen im Wasserstoffstrom Statt.

Zusammensetzung:

Bi . .	208 . .	81,25
3 S . .	48 . .	18,75
	<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>	
	256 . .	100,00

§. 87.

7. Cadmiumoxyd.

Das Cadmium wird entweder als Oxyd oder als Schwefelcadmium gewogen. Ausser diesen Verbindungen interessirt uns zunächst noch das kohlen saure Cadmiumoxyd, da es die Ueberführung in Oxyd meistens vermittelt.

a. Das *Cadmiumoxyd* stellt, durch Glühen des kohlen sauren oder salpetersauren Salzes erhalten, ein gelbbraunes bis rothbraunes Pulver

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 291.

Presenius, quantitative Analyse.

dar. Es schmilzt, verdampft und zersetzt sich nicht in der Weissglühhitze, löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren, verändert Pflanzenfarben nicht. Beim Glühen mit Kohle, in Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffgas wird es leicht reducirt, wobei das Cadmium dampfförmig entweicht.

Zusammensetzung:

Cd . .	56,00 . .	87,50
O . . .	8,00 . .	12,50
	<hr/>	
	64,00 . .	100,00

b. Das *kohlensaure Cadmiumoxyd* stellt einen weissen, in Wasser und fixen kohlensauren Alkalien unlöslichen, in kohlensaurem Ammon höchst wenig löslichen Niederschlag dar. Beim Trocknen verliert er sein Wasser vollständig, beim Glühen geht er in Oxyd über.

c. Das auf nassem Wege erhaltene *Schwefelcadmium* stellt einen citronengelben bis pomeranzengelben, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen, schwefligsaurem Natron und Cyankalium unlöslichen Niederschlag dar (Vers. Nr. 59). In concentrirter Salzsäure löst es sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff leicht. Bei Ausfällung von Cadmiumlösung durch Schwefelwasserstoff hat man daher zu beachten, dass nicht allzuviel freie Salzsäure zugegen und die Flüssigkeit hinreichend verdünnt sei. In mässig concentrirter Salpetersäure löst sich das Schwefelcadmium unter Abscheidung von Schwefel. Es lässt sich ohne Zersetzung auswaschen und bei 100 oder 105° C. trocknen. Beim selbst gelinden Glühen des Schwefelcadmiums im Wasserstoffstrom verflüchtigt sich Cadmium in nicht unbedeutender Menge (H. Rose*) und zwar zum Theil unzersetzt, zum Theil als Cadmiumdampf.

Zusammensetzung:

Cd . .	56,00 . .	77,78
S . . .	16,00 . .	22,22
	<hr/>	
	72,00 . .	100,00

Basen der sechsten Gruppe.

§. 88.

1. Goldoxyd.

Das Gold wird stets im regulinischen Zustande gewogen. Ausser dieser Form haben wir noch das Schwefelgold hier zu betrachten, da das Gold nicht selten als solches gefällt wird.

*) Pogg. Annal. 110. 134.

a. Das *metallische Gold* stellt, durch Fällung erhalten, ein mattes, schwärzlich braunes Pulver dar, welches beim Drücken Metallglanz annimmt; in zusammenhängender Gestalt zeigt es die bekannte, ihm eigenthümliche hochgelbe Farbe. Es schmilzt erst in der Weissglühhitze und lässt sich demzufolge mittelst einer Weingeistlampe unter keinen Umständen zum Fluss bringen. An der Luft und beim Glühen ist es völlig unveränderlich, von Wasser und einfachen Säuren wird es nicht angegriffen, Königswasser löst es zu Chlorid.

b. *Schwefelgold*. Leitet man durch eine verdünnte, kalte Auflösung von Goldchlorid Schwefelwasserstoff, so scheidet sich alles Gold als Schwefelgold (AuS_2) in Gestalt eines braunschwarzen Niederschlages ab. Lässt man den Niederschlag unter der Flüssigkeit stehen, so verwandelt er sich allmählich in metallisches Gold und freie Schwefelsäure. Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine warme Goldchloridlösung, so schlägt sich Goldsulfür (AuS) nieder, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure und Salzsäure ($2 \text{AuCl}_3 + 3 \text{HS} + 3 \text{HO} = 2 \text{AuS} + 6 \text{HCl} + \text{SO}_3$). — Das Goldsulfid löst sich nicht in Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure; von Königswasser wird es aufgenommen. Es löst sich nicht in farblosem, fast vollständig in gelbem Schwefelammonium; unter Abscheidung von Gold in Kali, vollständig in gelbem Schwefelkalium, oder in gelbem Schwefelammonium bei Zusatz von Kali. Bei gelindem Erhitzen verliert es seinen Schwefel und geht in Gold über.

§. 89.

2. Platinoxyd.

Das Platin wird immer als solches gewogen. Gefällt wird es in der Regel als Ammonium- oder Kaliumplatinchlorid, selten als Schwefelplatin.

a. Das *metallische Platin* stellt, durch Glühen des Ammonium- oder Kaliumplatinchlorids erhalten, eine graue, glanzlose, poröse Masse (Platin-schwamm) dar. Es ist nur bei den allerhöchsten Temperaturgraden schmelzbar, an der Luft und im stärksten Ofenfeuer völlig unveränderlich. Wasser und einfache Säuren greifen es nicht, wässrige Alkalien kaum an, Königswasser löst es zu Chlorid.

b. Die Eigenschaften des *Ammoniumplatinchlorids* haben wir bereits oben §. 70, die des *Kaliumplatinchlorids* §. 68 kennen gelernt.

c. *Schwefelplatin*. Versetzt man eine concentrirte Lösung von Platinchlorid mit Schwefelwasserstoffwasser, oder leitet man in eine verdünntere Schwefelwasserstoffgas, so entsteht am Anfange kein Niederschlag, nach längerem Stehen bräunt sich die Lösung und endlich setzt sich der Niederschlag ab. Erhitzt man aber die mit Schwefelwasserstoff im Ueberschuss versetzte Lösung allmählich, zuletzt bis zum Kochen, so scheidet

sich alles gelöst gewesene Platin als (von Chlorplatin freies) Schwefelplatin ab. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, ebenso in einfachen Säuren, von Königswasser wird es gelöst. Aetzende Alkalien lösen es theilweise (unter Abscheidung von Platin), alkalische Schwefelmetalle vollständig. Leitet man durch Wasser, in welchem Platinsulfid vertheilt ist, Schwefelwasserstoff, so wird das Platinsulfid unter Aufnahme von Schwefelwasserstoff (welcher sich an der Luft wieder davon trennt) hell graubraun. — Setzt man feuchtes Schwefelplatin der Luft aus, so zerlegt es sich allmählich, Platin wird frei, während der Schwefel in Schwefelsäure übergeht. — Beim Glühen an der Luft verglimmt das Schwefelplatin zu metallischem Platin.

§. 90.

3. Antimonoxyd.

Das Antimon wird als Antimonsulfür, als antimonsaures Antimonoxyd (antimonige Säure), oder — aber nur in seltenen Fällen — im metallischen Zustande gewogen.

a. Fällt man eine mit Weinsäure versetzte Lösung von Antimonchlorür mit Schwefelwasserstoff, so erhält man einen orangerother Niederschlag von amorphem *Antimonsulfür*, mit dem am Anfange etwas basisches Chlorantimon niederfällt. Sättigt man die Flüssigkeit jedoch vollständig mit Schwefelwasserstoff und erwärmt gelinde, so wird das mitgefällte Chlorantimon zersetzt und man erhält reines Antimonsulfür. Dasselbe ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, von concentrirter Salzsäure wird es unter Schwefelwasserstoffentwicklung aufgenommen. Antimonlösungen werden daher von Schwefelwasserstoff nur dann vollständig gefällt, wenn sie nicht allzuviel freie Salzsäure enthalten und hinlänglich verdünnt sind. In Kalilauge, Schwefelammonium und Schwefelkalium löst sich amorphes Antimonsulfür leicht, in Ammon wenig, in kohlen-saurem Ammon sehr wenig, in saurem schwefligsauren Kali nicht. Das im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete amorphe Antimonsulfür nimmt bei 100° C. nur ganz wenig an Gewicht ab; länger bei 100° C. getrocknet bleibt sein Gewicht constant. Es enthält aber alsdann immer noch eine kleine Menge Wasser, welche selbst bei 190° C. noch nicht völlig entweicht, wohl aber bei 200° C., wobei es schwarz und krystallinisch wird (H. Rose*) und analytische Belege Nr. 60). Im Kohlensäurestrom gelinde geglüht, bleibt das Gewicht des schwarz und krystallinisch gewordenen Schwefelantimons constant, nur bei sehr starkem Glühen verflüchtigen sich kleine Mengen von Schwefelantimon. Bei Gegenwart von Wasser längere Zeit der Luft dargeboten, nimmt amorphes Antimonsulfür lang-

*) Journ. f. prakt. Chem. 59. 331.

sam Sauerstoff auf, so dass man dann beim Behandeln des Niederschlags mit Weinsteinssäure ein antimonoxydhaltiges Filtrat bekommt.

Die der antimonigen und Antimonsäure entsprechenden Antimonsulfurete sind in Wasser, auch in Schwefelwasserstoff enthaltendem, ebenfalls unlöslich. In wässrigem Ammon löst sich reines Fünffach-Schwefelantimon, namentlich beim Erwärmen, völlig, — in wässrigem kohlen-sauren Ammon lösen sich Spuren. Beim Erhitzen des getrockneten Fünffach-Schwefelantimons im Kohlensäurestrom entweichen 2 Aeq. Schwefel, schwarzes krystallinisches Dreifach-Schwefelantimon bleibt zurück.

Beim Behandeln des Dreifach- oder Fünffach-Schwefelantimons mit rauchender Salpetersäure tritt kräftige Oxydation ein. Man erhält anfangs Antimonsäure und pulverförmig ausgeschiedenen Schwefel, beim Eindampfen zur Trockne Antimonsäure und Schwefelsäurehydrat, beim Glühen endlich antimonsaures Antimonoxyd. Auch beim Glühen des Schwefelantimons mit der 30- bis 50 fachen Menge Quecksilberoxyd erhält man antimonsaures Antimonoxyd (Bunsen*). — Beim Glühen der Schwefelantimone in Wasserstoff erhält man metallisches Antimon.

Zusammensetzung:

Sb . .	122,00 . .	71,77
S ₃ . .	48,00 . .	28,23
	<hr/>	
	170,00 . .	100,00

b. Das *antimonsaure Antimonoxyd* (die *antimonige Säure*) stellt ein weisses, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdendes, unerschmelzbares, bei Ausschluss reducirender Gase feuerbeständiges Pulver dar. Es löst sich kaum in Wasser, sehr schwer in Salzsäure; mit Schwefelammonium übergossen, erleidet es keine Veränderung. Auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, zeigt es saure Reaction.

Zusammensetzung:

Sb . . .	122,0 . .	79,22
O ₄ . . .	32,0 . .	20,78
	<hr/>	
	154,0 . .	100,00

c. Das *metallische Antimon* stellt, durch Fällung auf nassem Wege erhalten, ein glanzloses, schwarzes Pulver dar. Es lässt sich ohne Veränderung bei 100° C. trocknen. In mässiger Glühhitze schmilzt es, in einem Gasstrom, z. B. in Wasserstoff geglüht, verdampft es. Antimonwasserstoff bildet sich dabei nicht. Von Salzsäure, selbst kochender concentrirter, wird es kaum angegriffen, Salpetersäure verwandelt es je nach der Concentration derselben in mit mehr oder weniger antimoniger Säure gemengtes Antimonoxyd.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 3.

§. 91.

4. Zinnoxidul und 5. Zinnoxid.

Das Zinn wird in der Regel als Zinnoxid gewogen. Ausser dieser Verbindung interessiren uns hier zunächst die beiden Sulfurete, da sie die Ueberführung in Oxyd nicht selten vermitteln.

a. *Zinnoxid*. Oxydirt man metallisches Zinn durch Salpetersäure, oder dampft man eine Zinnlösung mit überschüssiger Salpetersäure ein, so erhält man das Hydrat des Zinnoxids b. (Metazinnsäurehydrat) in Gestalt eines weissen Niederschlages. Dasselbe löst sich nicht in Wasser, Salpetersäure und Schwefelsäure, wenig in Salzsäure, röthet auch nach vollständigem Auswaschen Lackmus. Fällt man dagegen Zinnchloridlösung durch ein Alkali, durch Glaubersalz oder salpetersaures Ammon, so erhält man das Hydrat des Zinnoxids a., welches sich in Salzsäure leicht löst. — Beide Hydrate gehen beim Glühen in Zinnoxid über. Es ist jedoch dabei zu beachten, dass das Wasser in der blossen Rothglühhitze nicht ganz vollständig entweicht; erst bei stärkerem Glühen ist dies der Fall (Dumas*). Das Zinnoxid stellt ein strohgelbes, beim Erhitzen vorübergehend hochgelb bis braun erscheinendes, Lackmus nicht veränderndes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver dar. Mit einem Ueberschuss von Salmiak geglüht, verflüchtigt es sich vollständig als Chlorid. Mit Cyankalium geschmolzen, erhält man alles Zinn in Form von Metallkugeln, von welchen man die Schlacke ohne Zinnverlust trennen kann, wenn man zu ihrer Lösung verdünnten Weingeist verwendet und die Flüssigkeit rasch vom Zinn abgiesst (H. Rose**).

Zusammensetzung:

Sn . . .	59 . .	78,67
O ₂ . . .	16 . .	21,33
	75 . .	100,00

b. Das *Zinnsulfürhydrat* stellt einen braunen, in Wasser, Schwefelwasserstoffwasser und verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag dar. Die Ausfällung des Zinns aus seinen Oxydullösungen durch Schwefelwasserstoff ist nur dann vollständig, wenn nicht allzuviel freie Salzsäure zugegen und die Lösung genügend verdünnt ist. Der Niederschlag löst sich nicht in Ammon, ziemlich leicht (als Sulfid) in gelbem Schwefelammonium und Schwefelkalium, leicht in heisser concentrirter Salzsäure. — Bei abgehaltener Luft erhitzt, verliert er sein Wasser und geht in wasserfreies Sulfür über; bei Zutritt der Luft andauernd gelinde erhitzt, wird er in entweichende schweflige Säure und zurückbleibendes Oxyd verwandelt.

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 105. 104.

**) Journ. f. prakt. Chem. 61. 189.

c. Das *Zinnsulfidhydrat* stellt einen hellgelben Niederschlag dar. Er hat Neigung, beim Auswaschen mit reinem Wasser ein trübes Filtrat zu liefern und die Poren des Filters zu verstopfen; beim Auswaschen mit Wasser, welches Kochsalz, essigsaures Ammon oder dergleichen enthält, ist dies nicht der Fall (Bunsen). Beim Trocknen wird der Niederschlag dunkler. Er ist in Wasser unlöslich, Ammon löst ihn schwierig, saures schwefligsaures Kali nicht, Kali und alkalische Schwefelmetalle, wie auch concentrirte heisse Salzsäure leicht. Die Ausfällung des Zinns aus seinen Oxydlösungen durch Schwefelwasserstoff ist nur vollständig, wenn nicht allzuviel freie Salzsäure zugegen und die Flüssigkeit hinlänglich verdünnt ist. Bei abgehaltener Luft erhitzt, verliert das Zinnsulfid je nach der Temperatur zugleich mit dem Wasser $\frac{1}{2}$ oder 1 Aeq. Schwefel und geht in Anderthalb- oder Einfach-Schwefelzinn über; bei Luftzutritt ganz langsam erhitzt, geht es in Oxyd über, während schweflige Säure entweicht.

§. 92.

6. Arsenige Säure und 7. Arsensäure.

Das Arsen wägt man entweder als arsensaures Bleioxyd, als Arsensulfür, als arsensaure Ammonmagnesia oder als basisch arsensaures Eisenoxyd. Ausserdem haben wir noch das arsenikmolybdänsaure Ammon kennen zu lernen.

a. Das *arsensaure Bleioxyd* stellt im reinen Zustande ein weisses, in gelinder Glühhitze, in der es zusammenbackt, vorübergehend gelb erscheinendes, in stärkerer Hitze schmelzbares Pulver dar. Bei heftigem Glühen nimmt es an Gewicht ab, indem es ein wenig Arsensäure, welche als arsenige Säure und Sauerstoff entweicht, verliert. Wir haben in der Analyse niemals mit diesem reinen Salze, sondern mit einem Gemenge desselben mit freiem Bleioxyd zu thun.

b. Das *Arsensulfür* stellt einen hochgelben, in Wasser, auch Schwefelwasserstoff enthaltendem, unlöslichen *) Niederschlag dar. Mit Wasser gekocht oder damit mehrere Tage lang in Berührung, erleidet er eine höchst oberflächliche Zersetzung, es löst sich eine Spur arsenige Säure, während sich ein klein wenig Schwefelwasserstoff entwickelt. Diese Umstände hindern nicht, dass man den Niederschlag vollkommen gut mit Wasser auswaschen kann. Er lässt sich, ohne Zerlegung zu erleiden, bei 100° C. trocknen, wobei er alles Wasser verliert. Bei höherer Temperatur nimmt das Schwefelarsen vorübergehend eine braunrothe Farbe an, schmilzt und

*) Aus den Versuchen, welche ich bei der Untersuchung des Weilbacher Wassers (Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau von Dr. Fresenius, V. Schwefelquelle zu Weilbach, Wiesbaden, Kreidel und Niedner 1856) angestellt habe, ergibt sich, dass sich 1 Thl. AsS_3 in ungefähr 1 Million Theilen Wasser löst.

verdampft unzersetzt. Alkalien, kohlensaure Alkalien und alkalische Schwefelmetalle, auch saures schwefligsaures Kali lösen das Schwefelarsen leicht, concentrirte kochende Salzsäure kaum, Königswasser leicht. — Rothe rauchende Salpetersäure verwandelt es in Arsensäure und Schwefelsäure.

Zusammensetzung:

As . . .	75 . .	60,98
3 S . . .	48 . .	39,02
	123 . .	100,00

c. Die *arsensaure Ammonmagnesia* stellt einen weissen, etwas durchscheinenden, feinkrystallinischen Niederschlag dar. Derselbe hat die Formel $2 \text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}, \text{AsO}_5 + 12 \text{aq}$. Bei 100°C . verliert er 11 Aeq. Wasser und hat somit, bei dieser Temperatur getrocknet, die Formel $2 \text{MgO}, \text{NH}_4\text{O}, \text{AsO}_5 + \text{aq}$. Beim Glühen verliert er sein Wasser und Ammon und geht in $\text{AsO}_5, 2 \text{MgO}$ über. Da aber das entweichende Ammoniakgas reducirend auf die Arsensäure wirkt, so erhält man einen Gewichtsverlust, der um so bedeutender ist, je länger das Glühen fortgesetzt wird. Der Verlust beträgt 4 bis 12 Proc. des Arsens, welches in dem Salze enthalten war (H. Rose). Die Verbindung löst sich sehr schwer in Wasser. 1 Thl. des bei 100°C . getrockneten Salzes erfordert 2656 Thle., 1 Thl. des wasserfreien Salzes 2788 Thle. Wasser von 15°C . In ammonhaltigem Wasser löst es sich noch weit schwieriger. 1 Thl. des bei 100°C . getrockneten Salzes erfordert 15038 Thle., 1 Thl. des wasserfreien Salzes 15786 Thle. einer Mischung von 1 Thl. Ammonflüssigkeit (specif. Gewicht 0,96) und 3 Thln. Wasser bei 15°C . — In Salmiak enthaltendem Wasser ist der Niederschlag weit leichter löslich. 1 Thl. wasserfreies Salz bedarf 886 Thle. einer Lösung von 1 Salmiak in 7 Wasser. — Gehalt an Ammon verringert die Lösungsfähigkeit der Salmiaksolution. 1 Thl. des wasserfreien Salzes bedarf 3014 Thle. einer Flüssigkeit zur Lösung, welche aus 60 Thln. Wasser, 10 Ammon (0,96 specif. Gewicht) und 1 Salmiak gemischt ist; vergl. analyt. Belege Nr. 61.

Zusammensetzung:

Die bei 100°C . getrocknete arsensaure Ammon-Magnesia enthält:

2 MgO . .	40 . .	21,05
NH ₄ O . .	26 . .	13,68
AsO ₅ . . .	115 . .	60,53
HO	9 . .	4,74
	190 . .	100,00

d. *Arsensaures Eisenoxyd*. Der weisse, schleimige Niederschlag, welchen man erhält, wenn Eisenchlorid mit dem gewöhnlichen arsensauren Natron gefällt wird, hat die Zusammensetzung $2 \text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$,

3 As
Ausse
Eisen
man
2 Fe₂
saure
16 Fe
schen
zeliu
die le
Bestin
nen S
besser
auswa
gestei
starke
hierdu
e
enthal
Salpet
von M
Kocher
Nieder
sich zu
und is
mit Sä
rem A
zen un
6,308

B.

1.

2.

*) J.

$3 \text{AsO}_5 + 9 \text{aq.}$ Er löst sich in Ammoniakflüssigkeit mit gelber Farbe. Ausser dieser Verbindung existiren noch mehrere andere mit grösseren Eisenoxydgehalten; so $\text{Fe}_2 \text{O}_3, \text{AsO}_5$, welches + 5 aq. niederfällt, wenn man Arsensäure mit essigsaurem Eisenoxyd fällt (Kotschoubey), so $2 \text{Fe}_2 \text{O}_3, \text{AsO}_5$, welches man + 12 aq. erhält, wenn man halb-arsensaures Eisenoxydul mit Salpetersäure oxydirt und Ammon zufügt, so $16 \text{Fe}_2 \text{O}_3, \text{AsO}_5$, welches sich + 24 aq. bildet, wenn die weniger basischen Verbindungen mit überschüssiger Kalilauge gekocht werden (Berzelius). Die beiden letzten Verbindungen sind nicht in Ammon löslich, die letzte gleicht ganz dem Eisenoxydhydrat. — Bei der Berthier'schen Bestimmungsweise der Arsensäure erhält man Gemenge dieser verschiedenen Salze. Sie eignen sich, ihrer Unlöslichkeit in Ammon halber, um so besser, je basischer sie sind, auch lassen sie sich in dem Maasse besser auswaschen. — Beim Glühen entweicht, sofern die Hitze sehr allmählich gesteigert wird, nur das Wasser. Setzt man das Salz aber plötzlich einer starken Hitze aus (bevor das anhaftende Ammon entwichen ist), so wird hierdurch ein Theil der Arsensäure zu arseniger Säure reducirt (H. Rose).

e. *Arsenik-molybdänsaures Ammon.* Versetzt man eine Arsensäure enthaltende Flüssigkeit mit viel molybdänsaurem Ammon und so viel Salpetersäure oder Salzsäure, dass sich der erst entstehende Niederschlag von Molybdänsäure wieder löst, und erhitzt man die Flüssigkeit zum Kochen, so scheidet sich — wenn Molybdänsäure vorwaltet — ein gelber Niederschlag von arsenik-molybdänsaurem Ammon aus. Derselbe verhält sich zu Lösungsmitteln ähnlich wie die analoge Phosphorsäureverbindung, und ist namentlich ebenso wie diese, bei Gegenwart von überschüssiger, mit Säure in mässigem Ueberschuss versetzter Lösung von molybdänsaurem Ammon, in Wasser, freien Säuren, namentlich Salpetersäure, und Salzen unlöslich. — Seligsohn*) fand darin 87,666 Proc. Molybdänsäure, 6,308 Arsensäure, 4,258 Ammon, 1,768 Wasser.

B. Formen und Verbindungen, welche zur Gewichtsbestimmung oder Scheidung der Säuren dienen.

Säuren der ersten Gruppe.

§. 93.

1. Arsenige und Arsensäure siehe bei den Basen (§. 92).
2. Chromsäure.

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 481.

Die Chromsäure wird entweder als Chromoxyd oder als chromsaures Bleioxyd gewogen.

a. Eigenschaften des *Chromoxyds* siehe §. 76.

b. Das *chromsaure Bleioxyd* stellt, durch Fällung erhalten, einen hochgelben Niederschlag dar. Derselbe löst sich nicht in Wasser und Essigsäure, kaum in verdünnter Salpetersäure, leicht in Kalilauge. Concentrirte Salzsäure zersetzt ihn beim Kochen leicht (namentlich bei Zusatz von Alkohol) zu Chlorblei und Chromchlorid. — An der Luft ist das chromsaure Bleioxyd unveränderlich, bei 100° C. lässt es sich vollkommen trocknen. Beim Erhitzen wird es vorübergehend rothbraun, in der Glühhitze schmilzt es, über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, verliert es Sauerstoff und wird zu einem Gemenge von Chromoxyd und halb-chromsaurem Bleioxyd. Mit organischen Körpern erhitzt, gibt es mit Leichtigkeit Sauerstoff an dieselben ab.

Zusammensetzung:

PbO . .	111,50 . .	68,94
CrO ₃ . .	50,24 . .	31,06
	161,74 . .	100,00

3. Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure wird am besten als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Die Eigenschaften desselben siehe §. 71.

4. Phosphorsäure.

Die hauptsächlichsten Formen, in welche man die Phosphorsäure zum Behufe ihrer Gewichtsbestimmung überführt, sind phosphorsaures Bleioxyd, pyrophosphorsaure Magnesia, basisch phosphorsaure Magnesia (3MgO, PO₅), basisch phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaures Uranoxyd, phosphorsaures Zinnoxid und phosphorsaures Silberoxyd. Ausserdem müssen wir das Verhalten des phosphorsauren Quecksilberoxyduls und des phosphorsauren Molybdänsäure-Ammons kennen lernen.

a. Das *phosphorsaure Bleioxyd* erhält man bei der Analyse in der Regel nicht rein, sondern gemengt mit freiem Bleioxyd. In diesem Gemenge haben wir demnach die basische Verbindung (3PbO, PO₅). Dieselbe stellt im reinen Zustande ein weisses, in der Hitze ohne Zersetzung schmelzbares, in Wasser und Essigsäure, wie auch in Ammon unlösliches, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver dar.

b. *Pyrophosphorsaure Magnesia* siehe §. 74.

c. *Basisch phosphorsaure Magnesia* (3MgO, PO₅). Man erhält dieselbe, gemengt mit überschüssiger Magnesia, wenn man eine salmiakhaltige Lösung eines phosphorsauren Alkalis mit Magnesia vermischt, die

Mischung abdampft, den Rückstand bis zur Verjagung des Salmiaks erhitzt und dann mit Wasser behandelt. Es genügt für unseren Zweck, hier anzuführen, dass die fragliche Verbindung in Wasser, sowie in den Lösungen von Alkalisalzen so gut wie unlöslich ist (Fr. Schulze*).

d. *Basisch phosphorsaures Eisenoxyd.* Fällt man eine Auflösung von Phosphorsäure oder von phosphorsaurem Kalk in Essigsäure vorsichtig mit einer Auflösung von essigsaurem Eisenoxyd oder mit einer Mischung von Eisenaun und essigsaurem Natron, so dass das Eisensalz nur eben erkennbar vorwaltet, so enthält der Niederschlag constant 1 Aeq. PO_5 auf 1 Aeq. Fe_2O_3 (Räwsky, Wittstein, E. Davy**), waltet dagegen das essigsäure Eisenoxyd mehr vor, so wird der Niederschlag basischer. Wittstein fand für einen bei beträchtlichem Ueberschuss von essigsaurem Eisenoxyd erhaltenen die Formel $4 Fe_2O_3, 3 PO_5$. Niederschläge, welche bei geringerem Ueberschuss des Fällungsmittels erhalten worden sind, haben eine wechselnde, zwischen den genannten Extremen liegende Zusammensetzung.

Phosphorsaures Eisenoxyd von der Formel Fe_2O_3, PO_5 erhielt Rammelsberg (+ 4 aq.) und später Wittstein (+ 8 aq.) durch Vermischen von schwefelsaurem Eisenoxyd mit überschüssigem phosphorsauem Natron, während Letzterer bei unzureichender Menge von phosphorsauem Natron einen mehr gelblichen Niederschlag erhielt, welcher die Formel $3(Fe_2O_3, PO_5 + 8 aq.) + (Fe_2O_3, 3 HO)$ hatte.

Versetzt man eine viel überschüssige Phosphorsäure enthaltende saure Flüssigkeit mit wenig Eisenoxydlösung, dann mit essigsaurem Alkali, so erhält man ebenfalls stets einen Niederschlag von der Formel $Fe_2O_3, PO_5 +$ Wasser, somit nach dem Glühen Fe_2O_3, PO_5 . Ich habe mich von der Richtigkeit dieser Angabe Wittstein's durch neue Versuche mit positiver Gewissheit überzeugt***).

Zusammensetzung:

PO_5 . .	71,00 . .	47,02
Fe_2O_3 .	80,00 . .	52,98
	<hr/>	
	151,00 . .	100,00

Löst man phosphorsaures Eisenoxyd in Salzsäure, übersättigt mit Ammon und erhitzt, so erhält man basischere Salze, $3 Fe_2O_3, 2 PO_5$ (Rammelsberg), $2 Fe_2O_3, PO_5$ (Wittstein, nach längerem Auswaschen). In der ablaufenden Flüssigkeit war bei Wittstein's Versuch Phosphor-

*) Journ. für prakt. Chem. 63. 440.

**) Philos. Mag. XIX, p. 181. Journ. f. prakt. Chem. 80. 380.

***) Auf diesem Wege hatte ich früher, zusammen mit Will (Annal. d. Chem. u. Pharm. 50. 379), einen Niederschlag von der Formel $2 Fe_2O_3, 3 PO_5, + 3 HO + 10 aq.$ erhalten. Es ist mir seither nicht mehr gelungen, einen solchen wieder darzustellen.

säure enthalten. Das phosphorsaure Eisenoxyd von weisser Farbe löst sich nicht in Essigsäure, wohl aber in einer Lösung von essigsaurem Eisenoxyd.

Kocht man letztere Lösung, so schlägt sich mit dem basisch essigsauren Eisenoxyd alle Phosphorsäure als überbasisch phosphorsaures Eisenoxyd, $15 \text{Fe}_2 \text{O}_3, \text{PO}_5$ (Rammelsberg), nieder. Aehnliche sehr basische Verbindungen erhält man stets (oft mit Eisenoxydhydrat gemengt), wenn man eine Lösung, welche Phosphorsäure und überschüssiges Eisenoxyd enthält, mit Ammon oder mit kohlensaurem Baryt fällt. Der durch letzteren erhaltene Niederschlag lässt sich gut abfiltriren und auswaschen, das Filtrat ist vollkommen frei von Eisenoxyd wie von Phosphorsäure, — der durch Ammon entstandene Niederschlag dagegen ist, namentlich wenn der Ueberschuss des Ammons bedeutend war, schleimig, daher weniger gut auszuwaschen, auch findet man im Filtrat stets geringe Spuren von Eisenoxyd wie von Phosphorsäure.

e. *Phosphorsaures Uranoxyd.* Versetzt man die heisse wässrige Lösung eines in Wasser oder Essigsäure löslichen phosphorsauren Salzes bei Gegenwart freier Essigsäure mit essigsaurem Uranoxyd, so entsteht sogleich ein Niederschlag von phosphorsaurem Uranoxyd. Enthält die Flüssigkeit ein Ammonsalz in grösserer Menge, so enthält der Niederschlag auch noch Ammon. Dieser Niederschlag bildet sich auch dann, wenn Thonerde oder Eisenoxyd zugegen ist, er ist aber alsdann durch phosphorsaures Eisenoxyd und phosphorsaure Thonerde mehr oder weniger verunreinigt. Anwesenheit von Kali- oder Natronsalzen dagegen, oder von Salzen der alkalischen Erden, ist auf die Zusammensetzung des Niederschlages ohne Einfluss.

Das phosphorsaure Uranoxyd-Ammon, $2 (\text{Ur}_2 \text{O}_3), \text{NH}_4 \text{O}, \text{PO}_5 + x \text{HO}$, ist ein weissgelber, leicht ins Grüne spielender Niederschlag von etwas schleimiger Beschaffenheit. Man wäscht ihn daher am besten durch Aufkochen mit Wasser und Decantiren, wenigstens der Hauptsache nach, aus. Setzt man der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, nachdem sie sich etwas abgekühlt hat, einige Tropfen Chloroform zu und schüttelt oder kocht auf, so setzt sich alsdann der Niederschlag weit leichter ab, als ohne diesen Zusatz.

In Wasser und Essigsäure löst sich der Niederschlag nicht, wohl aber in Mineralsäuren; durch einen genügenden Ueberschuss von essigsaurem Ammon fällt derselbe beim Erhitzen wieder vollständig nieder. Beim Glühen erhält man aus dem ammoniakhaltigen, wie aus dem ammoniakfreien Niederschlage phosphorsaures Uranoxyd von der Formel $2 (\text{Ur}_2 \text{O}_3), \text{PO}_5$. Es besitzt eigelbe Farbe. Wirkt Kohle oder ein reducirendes Gas beim Glühen ein, so erscheint es, in Folge partieller Reduction zu phosphorsaurem Uranoxydul, grünlich, geht aber, mit etwas Salpetersäure erwärmt, leicht wieder in gelbes Oxydsalz über. Dieses ist nicht hygro-

skop
unstem
säurrein
dem
scha
lich
stehWas
in
unv
starnutz
die
Es
ist
unt
saur
liefe
und

eber

= 5
glüh
und
Man
sche

skopisch und kann daher auch in einem offenen Platinschälchen geglüht und gewogen werden (A. Arendt und W. Knop*).

Zusammensetzung:

2 Ur ₂ O ₃ . . .	285,6 . . .	80,09
PO ₅ . . .	71,0 . . .	19,91
		356,6 . . . 100,00

Man kann somit bei Analysen, bei welchen es nicht auf den höchsten Grad der Genauigkeit ankommt, $\frac{1}{5}$ des Niederschlags als Phosphorsäure berechnen**).

f. Das *phosphorsaure Zinnoxid* erhält man bei der Analyse niemals rein, sondern gemengt mit überschüssigem Metazinnsäurehydrat und, nach dem Glühen, mit Metazinnsäure. Es hat im Allgemeinen dieselben Eigenschaften, wie das Metazinnsäurehydrat, ist namentlich wie dieses unlöslich in Salpetersäure. Beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge entsteht phosphorsaures und metazinnsaures Kali.

g. Das *dreibasisch phosphorsaure Silberoxyd* stellt ein gelbes, in Wasser unlösliches, in Salpetersäure, wie auch in Ammon leicht lösliches, in Ammonsalzen schwierig lösliches Pulver dar. An der Luft ist es unveränderlich, beim Glühen färbt es sich vorübergehend rothbraun, in starker Glühhitze schmilzt es ohne Zersetzung.

Zusammensetzung:

3 AgO . . .	347,91 . . .	83,05
PO ₅ . . .	71,00 . . .	16,95
		418,91 . . . 100,00

h. *Phosphorsaures Quecksilberoxydul*. Dieses Salz wird nicht benutzt, um die Phosphorsäure in dieser Form zu wägen; es vermittelt aber die Abscheidung derselben von vielen Basen nach H. Rose's Methode. Es stellt eine weisse krystallinische Masse oder ein solches Pulver dar, ist in Wasser unlöslich, in Salpetersäure löslich, geht beim Rothglühen unter Entwicklung von Quecksilberdämpfen in geschmolzenes phosphorsaures Quecksilberoxyd über. Mit kohlensauren Alkalien geschmolzen, liefert es phosphorsaures Alkali, während Quecksilberdampf, Sauerstoff und Kohlensäure entweichen.

i. *Phosphorsaures Molybdänsäure-Ammon*. Diese Verbindung dient ebenfalls als höchst wichtige Form, um die Phosphorsäure von anderen

*) Chemisches Centralblatt 1856. 769, 803, und 1857. 177.

***) Bei der obigen Berechnung ist das Aequivalent des Urans nach Ebelmen = 59,4 gesetzt. Nimmt man dasselbe mit Péligot = 60 an, so enthält das geglühte phosphorsaure Uranoxyd 80,22 Ur₂O₃ und 19,78 Phosphorsäure. W. Knop und Arendt fanden in vier Versuchen 20,13, 20,06, 20,04 und 20,04 (in einem 20,77). Man erkennt, dass diese Zahlen besser mit der Berechnung nach dem Ebelmen'schen, als mit der nach dem Péligot'schen Uranäquivalent übereinstimmen.

Körpern zu scheiden. Sie stellt einen hochgelben, sich leicht absetzenden Niederschlag dar, welcher — bei 100° C. getrocknet — nach Seligsohn (im Mittel) besteht aus:

Molybdänsäure	90,744
Phosphorsäure	3,142
Ammoniumoxyd	3,570
Wasser	2,544
	100,000 *)

In reinem Zustande löst sie sich in kaltem Wasser wenig (1 : 10000 nach Eggertz), in heissem ist sie löslich. Aetzende, kohlen-saure und phosphorsaure Alkalien, Chlorammonium und oxalsaures Ammon lösen sie schon in der Kälte leicht, schwefelsaures Ammon wenig, salpetersaures Ammon sehr wenig, salpetersaures Kali und Chlorkalium wenig. In schwefelsaurem Kali und Natron, Chlornatrium und Chlormagnesium, Schwefelsäure (concentrirter wie verdünnter), Salzsäure (starker wie verdünnter), Salpetersäure (starker wie verdünnter) ist sie löslich. Wasser, welches 1 Volumprocent gewöhnliche Salpetersäure enthält, löst im Verhältniss 6600:1 (Eggertz). Die lösende Wirkung der genannten Körper wird durch Erhitzen nicht aufgehoben. — Das Verhalten gegen saure Flüssigkeiten ändert sich total bei Gegenwart von molybdänsaurem Ammon, so dass sie dann in Säuren auch beim Kochen fast unlöslich ist. Die Auflösung in Säuren geschieht wahrscheinlich in allen Fällen unter Zersetzung und Abscheidung der Molybdänsäure, was bei Gegenwart von molybdänsaurem Ammon verhindert wird (J. Craw, Chem. Gaz. 1852. 216. — Pharm. Centralbl. 1852. S. 670). — Weinsäure und ähnliche organische Substanzen verhindern die Fällung des phosphorsauren Molybdänsäure-Ammons ganz und gar (Eggertz). Bei Anwesenheit eines Jodmetalles entsteht in Folge der reducirenden Einwirkung des Jodwasserstoffes auf die Molybdänsäure statt des gelben Niederschlages ein grüner oder auch gar keiner und es bildet sich eine grüne Flüssigkeit (J. W. Bill**). Gleiche Wirkung haben natürlich auch andere die Molybdänsäure reducirende Substanzen.

5. Borsäure.

Die Form, in welche man die Borsäure, wenn sie direct bestimmt werden soll, am besten überführt, ist das *Borfluorkalium*. Dasselbe wird erhalten, wenn man die Lösung eines borsauren Alkalis, am besten des

*) Dass der Niederschlag, unter scheinbar denselben Umständen dargestellt, nicht vollkommen gleich zusammengesetzt ist, geht aus den abweichenden Resultaten verschiedener Analytiker hervor. Sonnenschein (Journ. für prakt. Chem. 53. 342) fand in dem bei 120° C. getrockneten Niederschlag 2,93 bis 3,12 Proc. PO₅, — Lipowitz (Pogg. Annal. 109. 135) in dem bei 20 bis 30° C. getrockneten Niederschlag 3,607 Proc. PO₅, — Eggertz (Journ. f. prakt. Chem. 79. 496) 37, bis 3,8.

***) Sillim. Journ. July. 1858. — Journ. f. prakt. Chem. 76. 191.

Kalisalzes, mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure in einer Silber- oder Platinschale versetzt und zur Trockne verdampft. Der in der Kälte entstehende gallertartige Niederschlag löst sich beim Erhitzen auf und scheidet sich dann beim Abdampfen in kleinen, harten, durchsichtigen Krystallen wieder ab. Die Verbindung hat die Formel KFl , BFl_3 . Sie löst sich in Wasser, auch in verdünntem Weingeist, nicht aber in starkem Weingeist, auch nicht in einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kali. Das Salz kann bei $100^\circ C$. ohne Veränderung getrocknet werden (Aug. Stromeyer*).

Zusammensetzung:

K . . .	39,11 . .	31,01
B . . .	11,00 . .	8,72
Fl_4 . .	76,00 . .	60,27
	<hr/>	
	126,11 . .	100,00

6. Oxalsäure.

Die Form, in der die Oxalsäure, wenn sie direct bestimmt werden soll, in der Regel gefällt wird, ist der *oxalsaure Kalk*. Zum Behufe der Bestimmung führt man diesen meist in kohlensauren Kalk über. — Die Eigenschaften dieser beiden Verbindungen siehe §. 73.

7. Fluorwasserstoffsäure.

Die Flusssäure wird, wenn sie direct bestimmt wird, meist als *Fluorcalcium* gewogen. Dasselbe stellt, durch Fällung erhalten, einen gallertartigen, schwer auszuwaschenden Niederschlag dar. Vor dem Abfiltriren mit Ammon digerirt, wird er dichter und weniger gallertartig. In Wasser ist er nicht völlig unlöslich, wässrige Alkalien zersetzen ihn nicht. Verdünnte Salzsäure löst ihn kaum, concentrirte mehr. Schwefelsäure zerlegt ihn in Gyps und Fluorwasserstoffsäure. An der Luft und beim Glühen ist das Fluorcalcium unveränderlich, in sehr starker Glühhitze schmilzt es, bei heftigem Glühen an feuchter Luft wird es langsam und partiell in Kalk und Fluorwasserstoff zerlegt. Beim Glühen mit Salmiak nimmt das Gewicht des Fluorcalciums beständig ab, aber die Zersetzung ist unvollständig.

Zusammensetzung:

Ca . . .	20 . .	51,28
Fl . . .	19 . .	48,72
	<hr/>	
	39 . .	100,00

8. Kohlensäure.

Die Kohlensäure wird, wenn sie, — was selten der Fall ist — direct

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 100. 82.

bestimmt wird, gewöhnlich als kohlensaurer Kalk gewogen. Die Eigenschaften desselben siehe §. 73.

9. Kieselsäure.

Wird Kieselsäure durch irgend einen Zersetzungsact auf nassem Wege abgeschieden, so ist sie immer hydratisch. Die hydratische Kieselsäure ist meist gallertartig, zuweilen aber auch pulverig. Die Wassermenge in den Kieselsäurehydraten ist verschieden, je nach den Umständen, unter denen sie entstehen; wenigstens scheinen mir nur so die grossen Differenzen erklärlich, welche von verschiedenen Chemikern bei Analyse auf gleiche Art getrockneter Kieselsäurehydrate erhalten worden sind*).

Die gallertartige hydratische Kieselsäure ist nie ganz unlöslich in Wasser und Säuren. Während aber der Löslichkeitsgrad relativ hoch ist, wenn das in Ausscheidung begriffene Hydrat gleich anfangs mit grösseren Flüssigkeitsmengen zusammentrifft, ist er dagegen ziemlich gering, wenn ausgeschiedenes, ausgewaschenes gallertartiges Hydrat mit Lösungsmitteln behandelt wird; so erfordert 1 Thl. Kieselsäure in dem hydratischen Zustande, in welchem man sie erhält, wenn man Fluorkieselgas in Wasser leitet und den Niederschlag vollkommen auswäscht, 7700 Thle. Wasser, 11000 Thle. kalte und 5500 Thle. kochende Salzsäure von 1,115 specif. Gewicht (J. Fuchs a. a. O.). — Bei 100° C. getrocknetes Kieselsäurehydrat stellt ein lockeres, weisses Pulver dar, es löst sich weder in Wasser noch in Säuren (Flusssäure ausgenommen), wohl aber in den Lösungen der reinen und kohlensaurer fixen Alkalien, namentlich in der Hitze. In diesem Zustande erhält man auch die Kieselsäure, wenn man ihre Lösung in Wasser oder Salzsäure verdampft und den Rückstand bei 100° C. trocknet.

Beim Glühen gehen alle Kieselsäurehydrate in wasserfreie Kieselsäure über. Beim Entweichen der Dämpfe wirbeln von dem höchst feinen Pulver leicht Theilchen auf. Es lässt sich dies vermeiden, wenn man das im Tiegel befindliche Hydrat mit Wasser befeuchtet, im Wasserbade zur Trockne verdampft, dann zunächst schwacher und erst allmählich starker Hitze aussetzt.

Die durch Glühen des Hydrats erhaltene Kieselsäure erscheint in der amorphen Modification, vom specif. Gewicht 2,2 bis 2,3. Sie stellt ein weisses, in Wasser, wie auch in Säuren (Flusssäure ausgenommen) unlösliches, in den Lösungen der reinen oder kohlensaurer fixen Alkalien, namentlich in der

*) Doveri (Annal. de Chem. et de Phys. 21. 40. — Annal. d. Chem. u. Pharm. 64. 256) fand in dem an der Luft getrockneten Hydrat 16,9 bis 17,8 Proc. Wasser, — J. Fuchs (Annal. d. Chem. u. Pharm. 82. 119 bis 123) 9,1 bis 9,6, — G. Lippert (Anal. Belege Nro. 62) 9,28 bis 9,95. — Doveri fand in dem bei 100° C. getrockneten Hydrat 8,3 bis 9,4, — J. Fuchs 6,63 bis 6,96, — G. Lippert 4,97 bis 5,52. — In dem durch Digestion des Stilbits mit concentrirter Salzsäure ausgeschiedenen, bei 150° C. getrockneten Hydrat fand H. Rose (Pogg. Annal. 108. 1. — Journ. f. prakt. Chem. 81. 227) 4,85 Proc. Wasser.

Die Hitze, lösliches Pulver dar. Fluorwasserstoffsäure löst die amorphe Kieselsäure leicht, die Lösung hinterlässt, wenn die Kieselsäure rein war, in Platin verdampft, keinen Rückstand; mit Fluorammonium im Platintiegel erhitzt, verflüchtigt sie sich leicht. — An der Luft nimmt die geglühte amorphe Kieselsäure begierig Wasser auf und hält es bei 100 bis 150° C. noch fest zurück (H. Rose). In den stärksten Hitzgraden schmilzt die Kieselsäure. Die entstehende Masse ist glasig und amorph. Amorphe Kieselsäure mit Salmiak geglüht, verliert anfangs an Gewicht, später, wenn sie durch das Glühen dichter geworden, nicht mehr.

Von der amorphen Kieselsäure zu unterscheiden ist die krystallisirte oder krystallinische Kieselsäure, wie sie uns im Bergkrystall, Quarz, Sand etc. entgegentritt. Sie hat ein specif. Gew. von 2,6 (Schaffgotsch) und wird viel schwieriger, auch in weit geringerer Menge von Kalilauge oder der Lösung kohlenaurer fixer Alkalien gelöst, auch von Flusssäure oder Fluorammonium langsamer angegriffen.

Pflanzenfarben werden weder durch Kieselsäure noch durch ihre Hydrate verändert.

Zusammensetzung:

Si . .	14,00 . .	46,67
O ₂ . .	16,00 . .	53,33
	30,00 . .	100,00

Säuren der zweiten Gruppe.

§. 94.

1. Chlorwasserstoffsäure.

Die Form, in der dieselbe bei Gewichtsanalysen fast allein bestimmt wird, ist das *Chlorsilber*. Die Eigenschaften desselben siehe §. 82.

2. Bromwasserstoffsäure.

Die Bromwasserstoffsäure bestimmt man bei Gewichtsanalysen immer als *Bromsilber*. Dasselbe stellt, auf nassem Wege erhalten, einen gelblich weissen Niederschlag dar. Es ist in Wasser und Salpetersäure völlig unlöslich, in Ammon ziemlich, in den Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und von Cyankalium leicht löslich. Concentrirte Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium, sowie von den entsprechenden Brommetallen lösen Bromsilber in sehr merklicher Menge, während es in den stark verdünnten Lösungen der genannten Salze ganz unlöslich ist. In den Lösungen salpetersaurer Alkalien löst sich das Bromsilber nur in Spuren. Beim Digeriren mit überschüssiger Jodkaliumlösung geht es vollständig in Jodsilber über (Field). Beim Glühen im Chlorstrom geht das Bromsilber in Chlorsilber, beim Glühen im Wasserstoffstrom

in metallisches Silber über. — Am Lichte wird es allmählich grau, endlich schwarz. Beim Erhitzen schmilzt es zu einem röthlichen, beim Erkalten eine gelbe hornähnliche Masse darstellenden Fluidum. — Mit Zink und Wasser in Berührung wird es zerlegt. Es entsteht ein Schwamm von metallischem Silber, die Lösung enthält Zinkbromür.

Zusammensetzung:

Ag . .	107,97 . .	57,44
Br . .	80,00 . .	42,56
	187,97 . .	100,00

3. Jodwasserstoffsäure.

Die Jodwasserstoffsäure bestimmt man in der Regel als Jodsilber, zuweilen als Palladiumjodür.

a. Das *Jodsilber* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen hellgelben, in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslichen, in Ammon ganz schwer löslichen Niederschlag dar. Nach Wallace und Lamont*) löst sich 1 Thl. in 2493 Thln. ganz starken wässerigen Ammons (specif. Gew. 0,89), nach Martini löst sich 1 Thl. in 2510 Thln. von 0,96 specif. Gew. Von concentrirter Jodkaliumlösung wird es reichlich, von stark verdünnter gar nicht aufgenommen, in unterschwefligsaurer Natronlösung, sowie in Cyankaliumlösung löst es sich leicht, in den Lösungen salpetersaurer Alkalien nur in Spuren. Heisse concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure verwandeln es etwas schwierig unter Austreibung des Jods in die entsprechenden Silberoxydsalze. — Am Lichte schwärzt sich das Jodsilber. Beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung zu einer röthlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben schneidbaren Masse erstarrt. Bei Einwirkung überschüssigen Chlorgases in der Hitze geht das Jodsilber vollständig in Chlorsilber, beim Glühen in Wasserstoffgas in Silber über. Von Zink wird es bei Gegenwart von Wasser unter Abscheidung metallischen Silbers und Bildung von Zinkjodür zerlegt.

Zusammensetzung:

Ag . .	107,97 . .	45,95
J . . .	127,00 . .	54,05
	234,97 . .	100,00

b. Das durch Fällung eines Jodalkalimetalles mit Palladiumchlorür erhaltene *Palladiumjodür* stellt einen dunkel braunschwarzen, flockigen Niederschlag dar. Derselbe löst sich nicht in Wasser, ein wenig in Salzlösungen (Kochsalz, Chlormagnesium, Chlorcalcium etc.), nicht in verdünnter Salzsäure. An der Luft ist derselbe unveränderlich, an der Luft getrocknet enthält er 1 Aeq. Wasser = 5,05 Procent. Anhaltend im Vacuum

*) Chem. Gaz. 1859. 137. — Jahresbericht von Kopp und Will. 1859. 670.

oder bei höherer Temperatur (70 bis 80° C.) getrocknet, verliert derselbe sein Wasser vollständig ohne Jodverlust. Bei 100° C. getrocknet, verliert er eine Spur, bei 300 bis 400° C. alles Jod. Mit heissem Wasser kann er gewaschen werden, ohne Jod zu verlieren.

Zusammensetzung:

Pd . .	53,00 . .	29,44
J . . .	127,00 . .	70,56
	<hr/>	
	180,00 . .	100,00

4. Cyanwasserstoffsäure.

Die Cyanwasserstoffsäure führt man, sofern man sie gewichtsanalytisch und direct bestimmt, stets in Cyansilber über. Die Eigenschaften desselben siehe §. 82.

5. Schwefelwasserstoffsäure.

Die Formen, in die man den Schwefelwasserstoff oder den Schwefel in Schwefelmetallen bei der Gewichtsanalyse überführt, sind das Arsen-sulfür, das Schwefelsilber, Schwefelkupfer oder der schwefel-saure Baryt. Die Eigenschaften der ersteren finden sich §. 82, 85, 92, die der letzteren §. 71.

Säuren der dritten Gruppe.

§. 95.

1. Salpetersäure und 2. Chlorsäure.

Beide Säuren werden niemals direct, das heisst in Verbindungen, in denen sie enthalten sind, sondern immer indirect, häufig maassanalytisch, bestimmt.

Vierter Abschnitt.

Die Gewichtsbestimmung der Körper*).

§. 96.

Nachdem wir im vorhergehenden Abschnitte die Formen und Verbindungen der Körper, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden, in Bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung kennen gelernt haben, betrachten wir nunmehr die speciellen Methoden, nach denen die einzelnen Körper zum Behufe der Gewichtsbestimmung oder Trennung in diese Formen oder Verbindungen gebracht werden. Es ist nicht möglich, hierbei Vieles zusammenzufassen, indem man fast bei jedem Körper die oder jene Umstände zu beachten hat, welche, so kleinlich sie auch oft erscheinen mögen, so wichtig für die Gewinnung richtiger und genauer Resultate sind.

Fassen wir dies einerseits ins Auge und denken wir ferner daran, von welchem Belange es ist, bei der Trennung der Körper, dem eigentlichen End- und Zielpunkte der quantitativen Analyse, einen klaren Ueberblick zu gewinnen, so drängt sich uns die Meinung auf, dass es zweckmässig sein müsse, den Theil, in welchem vorzüglich die bei der Gewichtsbestimmung so nothwendigen praktischen Regeln abzuhandeln sind, von dem anderen, der die Lehre von der Trennung der Körper enthalten soll, zu scheiden. — Dieser Ueberzeugung folgend, handeln wir denn im

*) Die Ueberschrift dieses Abschnittes könnte möglichenfalls zu der Meinung Veranlassung geben, es seien in demselben die Maassmethoden nicht enthalten. Es ist dies jedoch der Fall; denn auch das Ziel dieser Methoden ist ja die Ermittlung des Gewichts der Körper. Worin sie sich unterscheiden, ist nur die Methode, nach welcher sie dies Ziel erreichen.

geg
we
ver
Met
auf
Kör
geth
stof
sers

näm
sch
sei
wäg
eine
mu
nebr
zu k
tita
gefu
übe
wen
Grü
einz

wed
Me
Feh
Aus
wor
ohne
zu t
Mes
Rea
leer
Grö
der
ren
eine
was

so s
lösl
troch

gegenwärtigen Abschnitte nur von der Gewichtsbestimmung der Körper, worunter wir ihre Bestimmung im freien Zustande oder in Verbindungen verstehen, die nur eine Basis und eine Säure oder ein Metall oder ein Metalloid enthalten, und gehen erst im fünften Abschnitte, uns stützend auf die bis dahin weiter gewonnenen Kenntnisse, zu der Trennung der Körper über. — Wir wollen, wie wir es schon in der qualitativen Analyse gethan haben, die Säuren des Arsens, ihres Verhaltens zu Schwefelwasserstoff halber, bei den Basen abhandeln und die Elemente, welche mit Wasserstoff Säuren bilden, bei den entsprechenden Wasserstoffsäuren.

Bei jedem Körper werden wir zwei Punkte zu berücksichtigen haben, nämlich erstens die Art, wie er im isolirten Zustande oder in seinen verschiedenen Verbindungen am zweckmässigsten in Lösung gebracht wird, seine Auflösung, und zweitens die Methoden, nach welchen er in wägbare Form übergeführt oder nach denen überhaupt — etwa mit Hülfe einer Maassmethode — seine Quantität ermittelt wird, seine Bestimmung. Bei der letzteren haben wir einmal die praktische *Ausführung* nebst ihrer Begründung, sodann die *Genauigkeit* der Bestimmungsmethode zu besprechen. Jeder nämlich, der sich nur irgend mit Ausführung quantitativer Analysen beschäftigt, lernt schon in den ersten Tagen, dass die gefundene Menge einer Substanz fast nie absolut genau mit derjenigen übereinstimmt, welche man hätte finden müssen, und dass es Zufall ist, wenn dies einmal eintritt. Man ersieht leicht, dass es wichtig ist, den Grund dieser Thatsache, sowie die Grenzen der Genauigkeit bei den einzelnen Methoden kennen zu lernen.

Was zuerst den Grund der Ungenauigkeit anbelangt, so liegt er entweder nur in der Ausführung oder er liegt gleichzeitig in der Methode. Im letzteren Falle sagt man, die Methode sei mit einer Fehlerquelle behaftet. — Fragt man, ob denn durch grosse Sorgfalt die Ausführung nicht absolut genau gemacht werden könne, so muss geantwortet werden, dass man sich dem Ziele zwar bedeutend nähern könne, ohne aber im Stande zu sein, es je ganz zu erreichen. — Um sich davon zu überzeugen, darf man sich nur erinnern, dass unsere Gewichte und Messgefässe nie absolut genau, unsere Wagen nicht absolut richtig, unsere Reagentien nicht absolut rein sind, dass wir die Wägungen nicht auf den leeren Raum reduciren und dass, auch wenn wir dies thun, nur annähernde Grössen als Anhaltspunkte zur Berechnung gegeben sind, — dass sich der Feuchtigkeitszustand der Luft ändert zwischen dem Wägen des leeren und des die Substanz enthaltenden Tiegels, — dass wir das Gewicht einer Filterasche nur annähernd wissen, — dass alles Ausspülen und Auswaschen, desgleichen das Abhalten von Staub etc. nicht absolut ist etc.

Was den zweiten Punkt, die Fehlerquellen der Methoden, betrifft, so sind diese meist darin begründet, dass Niederschläge nicht völlig unlöslich, zu glühende Verbindungen nicht völlig feuerbeständig sind, zu trocknende Körper ein wenig verdampfen, dass bei Maassanalysen die

Endreaction in der Regel erst durch einen kleinen Ueberschuss der Titrirflüssigkeit eintritt, der sich je nach Verdünnung, Temperatur u. s. w. nicht immer ganz gleich bleibt etc. — Wollte man ganz streng verfahren, so könnte man wohl keine einzige Methode als völlig frei von solchen Mängeln bezeichnen, ist doch selbst der schwefelsaure Baryt nicht ganz unlöslich in Wasser. Wenn wir daher im Folgenden Methoden als von Fehlerquellen frei bezeichnen, so verstehen wir darunter, dass darin nicht die Ursachen erheblicher Unrichtigkeiten begründet sind. —

Bei allen Analysen sind wir demnach von Ursachen der Ungenauigkeit umgeben. Es ist begreiflich, dass diese sich bald addiren, bald compensiren, und dass hierdurch ein Schwanken zwischen zwei Grenzpunkten entsteht. Diese Punkte pflegt man die Fehlergrenzen einer Methode zu nennen. Bei ihrer Feststellung ist tadellose Arbeit vorausgesetzt, denn die Unrichtigkeiten, welche Folge schlechter Reagentien, falschen Wägens, unvollständigen Auswaschens, Trocknens oder Glühens, unvorsichtigen Titirens etc. sind, lassen sich ja einer Berechnung nicht einverleiben.

Die genannten Grenzpunkte liegen, wenn die Methode von Fehlerquellen frei ist, sehr nahe bei einander; so wird man bei Chlorbestimmungen, wenn man sich recht viel Mühe gibt, statt 100 Theilen Chlor jedesmal zwischen 99,9 und 100,1 bekommen können, während man bei weniger guten Methoden auf weit grössere Differenzen gefasst sein muss; so wird man bei Strontianbestimmungen mittelst Schwefelsäure leicht statt 100,0 Theilen Strontian nur 99,0 oder noch weniger bekommen. Wir werden auf die Kritik der Methoden in dieser Beziehung unser Augenmerk ganz besonders richten.

Bei den Angaben, welche Genauigkeit bei directen Versuchen erreicht wurde, behalte ich die Bezeichnung bei, welche ich soeben gewählt habe, d. h. ich werde angeben, wie viel statt 100 Theilen, welche hätten gefunden werden müssen, wirklich erhalten worden sind. Ich bemerke ein- für allemal, dass die Zahlen sich auf die zu bestimmende Substanz, z. B. Chlor, Stickstoff, Baryt, beziehen, nicht auf die Verbindungen, in denen dieselben gewogen wurden, z. B. Chlorsilber, Platinsalmiak, schwefelsauren Baryt; denn nur nach dieser Darstellungsweise wird die Genauigkeit verschiedener Bestimmungsmethoden vergleichbar.

Ehe wir zu den einzelnen Körpern übergehen, mache ich noch darauf aufmerksam, dass eine mit der Berechnung übereinstimmende Analyse nicht immer zu der Meinung berechtigt, man habe vortrefflich gearbeitet. Gar häufig ereignet es sich am Anfange, dass man hier etwas verschüttet, dafür an einem anderen Orte nicht vollständig auswäscht und dergleichen, so dass das Endresultat doch scheinbar ganz richtig ausfällt. — Als Regel kann man feststellen, dass eine Analyse bessere Arbeit beurkundet, wenn sie einen kleinen Verlust zeigt, als wenn sie einen Ueberschuss ergibt.

Als ein bei Gewichtsanalysen allgemein anwendbares, gegen falsche Resultate schützendes Mittel verdient end-

lich noch aufs Nachdrücklichste empfohlen zu werden, dass man nach dem Wägen einer Substanz ihre Eigenschaften (Farbe, Zustand des Geschmolzenseins, Löslichkeit, Reaction etc.) mit denen vergleicht, welche sie zeigen muss. Ich lasse aus diesem Grunde alle Körper, welche im Laufe einer Analyse gewogen worden sind, zwischen Uhrgläsern aufheben, bis die ganze Arbeit fertig ist. Es bleibt so die Möglichkeit, jeden Körper nochmals auf eine Verunreinigung zu prüfen, auf deren mögliches Vorhandensein man manchmal erst später aufmerksam wird. — Da die Eigenschaften der zur Wägung kommenden Körper im vorigen Abschnitte ausführlich besprochen sind, begnüge ich mich im vierten Abschnitte damit, auf die bezüglichen Paragraphen des dritten zu verweisen. — Fälle, in welchen eine im ersten Abschnitte unter den allgemeinen Operationen aufgeführte Verfahrungsweise besondere Berücksichtigung verdient, werde ich dadurch bemerklich machen, dass ich den betreffenden Paragraphen in Parenthese beifüge.

I. Die Gewichtsbestimmung der Basen in Verbindungen, in welchen nur eine Base und eine Säure oder ein Metall und ein Metalloid enthalten ist.

Erste Gruppe.

Kali, Natron, Ammon, (Lithion).

§. 97.

1. Kali.

a. Auflösung.

Das Kali und seine mit den hier in Betracht kommenden unorganischen Säuren gebildeten Salze werden in Wasser gelöst, von welchem sie alle leicht oder ziemlich leicht aufgenommen werden. — Kalisalze mit organischen Säuren werden häufig am zweckmässigsten durch andauern des gelindes Glühens in bedeckten Tiegeln in kohlen-saures Kali übergeführt. Erhitzt man zum Schmelzen, so wirkt die Kohle auf das kohlen-saure Kali; es entweicht Kohlenoxyd und das kohlen-saure Kali enthält Aetzkali. Beim Verkohlen findet ein geringer, beim Erhitzen zum Schmelzen (was daher zu vermeiden) ein weiterer Kaliverlust Statt.

b. Bestimmung.

Das Kali wird nach §. 68 entweder als *schwefelsaures* oder *salpetersaures Kali*, als *Chlorkalium* oder *Kaliumplatinchlorid* gewogen. Ueber die alkalimetrische Bestimmung freien oder kohlen-sauren Kalis vergleiche §. 219 und 220.

Man verwandelt zweckmässig in

1. Schwefelsaures Kali: Kalisalze mit starken flüchtigen Säuren, z. B. Chlorkalium, Bromkalium, salpetersaures Kali etc.
2. Salpetersaures Kali: Kaustisches Kali und Verbindungen des Kalis mit schwachen, flüchtigen, durch Salpetersäure nicht zerlegt werdenden Säuren, z. B. kohlen-saures Kali (Kalisalze mit organischen Säuren).
3. Chlorkalium: Im Allgemeinen kaustisches Kali und Kalisalze mit schwachen, flüchtigen Säuren, namentlich auch solchen, welche durch Salpetersäure zerlegt werden, z. B. Schwefelkalium; ferner im Besonderen schwefelsaures, chromsaures, chlorsaures und kieselsaures Kali.
4. Kaliumplatinchlorid: Kalisalze mit nicht flüchtigen, in Alkohol löslichen Säuren, z. B. phosphorsaures, borsaures Kali.

Im borsauren Kali lässt sich das Kali auch als schwefelsaures Kali bestimmen (§. 136), im phosphorsauren Kali als Chlorkalium (§. 135).

Als Kaliumplatinchlorid kann man, ausser in den angeführten, das Kali überhaupt in allen Salzen bestimmen, deren Säuren in Alkohol auflöslich sind. Diese Bestimmungsform des Kalis ist ferner deswegen besonders wichtig, weil es die ist, in welcher es vom Natron etc. geschieden wird.

1. *Bestimmung als schwefelsaures Kali.*

Hat man schwefelsaures Kali in wässriger Lösung, so dampft man sie ab, glüht den Rückstand in einem Platintiegel oder einer Platinschale, und wägt ihn (§. 42). Vor dem Glühen muss der Salzurückstand längere Zeit getrocknet werden, die Glühhitze ist sehr allmählich zu steigern, der Tiegel oder die Schale muss wohl bedeckt sein, andernfalls erleidet man durch Decrepitation Verlust. — Ist freie Schwefelsäure zugegen, bekommt man demnach beim Abdampfen doppelt-schwefelsaures Kali, so ist der Ueberschuss der Schwefelsäure zunächst durch Glühen (am besten durch die schief von oben auf den Schalendeckel geleitete Gasflamme), zuletzt mit kohlen-saurem Ammon hinwegzuschaffen (siehe §. 68).

Eigenschaften des Rückstandes siehe ebendasselbst. Man beachte namentlich, dass sich derselbe klar lösen und dass die Lösung neutral reagiren muss. — Sollten Spuren von Platin zurückbleiben, so sind diese, sofern man die Schale nachher leer zu wägen beabsichtigt, zu bestimmen und von dem Gewichte des Schaleninhaltes abzuziehen. Hätte man

dagegen die Schale anfangs leer gewogen, so dürfte dieser Abzug nicht stattfinden. — Die Methode erfordert vorsichtige Ausführung, schliesst aber keine Fehlerquellen ein. —

Um die oben bezeichneten Salze (Chlorkalium etc.) in schwefelsaures Kali zu verwandeln, wird ihre wässrige Lösung mit einer Quantität reiner Schwefelsäure versetzt, welche mehr als hinreicht, um alles Kali zu binden, die Flüssigkeit abgedampft, der Rückstand geglüht, und das noch vorhandene saure schwefelsaure Kali durch Behandeln mit kohlen-saurem Ammon in neutrales verwandelt (§. 68). Da das Austreiben grösserer Mengen von Schwefelsäurehydrat sehr unangenehm ist, so vermeide man einen bedeutenden Ueberschuss. Sollte man zu wenig genommen haben, so merkt man dies leicht daran, dass zuletzt keine Dämpfe von Schwefelsäurehydrat entweichen. Man befeuchtet alsdann den Rückstand aufs Neue mit verdünnter Schwefelsäure, verdampft und glüht wieder. — Kleinere Mengen von Chlorkalium etc. kann man im trocknen Zustande im Platintiegel selbst vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure behandeln, vorausgesetzt, dass der Tiegel geräumig ist. — Bei Brom- und Jodkalium sind Platingefässe zu vermeiden.

2. *Bestimmung als salpetersaures Kali.*

Allgemeines Verfahren wie in 1. Das salpetersaure Kali darf nur sehr gelinde erhitzt werden, bis es eben geschmolzen ist, sonst erleidet man in Folge entweichenden Sauerstoffs Verlust. — Eigenschaften des Rückstandes §. 68. Die Ausführung der Methode ist leicht, die Resultate sind genau. — Bei dem Ueberführen des kohlen-sauren Kalis in salpetersaures ist §. 38 zu berücksichtigen.

3. *Bestimmung als Chlorkalium.*

Allgemeines Verfahren wie in 1. Das Chlorkalium muss vor dem Glühen ebenso und aus demselben Grunde wie das schwefelsaure Kali behandelt werden. Es muss in wohlbedeckten Tiegeln oder Schalen und nicht zu stark (nur bis zur dunklen Rothglühhitze) erhitzt werden, sonst erleidet man leicht durch Verdampfung Verlust. Freie Säure erfordert keine besondere Rücksicht. — Eigenschaften des Rückstandes §. 68. Die Methode liefert bei gehöriger Vorsicht ganz genaue Resultate. — Anstatt das Chlorkalium zu wägen, kann man seine Menge auch durch Bestimmung seines Chlorgehaltes nach §. 141. b. ermitteln. Diese Methode bietet bei einer einzelnen Bestimmung keine Vortheile, gewährt aber bei einer Reihe von Versuchen Zeitersparniss.

Will man bei Bestimmung des Kalis im kohlen-sauren Kali das Aufbrausen vermeiden, wie dies bei in Tiegeln befindlichen, geglühten Rückständen von Kalisalzen mit organischen Säuren oft der Fall ist, so bringt man das kohlen-saure Salz mit Salmiaklösung zusammen. Die letztere muss etwas im Ueberschuss zugesetzt werden. Man erhält alsdann beim

Abdampfen und Glühen Chlorkalium, während das entstandene kohlen- saure Ammon und der Ueberschuss des Chlorammoniums entweichen.

Wie die oben besonders angeführten Kaliverbindungen in Chlor- kalium übergeführt werden, wird in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren angegeben werden.

4. *Bestimmung als Kaliumplatinchlorid.*

α. Ist eine flüchtige Säure, z. B. Salpetersäure, Essigsäure etc. zu- gegen, so versetzt man die Lösung mit Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand mit etwas Wasser auf, fügt eine concentrirte, mög- lichst neutrale Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss zu und verdampft in einer Porzellanschale im Wasserbade, dessen Wasser man nicht ganz zum Kochen erhitzt, bis fast zur Trockne. Den Rückstand übergießt man mit Weingeist von etwa 80 Proc., lässt eine Zeit lang stehen und bringt alsdann das ungelöst bleibende Kaliumplatinchlorid auf ein gewogenes Filter (was mit Hülfe einer mit Weingeist gefüllten Spritzflasche sehr leicht bewerkstelligt werden kann), süsst mit Weingeist aus, trocknet bei 100° C. und wägt (§. 50).

β. Ist eine nicht flüchtige Säure, z. B. Phosphorsäure oder Borsäure, zugegen, so bringt man das Salz erst in concentrirte wässrige Lösung, fügt alsdann etwas Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschuss zu, ver- setzt mit einer ziemlichen Menge möglichst starken Alkohols, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt alsdann und verfährt wie in *α.* angegeben. —

Eigenschaften des Niederschlages §. 68. Die Methode erfordert ge- naueres Einhalten der angeführten Regeln, sie liefert befriedigende Resul- tate. In der Regel hat man einen unbedeutenden Verlust, weil das Ka- liumplatinchlorid auch in starkem Alkohol nicht absolut unlöslich ist. Bei genauen Analysen verdampft man die alkoholischen Waschwasser unter Zusatz von etwas reinem Chlornatrium und bei einer 75° C. nicht über- steigenden Temperatur fast zur Trockne und übergießt den Rückstand wiederum mit Weingeist. Man erhält so noch etwas wenig Kaliumpla- tinchlorid, welches man entweder zu dem Hauptniederschlage bringt oder auf einem besonderen Filterchen sammelt und nach der sogleich anzu- gebenden Methode als Platin bestimmt. — Der Zusatz von etwas Chlor- natrium zum Platinchlorid hat den Zweck, der Zersetzung vorzubeugen, welcher das reine Platinchlorid leichter unterliegt als das Natriumplatin- chlorid enthaltende, wenn es in alkoholischer Lösung verdampft wird. — Man vermeide die Einwirkung der oft ammoniakhaltigen Atmosphäre des Laboratoriums, damit sich nicht Platinsalmiak bildet, welcher das Gewicht des Kaliumplatinchlorids erhöhen würde.

Da das Sammeln eines Niederschlages auf einem gewogenen Filter zeitraubend und bei geringen Quantitäten auch ungenau ist, so sammelt man kleine Mengen Kaliumplatinchlorid (bis etwa 0,03 Grm.) besser auf einem ganz kleinen, nicht gewogenen Filter, trocknet, bringt den in das

Filt
tie
ver
ein
hit
wir
blo
gies
bis
tro
was
ein,

pete
stin
Nat

1
3

4

fels

als

ents
ode

Filter eingewickelten Niederschlag in einen kleinen bedeckten Porzellantiegel, lässt das Filter langsam verkohlen, nimmt alsdann den Deckel weg, verbrennt die Filterkohle und lässt den Tiegel erkalten. Man legt jetzt eine ganz kleine Quantität reine Oxalsäure in denselben, bedeckt und erhitzt anfangs gelinde, zuletzt stark. Durch den Zusatz der Oxalsäure wird die vollständige Zersetzung des Kaliumplatinchlorids, welche durch blosses Glühen nicht gut zu erreichen ist, sehr erleichtert. Man übergiesst den erkalteten Inhalt des Tiegels mit Wasser, wäscht das Platin aus, bis das letzte Waschwasser durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, trocknet, glüht und wägt das Platin. In der Regel kann dieses Auswaschen durch blosses Decantiren bewirkt werden. — Man sieht leicht ein, dass 1 Aeq. Platin einem Aequivalent Kalium entspricht.

§. 98.

2. Natron.

a. Auflösung.

Vom Natron und seinen Salzen gilt ohne Ausnahme das beim Kali (§. 97) Angeführte.

b. Bestimmung.

Das Natron wird nach §. 69 entweder als *schwefelsaures* oder *salpetersaures Natron*, als *Chlornatrium* oder als *kohlensaures Natron* bestimmt. Ueber die alkalimetrische Bestimmung freien und kohlensauren Natrons vergl. §. 219 u. 220.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelsaures Natron, 2. Salpetersaures Natron,
3. Chlornatrium:

Im Allgemeinen die Natronsalze, welche den unter den analogen Kaliverbindungen angeführten Kalisalzen entsprechen.

4. Kohlensaures Natron:

Kaustisches Natron, doppelt-kohlensaures Natron, Natronsalze mit organischen Säuren, auch salpetersaures Natron und Chlornatrium.

Im borsäuren Natron bestimmt man das Natron am besten als schwefelsaures Natron (s. §. 136).

Die Bestimmung des Natrons im phosphorsauren Natron geschieht als Chlornatrium, salpetersaures oder kohlensaures Natron (s. §. 135).

Natronsalze mit organischen Säuren bestimmt man entweder wie die entsprechenden Kaliverbindungen als Chlormetall oder salpetersaures Salz, oder man wägt sie (was bei Kali weniger gut geht) als kohlensaures Salz.

Letztere Methode ist vorzuziehen. Man beachte dabei, dass, wenn Kohle auf schmelzendes kohlen-saures Natron wirkt, Kohlenoxyd entweicht und Aetznatron in nicht unerheblicher Menge entsteht.

1. *Bestimmung als schwefelsaures Natron.*

Hat man es allein in wässriger Lösung, so dampft man ab, glüht und wägt den Rückstand in einem bedeckten Platingefäss (§. 42). Man hat nicht, wie bei dem schwefelsauren Kali, durch Decrepitation einen Verlust zu befürchten. Freie Schwefelsäure wird wie bei jenem entfernt. In Betreff der Ueberführung von Chlornatrium etc. in schwefelsaures Salz gilt das beim Kali Angeführte. Eigenschaften des Rückst. §. 69. — Die Methode ist leicht ausführbar und genau.

2. *Bestimmung als salpetersaures Natron.*

Verfahren wie in 1. Es gilt bei demselben das bei der Bestimmung des salpetersauren Kalis (§. 97) Angeführte. Eigenschaften des Rückst. §. 69.

3. *Bestimmung als Chlornatrium.*

Verfahren wie in 1. Die bei der Bestimmung des Kalis als Chlorkalium angeführten Regeln gelten ohne Ausnahme auch hier. Eigenschaften des Rückst. §. 69.

Die Ueberführung des schwefelsauren, chromsauren, chlorsauren und kieselsauren Natrons in Chlornatrium geschieht nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren anzugebenden Methoden.

4. *Bestimmung als kohlen-saures Natron.*

Hat man es allein in wässriger Lösung, so dampft man ab, glüht mässig und wägt den Rückstand. Resultate völlig genau. Eig. des Rückst. §. 69.

Will man kaustisches Natron als kohlen-saures Natron bestimmen, so versetzt man seine wässrige Lösung mit überschüssigem kohlen-sauren Ammon, dampft bei gelinder Hitze ab und glüht den Rückstand.

Doppelt-kohlen-saures Natron führt man in einfach-kohlen-saures über, indem man es glüht. Die Wärme ist sehr langsam zu steigern, der Tiegel wohl bedeckt zu halten. — Ist das doppelt-kohlen-saure Natron in Lösung, so verdampft man dieselbe in einer geräumigen Silber- oder Platinschale zur Trockne und glüht.

Um das Natron in Salzen mit organischen Säuren als kohlen-saures wägen zu können, glüht man dieselben in einem anfangs bedeckten, später offenen Platintiegel. Die Hitze ist sehr allmählich zu steigern. Wenn sich die Masse nicht mehr bläht, stellt man den Tiegel schief, legt den Deckel daran (siehe oben §. 52, Fig. 60), und gibt eine schwache Rothglühhitze, bis die Kohle möglichst verbrannt ist. Alsdann erwärmt man den Inhalt des Tiegels mit Wasser, filtrirt die ungelöst bleibende Kohle

ab,
saur
glü
Zwe
Die
doch

über
die
rein
zur
setzt
den
kohl

den
unter
wend

Ammon
wede
ausge
Häuf
lume

1.

2.

3.

ab, wäscht sie vollständig aus, verdampft unter Zusatz von etwas kohlen-
saurem Ammon das Filtrat sammt den Waschwassern zur Trockne und
glüht den Rückstand. Der Zusatz des kohlen-sauren Ammons hat den
Zweck, etwa gebildetes Aetznatron in kohlen-saures Natron überzuführen.
Die Methode liefert zwar bei sorgfältiger Ausführung genaue Resultate,
doch ist ein kleiner Natronverlust beim Verkohlen nicht zu vermeiden.

Soll salpetersaures Natron oder Chlornatrium in kohlen-saures Salz
übergeführt werden, so kann dies einfach dadurch geschehen, dass man
die wässrige Lösung mit einem mässigen Ueberschuss von vollkommen
reiner Oxalsäure unter mehrmaliger Erneuerung des Wassers wiederholt
zur Trockne verdampft. Hierbei entweicht alle Salpetersäure, theils zer-
setzt, theils unzersetzt, ebenso alle Chlorwasserstoffsäure. Glüht man jetzt
den Rückstand, bis die überschüssige Oxalsäure entfernt ist, so bleibt
kohlen-saures Natron.

§. 99.

3. Ammoniumoxyd (Ammon).

a. Auflösung.

Das Ammon, sowie alle seine Salze mit hier in Betracht kommen-
den Säuren, können in Wasser gelöst werden; es ist jedoch, wie aus dem
unten Stehenden zu ersehen, nicht bei allen Bestimmungsmethoden noth-
wendig, die Ammonsalze erst in Lösung zu bringen.

b. Bestimmung.

Das Ammon wird nach §. 70 entweder als *Chlorammonium* oder als
Ammoniumplatinchlorid gewogen. In diese Formen kann man es ent-
weder direct oder indirect (das heisst: nachdem man es als Ammoniak
ausgetrieben und wieder an eine Säure gebunden hat) überführen. —
Häufig wird das Ammon auch mittelst Maassanalyse, selten aus dem Vo-
lumen des Stickgases bestimmt.

1. In Chlorammonium lässt sich direct überführen das Ammoniak-
gas und seine wässrige Lösung, sowie die Ammonsalze, welche
schwache flüchtige Säuren enthalten (kohlen-saures Ammon, Schwefel-
ammonium etc.)
2. In Ammoniumplatinchlorid lassen sich direct alle diejenigen
Salze überführen, welche in Alkohol lösliche Säuren enthalten, z. B.
schwefelsaures, phosphorsaures Ammon etc.
3. Die Austreibung des Ammoniaks aus den Ammonverbin-
dungen und die darauf sich gründenden Bestimmungen sind bei
allen Ammonsalzen zulässig, ebenso die Ermittlung des Ammons
aus dem Volumen des Stickstoffs.

Da die Austreibung des Ammoniaks auf trockenem Wege (durch Glühen mit Natronkalk), sowie die Bestimmung desselben aus dem Volumen des Stickgases genau in derselben Weise ausgeführt wird, wie die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen, so verweise ich in Betreff dieser Methoden auf den Abschnitt über organische Elementaranalyse und führe hier nur die Methoden an, welche sich auf Austreibung des Ammoniaks auf nassem Wege gründen. — In Betreff der alkalimetrischen Bestimmung des freien Ammoniaks verweise ich auf §. 219 und 220.

1. Bestimmung als Chlorammonium.

Hat man Chlorammonium in wässriger Lösung, so verdampft man im Wasserbade und trocknet den Rückstand bei 100° C., bis er an Gewicht nicht mehr abnimmt (§. 42). Die Methode gibt genaue Resultate. Der Verlust durch Verdampfen von Salmiak ist höchst unbedeutend. Der directe Versuch (Nr. 15) ergab 99,94 statt 100. Das Nähere siehe bei den Details des Versuches. — Gegenwart von freier Salzsäure verändert an dem Verfahren nichts, daher man zur Bestimmung von kaustischem Ammon dasselbe vor dem Abdampfen nur mit Salzsäure zu übersättigen braucht. Hat man mit kohlensaurem Ammon zu thun, so verfährt man in gleicher Weise, nimmt jedoch das Uebersättigen sowohl, wie auch das Erwärmen bis zur Austreibung des kohlensauren Gases in einem schief stehenden Kolben vor. Bei der Analyse von Schwefelammonium verfährt man gerade so, nur filtrirt man nach dem Entweichen des Schwefelwasserstoffs etwa ausgeschiedenen Schwefel ab, ehe man zur Trockne verdampft. Anstatt das Chlorammonium zu wägen, kann man seine Menge auch durch Bestimmung seines Chlorgehaltes nach §. 141. b. ermitteln (vergl. Chlorkalium §. 97. 3).

2. Bestimmung als Ammoniumplatinchlorid.

Man verfährt genau wie oben bei der Bestimmung des Kalis als Kaliumplatinchlorid (§. 97. 4.) und zwar bei Salzen mit flüchtigen Säuren nach α , bei solchen mit nicht flüchtigen Säuren nach β .

Die Methode gibt genaue Resultate. Zur Controle kann man das Filter mit dem Platinsalmiak glühen und das Ammon noch einmal aus dem zurückbleibenden Platin berechnen. Die Resultate müssen übereinstimmen. Das Glühen muss in einem bedeckten Tiegel und bei sehr allmählich gesteigerter Hitze geschehen. Am besten ist es, den Niederschlag im Filter eingewickelt bei aufgelegtem Tiegeldeckel lange Zeit mässig zu erhitzen, darauf bei geöffnetem Deckel und schief gelegtem Tiegel die Filterkohle bei allmählich gesteigerter Hitze zu verbrennen (H. Rose). — Ist der Platinsalmiak rein, wie schon aus seiner Farbe und Beschaffenheit zu ersehen, so kann diese Controle erspart werden. Erhitzt man nicht ganz behutsam, so erhält man bei der Bestimmung

aus dem Platin einen kleinen Verlust, veranlasst durch mit den Salmiakdämpfen weggerissenen Platinsalmiak. — Sehr kleine Mengen von Ammoniumplatinchlorid sammelt man auf einem nicht gewogenen Filter und führt sie nach dem Trocknen durch Glühen ohne Weiteres in Platin über*).

3. Bestimmung durch Austreibung des Ammoniaks auf nassem Wege.

Diese Methode, welche bei allen Ammonsalzen angewendet werden kann, lässt sich auf zweierlei Weise ausführen.

a. Austreibung durch Destillation mit Kalilauge, Natronlauge oder Kalkmilch, anwendbar in allen Fällen, in welchen nicht neben den Ammonsalzen stoffstoffhaltige organische Materien vorhanden sind, aus denen beim Kochen mit Kalilauge etc. Ammoniak entwickelt werden kann.

Man wägt die auf Ammongehalt zu prüfende Substanz in einem kleinen, 3 Centimeter langen, 1 Centimeter weiten Glasröhrchen ab und bringt sie sammt diesem in einen Kolben, in welchem sich eine geeignete Menge mässig concentrirte Kalilauge, Natronlauge oder Kalkmilch befindet, die, um jede Spur von Ammon zu entfernen, längere Zeit gekocht worden, dann aber wieder vollständig erkaltet ist, stellt den Kolben schief auf ein Drahtnetz und verbindet ihn ungesäumt mittelst einer stumpfwinklig gebogenen Glasröhre mit dem Glasrohr eines kleinen Kühlapparates. Das untere Ende dieses Rohrs führt man in eine nicht zu kleine, fest angepasste tubulirte Vorlage, aus deren Tubulus ein Schenkelrohr in ein Uförmiges Rohr führt.

Soll das ausgetriebene Ammoniak maassanalytisch bestimmt werden, so bringt man eine abgemessene Menge Normal-Oxalsäure oder Normal-Salzsäure (§. 215) grösserentheils in die Vorlage, kleinerentheils in das Uförmige Rohr, giesst in letzteres noch etwas Wasser und färbt die vorgeschlagenen Flüssigkeiten mit 1 oder 2 Cubikcentimeter Lackmustinctur roth. Das Kühlrohr tauche nicht in die Flüssigkeit der Vorlage; die im Uförmigen Rohre enthaltene Flüssigkeit muss den unteren Theil des Rohrs vollkommen erfüllen, darf aber nur wenig in die aufsteigenden Schenkel reichen, da sonst beim Durchstreichen von Luftblasen leicht etwas von der Flüssigkeit herausgetrieben wird. — Die Quantität der vorgeschlagenen Säure muss mehr als hinreichend sein, alles entwickelte Ammoniak zu binden.

Nachdem der Apparat vorgerichtet ist und alle Theile gut schliessen, erhitzt man den Kochkolben bis zum gelinden Sieden seines Inhaltes, und

*) Bei directen Versuchen, aus reinem und vollständig wasserfreiem Platinsalmiak das Platin durch vorsichtiges Glühen zu gewinnen, erhielt einer meiner Schüler, Herr Lucius, 44,1 bis 44,30 Proc. statt 44,30.

erhält dieses so lange, bis die aus dem Kühlrohre abfließenden Tropfen schon längere Zeit aufgehört haben, die vorgeschlagene Flüssigkeit an der Berührungsstelle irgendwie zu bläuen. Nachdem man den Stopfen des Kochkolbens gelüftet, lässt man eine halbe Stunde stehen, giesst den Inhalt der Vorlagen in ein Becherglas, spült wiederum mit kleinen Mengen Wasser nach, bestimmt schliesslich die Quantität der noch freien Säure durch titrirte Natronlauge, erfährt so die durch Ammoniak gebundene Säure und berechnet hieraus die Menge des letzteren (§. 220). Resultate genau.

Soll das ausgetriebene Ammoniak gewichtsanalytisch bestimmt werden, so schlägt man eine beliebige, aber überschüssige Menge Salzsäure vor und bestimmt den entstandenen Salmiak entweder durch blosses Abdampfen nach 1., besser aber als Ammoniumplatinchlorid nach 2.

b. Austreibung durch Kalkmilch ohne Anwendung von Wärme, nach Schlösing. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass eine freies Ammoniak enthaltende wässrige Lösung, in einem flachen Gefässe und bei geringer Flüssigkeitshöhe an der Luft stehend, ihr Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur schon nach relativ kurzer Zeit gänzlich verdunsten lässt, und kommt in den Fällen zur Anwendung, in welchen die Anwesenheit durch kochende Alkalien zersetzbarer organischer stickstoffhaltiger Substanzen den Gebrauch der in 3. a. angegebenen Methode unmöglich macht, also z. B. bei der Bestimmung des Ammons in Harn, Düngern etc.

Man bringt die das Ammonsalz enthaltende Flüssigkeit, deren Volumen nicht über 35 Cubikcentimeter betragen soll, in ein flaches Gefäss mit niedrigen Rändern und einen Durchmesser von 10 bis 12 Centimeter und stellt dasselbe auf einen Teller, dessen Höhlung mit Quecksilber gefüllt ist. Man biegt nun aus einem massiven Glasstab einen Dreifuss, stellt denselben in das die Ammonsalzlösung enthaltende Gefäss, setzt auf ihn eine Untertasse oder flache Schale, welche 10 Cubikcentimeter Normal-Oxalsäure oder Schwefelsäure (§. 215) enthält, stürzt über die ganze Vorrichtung ein Becherglas, hebt es auf der einen Seite so weit nöthig, lässt aus einer unten nicht ausgezogenen Pipette eine hinlängliche Menge Kalkmilch zu der Ammonsalzlösung strömen, drückt dann das Becherglas rasch nieder und beschwert es durch eine Steinplatte. Man lässt nun 48 Stunden stehen, hebt dann die Glocke auf und bringt ein feuchtes rothes Lackmuspapier in dieselbe. Bleibt dasselbe roth, so ist die Austreibung des Ammoniaks beendet, andernfalls müsste man die Glocke nochmals aufsetzen. Statt Becherglas und Quecksilberteller kann man recht gut auch eine abgeschliffene, am Rande gefettete Glocke nehmen, welche luftdicht auf eine ebene Glasplatte aufgesetzt wird. Am meisten empfiehlt sich eine Glocke, welche oben einen mit einem gut schliessenden Glasstopfen versehenen Tubulus hat, weil man durch diesen, zur Prüfung, ob die Bindung des Ammoniaks beendet ist, ein Stückchen rothes Lackmuspapier mit-

telst eines Fadens leicht einführen kann, ohne die Glocke aufheben zu müssen.

Nach Schlösing sind 48 Stunden immer hinreichend, um 0,1 bis 1,0 Grm. Ammoniak aus 25 bis 30 Cubikcentimeter Lösung auszutreiben. Ich kann dies jedoch nur für kleinere Mengen bis 0,3 zugeben, grössere erfordern öfters längere Zeit, weshalb ich es immer vorziehe, mit Substanzmengen zu arbeiten, welche nicht mehr als höchstens 0,3 Grm. Ammoniak enthalten.

Nachdem alles Ammoniak ausgetrieben und gebunden ist, ermittelt man mit titrirter Natronlauge die Menge der noch freien Säure und so auch die des Ammoniaks (§. 220).

§. 100.

Anhang zur ersten Gruppe: Lithion.

Das Lithion kann, wenn andere Basen nicht zugegen sind, ähnlich wie Kali und Natron in wasserfreies schwefelsaures Salz übergeführt und als solches (LiO, SO_2) gewogen werden. Da saures schwefelsaures Lithion nicht existirt, so kann ein Ueberschuss von Schwefelsäurehydrat leicht durch blosses Glühen entfernt werden. — Auch das in Wasser schwer lösliche und beim Glühen unzersetzt schmelzende kohlensaure Lithion ist gut wägbar, während das an der Luft zerfliessliche und beim Glühen an feuchter Luft in Chlorwasserstoffsäure und Lithion übergehende Chlorlithium sich zur Gewichtsbestimmung des Lithions nicht eignet.

Bei Gegenwart anderer Alkalien führt man das Lithion zum Behufe seiner Gewichtsbestimmung am besten in basisch phosphorsaures Lithion ($3 \text{LiO}, \text{PO}_5$) über. Zu dem Ende dampft man die Lösung mit einer genügenden Menge von phosphorsaurem Natron (welches ganz frei sein muss von phosphorsäuren alkalischen Erden) und soviel verdünnter Natronlauge, dass die Reaction alkalisch bleibt, zur Trockne ein, übergiesst mit Wasser in hinreichender Menge, um die löslichen Salze bei gelindem Erwärmen zu lösen, fügt ein gleiches Volumen Ammonflüssigkeit zu, digerirt in gelinder Wärme, filtrirt nach 12 Stunden ab und wäscht den Niederschlag mit einer Mischung aus gleichen Volumen Wasser und Ammonflüssigkeit aus. Filtrat und erstes Waschwasser werden abgedampft und der Rückstand auf gleiche Weise behandelt. Erhält man hierdurch nochmals etwas phosphorsaures Lithion, so ist es der Hauptmenge zuzurechnen. Durchschnittlich erhält man statt 100 Thln. Lithions 99,61 Theile.

Ist die Menge des Lithions relativ sehr gering, so entfernt man zuerst durch Zusatz von absolutem Alkohol zu der möglichst concentrirten Lösung der Salze (Chlor-, Brom-, Jodmetalle oder salpetersaure, nicht aber schwefelsaure Salze) den grösseren Theil der Kali- oder Natronverbindungen, auf dass man bei der Trennung des phosphorsäuren Lithions von

den löslichen Salzen nicht zu viel Wasser anwenden muss und hierdurch Verlust an Lithion erleidet (W. Mayer*).

Das basisch phosphorsaure Lithion hat, wenn es sich ausscheidet, die Formel $3 \text{LiO}, \text{P} \text{O}_5 + \text{aq}$. Es löst sich in 2539 Theilen reinem und 3920 Thln. ammoniakhaltigem Wasser, verliert bei 100°C . sein Wasser vollständig, backt, wenn es rein ist, bei mässigem Rothglühen nicht zusammen (Mayer a. a. O.).

Die gegen die Mayer'sche Methode der Lithionbestimmung von Rammelsberg**) gemachten Einwürfe fand ich unbegründet. — Nach meinen Erfahrungen muss man die Filtrate und Waschwasser nicht bloss das erste Mal, sondern wenigstens noch ein zweites Mal, überhaupt so lange wieder in einer Platinschale abdampfen, bis sich der Rückstand in der verdünnten Ammonflüssigkeit klar löst. Das phosphorsaure Lithion kann bei 100°C . getrocknet oder nach §. 53 geglüht werden, bevor man es wägt. Im letzteren Falle trage man Sorge, das Filter von dem Niederschlage möglichst zu befreien, bevor man es einäschert. Ich erhielt so (Anal. Belege Nr. 63) statt 100 Thln. kohlen-sauren Lithions beim Trocknen 99,84, 99,89 und 100,41, — beim Glühen 99,66 und 100,05. — Das erhaltene phosphorsaure Lithion war frei von Natron.

Zweite Gruppe der Basen.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

§. 101.

1. B a r y t.

a. Auflösung.

Der kaustische Baryt sowie mehrere Barytsalze sind in Wasser löslich. Die darin unlöslichen werden, mit fast alleiniger Ausnahme des schwefelsauren Baryts, von verdünnter Salzsäure leicht aufgenommen. An Schwefelsäure gebundenen Baryt bringt man in Auflösung, indem man die Verbindung mit kohlen-saurem Natron-Kali schmelzt etc. (s. §. 132).

b. Bestimmung.

Der Baryt wird nach §. 71 entweder als *schwefelsaurer* oder *kohlen-*

*) Annal. der Chem. und Pharm. 98. 193. In dieser Abhandlung hat Mayer auch nachgewiesen, dass ein phosphorsaures Natron-Lithion von bestimmter Zusammensetzung (Berzelius) oder wechselnder Zusammensetzung (Rammelsberg) nicht existirt.

**) Pogg. Annal. 102. 443.

saurer Baryt, selten (nur bei Trennung vom Strontian) als *Kieselfluorbaryum* bestimmt. Hat man denselben im reinen Zustande oder als kohlen-saures Salz, so lässt sich derselbe auch maassanalytisch (alkalimetrisch) bestimmen, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelsauren Baryt:

- a. *Durch Fällung*: Alle Barytverbindungen ohne Ausnahme.
- b. *Durch Abdampfen*: Alle Barytverbindungen mit flüchtigen Säuren, sofern kein nichtflüchtiger anderweitiger Körper zugegen ist.

2. Kohlensauren Baryt:

- α. Alle in Wasser löslichen Barytverbindungen.
- β. Barytsalze mit organischen Säuren.

Die Bestimmung als schwefelsaurer Baryt durch Fällung wird bei Weitem am häufigsten angewendet, zumal auch zur Abscheidung des Baryts von anderen Basen diese Methode die geeignetste ist. Die Bestimmung durch Abdampfen ist, sofern man nicht zum Abdampfen grösserer Mengen Flüssigkeit genöthigt ist, wo sie angeht, sehr genau und bequem. — Als kohlen-sauren Baryt bestimmt man auf nassem Wege den Baryt meist nur dann, wenn man ihn aus irgend einem Grunde nicht als schwefelsauren niederschlagen kann oder will. — Enthält eine Flüssigkeit oder trockene Substanz Körper, welche die Ausfällung des Baryts als schwefelsaures oder kohlen-saures Salz verhindern (citronensaure Alkalien, Metaphosphorsäure, s. §. 71. a. und b.), so sind solche auf passende Art zu beseitigen, bevor man zur Fällung schreitet.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Baryt.*

a. *Durch Fällung.*

Man erhitzt die mässig verdünnte Barytlösung, welche nicht zu viel freie Säure enthalten darf (und daher nöthigenfalls erst durch Abdampfen oder Zusatz von kohlen-saurem Natron davon zu befreien ist) in einer Platin- oder Porzellanschale, auch wohl in einem Glasgefässe, zum beginnenden Sieden, fügt verdünnte Schwefelsäure zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erhält einige Zeit in einer dem Siedepunkte sehr nahen Temperatur, lässt ein paar Minuten absitzen, giesst die überstehende fast klare Flüssigkeit durch ein Filter ab, kocht den Niederschlag drei bis vier Mal mit Wasser aus, bringt ihn endlich auch aufs Filter und wäscht noch so lange mit siedendem Wasser, bis das Filtrat mit Chlorbaryum keine Trübung mehr gibt. Alsdann trocknet man den Niederschlag und verfährt damit nach der §. 53 angegebenen Methode. — Verfährt man in Betreff des Auswaschens nach dieser Weise,

so ist der Niederschlag vollkommen rein und gibt auch an kochende Essigsäure keine und an kochende Salpetersäure keine irgend wägbare Spur von Chlorbaryum mehr ab *), wenn die Lösung Chlorbaryum enthalten hatte.

b. Durch Abdampfen.

Man dampft in einer gewogenen Platinschale die ganze Flüssigkeit nach Zusatz von in sehr geringem Ueberschusse zugesetzter reiner Schwefelsäure im Wasserbade ein, verjagt den Ueberschuss der Schwefelsäure durch vorsichtiges Erhitzen und glüht den Rückstand.

Die Eigenschaften des schwefelsauren Baryts siehe §. 71. — Beide Methoden geben bei sorgfältiger Ausführung fast absolut genaue Resultate.

2. *Bestimmung als kohlensaurer Baryt.*

a. In Lösungen.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche, mässig verdünnte Lösung des Barytsalzes mit Ammon, fügt kohlensaures Ammon in geringem Ueberschuss hinzu, stellt das Ganze einige Stunden an einen warmen Ort, filtrirt alsdann, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man etwas Ammon zugesetzt hat, trocknet und glüht (§. 53). Eigenschaften des Niederschlages §. 71. Diese Methode gibt einen kleinen, jedoch kaum nennenswerthen Verlust, weil der kohlensaure Baryt nicht absolut unlöslich ist. Der directe Versuch Nro. 64 ergab 99,79 statt 100,00. — Enthält die Lösung Ammonsalze in grösserer Menge, so ist der Verlust weit erheblicher, da solche die Löslichkeit des kohlensauren Baryts beträchtlich steigern.

b. In Salzen mit organischen Säuren.

Man erhitzt dieselben langsam in einem bedeckten Platintiegel, bis keine Dämpfe mehr entweichen, stellt nun den Tiegel schief, legt den Deckel daran, glüht, bis alle Kohle verbrannt und der Rückstand völlig weiss geworden ist, befeuchtet alsdann den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon, lässt verdunsten, glüht gelinde und wägt. Man erhält auf diese Art ganz befriedigende Resultate. Der directe Versuch Nro. 65 ergab 99,61 statt 100,00. Der Verlust, den man bei diesen Bestimmungen ziemlich constant beobachtet, rührt daher, dass bei dem Glühen Spuren des Salzes mitgerissen werden. Er ist um so geringer, je langsamer man anfangs erhitzt. — Unterlässt man das Be-

*) Ich erwähne dies im Hinblick auf die Angabe Siegle's (Journ. für prakt. Chem. 69. 142), nach welcher man aus dem mit Wasser vollständig ausgewaschenen, bei Schwefelsäureüberschuss entstandenen schwefelsauren Baryt durch Essigsäure und Salpetersäure noch geringe Mengen von Chlorbaryum ausziehen kann.

feuchten mit kohlen saurem Ammon, so hat man einen weiteren Verlust, weil durch das Glühen des kohlen sauren Baryts mit Kohle etwas kaustischer Baryt entsteht, während Kohlenoxydgas entweicht.

§. 102.

2. Strontian.

a. Auflösung.

Vom Strontian und seinen Verbindungen gilt genau das beim Baryt §. 101 Angeführte.

b. Bestimmung.

Der Strontian wird nach §. 72 entweder als *schwefelsaurer* oder als *kohlensaurer Strontian* bestimmt. Hat man denselben in reinem Zustande oder als kohlen saures Salz, so lässt sich derselbe auch maassanalytisch (alkalimetrisch) bestimmen, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelsauren Strontian:

- a. *Durch Fällung*: Alle Strontianverbindungen ohne Ausnahme.
- b. *Durch Abdampfen*: Alle Strontianverbindungen mit flüchtigen Säuren, sofern keine nichtflüchtige Substanz zugegen ist.

2. Kohlensauren Strontian:

- α. Alle in Wasser löslichen Strontianverbindungen.
- β. Strontiansalze mit organischen Säuren.

Die Bestimmung des Strontians als schwefelsaures Salz durch Fällung gibt nur in den Fällen völlig genaue Resultate, in welchen die Flüssigkeit, aus der der schwefelsaure Strontian niedergeschlagen werden soll, ohne Nachtheil mit Alkohol versetzt werden kann. Geht weder dies, noch eine Bestimmung durch Abdampfen mit Schwefelsäure an, und ist die Wahl frei gelassen, so ist die Bestimmung als kohlensaurer Strontian vorzuziehen. — Wie bei der Bestimmung des Baryts, so hat man auch bei der des Strontians zu beachten, ob nicht Körper zugegen sind, welche die Ausfällung hindern würden (citronensaure Alkalien, Metaphosphorsäure etc.), und nöthigenfalls diese zu beseitigen.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Strontian.*a. *Durch Fällung.*

Man setzt zu der in einem Becherglase befindlichen Strontianlösung, welche nicht zu verdünnt sein darf, auch nicht viel freie Salzsäure oder

Salpetersäure enthalten soll, verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss, fügt alsdann eine der vorhandenen Flüssigkeit wenigstens gleiche Menge Alkohol hinzu, lässt zwölf Stunden absitzen, filtrirt, wäscht mit schwachem Weingeist aus, trocknet und glüht (§. 53).

Verhindern die Umstände die Anwendung des Weingeistes, so trägt man Sorge, die Flüssigkeit in ziemlich concentrirtem Zustande zu fällen, lässt mindestens 24 Stunden in der Kälte stehen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, bis das Ablaufende keinen merklichen Rückstand mehr hinterlässt und nicht mehr sauer reagirt. Bleibt noch freie Schwefelsäure am Filter, so wird dieses beim Trocknen schwarz und zerfällt. Wäscht man hingegen zu lange aus, so vermehrt man den Verlust.

Den Niederschlag darf man erst nach sehr gutem Austrocknen glühen, sonst werden leicht feine Theilchen emporgerissen. Man trägt ferner Sorge, von dem Niederschlage möglichst wenig an dem gesondert zu verbrennenden Filter zu lassen, sonst erleidet man bei dieser Operation einen Verlust, wie man daraus deutlich erkennt, dass alsdann das Filter mit carminrother Flamme verbrennt.

Die Eigenschaften des Niederschlages siehe §. 72. Bei Zusatz von Alkohol und richtiger Einhaltung der angeführten Regeln fallen die Resultate sehr genau aus; beim Fällen aus wässriger Lösung dagegen erleidet man Verlust, weil ein Theil des schwefelsauren Strontians alsdann in Lösung bleibt. Die directen Versuche Nr. 66 lieferten, auf letztere Art angestellt, 98,12 und 98,02 statt 100,00. — Bringt man jedoch, gestützt auf die Kenntniss der Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in saurem und reinem Wasser, eine Correction an, indem man Filtrat und Waschwasser wägt oder misst, so lässt sich vollkommen genügende Genauigkeit erreichen. Der directe Versuch Nr. 67, aus dem das Einzelne der Correction zu ersehen ist, gab 99,77 statt 100,00.

b. Durch Abdampfen.

Verfahren und Genauigkeit, wie bei Baryt (§. 101. 1. b.) angegeben.

2. Bestimmung als kohlensaurer Strontian.

a. In Lösungen.

Man verfährt genau so, wie bei der Fällung des Baryts als kohlensaurer Baryt (§. 101. 2. a.) erwähnt wurde. Eigenschaften des Niederschlages §. 72. — Diese Methode gibt recht genaue Resultate, wenigstens weit genauere, als die Bestimmung des Strontians mit Schwefelsäure in wässriger Lösung ohne Correction, indem der kohlensaure Strontian in Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält, so gut wie unlöslich ist. Der directe Versuch Nr. 68 ergab 99,82 anstatt 100,00. —

Anwesenheit von Ammonsalzen ist von weniger nachtheiligem Einfluss als bei der Fällung des kohlensauren Baryts.

b. In Salzen mit organischen Säuren.

Man verfährt genau nach der beim Baryt (§. 101. 2. b.) angegebenen Weise. Auch das in Bezug auf die Genauigkeit dort Angeführte gilt hier.

§. 103.

3. K a l k.

a. Auflösung.

Vom Kalk und seinen Verbindungen gilt im Allgemeinen das beim Baryt (§. 101) Angeführte. Fluorcalcium verwandelt man durch Behandeln mit Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk und zerlegt diesen, wenn nöthig, weiter durch Kochen oder Schmelzen mit kohlensaurem Alkali (§. 132).

b. Bestimmung.

Der Kalk wird nach §. 73 entweder als *schwefelsaurer* oder als *kohlensaurer Kalk* gewogen. In erstere Form kann man ihn sowohl durch Abdampfen, als auch durch Präcipitation bringen; in letztere, indem man ihn als oxalsauren, oder geradezu als kohlensauren Kalk fällt, oder durch Glühen. — Kleine Kalkmengen führt man zuweilen anstatt in kohlen-sauren in kaustischen Kalk über. — Hat man den Kalk in reinem oder kohlensaurem Zustande, so lässt sich derselbe auch maassanalytisch (alkali-metrisch) bestimmen, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in:

1. Schwefelsauren Kalk:

- a. *Durch Fällung*: Alle Kalksalze, deren Säuren in Alkohol löslich sind, sofern keine anderweitigen in Alkohol unlöslichen Substanzen zugegen sind.
- b. *Durch Abdampfen*: Alle Kalksalze, deren Säuren flüchtig sind, sofern kein nichtflüchtiger Stoff zugegen ist.

2. Kohlensauren Kalk:

- a. *Durch Fällung mit kohlensaurem Ammon*: Alle in Wasser löslichen Kalksalze.
- b. *Durch Fällung mit oxalsaurem Ammon*: Alle in Wasser oder Salzsäure löslichen Salze ohne Ausnahme.
- c. *Durch Glühen*: Kalksalze mit organischen Säuren.

Von diesen Methoden wendet man die 2. b. am häufigsten an. Sie gibt nebst der 1. b. die genauesten Resultate. Die 1. a. wendet man in der Regel nur bei Scheidungen des Kalks von anderen Basen, die 2. a. meist nur dann an, wenn es sich darum handelt, Kalk zusammen mit anderen alkalischen Erden von den Alkalien zu trennen. Da manche Körper (citronensaure, metaphosphorsaure Alkalien) die Ausfällung des Kalks durch die angegebenen Fällungsmittel beeinträchtigen oder verhindern, so sind solche, sofern sie zugegen sein sollten, zuerst auf passende Art zu beseitigen.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Kalk.*

a. Durch Fällung.

Man setzt zu der in einem Becherglase befindlichen Kalklösung verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss, fügt alsdann 2 Raumtheile Alkohol zu, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit Weingeist vollständig aus, trocknet und glüht mässig (§. 53). — Eigenschaften des Niederschlages §. 73. — Bei genauer Befolgung der gegebenen Vorschriften fällt das Resultat nur um eine Kleinigkeit zu gering aus. Der directe Versuch Nr. 69 ergab 99,64 statt 100,00.

b. Durch Abdampfen.

Man verfährt wie unter gleichen Umständen beim Baryt (§. 101. 1. b.).

2. *Bestimmung als kohlenaurer Kalk.*

a. Durch Fällung mit kohlensaurem Ammon.

Man verfährt nach der beim Baryt angegebenen Methode (§. 101. 2. a.) und trägt Sorge, den Niederschlag nur ganz gelinde, aber einige Zeit hindurch, zu glühen. Eigenschaften des Niederschlages §. 73. Die Methode gibt, richtig ausgeführt, einen kaum nennenswerthen Verlust. Enthält die Lösung Salmiak oder ähnliche Ammonsalze in beträchtlicher Menge, so ist derselbe weit grösser.

Wäscht man nicht mit ammonhaltigem, sondern mit reinem Wasser, so ist derselbe ebenfalls nicht unbeträchtlich. Der directe Versuch Nr. 70 ergab, auf letztere Art ausgeführt, 99,17 statt 100,00.

b. Durch Fällung mit oxalsaurem Ammon.

a. *Man hat ein in Wasser lösliches Kalksalz.*

Man setzt der in einem Becherglase befindlichen heissen Lösung kohlensaures Ammon in genügendem Ueberschuss, alsdann etwas Ammon zu, so dass die Flüssigkeit nach letzterem riecht, bedeckt das Glas und stellt es mindestens 12 Stunden an einen warmen Ort, bis sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat. Man giesst jetzt die klare Flüssigkeit vorsichtig und so, dass der Niederschlag nicht aufgerührt wird, durch ein pas-

sendes Filter, wäscht den Niederschlag mehrmals durch Decantiren mit heissem Wasser aus und spült ihn endlich mit heissem Wasser auf das Filter. Man beobachtet dabei stets die Vorsicht, nicht eher eine neue Portion aufzugießen, als bis die Flüssigkeit vom Filter vollständig abgetropft ist. Am Glase festhaftende Theilchen nimmt man mit einer gerade und kurz abgeschnittenen Federfahne weg. Sollte dies nicht gelingen, so löst man sie in einigen Tropfen sehr verdünnter Salzsäure, fällt die Lösung in einem kleinen Gefäss mit Ammon und fügt den entstandenen Niederschlag zum ersten. — Wendet man beim Filtriren die angegebenen Vorsichtsmaassregeln nicht an, so geht die Flüssigkeit oft trüb durchs Filter. — Nach dem Auswaschen trocknet man das Filter im Trichter, bringt den Niederschlag in einen Platintiegel und verbrennt alsdann das Filter, an dem man so wenig wie möglich von dem Niederschlage gelassen hat, am Platindraht und so, dass die Asche in die Höhlung des Tiegeldeckels kommt (§. 53). Man legt nunmehr letzteren verkehrt auf den Tiegel, damit die Filterasche nicht zu dem Niederschlage komme, und erhitzt den Tiegel am Anfange ganz gelinde, alsdann etwas stärker, bis der Boden desselben ganz schwach roth glüht. Bei dieser Temperatur erhält man ihn 5 bis 10 Minuten, während welcher man den Deckel von Zeit zu Zeit abnimmt. Ich pflege bei diesem Erhitzen die Lampe mit der Hand unter dem Tiegel hin und her zu bewegen, weil, wenn man sie fest darunter stellt, die Hitze gar leicht zu hoch steigt. Man lässt schliesslich unter dem Exsiccator erkalten und wägt. Nach dem Wägen befeuchtet man den Inhalt des Tiegels, welcher weiss sein muss und kaum einen Stich ins Graue zeigen darf, mit etwas Wasser und prüft dieses nach einiger Zeit mit einem sehr kleinen Streifchen Curcumapapier. Wird dasselbe braun (ein Zeichen, dass man zu stark erhitzt hat), so spült man das Papierchen mit ein wenig Wasser in den Tiegel ab, wirft ein Stückchen reines kohlen-saures Ammon hinein, verdampft (am besten im Wasserbade) zur Trockne, glüht ganz gelinde und wägt. Hat das Gewicht zugenommen, so wiederholt man die angeführte Operation, und zwar so lange, bis das Gewicht constant bleibt. — Ich bemerke ausdrücklich, dass man sich durch genaues Einhalten der oben in Bezug auf die Art des Glühens gegebenen Regeln des unangenehmen Abdampfens mit kohlen-saurem Ammon immer überheben kann. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 73. Diese Methode gibt fast absolut genaue Resultate. Der directe Versuch Nr. 71 ergab 99,99 statt 100,00.

Ist die Menge des erhaltenen oxalsauren Kalkes sehr gering, so ziehe ich es vor, denselben in kaustischen oder in schwefelsauren Kalk zu verwandeln. Um ersteres zu bewerkstelligen, glüht man den oxalsauren Kalk in einem kleinen Platintiegel heftig und hinlänglich lange über dem Gasgebläse, — die Ueberführung in schwefelsauren Kalk dagegen vollbringt man am bequemsten nach Schrötter's Methode, indem man den oxalsauren Kalk mit reinem schwefelsauren Ammon glüht.

Manche Chemiker pflegen den oxalsauren Kalk wohl auch auf einem

gewogenen Filter zu sammeln und bei 100° C. getrocknet zu wägen. Der auf diese Art erhaltene Niederschlag ist $2 \text{ Ca O, C}_4 \text{ O}_6 + 2 \text{ aq.}$ Diese Methode ist umständlicher und weniger genau, als die erst angeführte. Der directe Versuch Nr. 72 ergab 100,45 statt 100,00.

Anstatt den oxalsauren Kalk als solchen oder in Form von kohlen-saurem etc. Kalk zu wägen, kann man die Menge des darin enthaltenen Kalkes auch maassanalytisch ermitteln, und zwar nach zwei ganz verschie-denen Methoden.

- a. Man glüht denselben, führt ihn hierdurch in ein Gemenge von koh-lensaurem und kaustischem Kalk über und bestimmt die Menge des Kalkes alkalimetrisch nach der §. 223 beschriebenen Methode, oder
- b. man bestimmt in dem wohl ausgewaschenen, noch nicht getrockneten oxalsauren Kalk die Oxalsäure mit übermangansaurem Kali (§. 137) und bringt für je $\frac{1}{2}$ Aeq. zweibasischer Oxalsäure 1 Aeq. Kalk in Rechnung (Hempel).

Diese beiden maassanalytischen Bestimmungsmethoden geben, richtig ausgeführt, Resultate, welche eben so genau sind, als die durch Wägung erhaltenen, vergl. analyt. Belege Nr. 73. Sie sind namentlich dann empfehlenswerth, wenn man eine ganze Reihe von Kalkbestimmungen zu machen hat. — Unter Umständen kann es auch vortheilhaft sein, den Kalk mit einer abgemessenen Menge einer titrirten Lösung von Oxalsäure oder vierfach oxalsaurem Kali zu fällen, abzufiltriren, im Filtrate die überschüssige Oxalsäure zu bestimmen und aus der gebundenen die Menge des Kalks zu berechnen (Kraut*).

β. Man hat ein in Wasser unlösliches Kalksalz.

Man löst dasselbe in verdünnter Salzsäure. Ist die Säure der Art, dass sie hierbei entweicht, wie z. B. Kohlensäure, oder dass sie durch Ab-dampfen entfernt werden kann, wie z. B. Kieselsäure, so verfährt man nach Entfernung der Säure nach *α.*, ist dies nicht der Fall, wie z. B. bei Phosphorsäure, so fällt man den Kalk in folgender Weise aus der sauren Lösung. Man stumpft die vorhandene freie Säure so lange mit Ammon ab, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt, löst diesen wieder durch einen Tropfen Salzsäure, fügt einen Ueberschuss von oxalsaurem Ammon und endlich essigsaures Natron zu, lässt absitzen und verfährt im Uebri-gen nach *α.* Die vorhandene freie Salzsäure wird auf diesem Wege an die Basen des essigsauren Natrons und oxalsauren Ammons gebunden und deren Säuren, welche den kleesauren Kalk kaum lösen, dafür in entspre-chender Menge in Freiheit gesetzt. Man erleidet auf diese Art nur einen sehr geringen Verlust. Der directe Versuch Nr. 74 gab, auf die genannte Weise angestellt, 99,78 statt 100,00.

*) Chem. Centralbl. 1856. 316.

c. Durch Glühen.

Man verfährt genau nach der beim Baryt (§. 101. 2. b.) angegebenen Weise und trägt Sorge, dass man den Rückstand nach dem Abdampfen mit kohlen-saurem Ammon (welches man zweckmässig zweimal vornimmt) nur ganz gelinde glüht. Das in Bezug auf Genauigkeit beim Baryt Erwähnte gilt auch hier. Zur Controle kann man den kohlen-sauren Kalk in reinen oder schwefelsauren Kalk überführen, siehe b. *α.*, oder alkalimetrisch bestimmen (§. 223).

§. 104.

4. Magnesia.

a. Auflösung.

Von den Magnesiaverbindungen lösen sich viele in Wasser; die darin unlöslichen werden (mit Ausnahme einiger Silicate und Aluminate) von Salzsäure aufgenommen.

b. Bestimmung.

Die Magnesia wird nach §. 74 entweder als *schwefelsaure*, als *pyrophosphorsaure* oder als *reine Magnesia* gewogen. Im kaustischen oder kohlen-sauren Zustande kann dieselbe auch alkalimetrisch bestimmt werden, vergl. §. 223.

Man kann verwandeln in:

1. Schwefelsaure Magnesia:

- a. *Direct*: Alle Magnesiaverbindungen mit flüchtigen Säuren, sofern keine sonstige nichtflüchtige Substanz zugegen ist.
- b. *Indirect*: Alle in Wasser löslichen Magnesiaverbindungen und solche darin unlösliche, welche sich unter Abscheidung ihrer Säure in Salzsäure lösen (im Falle keine Ammonsalze zugegen sind).

2. Pyrophosphorsaure Magnesia:

Alle Magnesiaverbindungen ohne Ausnahme.

3. Reine Magnesia:

- a. Magnesiasalze mit organischen Säuren, oder mit leichtflüchtigen unorganischen Sauerstoffsäuren.
- b. Chlormagnesium und die Magnesiaverbindungen, welche sich in dieses verwandeln lassen.

Die directe Bestimmung als schwefelsaure Magnesia ist, wo sie angeht, zu empfehlen. — Die indirecte Bestimmung dient nur bei einigen Trennungen und wird wo möglich vermieden. — Die Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia ist am häufigsten in Gebrauch, namentlich auch

bei Scheidung der Magnesia von anderen Basen. — Die Bestimmung der Magnesia als reine Magnesia aus dem Chlormagnesium wendet man in der Regel nur zur Trennung der Magnesia von den fixen Alkalien an. — Verbindungen der Magnesia mit Phosphorsäure werden nach §. 135 analysirt.

1. *Bestimmung als schwefelsaure Magnesia.*

a. Directe.

Man setzt zu der Lösung verdünnte reine Schwefelsäure in solcher Menge, dass sie mehr als hinreichend ist, die vorhandene Magnesia zu binden, verdampft im Wasserbade in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, erhitzt vorsichtig, nach Auflegen des Deckels stärker (zweckmässig durch die schief von oben auf den Deckel wirkende Gasflamme), bis die überschüssige Schwefelsäure entwichen, bringt zuletzt über der Lampe eine Zeit lang zum gelinden Glühen, lässt erkalten und wägt. Sollten beim stärkeren Erhitzen keine Schwefelsäurehydratdämpfe entweichen, ein Zeichen, dass man nicht genug Schwefelsäure zugesetzt hat, so lässt man erkalten und fügt eine neue Portion hinzu. — Man erschwere sich die Arbeit nicht durch Zusatz von allzuviel Schwefelsäure, trage Sorge, den Rückstand nicht zu heftig zu glühen und wäge ihn rasch. — Eigenschaften des Rückstandes §. 74. Resultate genau.

b. Indirecte.

Man setzt zu der in einem Kolben befindlichen, auf 100° C. erhitzten Magnesialösung klares gesättigtes Barytwasser im Ueberschuss, erhält eine Zeit lang bei einer dem Kochpunkte nahen Temperatur, filtrirt ab, wäscht mit kochendem Wasser vollkommen aus, löst den Niederschlag auf dem Filter mit warmer, etwas verdünnter Salzsäure, wäscht letzteres sorgfältig aus und verfährt alsdann nach a. Sollte sich beim Zusatz der Schwefelsäure ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bilden (ein Zeichen, dass man die Kohlensäure der Luft bei der Operation nicht hinlänglich von dem Barytwasser abgeschlossen hatte), so kann man entweder absitzen lassen, filtriren und das Filtrat eindampfen, — oder man dampft geradezu ein, wägt, löst in salzsäurehaltigem Wasser, filtrirt den ungelöst bleibenden schwefelsauren Baryt ab, bestimmt sein Gewicht (§. 101. 1. a.) und zieht dieses von dem erst erhaltenen ab. — Man erhält ein um ein Geringes zu niedriges Resultat, weil das Magnesiahydrat in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Ausserdem ist die Methode ein wenig zu complicirt, um ganz genaue Resultate zu versprechen.

2. *Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia.*

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche Magnesialösung mit Salmiak und fügt Ammon in einigem Ueberschuss zu. (Sollte hier-

dur
von
dan
pho
dem
sons
dass
und
schl
eine
das
mit
von
abla
bero
troch
und
linde
volls
spira
erkal

Die
Resu
Ausw
mon

statt

gan
alsda
bis d
stand
samer
zu we
chen.
Salpet
nesia
Hitze

durch, aus Mangel an Salmiak, ein Niederschlag entstehen, so fügt man von diesem Salze noch so viel hinzu, dass er wieder verschwindet.) Alsdann vermischt man die klare Flüssigkeit mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron im Ueberschuss, rührt in der Weise um, dass man mit dem Glasstäbchen die Wandungen des Glases nicht berührt (weil sich sonst an den geriebenen Stellen Theile des Niederschlages so fest anlegen, dass sie schwierig zu entfernen sind) und lässt 12 Stunden wohl bedeckt und ohne Erwärmen stehen. Man filtrirt nunmehr ab, bringt den Niederschlag auf das Filter und spült die letzten Theilchen desselben mittelst einer kleinen Federfahne mit einem Theile der abfiltrirten Flüssigkeit auf das Filter. Nach vollständigem Abtropfen wäscht man den Niederschlag mit einer Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 specif. Gewicht behutsam so lange aus, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit, mit Salpetersäure und etwas salpetersaurem Silberoxyd versetzt, nur noch ein ganz schwaches Opalisiren zeigen. Man trocknet vollständig, bringt den Niederschlag in einen Platintiegel (§. 53) und erhitzt ihn, bei aufgelegtem Deckel, anfangs längere Zeit ganz gelinde, zuletzt zum heftigen Glühen. Das Filter, welches man möglichst vollständig von dem Niederschlage befreit, verbrennt man in der Platinspirale, bringt die Asche ebenfalls in den Tiegel, glüht nochmals, lässt erkalten und wägt.

Natur und Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 74. Die Methode gibt, bei genauer Befolgung obiger Regeln, höchst genaue Resultate. Man hüte sich vor zu kurzem, wie auch vor allzu langem Auswaschen und vergesse nie, dem Waschwasser die nöthige Menge Ammonium zuzufügen.

Die directen Versuche Nr. 75 a. und b. ergaben 100,43 und 100,30 statt 100,00.

3. Bestimmung als reine Magnesia.

a. In Magnesiasalzen mit organischen oder flüchtigen unorganischen Säuren.

Man erhitzt das Salz in einem verschlossenen Platintiegel anfangs ganz gelinde, allmählich stärker, bis keine Dämpfe mehr entweichen, nimmt alsdann den Deckel ab, legt ihn an den schief gestellten Tiegel und glüht, bis der Rückstand völlig weiss geworden. — Eigenschaften des Rückstandes §. 74. Die Methode gibt um so genauere Resultate, je langsamer man von Anfang erhitzt. In der Regel erhält man ein Geringes zu wenig, weil mit den brenzlichen Producten Spuren des Salzes entweichen. Magnesiasalze mit leicht flüchtigen Sauerstoffsäuren (Kohlensäure, Salpetersäure) lassen sich in ähnlicher Art durch blosses Glühen in Magnesia überführen; selbst schwefelsaure Magnesia, in einem Platintiegel der Hitze des Gasgebläses ausgesetzt, verliert ihre Schwefelsäure vollständig

(Sonnenschein). Ich kann dies in Betreff kleiner Mengen vollkommen bestätigen.

b. Aus Chlormagnesium.

Man versetzt die eingeengte, in einem Porzellantiegel befindliche Lösung mit reinem, in Wasser aufgeschlämmten Quecksilberoxyd in solcher Menge, dass dessen Sauerstoff mehr als hinreichend ist, alles vorhandene Chlormagnesium in Magnesia zu verwandeln, dampft im Wasserbade ab, trocknet scharf, bedeckt den Tiegel und glüht bei gesteigerter Hitze, bis das entstandene Quecksilberchlorid sowie der Ueberschuss des Quecksilberoxyds entfernt ist. (Man hüte sich, die beim Glühen entweichenden Dämpfe einzuathmen.) Im Rückstande bleibt Magnesia, welche entweder geradezu im Tiegel gewogen werden kann, oder welche man, sofern es sich um Scheidung von Alkalien handelt, auf einem Filter sammelt, mit heissem Wasser auswäscht, trocknet und glüht (§. 53). In Betreff anderer Methoden, welche denselben Zweck erreichen lassen und bei Trennungen oft bequemer sind, vergl. 153. B. 4 (17 bis 21).

Dritte Gruppe der Basen.

Thonerde, Chromoxyd, (Titansäure).

§. 105.

1. Thonerde.

a. Auflösung.

Die Thonerdeverbindungen, welche sich nicht in Wasser lösen, werden der Mehrzahl nach von Salzsäure aufgenommen. In der Natur vorkommende krystallisirte Thonerde (Sapphir, Rubin, Korund), wie auch künstlich dargestellte nach sehr heftigem Glühen, nicht minder viele natürlich vorkommende Thonerdeverbindungen müssen durch Glühen mit kohlen-saurem Natron, Kalihydrat oder Barythydrat zur Lösung in Salzsäure vorbereitet werden. Manche Thonerdeverbindungen, welche der Einwirkung concentrirter Salzsäure widerstehen, lassen sich durch anhaltendes Erhitzen mit mässig concentrirter Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali zersetzen, z. B. der gewöhnliche Thon.

b. Bestimmung.

Die Thonerde wird nach §. 75 nur in einer einzigen Form gewogen, nämlich als *reine Thonerde*. — In diese Form bringt man sie entweder durch Fällung als Hydrat und Glühen, oder durch blosses Glühen. Fällung als basisch-essigsäure oder basisch-ameisensäure Thonerde kommt nur bei Trennungen vor.

Man kann verwandeln in:

Reine Thonerde:

- a. *Durch Fällung*: Alle in Wasser löslichen Thonerdeverbindungen, sowie diejenigen unlöslichen, bei deren Lösung in Salzsäure ihre Säure entfernt wird.
- b. *Durch Erhitzen oder Glühen*: *α.* Alle Thonerdesalze mit leichtflüchtigen Säuren, z. B. salpetersaure Thonerde. — *β.* Alle Thonerdesalze mit organischen Säuren.

Bei der Bestimmungsart a. ist sorgfältig zu beachten, dass die Thonerdelösung keine organischen Substanzen enthalten darf, welche die Fällung verhindern oder beeinträchtigen würden, z. B. Weinsteinsäure, Zucker etc. Wären solche zugegen, so müsste die Lösung nach Zusatz von kohlensaurem Natron und Salpeter in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand geschmolzen, dann mit Wasser aufgeweicht, in ein Becherglas gebracht, mit Salzsäure digerirt und die Lösung filtrirt werden, ehe man zur Fällung schreiten könnte. — Die Bestimmungsarten b. *α.* und *β.* können nur dann angewendet werden, wenn keine sonstigen fixen Substanzen vorhanden sind. — In den Verbindungen der Thonerde mit Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure und Chromsäure bestimmt man die Thonerde nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren angegebenen Methoden.

Bestimmung als reine Thonerde.

a. *Durch Fällung.*

Man versetzt die in einem Becherglase oder einer Schale befindliche heisse, mässig verdünnte Lösung mit Salmiak, sofern solcher noch nicht zugegen, in ziemlicher Menge, fügt Ammon in geringem Ueberschuss zu, erhitzt zum gelinden Sieden und erhält darin, bis das freie Ammoniak entwichen ist, bis somit die entweichenden Dämpfe Curcumapapier nicht mehr bräunen. Man lässt alsdann absitzen, giesst die klare über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch ein Filter ab, ohne jenen aufzurühren, giesst siedendes Wasser zum Niederschlag, rührt um, lässt wieder absitzen, wäscht auf diese Art drei Mal durch Decantiren aus; bringt dann den Niederschlag aufs Filter, wäscht ihn mit siedendem Wasser vollends aus, trocknet ihn lange und sehr gut, glüht (§. 52) und wägt. Beim Glühen gibt man am Anfange ganz gelindes Feuer und hält den Tiegel wohl bedeckt, sonst erleidet man leicht durch Umherspritzen, veranlasst durch nicht völlig trockene Beschaffenheit des gummiartigen Thonerdehydrats, Verlust, — zuletzt glüht man stark.

War die Lösung eine schwefelsaure, so bleibt, wenn man nach angegebener Weise verfährt, der Niederschlag leicht schwefelsäurehaltig, man erhält somit ein zu hohes Resultat. Man muss daher den Niederschlag zuletzt der Hitze des Gasgebläses 5 bis 10 Minuten lang aussetzen.

Hierdurch wird die zurückgehaltene Schwefelsäure sicher entfernt. Fehlt hierzu die Gelegenheit, so muss man entweder den ausgewaschenen oder auch den mässig geglühten Niederschlag wieder in Salzsäure lösen (was nur durch andauerndes Erwärmen mit starker Säure gelingt) und dann nochmals mit Ammon fallen; oder man muss anfangs das schwefelsaure Salz durch Zersetzen mit salpetersaurem Bleioxyd, von dem man nur einen ganz geringen Ueberschuss zufügt, in salpetersaures verwandeln, den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernen und dann entweder nach a. oder b. verfahren.

Die Eigenschaften des Thonerdehydrates und der geglühten Thonerde siehe §. 75. Die Methode gibt bei Befolgung der angegebenen Regeln sehr genaue Resultate. Wendet man hingegen, namentlich wenn weder Salmiak zugefügt worden, noch überhaupt Ammonsalze zugegen sind, einen bedeutenden Ueberschuss von Ammon an und filtrirt man, ohne denselben durch Kochen oder auch durch längeres Stehenlassen an einem warmen Orte zu entfernen, so kann man sehr beträchtlichen Verlust erleiden. Derselbe wird um so bedeutender, je verdünnter die Lösung ist, und je grösser der Ammoniaküberschuss. — Ein blosses Auswaschen auf dem Filter ist bei der gelatinösen Beschaffenheit des Thonerdehydrates häufig ungenügend, ein blosses Auswaschen durch Decantiren liefert sehr viel Waschwasser, daher man zweckmässig beide Methoden, so wie angegeben, vereinigt.

b. Durch Glühen.

α. Man hat Thonerdeverbindungen mit flüchtigen Säuren. Man verdampft, sofern sie in Lösung sind, diese im Wasserbade und bringt den Rückstand oder, im Falle man ein festes Salz hat, geradezu dieses in einen Platintiegel und glüht bei anfangs gelinder, allmählich aufs Höchste gesteigerter Hitze, bis der Tiegel nicht mehr an Gewicht abnimmt. Eigenschaften des Rückstandes §. 75. Man sehe wohl darauf, dass derselbe rein sei. Fehlerquellen keine.

β. Man hat ein Thonerdesalz mit einer organischen Säure. Verfahren genau wie unter gleichen Umständen bei Magnesia (§. 104. 3. a.).

§. 106.

2. Chromoxyd.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Chromoxyds lösen sich in Wasser. Das Chromoxydhydrat nebst den meisten in Wasser unlöslichen Chromoxydsalzen werden von Salzsäure aufgenommen. Das Chromoxyd sowie viele seiner Salze werden durch Glühen in Säuren unlöslich. Hat man sie in diesem Zustande, so müssen sie zur Auflösung in Salzsäure durch Schmel-

zen n
Chro
säure
zurüc
deute
lung
Alkali
siehe

I
stande
als Hy
bestim
Menge
metho
sollen.

1. R
a.

b.

2. Ch
un
Die
Borsäur
Abschni

1.

Ma
trirten,
setzt so
dem Nie
lich) ers
auf dem
glüht (§.
Presen

zen mit 3 bis 4 Thln. Kalihydrat vorbereitet werden. Die kleine Menge Chrom, welche bei dieser Behandlung durch Einfluss der Luft in Chromsäure übergegangen ist, wird beim Erhitzen mit Salzsäure wieder in Oxyd zurückgeführt. Zusatz von etwas Alkohol erleichtert diese Reduction bedeutend. — Häufig zieht man dem Schmelzen mit Kalihydrat eine Behandlung vor, wobei das Chromoxyd zugleich oxydirt und in chromsaures Alkali übergeführt wird, siehe 2. — Die Auflösung des Chromeisensteins siehe §. 160.

b. Bestimmung.

Das Chromoxyd wird bei directer Bestimmung immer im *reinen Zustande* gewogen. In diese Form bringt man es entweder durch Fällung als Hydrat und Glühen, oder durch blosses Glühen. Es kann aber auch bestimmt werden, indem man es in Chromsäure verwandelt und deren Menge ermittelt, zu welchem Zwecke einfache Gewichts- und Maassmethoden zu Gebote stehen, die bei der Chromsäure beschrieben werden sollen.

Man kann verwandeln in:

1. Reines Chromoxyd:

- a. *Durch Fällung*: Alle in Wasser löslichen Chromoxydverbindungen, sowie diejenigen unlöslichen, bei deren Auflösung in Salzsäure ihre Säure entfernt wird, sofern keine die Fällung hemmenden oder beeinträchtigenden organischen Substanzen, z. B. Weinstein- säure, Oxalsäure etc., zugegen sind.
- b. *Durch Glühen*: α . Alle Chromoxydsalze mit flüchtigen Sauerstoff- säuren, sofern keine nichtflüchtigen Substanzen zugegen sind. — β . Chromoxydsalze mit organischen Säuren.

2. Chromsäure, oder genauer chromsaures Alkali: das Chromoxyd und alle seine Salze.

Die Verbindungen des Chromoxyds mit Chromsäure, Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure werden nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den betreffenden Säuren angegebenen Methoden analysirt.

1. *Bestimmung als Chromoxyd.*

a. *Durch Fällung.*

Man fügt zu der in einem Becherglase befindlichen, nicht zu concen- trirten, auf 100° C. erhitzten Lösung Ammon im geringen Ueberschuss, setzt so lange einer der Kochhitze nahen Temperatur aus, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit völlig farblos (nicht mehr röth- lich) erscheint, lässt absitzen, wäscht drei Mal durch Decantation, dann auf dem Filter mit heissem Wasser wohl aus, trocknet vollkommen und glüht (§. 52). Es ist nothwendig, beim Glühen die Hitze allmählich zu

steigern und den Tiegel bedeckt zu halten, sonst erleidet man leicht bei dem Uebergang der löslichen Modification des Chromoxyds in die unlösliche bezeichnenden Erglügen durch Umherspritzen Verlust. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 76. Die Methode gibt, wenn die oben angegebenen Regeln genau befolgt werden, sehr gute Resultate.

b. Durch Glühen.

a. *Man hat ein Chromoxydsalz mit einer flüchtigen Säure.* Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Thonerde (§. 105).

b. *Man hat ein Chromoxydsalz mit einer organischen Säure.* Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Magnesia (§. 104).

2. *Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure.* (Die Bestimmung der letzteren siehe §. 130.)

Es sind zu diesem Zwecke die folgenden Methoden vorgeschlagen und empfohlen worden.

a. Man versetzt die Lösung des Chromoxydsalzes mit Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss, bis zur Wiederauflösung des Oxydhydrats, leitet in die kalt gewordene Flüssigkeit Chlor, bis die Farbe gelbroth geworden ist, versetzt mit überschüssigem Kali oder Natron, verdampft zur Trockne und glüht im Platintiegel. Alles chlorsaure Kali wird hierdurch zersetzt, und der Rückstand besteht somit aus chromsaurem Alkali und Chloralkalimetall (Vohl).

b. Man erhitzt im Silbertiegel Kalihydrat bis zum ruhigen Schmelzen, mässigt die Hitze etwas und trägt die zu oxydirende völlig wasserfreie Chromoxydverbindung ein. Sobald dieselbe vollständig vom Kalihydrat benetzt ist, fügt man kleine Stückchen geschmolzenen chlorsauren Kalis zu. Es erfolgt ein lebhaftes Aufschäumen von entweichendem Sauerstoff, zugleich färbt sich die Masse immer gelber und endlich wird sie klar und durchsichtig. Vor Verlusten muss man sich sorgfältig hüten (H. Schwarz).

c. Man löst das Chromoxyd in Kali- oder Natronlauge, setzt Bleihyperoxyd in genügendem Ueberschusse zu und erwärmt. Man erhält eine gelbe Flüssigkeit, in welcher alles Chrom als chromsaures Bleioxyd in alkalischer Lösung ist. Man filtrirt vom überschüssigen Bleihyperoxyd ab, setzt zum Filtrat Essigsäure bis zum Vorwalten und bestimmt das Gewicht des niederfallenden chromsauren Bleioxyds (G. Chancel*).

*) Compt. rend. 43. 927.

§. 107.

Anhang zur dritten Gruppe: Titansäure.

Die Titansäure wird stets als solche gewogen; ihre Abscheidung wird entweder durch Fällung mittelst eines Alkalis oder durch Kochen ihrer verdünnten sauren Lösungen bewerkstelligt. — Zur Fällung saurer Titansäurelösungen bedient man sich des Ammons, vermeidet einen erheblichen Ueberschuss desselben, lässt den dem Thonerdehydrat ähnlichen Niederschlag gut absitzen, wäscht ihn durch Decantiren und zuletzt auf dem Filter vollständig aus, trocknet und glüht nach §. 52. Enthielt die Lösung Schwefelsäure, so bringt man nach dem ersten Glühen etwas kohlen-saures Ammon in den Tiegel, um deren etwaigen Rest sicher zu entfernen. Die geglühte Titansäure ist rasch zu wägen, da sie etwas hygroskopisch ist.

Hat man Titansäure in schwefelsaurer Lösung oder ist sie durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali und Behandeln der Masse mit kaltem Wasser in Lösung gebracht, so gelingt es, aus der stark verdünnten Auflösung durch anhaltendes Kochen unter Erneuerung des verdunstenden Wassers die Titansäure vollständig auszufällen, auch lässt sie sich, so abgeschieden, mit reinem Wasser gut auswaschen. Beim Glühen des getrockneten Niederschlages setzt man etwas kohlen-saures Ammon zu. Versucht man die gleiche Art der Abscheidung bei verdünnten salzsauren Lösungen, so scheidet sich die Titansäure erst dann vollständig ab, wenn man die Flüssigkeit ganz zur Trockne verdampft, auch geht der Niederschlag beim Auswaschen mit reinem Wasser milchig durchs Filter, weshalb man demselben Säure zusetzen muss.

Das Titansäurehydrat, kalt gefällt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und ohne Temperaturerhöhung getrocknet, ist in Salzsäure vollständig, im anderen Falle unvollständig löslich. Die Titansäure, durch Kochen ihrer verdünnten sauren Lösungen gefällt, ist in verdünnten Säuren nicht löslich. Die geglühte Titansäure löst sich auch in concentrirter Salzsäure nicht, wohl aber bei andauerndem Erhitzen mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure. Am leichtesten gelingt ihre Lösung, wenn man sie mit saurem schwefelsauren Kali andauernd schmelzt und die Masse mit viel kaltem Wasser behandelt. Beim Schmelzen mit kohlen-saurem Natron entsteht titansaures Natron, das — mit Wasser behandelt — saures titansaures Natron zurücklässt, welches sich in Salzsäure löst. — Die Titansäure (TiO_2) besteht aus 60,98 Proc. Titan und 39,02 Proc. Sauerstoff.

Vierte Gruppe der Basen.

Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul,
Eisenoxydul, Eisenoxyd, (Uranoxyd).

§. 108.

1. Zinkoxyd.

a. Auflösung.

Viele Zinksalze sind in Wasser auflöslich. Das metallische Zink, das Zinkoxyd, sowie die in Wasser unlöslichen Salze werden von Salzsäure aufgenommen. Zur Lösung des Schwefelzinks verwendet man am besten Salpetersäure oder Königswasser.

b. Bestimmung.

Das Zink wird nach §. 77 entweder als *Oxyd* oder als *Schwefelzink* gewogen. Die Ueberführung in die erstere Form wird vermittelt entweder durch Fällung als basisch kohlen-saures Zinkoxyd oder Schwefelzink, oder aber durch Glühen. — Ausser diesen gewichtsanalytischen Methoden sind verschiedene maassanalytische in Vorschlag und Ausführung gekommen.

Man kann verwandeln in:

1. Zinkoxyd:

a. *Durch Fällung als kohlen-saures Zinkoxyd:*

Alle in Wasser löslichen Zinksalze, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt, und alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

b. *Durch Fällung als Schwefelzink:*

Alle Zinkverbindungen ohne Ausnahme.

c. *Durch Glühen.*

Salze mit unorganischen flüchtigen Sauerstoffsäuren.

2. Schwefelzink:

Alle Zinkverbindungen ohne Ausnahme.

Die Methode 1. c. ist, was die häufiger vorkommenden Zinkverbindungen betrifft, nur für kohlen-saures und salpetersaures Zinkoxyd zu empfehlen. Die Methoden 1. b. oder 2. wendet man hauptsächlich in den Fällen an, in welchen 1. a. unzulässig ist. Sie dienen namentlich auch zur Scheidung des Zinkoxyds von anderen Basen. — Zinksalze mit organischen Säuren kann man nicht durch Glühen in Oxyd verwandeln, indem sich

hierbei ein wenig Zink reduciren und verflüchtigen würde. Sind die Säuren flüchtig, so kann man das Zink unmittelbar nach 1. a. bestimmen, sind sie nicht flüchtig, so fällt man dasselbe am besten als Schwefelzink. Die Analyse des chromsauren, phosphorsauren, borsaauren und kieselsauren Zinkoxyds siehe bei den entsprechenden Säuren. — Die maassanalytischen Bestimmungsmethoden des Zinks kommen namentlich bei technischen Untersuchungen zur Anwendung und werden daher im speciellen Theile besprochen werden.

1. *Bestimmung als Zinkoxyd.*

a. *Durch Fällung als kohlen-saures Zinkoxyd.*

Man erhitzt die mässig verdünnte Lösung in einem geräumigen Gefässe, am besten einer Platinschale, bis fast zum Kochen, fügt tropfenweise kohlen-saures Natron im Ueberschuss hinzu, kocht einige Minuten, lässt absitzen, decantirt durch ein Filter, kocht den Niederschlag drei Mal unter Decantation mit Wasser aus, bringt ihn dann aufs Filter, wäscht mit heissem Wasser vollständig aus, trocknet und glüht ihn nach der §. 53 angegebenen Methode, indem man Sorge trägt, das Filter vor dem Einäschern so viel als möglich vom Niederschlage zu befreien. — Enthält die Auflösung Ammonsalze, so muss man das Kochen so lange fortsetzen, bis nach neuem Zusatz von kohlen-saurem Natron die entweichenden Dämpfe Curcumapapier nicht mehr bräunen. Bei Gegenwart von viel Ammonsalzen ist man genöthigt, die Flüssigkeit kochend zur Trockne einzudampfen; es ist daher bequemer, in solchen Fällen das Zink als Schwefelzink zu fällen (siehe b.). —

Man vermeide wo möglich einen grossen Säureüberschuss in der Zinklösung, damit das durch die entweichende Kohlensäure entstehende Aufbrausen nicht zu stark sei. — Die vom kohlen-sauren Zinkoxyd abfiltrirte Flüssigkeit muss man jedesmal durch Zusatz von Schwefelammonium unter Zusatz von etwas Chlorammonium prüfen, ob die Fällung vollständig ist. Es entsteht hierdurch unter allen Umständen ein geringer Niederschlag. Derselbe ist jedoch bei normalem Verfahren so gering, dass er erst nach vielständigem Stehen in Gestalt leichter unwägbarer Flocken sichtbar wird und in der Regel vernachlässigt werden kann. Ist er bedeutender, so behandelt man ihn nach b. und addirt das Gewicht des erhaltenen Zinkoxyds zu dem der Hauptquantität. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 77. — Die erhaltenen Resultate sind bei gelungener Ausführung, der nicht absolut vollständigen Fällung halber, und weil von dem dem Filter noch anhängenden Niederschlage ein Theilchen reducirt und als Metall verflüchtigt werden kann, meist um ein Unbedeutendes zu niedrig. Nicht selten werden in Folge unvollständigen Auswaschens zu hohe Resultate erhalten. In solchen Fällen findet man den Rückstand alkalisch. Man prüfe auch, ob

sich derselbe ohne Zurücklassung von Kieselsäure in Salzsäure löst, was namentlich dann unerlässlich ist, wenn man in einem Glasgefässe gefällt hat.

b. Durch Fällung als Schwefelzink.

Man versetzt die in einem nicht zu grossen Kolben enthaltene hinlänglich verdünnte Lösung mit Chlorammonium, dann mit Ammon, bis die Reaction eben alkalisch geworden, fügt farbloses oder schwach gelbliches Schwefelammonium in mässigem Ueberschuss zu, füllt den Kolben mit Wasser (dessen Menge — wenn die Grösse des Kolbens richtig gewählt war — nicht mehr gross sein wird) bis in den Hals an, verstopft ihn, lässt an einem warmen Orte 12 bis 24 Stunden lang absitzen, wäscht den Niederschlag, wenn er irgend bedeutend ist, erst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus und zwar mit Wasser, dem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt kein Chlorammonium, stets aber etwas Schwefelammonium zugesetzt hat. — Bei dem Decantiren giesse man die Flüssigkeiten nicht durch ein Filter, sondern geradezu in einen Kolben ab. Nach dreimaliger Wiederholung filtrirt man alsdann erst die abgegossene Flüssigkeit, bringt dann den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn ohne Unterbrechung mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. Den Trichter hält man dabei mit einer Glasplatte bedeckt. Man legt dann — wenn man nicht vorzieht, das Schwefelzink nach 2. zu bestimmen — das noch feuchte Filter sammt dem Niederschlage in ein Becherglas, übergiesst mit mässig verdünnter Salzsäure in geringem Ueberschuss, stellt an einen warmen Ort, bis die Lösung nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, verdünnt mit ein wenig Wasser, filtrirt, wäscht das zurückbleibende Filter mit heissem Wasser gut aus und fällt die erhaltene Chlorzinklösung nach a.

Aus einer Lösung von essigsurem Zinkoxyd kann, auch bei Ueberschuss von Essigsäure, wofern nur keine andere Säure zugegen ist, das Zink durch Schwefelwasserstoffgas vollständig oder wenigstens so gut wie vollständig gefällt werden (Belege Nr. 76). Nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser behandelt man das Schwefelzink, wie bereits erwähnt. — Kleine Mengen von Schwefelzink lassen sich auch direct in Oxyd überführen, wenn man sie in einem offenen Platintiegel erst längere Zeit gelinde, dann aber möglichst stark glüht. Die Eigenschaften des Schwefelzinks siehe §. 77. c.

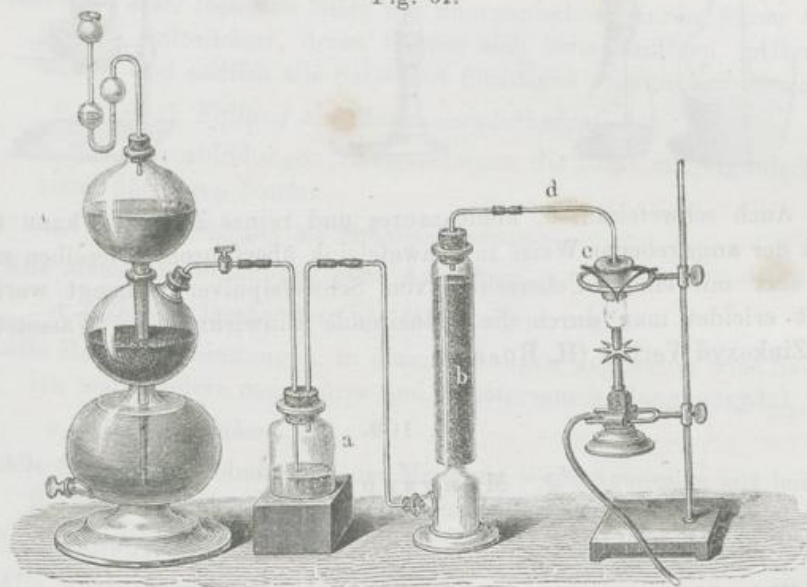
c. Durch Glühen.

Man erhitzt das Salz im bedeckten Platintiegel anfangs bei gelinder, zuletzt bei möglichst gesteigerter Hitze, bis der Rückstand an Gewicht nicht mehr abnimmt. Die Einwirkung reducirender Gase ist dabei sorgfältig zu vermeiden.

2. Bestimmung als Schwefelzink.

Anstatt das nach 1. b. gefällte Schwefelzink in Salzsäure zu lösen, und die Lösung mit kohlensaurem Natron zu fällen, kann man es auch in Wasserstoff glühen und wägen. H. Rose*), welcher dieses Verfahren vor Kurzem angegeben und empfohlen hat, bedient sich dazu des folgenden Apparates.

Fig. 61.



a enthält concentrirte Schwefelsäure, *b* Chlorcalcium. Der Porzellantiegel *c* ist mit einem durchbohrten Porzellan- oder Platindeckel versehen. In die Oeffnung desselben passt die das Gas zuführende Porzellan- oder Platinröhre *d*. Sie ruht mit einem ringförmigen Vorsprung auf dem Deckel und reicht in den Tiegel bis zu einiger Entfernung vom Boden. — Nachdem das Schwefelzink im Filter getrocknet ist, bringt man es in den gewogenen Porzellantiegel, fügt die Asche des Filters hinzu, bestreut den Inhalt des Tiegels mit Schwefelpulver, setzt den Deckel auf, leitet Wasserstoffgas in nicht zu starkem Strome ein, erhitzt anfangs gelinde, dann bis zu starker Rothgluth, lässt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt das Schwefelzink.

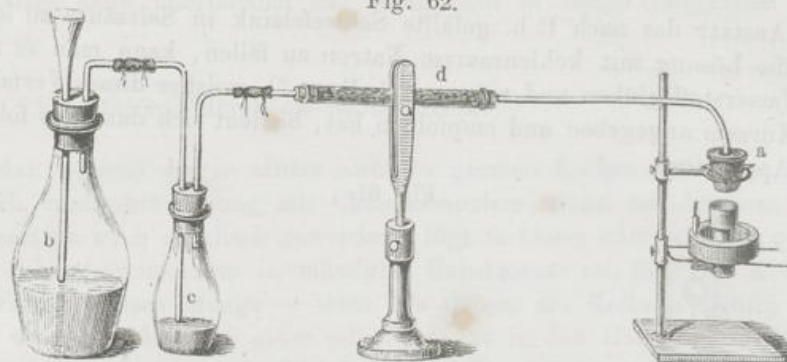
Statt des oben angeführten Apparates, der nicht Jedem zu Gebote steht, kann auch der nachstehende einfachere, Fig. 62 (a. f. S.), angewendet werden; doch bietet der erstere, weil man den Gasstrom reguliren kann, grössere Bequemlichkeit.

Die Versuche von Oesten, welche H. Rose als Belege der Genauig-

*) Pogg. Annal. 110, 128.

keit dieser Bestimmungsmethode mitgetheilt hat, gaben sehr gute Resultate.

Fig. 62.



Auch schwefelsaures, kohlensaures und reines Zinkoxyd kann man nach der angegebenen Weise in Schwefelzink überführen. Dieselben müssen aber mit einem Ueberschuss von Schwefelpulver gemengt werden, sonst erleidet man durch die reducirende Einwirkung des Wasserstoffs auf Zinkoxyd Verlust (H. Rose).

§. 109.

2. Manganoxydul.

a. Auflösung.

Viele Manganoxydulsalze werden von Wasser gelöst. Das reine Manganoxydul sowie seine in Wasser unlöslichen Salze werden von Chlorwasserstoffsäure aufgenommen. — Die höheren Oxydationsstufen des Mangans lösen sich ebenfalls in Salzsäure. Bei der Auflösung entwickelt sich Chlor, und zwar eine dem Sauerstoff äquivalente Menge, welchen die fragliche Oxydationsstufe mehr enthält als das Manganoxydul. Die Flüssigkeit enthält nach vorhergegangener Erhitzung Manganchlorür.

b. Bestimmung.

Das Mangan wird nach §. 78 entweder als *Oxyduloxyd*, als *Mangansulfür* oder als *schwefelsaures Manganoxydul* gewogen. In die Form des Oxyduloxyds bringt man es entweder durch Fällung als kohlensaures Oxydul oder als Oxydulhydrat, der zuweilen noch eine Präcipitation als Schwefelmangan oder eine Abscheidung als Manganhyperoxyd vorhergeht, oder endlich geradezu durch Glühen. — Maassanalytisch lässt sich das Mangan nach zwei verschiedenen Methoden bestimmen, von denen die eine auf jede Manganoxydullösung anwendbar ist, welche keine sonstigen, eine alkalische Ferridecyanalium reducirenden Stoffe enthält,

während die andere nur zulässig ist, wenn man das Mangan in einer ganz bestimmten höheren Oxydationsstufe und frei von anderen Körpern, welche beim Kochen mit Salzsäure Chlor entwickeln, hat.

Man kann verwandeln in:

1. Manganoxyduloxyd:

a. *Durch Fällung als kohlensaures Manganoxydul:*

Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen Säuren, ferner diejenigen unlöslichen, deren Säuren sich beim Auflösen entfernen lassen, und endlich alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

b. *Durch Fällung als Manganoxydulhydrat:*

Alle Manganverbindungen, ausgenommen die Salze mit organischen nicht flüchtigen Säuren.

c. *Durch Fällung als Schwefelmangan:*

Alle Manganverbindungen ohne Ausnahme.

d. *Durch Abscheidung als Manganhyperoxyd:*

Alle Manganverbindungen, in deren Lösungen nur wenig freie Säure ist, insbesondere essigsäures und salpetersäures Manganoxydul.

e. *Durch Glühen:*

Alle Sauerstoffverbindungen des Mangans, — Mangansalze mit leicht flüchtigen, sowie solche mit organischen Säuren.

2. Mangansulfür:

Alle Manganverbindungen ohne Ausnahme.

3. Schwefelsäures Manganoxydul:

Alle Oxyde des Mangans, sowie alle Salze mit flüchtigen Säuren, sofern keine nichtflüchtigen Substanzen zugegen sind.

Die Methode 1. e. ist einfach und genau, aber nur selten anwendbar. Die Methode 1. a. ist die gebräuchlichste, sie wird bei freigestellter Wahl der 1. b. vorgezogen. Die Methode 1. c. und 2. werden hauptsächlich angewandt, wenn die Methoden 1. a. oder b., etwa wegen Anwesenheit einer nicht flüchtigen organischen Substanz, unzulässig sind, sowie bei Trennungen des Mangans von anderen Metallen. Zu letzterem Zwecke dient auch die Methode 1. d. Das Verfahren 3. ist zuweilen bequem, liefert aber nur annähernde Resultate. — Im phosphorsauren und borsäuren Manganoxydul bestimmt man letzteres entweder nach der Methode 1. b., indem die Salze, aus saurer Lösung durch Kali niedergeschlagen, beim Kochen mit Kaliüberschuss vollständig zerlegt werden, oder nach 2. — Im kieselsäuren Salze bestimmt man das Mangan nach Abscheidung der Kieselsäure (§. 140) nach 1. a. — Chromsäures Manganoxydul zerlegt man nach §. 130. — Die maassanalytische Bestimmungsweise durch Reduction von Ferridcyankalium ist ganz neu und vorzugsweise für technische Ar-

beiten geeignet, bei denen nicht die höchste Genauigkeit verlangt wird. — Die Bestimmung des Mangans aus der Menge des beim Kochen seiner Oxyde mit Salzsäure entwickelten Chlors wird namentlich angewandt, um die Oxydationsstufen des Mangans festzustellen, und gestattet auch eine Bestimmung des Mangans neben anderen Metallen (s. Abschn. V.)

1. *Bestimmung als Manganoxyduloxyd.*

a. Durch Fällung als kohlen-saures Manganoxydul.

Man vollbringt die Fällung genau wie die des kohlen-sauren Zinkoxyds (§. 108. 1. a.) und wäscht auf gleiche Art aus. Erscheint das Filtrat oder Waschwasser nicht vollkommen klar, so lässt man solche an einem warmen Orte 12 bis 24 Stunden stehen. Es scheidet sich dann noch ein geringer Niederschlag ab, den man auf einem besonderen Filterchen sammelt. — Nachdem der Niederschlag getrocknet, glüht man ihn nach der in §. 53 angegebenen Methode. Man gibt so lange bei abgenommenem Deckel heftige Hitze, bis der Rückstand an Gewicht sich gleich bleibt. — Man hat dabei das Eindringen reducirender Gase in den Tiegel zu verhindern. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 78. Die Methode gibt bei sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. Das Hauptaugenmerk ist darauf zu richten, dass man das Glühen lange genug fortsetzt und hinlängliche Hitze gibt. — Man prüfe zuletzt den Niederschlag, ob er nicht alkalisch reagirt, und (nachdem er aus dem Platintiegel genommen worden) ob er sich ohne Zurücklassung von Kieselsäure in Salzsäure löst.

b. Durch Fällung als Manganoxydulhydrat.

Man fällt die nicht zu concentrirte Lösung, am besten in einer Platinschale mit reiner Natron- oder Kalilauge, indem man im Uebrigen wie in a. verfährt. Bei Gegenwart von Phosphorsäure oder Borsäure kocht man eine Zeit lang mit überschüssigem Alkali. — Eigenschaften des Niederschlages §. 78. Genauigkeit und Prüfung des Niederschlages wie bei a.

c. Durch Fällung als Schwefelmangan.

Man versetzt die in einem verhältnissmässig kleinen Kolben enthaltene nicht zu verdünnte Lösung mit etwas Salmiak (wenn noch kein Ammonsalz in genügender Menge zugegen), dann, sofern die Flüssigkeit sauer ist, mit Ammon, bis sie neutral oder kaum alkalisch reagirt, fügt gelbliches Schwefelammonium in mässigem Ueberschuss zu, füllt den Kolben bis in den Hals mit Wasser (dessen Menge natürlich nicht bedeutend sein soll), verstopft den Kolben, lässt an einem warmen Orte mindestens 24 Stunden lang absitzen, wäscht den Niederschlag, wenn er irgend bedeutend ist, erst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus und verwendet

hierzu
Salz
Bei d
sonde
filtrir
Niede
Trich
nicht
man
Filter
Schwe
pier s
bei ri

M
die ei
oxydu
hinzug
schläg
und I
aus, t
asche
unrich
essigsä
durch
man d
in gle
oxyds
rathen
des M
säure
Trennu

M
bei los
render
führun
ger an
gebläse
— Ha
auf, ob
den Rü

hierzu Wasser, dem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt keinen Salmiak, stets aber etwas gelbliches Schwefelammonium zugesetzt hat. — Bei dem Decantiren giesse man die Flüssigkeiten nicht durch ein Filter, sondern geradezu in einen Kolben ab. Nach dem dreimaligen Decantiren filtrirt man alsdann erst die abgegossenen Flüssigkeiten, bringt dann den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn ohne Unterbrechung aus. Den Trichter hält man dabei mit einer Glasplatte bedeckt. Wenn man nun nicht vorzieht, das Schwefelmangan nach 2. zu bestimmen, so übergiesst man das sammt dem feuchten Niederschlage vom Trichter genommene Filter in einem Becherglase mit Salzsäure, erwärmt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, filtrirt, wäscht das zurückbleibende Papier sorgfältig aus und fällt die Lösung nach a. — Die Resultate fallen bei richtiger Ausführung befriedigend aus, vergl. auch §. 78. e.

d. Durch Abscheidung als Manganhyperoxyd.

Man erwärmt die Lösung des essigsauren Manganoxyduls, oder auch die einer anderen, wenig Säure im Ueberschuss enthaltenden Manganoxydullösung, nachdem man eine genügende Menge essigsauren Natrons hinzugefügt hat, auf 50° bis 60°C. und leitet Chlorgas ein. Das Mangan schlägt sich als Hyperoxydhydrat nieder (Schiel, — Rivot, Beudant und Daguin). Man wäscht erst durch Decantation, dann auf dem Filter aus, trocknet, bringt den Niederschlag in einen Kolben, fügt die Filterasche hinzu, erhitzt mit Salzsäure, filtrirt und fällt nach a. — Da es bei unrichtigem Verhältnisse zwischen freier Säure (namentlich Salzsäure) und essigsaurem Natron vorkommen kann, dass die Ausfällung des Mangans durch Chlor nicht ganz vollständig ist, so erheischt es die Vorsicht, dass man das Filtrat nach weiterem Zusatz von essigsaurem Natron nochmals in gleicher Weise mit Chlor behandelt. — Den Niederschlag des Hyperoxyds direct durch Glühen in Oxyduloxyd überzuführen, kann ich nicht rathen, da er ausserordentlich leicht alkalihaltig wird. — Die Abscheidung des Mangans als Hyperoxyd durch Verdampfen seiner Lösung in Salpetersäure und Erhitzen des Rückstandes, zuletzt bei 155°C., wird bei den Trennungen besprochen werden.

e. Durch Glühen.

Man erhitzt anfangs im gut bedeckten Platintiegel gelinde, zuletzt bei lose aufgelegtem Deckel möglichst heftig und bei Abhaltung reducirender Gase, bis das Gewicht des Rückstandes constant bleibt. Zur Ueberführung der höheren Oxydationsstufen in Manganoxyduloxyd ist eine länger andauernde und heftigere Hitze (welche man fast nur mit dem Gasgebläse herorzubringen vermag) erforderlich, als zu der des Oxyduls. — Hatte man Salze mit organischen Säuren, so sehe man wohl darauf, ob alle Kohle verbrannt sei. Ist dies nicht der Fall, so löst man den Rückstand entweder in Salzsäure und fällt nach a., oder man dampft

denselben bis zur Oxydation der Kohle wiederholt mit Salpetersäure ab. — Die Resultate fallen bei sorgfältiger Ausführung genau aus, bei mangelhafter muss man auf bedeutende Differenzen gefasst sein. — Bei Zerlegung organischsaurer Salze erhält man aus dem bei Magnesia §. 104. 3. angeführten Grunde meistens eine Kleinigkeit zu wenig.

2. Bestimmung als Mangansulfür.

Anstatt das nach 1. c. gefällte Schwefelmangan in Salzsäure zu lösen und die Lösung mit kohlensaurem Natron zu fällen, kann man es auch — und diese Methode ist jedenfalls kürzer und bequemer — trocknen, unter Zusatz der Filterasche mit Schwefelpulver bestreut im Wasserstoffstrom stark (bis zum Schwarzwerden) glühen und als wasserfreies Mangansulfür wägen (H. Rose*), vergl. das analoge Verfahren bei Zink §. 108. 2. — Die nach dieser Methode von Oesten erhaltenen, von Rose angeführten Resultate sind durchaus befriedigend.

Nach dem gleichen Verfahren kann man auch schwefelsaures Manganoxydul und alle Oxydationsstufen des Mangans in Sulfür überführen.

3. Bestimmung als schwefelsaures Manganoxydul.

Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Magnesia. Man hüte sich vor zu grossem Schwefelsäureüberschuss und trage Sorge, beim Erhitzen nur schwache Glühhitze zu geben. — Eigenschaften des Rückstandes §. 78. Die Resultate fallen nur durch Zufall genau aus. Erhitzt man gelinde, so erhält man meist ein zu hohes, erhitzt man stärker, durch Entweichen von Schwefelsäure ein zu geringes Gewicht (H. Rose**). Will man daher genaue Resultate, so führe man das schwefelsaure Oxydul nach 2. in Mangansulfür über.

4. Maassanalytische Bestimmung durch Reduction von Ferridcyankalium, nach E. Lenssen***).

Die Methode beruht darauf, dass aus einer Manganoxydullösung, welche so viel Eisenoxyd enthält, dass auf 1 Aeq. MnO 1 Aeq. Fe₂O₃ kommt, bei Einwirkung überschüssiger alkalischer Ferridcyankaliumlösung in der Siedhitze alles Mangan als Hyperoxyd gefällt wird, während eine entsprechende Menge Ferrocyankalium entsteht. Indem man letzteres bestimmt, erfährt man die Menge des Mangans nach dem Schema $Cy_6Fe_2, 3K + 2KO + MnO, SO_3 = 2(Cy_3Fe, 2K) + KO, SO_3 + MnO_2$. 2 Aeq. entstandenes Ferrocyankalium entsprechen somit 1 Aeq. Mangan. Die Methode setzt selbstverständlich die Abwesenheit anderer reduciren-

*) Pogg. Annal. 110. 122. — **) Pogg. Annal. 110. 125. — ***) Journ. für prakt. Chemie 80. 408.

der S
Oxyd
Enth
Verbi
bleibe

M
so viel
1 Aeq
eine si
zuvor
in der
nig un
kalten
Salzsä
nach §
das Fi
daduro
schlage
Marke
nes Fi
in dies
bei die
Nieder
versteh
sind se
bemerkt

a.
Zeit la
b.
und ist
einer S
Fehlerc

c.
so schw
wird al

d.
mentlic
handelt
von Ger
Laborat
Eisenox
statt 10
salz stei

der Substanzen voraus, sowie auch, dass alles Mangan als Chlorür oder Oxydul und nicht in höherer Chlor- oder Sauerstoffstufe zugegen sei. Enthält die Lösung kein Eisenoxyd, so ist der Manganniederschlag eine Verbindung von viel Hyperoxyd mit wenig Oxydul in nicht völlig gleichbleibenden Verhältnissen.

Man versetzt bei der Ausführung die saure Manganoxydullösung mit so viel Eisenchlorid, dass man sicher sein kann, auf 1 Aeq. MnO mindestens 1 Aeq. Fe_2O_3 in Lösung zu haben, und trägt die Mischung allmählich in eine siedende Ferridcyankaliumlösung, welche mit Kali- oder Natronhydrat zuvor stark alkalisch gemacht worden ist. Nach kurzem Kochen wird der in der tiefgelben Flüssigkeit befindliche braunschwarze Niederschlag körnig und nimmt ein geringeres Volumen ein. Man lässt vollständig erkalten, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und titrirt das Ferrocyankalium mit übermangansaurem Kali nach §. 147. III. Filtrirt man heiss, so werden die Resultate zu hoch, weil das Filter alsdann reducirend wirkt. — Abkürzen lässt sich die Methode dadurch, dass man nach dem Kochen die Lösung sammt dem Niederschlage in einen Messkolben spült, nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke auffüllt, schüttelt und absitzen lässt. Man filtrirt durch ein trockenes Filter, misst mit der Pipette ein bestimmtes Volumen ab, bestimmt in diesem das Ferrocyankalium und berechnet den Theil aufs Ganze. Dass bei dieser Abkürzung in Folge des nicht berücksichtigten Volums des Niederschlages die Resultate um ein Geringes zu hoch ausfallen müssen, versteht sich leicht. — Die Resultate, welche Lenssen als Belege anführt, sind sehr befriedigend. — Ich habe diese Methode wiederholt geprüft und bemerke dazu Folgendes:

a. Kocht man Ferridcyankaliumlösung mit reinem Kalihydrat eine Zeit lang, so bildet sich stets eine kleine Menge Ferrocyankalium.

b. Das Kalihydrat muss ganz frei sein von organischen Substanzen, und ist daher, wenn man dessen nicht sicher ist, vor der Anwendung in einer Silberschale zu schmelzen, sonst steigert sich die in a. erwähnte Fehlerquelle natürlich sehr bedeutend.

c. Das vollständige Auswaschen des voluminösen Niederschlages ist so schwierig und zeitraubend, dass dadurch die Methode umständlicher wird als eine Gewichtsanalyse.

d. Die abgekürzte Methode dagegen kann in geeigneten Fällen, namentlich wenn es sich um grössere Reihen von Manganbestimmungen handelt, wobei die Manganmengen nicht zu gering und der höchste Grad von Genauigkeit nicht erforderlich ist, gute Dienste leisten. — In meinem Laboratorium wurde bei Anwendung eines geringen Ueberschusses von Eisenoxydsalz erhalten 97,9, — 100,12, — 98,21, — 98,99 und 100,4 statt 100, — bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Eisenoxydsalz steigert sich die Ungenauigkeit (Analyt. Belege Nr. 77).

5. *Maassanalytische Bestimmung durch Ermittlung der Chlormenge, welche die höheren Oxyde des Mangans beim Kochen mit Salzsäure entwickeln.*

Die hierzu dienlichen Methoden sind im speciellen Theile unter der Ueberschrift Braunsteinanalyse im Zusammenhange beschrieben.

§. 110.

3. Nickeloxydul.

a. Auflösung.

Viele Nickeloxydulsalze sind in Wasser auflöslich. Die in Wasser unlöslichen, sowie das reine Oxydul, in seiner gewöhnlichen Modification, werden von Salzsäure ohne Ausnahme aufgenommen. Die von Genth entdeckte, in Octaëdern krystallisirende Modification des Nickeloxyduls löst sich nicht in Säuren, wird aber von schmelzendem sauren schwefelsauren Kali aufgenommen. Das metallische Nickel löst sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas langsam auf. Salpetersäure löst dasselbe mit Leichtigkeit. — Schwefelnickel wird von Salzsäure wenig, von Königswasser leicht gelöst. — Nickelhyperoxyd löst sich in Salzsäure beim Erwärmen unter Chlorentwicklung zu Chlorür.

b. Bestimmung.

Das Nickeloxydul wird nach §. 79 immer im *reinen Zustande* gewogen. Man bringt es in diese Form gewöhnlich durch Fällung als Oxydulhydrat, welcher zuweilen eine Präcipitation als Schwefelnickel vorhergeht, oder durch Glühen.

Man kann verwandeln in:

Nickeloxydul:

a. *Durch Fällung als Nickeloxydulhydrat:*

Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen Säuren, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt, — alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

b. *Durch Fällung als Schwefelnickel:*

Alle Nickelverbindungen ohne Ausnahme.

c. *Durch Glühen:*

Die Salze des Nickels mit leicht flüchtigen oder in der Hitze zersetzbaren Sauerstoffsäuren (CO_2 , NO_5).

Die Bestimmungsweise c. ist sehr gut, aber selten zulässig. Die Me-

thode a. wird am häufigsten angewendet. Bei Gegenwart von Zucker oder anderen nichtflüchtigen organischen Substanzen ist sie unzulässig, daher man solche entweder vor der Fällung durch Glühen zerstören, oder aber die Methode b. wählen muss, welche ausserdem fast nur bei Scheidungen in Anwendung kommt. — Die Verbindungen des Nickeloxyduls mit Chrom-, Phosphor-, Bor- und Kieselsäure werden nach den bei den betreffenden Säuren anzugebenden Methoden analysirt.

Bestimmung als Nickeloxydul.

a. Durch Fällung als Nickeloxydulhydrat.

Man versetzt die Lösung mit reiner Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss, erhitzt eine Zeit lang bis nahe zum Sieden, decantirt, erhitzt mit neuem Wasser zum Sieden, decantirt abermals, wiederholt dies noch zwei Mal, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet und glüht (§. 53). Die Fällung wird am besten in einer Platinschale, — bei Anwesenheit von Königswasser, oder bei Ermangelung von einer hinlänglich geräumigen, in einer Porzellanschale, weniger gut in Glasgefässen vorgenommen. Gegenwart von Ammonsalzen oder von freiem Ammon beeinträchtigt die Fällung nicht. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 79. Die Methode gibt bei behutsamer Ausführung ganz genaue Resultate. Man achte sorgfältig darauf, dass das Auswaschen vollständig sei, und prüfe das gewogene Oxydul, ob es nicht alkalisch reagirt und ob es sich in Salzsäure klar löst.

b. Durch Fällung als Schwefelnickel.

Die Ausführung dieser Bestimmungsweise erfordert die grösste Aufmerksamkeit. Man verfährt am besten nach einer der beiden folgenden Methoden.

α. Zu der in einem nicht zu grossen Kolben befindlichen kalten, mässig verdünnten Lösung setzt man, wenn nöthig, Ammon bis zur Neutralität (die Reaction sei eher ein wenig sauer als alkalisch), fügt Chlorammonium hinzu, wenn solches noch nicht in genügender Menge vorhanden, dann vorsichtig und unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses farbloses oder hellgelbes, mit Schwefelwasserstoff gut gesättigtes Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Mischen füllt man den Kolben mit etwas Wasser bis in den Hals an, verstopft ihn und lässt etwa 24 Stunden lang ohne Erwärmen oder doch nur in mässiger Wärme stehen. Der Niederschlag hat sich alsdann klar abgesetzt und die darüber stehende Flüssigkeit erscheint farblos oder schwach gelblich. Man decantirt, filtrirt und wäscht aus genau nach der bei Schwefelmangan (§. 109. 1. c.) angegebenen Methode. (Filtrat und Waschwasser müssen farblos oder schwach gelblich sein.) Man trocknet

alsdann den Niederschlag im Trichter und schüttet ihn, so vollständig wie möglich, in ein Becherglas. Das Filter äschert man in der Platindrahtspirale oder auf einem Tiegeldeckel ein und bringt die Asche zu dem getrockneten Niederschlage. Man übergießt denselben nunmehr mit concentrirtem Königswasser, digerirt in gelinder Wärme, bis alles Schwefelnickel gelöst ist und der ungelöst bleibende Schwefel rein gelb erscheint, verdünnt, filtrirt und fällt die Lösung nach a. — Eigenschaften des Niederschlages §. 79. Bei sorgfältigem Verfahren fallen die Resultate genau aus. Enthält die Lösung beim Fällen freies Ammon oder kein Ammonsalz, so ist die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit immer mehr oder weniger bräunlich gefärbt und enthält Schwefelnickel (§. 79. c.), was alsdann durch Ansäuern mit Essigsäure und Kochen daraus gefällt werden muss. — Wäscht man den Niederschlag nicht nach Angabe aus, so geht sehr leicht etwas Nickel in das Waschwasser über. — Würde man den Niederschlag sammt dem Filter mit Königswasser behandeln, so liesse sich aus der erhaltenen Lösung (weil sie organische Substanzen enthielte) das Nickel nicht vollständig durch Kali oder Natron fällen.

β. Man versetzt die etwas angesäuerte Nickellösung mit doppelt-kohlensaurem Ammon, so dass die freie Säure gebunden wird, die Lösung etwas überschüssiges doppelt-kohlensaures Ammon und freie Kohlensäure enthält, und leitet Schwefelwasserstoffgas ein. Sobald das Nickel ausgefällt ist, was sehr leicht geschieht, filtrirt man ab und behandelt den Niederschlag wie in a.

Das Schwefelnickel nach dem Glühen im Wasserstoffstrom unter Zusatz von Schwefelpulver, wobei es in Ni_2S übergeht, zu wägen, ist nicht räthlich, da die Zusammensetzung des Rückstandes nicht ganz constant ist (H. Rose).

c. Durch Glühen.

Man verfährt wie bei Mangan §. 109. 1. e.

§. 111.

4. Kobaltoxydul.

a. Auflösung.

Das Kobaltoxydul und seine Verbindungen, sowie das metallische Kobalt, verhalten sich zu Lösungsmitteln wie die entsprechenden Nickelverbindungen. Das von Schwarzenberg in mikroskopischen Octaëdern erhaltene Kobaltoxyduloxyd löst sich nicht in kochender Salzsäure, Salpetersäure und in Königswasser, wohl aber in concentrirter Schwefelsäure und in schmelzendem sauren schwefelsauren Kali.

b. Bestimmung.

Die genaue Bestimmung des Kobalts ist mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, da es sich, wie Fremy gezeigt hat, durch Alkalien nicht als reines Kobaltoxydulhydrat fällen lässt, wie man früher annahm. Der dafür gehaltene Niederschlag enthält nicht allein stets kleine Mengen der Säure, sondern auch nicht unbeträchtliche Theile des Alkalis, welche durch Auswaschen nicht zu entfernen sind. — Ich hoffte dasselbe nach der Reduction des Oxyds mittelst Wasserstoffgas durch Auskochen mit Wasser entfernen zu können, aber auch dies gelingt nicht. Das wiederholt ausgekochte Metallpulver bräunt Curcuma immer noch stark, wenn man es eine Zeit lang damit in Berührung lässt. — Man muss in Folge dieses Umstandes bei genauen Kobaltbestimmungen diese ältere Methode ganz verlassen.

Die besten Formen, in welche das Kobaltoxydul zum Behufe der Wägung übergeführt wird, sind das *metallische Kobalt*, das *Kobaltoxyduloxyd*, das *schwefelsaure Kobaltoxydul* und das *salpetrigsaure Kobaltoxydkali*. Der Bestimmung als schwefelsaures Kobaltoxydul geht häufig eine Fällung als *Schwefelkobalt* voraus.

Man kann verwandeln:

1. In metallisches Kobalt: Alle Kobaltsalze, welche durch Wasserstoffgas unmittelbar reducirt werden können (Chlorkobalt, salpetersaures, kohlen-saures Kobaltoxydul etc.).
2. In Kobaltoxyduloxyd (Co_2O_3 , CoO): Kobaltoxyd und salpetersaures Kobaltoxydul.
3. In schwefelsaures Kobaltoxydul: Alle Kobaltverbindungen, ohne Ausnahme.
4. In salpetrigsaures Kobaltoxydkali: Alle Kobaltverbindungen, welche sich in Wasser oder Essigsäure lösen.

1. *Bestimmung als metallisches Kobalt.*

Man verdampft die Auflösung des Chlorkobalts oder salpetersauren Kobaltoxyduls (welche frei von Schwefelsäure und von Alkali sein muss) in einem gewogenen Platintiegel zur Trockne, bedeckt den Tiegel mit einem Deckel, welcher in der Mitte eine kleine Oeffnung hat, leitet durch diese einen mässigen Strom trocknen, reinen Wasserstoffgases und erhitzt alsdann den Tiegel anfangs sehr gelinde, allmählich stärker, zuletzt zum heftigen Glühen. Hält man die Reduction für beendigt, so lässt man im Wasserstoffstrome erkalten, wägt, glüht auf dieselbe Art nochmals und beendigt den Versuch erst dann, wenn die zwei letzten Wägungen übereinstimmen. — Resultate genau. Eigenschaften des Kobalts §. 80.

In Betreff des anzuwendenden Apparates vergl. Fig. 61 (Seite 215) oder Fig. 62 auf Seite 216.

2. *Bestimmung als Kobaltoxyduloxyd.*

Man glüht das salpetersaure Kobaltoxydul oder reine Kobaltoxyd heftig bis zu völlig constant bleibendem Gewicht. — Eigenschaften des Rückstandes §. 80. — Resultate genau.

3. *Bestimmung als schwefelsaures Kobaltoxydul.*a. *Durch directe Ueberführung.*

Enthält eine Lösung schwefelsaures Kobaltoxydul, so verdampft man dieselbe geradezu, enthält sie eine flüchtige Säure, nach Zusatz einer geeigneten Menge Schwefelsäure (dieselbe sei im Ueberschuss, aber nur in geringem). Das Abdampfen geschieht entweder von vorn herein, oder wenigstens gegen Ende in einer Platinschale oder einem Platintiegel. Man erhitzt zuletzt vorsichtig bei allmählich gesteigerter Temperatur, die man gegen Ende bis zum gelinden Rothglühen verstärkt, bis keine Dämpfe mehr entweichen und das Gewicht des Tiegels constant bleibt. Man lässt dabei, um alles Spritzen zu vermeiden, die Gasflamme zweckmässig von oben auf den Tiegeldeckel wirken.

Nach dem Wägen behandelt man das Salz mit heissem Wasser. Sollte sich der Rückstand nicht völlig lösen (ein Zeichen, dass das Salz basisch geworden ist), so löst man ihn in Salzsäure, bestimmt in dieser Lösung die Schwefelsäure nach §. 132 und findet dann die Menge des Kobaltoxyduls aus der Differenz. — Resultate genau. — Eigenschaften des schwefelsauren Kobaltoxyduls §. 80.

b. *Durch vorhergehende Fällung als Schwefelkobalt.*

Man versetzt die in einem nicht zu grossen Kolben befindliche Lösung mit Salmiak, fügt Ammon hinzu bis eben zum Vorwalten, vermischt mit Schwefelammonium, so lange ein Niederschlag entsteht, füllt den Kolben mit Wasser bis in den Hals, verstopft ihn und lässt 12 bis 24 Stunden lang an einem warmen Orte absitzen. Man decantirt, filtrirt und wäscht aus genau nach der bei Schwefelmangan (§. 109. 1. c.) angegebenen Weise. Schliesslich trocknet man den Niederschlag und verfährt nach der bei Schwefelnickel (§. 110. b. α .) angegebenen Weise, um das Kobalt wieder in Auflösung zu bekommen. — In der erhaltenen Lösung, welche stets schwefelsäurehaltig ist, bestimmt man das Kobalt nach 3. a. Dabei ist zu beachten, dass man die Königswasser enthaltende Flüssigkeit unter Zusatz von Schwefelsäure in einer Porzellanschale zur Trockne verdampfen und den Rückstand dann erst mit wenig Wasser in die Platinschale bringen muss. — Die Fällung mit Schwefelammonium schliesst keine Fehlerquelle ein. — Eigenschaften des Schwefelkobalts §. 80.

Das Schwefelkobalt nach dem Glühen im Wasserstoffstrom zu wägen, ist unthunlich, da der Rückstand ein unconstantes Gemenge verschiedener Schwefelungsstufen ist (H. Rose).

4. *Bestimmung als salpetrigsaures Kobaltoxydkali* (hauptsächlich bei Trennungen in Anwendung kommend).

Man versetzt die nicht zu verdünnte Kobaltlösung (höchstens 300 Wasser auf 1 Kobaltoxydul) mit einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali, fügt Essigsäure zu und zwar etwas mehr als erforderlich, um den anfangs entstandenen Niederschlag zu lösen, der von dem im salpetrigsauren Kali enthaltenen freien und kohlensauren Kali hervorgebracht ist. Man bedeckt das Becherglas mit einer flachen Glasschale und lässt es 12 bis 24 Stunden an einem warmen Orte stehen. Man filtrirt den gelben Niederschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit einer wässerigen Auflösung von neutralem essigsäuren Kali (welche 10 Proc. Salz enthält) vollständig aus, verdrängt schliesslich die noch anhängende Lösung des essigsäuren Kalis durch Weingeist von 80 Proc., trocknet den Niederschlag bei 100° C. und wägt. — Resultate sehr befriedigend (A. Stromeyer*). Eigenschaften des Niederschlages §. 80.

Anstatt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter zu sammeln und den getrockneten zu wägen, kann man ihn auch glühen, das Filter einäschern, den gesammten Rückstand mit etwas Schwefelsäure befeuchten, die überschüssige Schwefelsäure verjagen (siehe §. 97. 1) und den aus $2(\text{CoO}, \text{SO}_3) + 3(\text{KO}, \text{SO}_3)$ bestehenden Rückstand wägen. Gibbs und Genth**) bedienen sich dieser Methode mit gutem Erfolge. 100 Thle. Rückstand entsprechen 18,014 Thln. Kobaltoxydul.

§. 112.

5. Eisenoxydul.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Eisenoxyduls lösen sich in Wasser. Das reine Eisenoxydul, sowie seine in Wasser unlöslichen Verbindungen, werden von Salzsäure fast ohne Ausnahme aufgenommen. Die Lösungen enthalten, wenn sie nicht bei völlig abgehaltener Luft und mit absolut luftfreien Lösungsmitteln bereitet werden, stets mehr oder weniger Chlorid. Handelt es sich darum, die Verbindungen in der Art aufzulösen, dass jede Oxydation des Oxyduls vermieden wird, so nimmt man die Auflösung in einem Kölbchen vor, durch welches man einen langsamen Strom von kohlensaurem Gase leitet, in dem man dann die Lösung auch erkalten lässt. — Manche in der Natur vorkommende Eisenoxydulverbindungen lassen sich so nicht lösen. Schmelzt man sie mit kohlensaurem Natron, so lösen sie sich zwar alsdann, aber das Eisenoxydul geht hierbei grösstentheils in Oxyd über. Man erhitzt sie daher zweckmässig im höchst fein gepulverten Zustand mit einer Mischung von 3 Thln. Schwefelsäurehydrat und

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 218.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 104. 309.

1 Thl. Wasser in einer zugeschmolzenen starken Röhre von böhmischem Glas 2 Stunden lang auf etwa 210° C., oder man erwärmt sie — sofern es Silicate sind — mit einer Mischung von 2 Thln. Salzsäure und 1 Thl. starker Flusssäure in einer bedeckten Platinschale (A. Mitscherlich*). — Das metallische Eisen löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoff zu Chlorür oder schwefelsaurem Oxydul, in warmer Salpetersäure zu salpetersaurem Oxyd, in Königswasser zu Chlorid.

b. Bestimmung.

Die Menge des Eisenoxyduls lässt sich bestimmen: 1) indem man dasselbe in Lösung bringt, in Oxyd überführt und dieses gewichts- oder maassanalytisch bestimmt, — 2) indem man das Eisenoxydul zunächst als Schwefeleisen fällt und dieses alsdann entweder als solches wägt oder in Oxyd überführt, — 3) durch directe maassanalytische Bestimmung, — 4) aus der Quantität des Goldes, welche es aus Goldchlorid zu reduciren vermag.

Die Methoden 1) und 2) sind natürlich nur anwendbar, wenn kein Eisenoxyd neben dem Oxydul zugegen ist, — die Methode 2) wird fast nur bei Scheidungen des Eisenoxyduls von anderen Basen gebraucht. — Sehr häufig anwendbar und bei Abwesenheit anderer reducirender Substanzen besonders empfehlenswerth sind die unter 3) begriffenen Methoden. Die Methode 4) soll im Anhang zu §. 112 und §. 113 kurz besprochen werden.

Da nun die Bestimmungen des Eisens als Oxyd auf gewichts- und maassanalytischem Wege in §. 113 zu beschreiben sein werden, und da auch das Verfahren, Eisenoxydul als Schwefeleisen zu fällen, mit dem beim Eisenoxyd (§. 113) anzugebenden völlig übereinkommt, so bleiben hier nur die Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd und die wichtigen, unter 3) genannten Methoden zu besprechen.

1. Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd, beziehungsweise Chlorid.

a. In allen Fällen anwendbare Methoden.

Man erhitzt die zu oxydirende Eisenoxydullösung mit Salzsäure und trägt chlorsaures Kali in kleinen Portionen ein, bis die Flüssigkeit auch nach längerem Erwärmen stark nach Chlor riecht. Derselbe Zweck lässt sich auch durch Einleiten von Chlorgas oder — bei kleinen Mengen — durch Zusatz von Chlorwasser erreichen. — Muss die Lösung frei von überschüssigem Chlor sein, so erhitzt man sie schliesslich, bis aller Chlorgeruch verschwunden.

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 116.

- b. Methode, welche sich nur dann eignet, wenn das Eisen durch Ammon als Oxydhydrat gefällt werden soll.

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Oxydullösung mit etwas Salzsäure, sofern sie nicht schon solche enthält, fügt etwas Salpetersäure hinzu und erwärmt längere Zeit bis zum anfangenden Kochen. Ob die Menge der Salpetersäure hinreichend war, erkennt man leicht an der Farbe der Lösung. Ein Ueberschuss von Salpetersäure bringt keinen Nachtheil, es ist jedoch der nachherigen Fällung halber unklug, eine allzugrosse Menge zuzusetzen. Bei concentrirten Lösungen entsteht beim Zusatz der Salpetersäure eine dunkelbraune, beim Erwärmen verschwindende Färbung. Es wird daran erinnert, dass diese der Auflösung von Untersalpetersäure (Lenssen) in noch nicht zersetzter Oxydullösung ihr Entstehen verdankt.

- c. Methoden, welche sich nur dann eignen, wenn das Eisenoxyd maassanalytisch bestimmt werden soll.

Man trägt in die salzsaure Lösung kleine Mengen künstlich bereiten, eisenfreien Manganhyperoxyds, bis sich die Lösung in Folge gebildeten Manganchlorids dunkelolivengrau färbt, und kocht bis diese Färbung und der Geruch nach Chlor verschwunden sind (Fr. Mohr), oder man trägt krystallisirtes übermangansaures Kali fest oder in concentrirter Lösung ein, bis die Flüssigkeit eben durch Uebermangansäure roth geworden und kocht alsdann, bis die erwähnte Farbe und aller Chlorgeruch verschwunden. Diese Methoden bieten den Vortheil, dass man vollständige Oxydation erreicht, ohne einen irgend bedeutenden Ueberschuss des Oxydationsmittels anzuwenden.

2. Bestimmung des Eisenoxyduls durch Maassanalyse.

a. Verfahren von Marguerite.

Das Princip desselben ist folgendes. Setzt man zu Eisenoxydullösung, welche überschüssige Säure enthält, übermangansaures Kali, so wird jene oxydirt, dieses reducirt $[10 \text{FeO}, \text{SO}_3 + 8 \text{SO}_3 + \text{KO}, \text{Mn}_2\text{O}_7 = 5 (\text{Fe}_2\text{O}_3, 3 \text{SO}_3) + \text{KO}, \text{SO}_3 + 2 (\text{MnO}, \text{SO}_3)]$. Hat man nun eine Auflösung von übermangansaurem Kali, von der man weiss, wie viel Eisen man mit 100 CC. aus dem Zustande des Oxyduls in den des Oxyds überzuführen vermag, so kann man damit ein unbekanntes Quantum Eisen leicht bestimmen; man bringt es nämlich zuerst als Oxydul in saure Lösung, oxydirt diese genau und bestimmt, wie viel Cubikcentimeter der Auflösung von übermangansaurem Kali man hierzu verbraucht hat.

α. Titrirung der Lösung.

Da die Darstellung der Lösung des übermangansauren Kalis (die ich der Kürze wegen Chamäleonlösung nennen will) im §. 65. 3. bereits be-

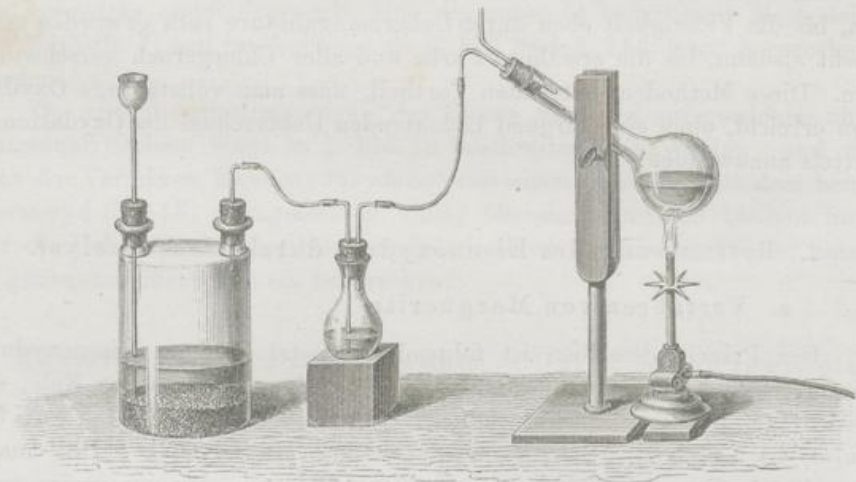
sprochen ist, so können hier sogleich die Methoden angeführt werden, welche geeignet sind, den Wirkungswerth der in Betreff ihres Gehaltes noch unbekanntem Flüssigkeit festzustellen. Man kann hierzu eine der drei folgenden Methoden wählen, auch eine und die andere anwenden, um so eine Controle der Richtigkeit zu erlangen.

Ist die Chamäleonlösung aus reinem krystallisirten übermangansauren Kali bereitet, so ändert sich bei sorgfältiger Aufbewahrung ihr Gehalt nicht; enthält sie dagegen freies Kali oder mangansaures Kali, so verändert sich ihr Titre allmählich, und es muss daher in diesem Falle jeder Versuchsreihe, die an einem anderen Tage vorgenommen wird, eine neue Titrirung vorausgehen.

aa. Titrirung auf metallisches Eisen. Man wägt etwa 0,2 Grm. dünnen, blanken und rostfreien Klaviersaitendraht genau ab; bringt ihn in einen kleinen langhalsigen Kolben, fügt etwa 20 CC. verdünnte Schwefelsäure und ebenso viel Wasser hinzu, befestigt den Kolben in schiefer Lage mittelst eines Retortenhalters, leitet einen langsamen Strom kohlen-sauren Gases hindurch und erhitzt alsdann die Flüssigkeit zum gelinden Sieden.

Fig. 63 zeigt die Anordnung des Apparates.

Fig. 63.



Nachdem sich alles Eisen gelöst hat, lässt man im Kohlensäurestrom erkalten, füllt den Kolben mit destillirtem Wasser bis zu zwei Dritteln an, bestreicht den Rand mit einer dünnen Talgschicht, giesst alsdann den Inhalt vorsichtig in ein etwa 400 CC. fassendes Becherglas aus und spült wiederholt mit kaltem Wasser nach. Die Gesammtmenge der Flüssigkeit betrage etwa 200 CC. Das dieselbe enthaltende Becherglas stellt man auf ein Blatt weisses Papier, besser noch auf einen auf weissem Papier stehenden Glasuntersatz.

Mittlerweile hat man die 30 CC. fassende, in $\frac{1}{10}$ CC. getheilte Gay-Lussac'sche oder Geissler'sche Bürette (§. 22. Fig. 22 und 23) bis an den Nullpunkt mit Chamäleonlösung gefüllt, von der man eine hinlängliche Quantität von vollkommen gleichmässiger Mischung und klarer Beschaffenheit vorräthig haben muss.

Man tröpfelt jetzt die Chamäleonlösung zur Eisenlösung, die man mit einem Glasstabe fortwährend umrührt. Anfangs verschwinden die rothen Tropfen sehr rasch, allmählich langsamer. Die Flüssigkeit, welche im Beginne fast farblos war, wird nach und nach gelblich. Sobald die Tropfen langsamer verschwinden, setzt man die Chamäleonlösung sehr behutsam und in einzelnen Tropfen zu, bis die Flüssigkeit durch den letzten Tropfen eine schwache, aber unverkennbare, beim Umrühren bleibende röthliche Farbe zeigt, welchen Punkt man selbst bei geringer Uebung sehr leicht und sicher trifft. Sobald die Flüssigkeit in der Bürette hinlänglich zusammengeflossen ist, liest man ab und notirt die Zahl der verbrauchten CC. — Das Ablesen (§. 22) muss mit grosser Genauigkeit geschehen, so dass mindestens in Betreff der $\frac{1}{10}$ CC. kein Zweifel herrscht.

Hat man zu 0,2 Grm. Eisen 20 bis 30 CC. Chamäleonlösung gebraucht, so ist der Concentrationsgrad der letzteren für die meisten Eisenbestimmungen gerade recht, — hat man viel weniger gebraucht, so ist die Lösung zu concentrirt. Man bringt daher den ganzen Vorrath durch Zugiessen einer entsprechenden Wassermenge zum annähernd richtigen Concentrationsgrad und wiederholt den vorher beschriebenen Versuch mit einer neuen Menge Eisen. — Hat man zu 0,2 Eisen viel mehr als 30 CC. Chamäleonlösung verwandt, so ist die Lösung zwar nicht unbrauchbar, aber das Arbeiten damit wird in dem Maasse langwieriger und unbequemer, als ihr Concentrationsgrad von dem oben angegebenen abweicht.

Nachdem der Versuch mit der Chamäleonlösung von annähernd richtiger Concentration beendigt ist, berechnet man, welche Menge Eisen sich mit 100 CC. Chamäleonlösung aus Oxydul in Oxyd überführen lässt. Es geschieht durch einen einfachen Regel-de-Tri-Ansatz. Hätte man z. B. zu 0,210 Grm. Eisen 23,5 CC. Chamäleonlösung gebraucht, so wird derselbe also:

$$23,5 \text{ CC.} : 0,210 \text{ Grm.} = 100 \text{ CC.} : x \text{ Grm.}$$

$$x = 0,8936 \text{ Grm.}$$

Da von der Richtigkeit der Titre-Stellung die Genauigkeit aller mit der Chamäleonlösung vorzunehmenden Bestimmungen abhängt, so lasse man es bei einem Versuche nicht bewenden, sondern wiederhole denselben noch einmal.

Da endlich auch der reinste Eisendraht nicht aus chemisch reinem Eisen besteht, sondern etwas Kohlenstoff enthält, so kann man bei Analysen, bei welchen es sich um einen möglichst hohen Grad von Genauigkeit handelt, die abgewogene Eisendrahtmenge dadurch auf reines Eisen reduciren, dass man sie mit 0,997 multiplicirt. Man geht dabei von der durchschnitt-

lich richtigen Voraussetzung aus, dass der Draht 0,3 Proc. fremde Bestandtheile enthalte.

Stimmen bei der Titre-Stellung die Resultate in der Art überein, dass die Eisenmengen, welche 100 CC. Chamäleonlösung entsprechen, bei einer Quantität von etwa 1 Gramm nur um 1 bis 3 Milligramme von einander abweichen, so sind die Resultate vollkommen befriedigend. Ist die Differenz bedeutend grösser, so ist es nothwendig, noch einen dritten Versuch anzustellen.

Anstatt verdünnter Schwefelsäure kann man zum Auflösen des Eisens auch verdünnte Salzsäure anwenden, doch muss man dann um so vorsichtiger sein, dass die Lösung beim Titriren nicht zu concentrirt und nicht warm sei, sonst entwickelt sich Chlor und der Versuch wird weniger genau. — Fehlt es in der Lösung an freier Säure, so nimmt die Flüssigkeit eine braune Farbe an, wird trüb und setzt einen braunen Niederschlag (Manganhyperoxyd und Eisenoxyd) ab. Diese Erscheinungen können auch dann eintreten, wenn man die Chamäleonlösung zu rasch oder bei mangelnder Bewegung der Eisenlösung zusetzt. Es ist am besten, Versuche, bei denen sich solche Abnormitäten gezeigt haben, zu verwerfen. — Der Umstand, dass die durch den letzten Tropfen geröthete Lösung sich nach einiger Zeit wieder entfärbt, darf nicht befremden; es geschieht dies stets, denn eine verdünnte Lösung von freier Uebermangansäure hält sich nicht lange unzersetzt.

bb. Titrirung auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon. Man wägt von dem nach §. 65. 4. dargestellten reinen Salze, nachdem man die Krystalle zerrieben und zwischen glattem Fliesspapier gepresst hat, etwa 1,4 Gramm aufs Genaueste ab, löst sie in etwa 200 CC. destillirtem Wasser, fügt etwa 20 CC. verdünnte Schwefelsäure zu und verfährt im Uebrigen wie in aa.

Da das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammon genau $\frac{1}{7}$ seines Gewichtes Eisen enthält, so wird die zur Feststellung des Wirkungswerthes von 100 CC. Chamäleonlösung erforderliche Rechnung sehr einfach. Hätten wir z. B. zu 1,400 Gramm des Eisensalzes 25 CC. Chamäleonlösung gebraucht, so würde sie also

$$\begin{aligned} \frac{1,4}{7} &= 0,2 \\ 25 : 0,2 &= 100 : x \\ x &= 0,8 \end{aligned}$$

War das Salz unrein, enthielt es z. B. dem Eisenoxydul isomorphe Basen (Manganoxydul, Magnesia etc.), oder war es oxydhaltig oder feucht, so erhält man den Wirkungswerth der Chamäleonlösung zu hoch, weil man alsdann in der Salzmenge, deren Beziehung zur Chamäleonlösung festgestellt worden ist, einen höheren Eisenoxydul-, beziehungsweise Eisengehalt voraussetzt, als solcher in Wirklichkeit vorhanden ist.

cc. Titrirung auf Oxalsäure. Die Grundlage dieses Verfahrens ist folgende:

Tröpfelt man zu einer mit Schwefelsäure versetzten warmen Auflösung von Oxalsäure Chamäleonlösung, so oxydirt die frei werdende Uebermangansäure die Oxalsäure sofort zu Kohlensäure ($5\text{C}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 + \text{KO}, \text{Mn}_2\text{O}_7 = 10\text{CO}_2 + 2\text{MnO}, \text{SO}_3 + \text{KO}, \text{SO}_3$). Zur Oxydation von 1 Aeq. Oxalsäure (einbasisch gedacht) und 2 Aeq. Eisen (im Zustande des Oxyduls) sind somit gleiche Mengen Uebermangansäure erforderlich, und es entsprechen demnach in dieser ihrer Beziehung zu Uebermangansäure 63 Theile (1 Aeq.) krystallisirte Oxalsäure 56 Theilen (2 Aeq.) Eisen.

Durch Auflösen von 6,3 Gramm reiner krystallisirter Oxalsäure (§. 65. 1.) oder 4,5 Gramm reinem, bei 100°C . getrocknetem Oxalsäurehydrat in Wasser zu 1 Liter Lösung erhält man Zehntel-Normaloxalsäurelösung, welche für vorliegende Zwecke gerade geeignet ist. Man bringt 50 CC. derselben, entsprechend 0,315 Gramm krystallisirter Oxalsäure oder 0,28 Gramm Eisen in ein Becherglas, verdünnt mit ungefähr 100 CC. Wasser, fügt 6 bis 8 CC. concentrirte Schwefelsäure zu und erwärmt auf etwa 60°C . Man stellt jetzt das Becherglas auf ein Blatt weissen Papiers und tröpfelt unter Umrühren die Chamäleonlösung aus der Bürette hinzu. Wenn man genau nach Angabe verfährt, verschwinden die rothen Tropfen im Anfange nicht sehr schnell, später aber, wenn die Reaction einmal eingeleitet ist, längere Zeit hindurch augenblicklich, ohne dass sich der mindeste Chlorgeruch *) wahrnehmen lässt. Sobald die Tropfen anfangen langsamer zu verschwinden, tröpfelt man sehr vorsichtig zu, und es gelingt alsdann sehr leicht, die Endreaction, welche in der farblosen Flüssigkeit besonders schön eintritt, durch den letzten Tropfen Chamäleonlösung hervorzurufen. Die verbrauchten Cubikcentimeter derselben entsprechen 0,28 Gramm Eisen.

War die Oxalsäure nicht vollkommen trocken oder nicht ganz rein, so findet man natürlicherweise den Wirkungswerth der Chamäleonlösung zu hoch. — Anstatt reiner Oxalsäure kann man auch (nach Saint-Gilles Vorschlag) krystallisirtes oxalsaures Ammon ($\text{NH}_4\text{O}, \text{C}_2\text{O}_3 + \text{aq.}$) anwenden. Dasselbe ist leicht rein darzustellen, hält sich gut und lässt sich genau abwägen. Es ist jedoch nicht rathlich, eine Normallösung dieses Salzes vorrathig zu halten, da dieselbe zum Schimmeln geneigt ist. 71 Thle. des krystallisirten Salzes entsprechen 56 Thln. Eisen.

Von diesen drei Methoden, den Titre der Chamäleonlösung festzustellen, ist die erste die ursprünglich von Marguerite angegebene. Das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammon hat Fr. Mohr, die Oxalsäure Hempel zuerst angewandt. Alle drei Verfahrungsweisen liefern, wenn genau gearbeitet wird und die Präparate absolut rein und trocken sind, gute und übereinstimmende Resultate.

Für mich ist die erste Methode die beruhigendste, weil sie die un-

*) Die Lösung des übermangansauren Kalis enthält oft viel Chlorkalium.

mittelbarste ist und weil man höchstens darüber im Zweifel sein kann, ob die Voraussetzung, der Draht enthalte 99,7 Proc. Eisen, auch ganz richtig sei, ein Zweifel, der aber nicht sehr belangreich ist, denn um mehr als $\frac{1}{10}$ oder $\frac{2}{10}$ Proc. wird man sich hierbei nie irren. Die Anwendung der beiden anderen Methoden ist aber, wie leicht ersichtlich, etwas bequemer, weil man bei Benutzung der zweiten das Lösen des Eisens etc. spart und beim Gebrauch der dritten gar nicht zu wägen braucht. — Dieser Vorzug, welcher früher, als man die unreine Chamäleonlösung bei jeder Versuchsreihe neu titriren musste, von Belang war, verdient jetzt, da der Titre der reinen Chamäleonlösung constant bleibt, kaum mehr Erwähnung.

Hat man sehr verdünnte Eisenlösungen zu prüfen, z. B. eisenhaltige Mineralwasser, deren Gehalt an Eisenoxydul man durch directe Oxydation mit Chamäleonlösung sehr annähernd und überaus rasch bestimmen kann, so muss man sich einer ganz verdünnten Chamäleonlösung bedienen, z. B. einer solchen, von welcher 100 CC. 0,1 Grm. Eisen entsprechen. Der Wirkungswerth derselben ist mit entsprechend kleinen Mengen von Eisen, schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon oder Oxalsäure direct festzustellen.

Bei solchen Titrirungen kommt der Umstand, dass zum Färben von reinem angesäuerten Wasser eine gewisse Menge Chamäleonlösung erforderlich ist (welcher bei Verwendung concentrirterer Chamäleonlösung ohne Belang ist), schon wesentlich in Betracht, denn von einer so verdünnten Chamäleonlösung braucht man in der That eine messbare Quantität, um der anzuwendenden Wassermenge die gewünschte röthliche Färbung zu geben.

Man stellt sich daher entweder bei der Ermittlung des Titres eine mit ausgekochtem Wasser bereitete Lösung von Eisen oder schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon dar, welche etwa eben so viel Eisen enthält, als man bei dem zu prüfenden Mineralwasser voraussetzt, und verwendet bei Feststellung des Titres und bei der Prüfung der eisenhaltigen Flüssigkeit gleiche Volumina, — oder man ermittelt durch besondere Versuche die $\frac{1}{10}$ CC. Chamäleonlösung, welche erforderlich sind, um einem der beim Titriren dienenden und einem der zu prüfenden Eisenoxydullösung gleichen Volumen reinen angesäuerten Wassers die gewünschte blassrothe Färbung zu geben. Die so gefundenen $\frac{1}{10}$ CC. werden alsdann von den beim Titriren und Prüfen verbrauchten Raumtheilen der Chamäleonlösung abgezogen, und so die Volumina der zur Oxydation des Eisenoxyduls wirklich verwendeten Chamäleonlösung mit voller Sicherheit ermittelt.

β. Ausführung des Versuchs.

Dieselbe ergibt sich aus *α.* von selbst. Man löst die auf Eisenoxydul zu prüfende Verbindung, stets am besten unter Anwendung eines Kohlensäurestromes (s. Fig. 63 auf Seite 230), in Wasser, verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, lässt im Kohlensäurestrom erkalten, verdünnt in geeigneter Weise (wenn es sich thun lässt, etwa so, dass die Lösung einer ungefähr 0,2 Grm. Eisen enthaltenden Substanz auf etwa 200 CC. gebracht wird), setzt, wenn freie Säure in genügender

Menge noch nicht zugegen ist, ungefähr 20 CC. verdünnte Schwefelsäure zu, tröpfelt aus der Bürette Chamäleonlösung zu bis zur beginnenden Röthung der Flüssigkeit, und liest dann wieder ab. Da der Titre der Chamäleonlösung bekannt ist, so ergibt sich die Menge des Eisenoxyduls durch die einfachste Rechnung. — Gesetzt 100 CC. Chamäleonlösung entsprechen 0,98 Eisen, und zur Oxydation des gesuchten Eisenoxyduls waren erforderlich 25 CC., so erhalten wir den Ansatz:

$$100 : 0,98 = 25 : x$$

$$x = 0,245.$$

Somit waren 0,245 Grm. Eisen im Zustande des Oxyduls vorhanden.

Wie man zu verfahren habe, wenn die Lösung neben Eisenoxydul Oxyd enthält, wird, sofern man den Eisengehalt im Ganzen kennen lernen will, in §. 113, sofern man die Menge des Oxyds und des Oxyduls gesondert ermitteln will, im fünften Abschnitt gezeigt werden.

b. Verfahren von Penny (später empfohlen von Schabus).

Setzt man zu einer stark sauren Eisenoxydullösung zweifach chromsaures Kali, so wird das Eisenoxydul in Oxyd übergeführt, während die Chromsäure in Chromoxyd übergeht ($6\text{FeO} + 2\text{CrO}_3 = 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$).

Löst man nun 0,1 Aeq. zweifach chromsaures Kali = 14,759 Grm. zu 1 Liter Flüssigkeit, so kann man damit 0,6 Aeq. = 16,8 Grm. Eisen aus Oxydul in Oxyd verwandeln, und 50 CC. obiger Lösung entsprechen somit 0,84 Grm. Eisen.

Man achte wohl darauf, dass das saure chromsaure Kali vollkommen rein sei, erhitze es in einem Porzellantiegel bis es eben geschmolzen ist, giesse es auf einen Porzellanscherven aus, lasse es unter dem Exsiccator erkalten, wobei es von selbst zerberstet, und wäge dann ab. Ausser der genannten Lösung bereitet man sich auch eine zehnfach verdünnte Lösung, welche somit im Liter 0,01 Aeq. saures chromsaures Kali enthält.

Sehr zu empfehlen ist es, die fertige Lösung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, indem man mit Hilfe derselben eine bekannte Menge zu Oxydul gelösten reinen Eisens (siehe §. 112. 2. a. α. aa.) oxydirt.

Bei der Ausführung verdünnt man die Oxydullösung hinlänglich, versetzt mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure in nicht zu geringer Menge und tröpfelt alsdann unter Umrühren die Lösung des chromsauren Kalis aus der Bürette zu. Die fast farblose Lösung wird bald anfangs hell, allmählich dunkler chromgrün. Man nimmt nun von Zeit zu Zeit mittelst des zum Umrühren dienenden feinen Glasstabes einen Tropfen heraus und vereinigt ihn mit einem Tropfen einer Lösung von Ferridcyankalium, deren man viele auf einen Porzellanteller gesprengt hat. Ist die entstehende Blaufärbung noch dunkel, so braucht man mit dem weiteren Zufügen der chromsauren Kalilösung noch nicht ängstlich zu sein, fängt sie aber an schwach zu werden, so setzt man behutsamer zu, und zuletzt prüft man nach Zusatz von je zwei oder je einem Tropfen. Sobald keine Blaufärbung mehr eintritt, ist die Oxydation beendet. — Da die

Reaction so empfindlich ist, so lässt sich der Punkt auf einen Tropfen genau mit Leichtigkeit treffen. Während man am Anfange ganz kleine Tröpfchen der Lösung zur Prüfung verwendet (um den hierdurch entstehenden Substanzverlust möglichst gering zu machen), nimmt man zuletzt grössere Tropfen, damit man die Reaction recht deutlich sehen kann, und beobachtet erst nachdem die Tropfen einige Zeit in Berührung sind. — Die Genauigkeit der Resultate wird gesteigert, wenn man von der concentrirteren Lösung von chromsaurem Kali nur so lange zusetzt, bis die Oxydation fast beendigt ist, dann aber bis zum Schlusse die zehnfach verdünnte anwendet.

Bringt man von der eisenhaltigen Substanz genau 0,84 Gramm in Lösung, so geben die verbrauchten halben CC. der concentrirten Lösung die Procente, die der verdünnteren die Zehntelprocente von im Zustande des Oxyduls vorhandenem reinen Eisen an. — Wie bei Anwesenheit von Oxyd zu verfahren ist, wird in §. 113 gesagt werden. — Fehlt es in der Lösung an freier Säure, so kann sich braunes chromsaures Chromoxyd bilden, auf welches die Eisenoxydullösung nicht mehr desoxydirend wirkt.

Von den beiden Maassmethoden hat die erste den wesentlichen Vorzug, dass man ohne besondere Prüfung die Beendigung der Oxydation an der eintretenden Röthung der Flüssigkeit wahrnimmt, während der zweiten der zukommt, dass sich die Lösung des chromsauren Kalis billig und bequem beschaffen und unverändert aufbewahren lässt. Seit man aber Chamäleonlösung von gleichbleibendem Gehalte darzustellen weiss, ist die Eisentitrirung mit chromsaurem Kali, wenigstens in den chemischen Laboratorien, nicht mehr häufig in Gebrauch.

§. 113.

6. Eisenoxyd.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Eisenoxyds lösen sich in Wasser, das reine Eisenoxyd, sowie die in Wasser unlöslichen Verbindungen desselben, werden meist von Salzsäure aufgenommen. In manchen Fällen geht die Lösung schwierig von Statten, daher man die Verbindung im feinertheilten Zustande und die Salzsäure concentrirt anwenden muss. Man nimmt alsdann die Auflösung in einem Kolben vor und beschleunigt sie durch Erwärmen, welches oft viele Stunden lang fortgesetzt werden muss. Erhitzung bis zum Kochen ist zweckwidrig. — In Salzsäure unlösliche Eisenerze werden behandelt wie die entsprechenden Eisenoxydulverbindungen.

b. Bestimmung.

Das Eisenoxyd wird nach §. 81 in der Regel als solches, seltener nach Ueberführung in Eisensulfür gewogen. Es kann ausserdem mittelst indirecter Methoden und endlich, sowohl direct, als nach vorhergegan-

ner Reduction zu Oxydul, mittelst maassanalytischer Methoden bestimmt werden. — Das Ueberführen in Oxyd geschieht entweder durch Fällung als Oxydhydrat, welcher zuweilen eine Präcipitation als Schwefeleisen, als bernsteinsaures, als basisch essigsäures oder als basisch ameisensaures Eisenoxyd vorhergeht, oder durch Glühen. — Während die Maassanalysen sowie die nur selten in Gebrauch kommenden indirecten Bestimmungsweisen in fast allen Fällen anwendbar sind, lassen sich verwandeln in

1. Eisenoxyd:

a. *Durch Fällung als Oxydhydrat:*

Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen oder flüchtigen organischen Säuren, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt.

b. *Durch Fällung als Schwefeleisen:*

Alle Eisenverbindungen ohne Ausnahme.

c. *Durch Fällung als bernsteinsaures Eisenoxyd und*

d. *Durch Fällung als basisch essigsäures oder ameisensaures Eisenoxyd:*

Sämmtliche unter a. genannte Verbindungen.

e. *Durch Glühen:*

Alle Eisenoxydsalze mit flüchtigen Sauerstoffsäuren.

2. Eisensulfür:

Alle Eisenverbindungen ohne Ausnahme.

Die Methode 1. e. wird, wo sie angeht, der Schnelligkeit in der Ausführung wie auch der Genauigkeit halber, den anderen vorgezogen. Das Verfahren 1. a. ist das gebräuchlichste. Die Methoden 1. b. oder 2. dienen hauptsächlich zur Scheidung des Eisenoxyds von anderen Basen. Sie werden ferner in den Fällen angewendet, in welchen a. nicht zulässig ist, so namentlich bei Gegenwart von Zucker oder anderweitigen nichtflüchtigen organischen Substanzen, sowie zur Bestimmung des Eisenoxyds in seinen Verbindungen mit Phosphorsäure und Borsäure. — Die Methoden 1. c. und 1. d. werden lediglich bei Scheidungen angewendet. — Im chromsauren und kieselsauren Salze bestimmt man das Eisenoxyd nach §. 130 und §. 140. — Die maassanalytischen Bestimmungen des Eisenoxyds (namentlich die nach vorhergegangener Reduction zu Oxydul) sind bei technischen Untersuchungen fast ausschliesslich und auch bei wissenschaftlichen Analysen sehr häufig in Gebrauch.

1. *Bestimmung als Eisenoxyd.*

a. *Durch Fällung als Oxydhydrat.*

Man versetzt die in einer Schale oder einem Becherglase befindliche Lösung mit Ammon im Ueberschuss, erwärmt bis fast zum Kochen, decantirt mehrmals, indem man durch ein Filter abgiesst, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser sorgfältig aus, trocknet vollständig (wobei der Niederschlag ausserordentlich zusammenschwindet) und glüht nach der §. 53 angegebenen Methode.

Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 81. Die Methode ist frei von Fehlerquellen. — Man trage Sorge, den Niederschlag unter allen Umständen, selbst dann, wenn keine feuerbeständigen Substanzen auszuwaschen sind, vollkommen auszusüßen; denn enthält derselbe noch Salmiak, so erleidet man Verlust, indem sich Eisen als Chlorid verflüchtigt. Auch versäume man nicht, nach dem Wägen den Niederschlag oder eine Probe desselben in starker Salzsäure zu lösen, und so zu prüfen, ob das Oxyd frei von Kieselsäure ist; etwa anwesende bleibt ungelöst.

b. Durch Fällung als Schwefeleisen.

Man versetzt die in einem nicht zu grossen Kolben befindliche Lösung mit Ammon, bis alle freie Säure abgestumpft ist (bei Abwesenheit organischer nichtflüchtiger Substanzen schlägt sich hierbei ein wenig Eisenoxydhydrat nieder, was jedoch keinen Nachtheil bringt), fügt zunächst Salmiak, wenn solcher noch nicht in genügender Menge vorhanden, dann farbloses oder gelbliches Schwefelammonium im mässigen Ueberschuss zu, endlich Wasser, bis die Flüssigkeit in den Hals des Kolbens reicht. Man verstopft denselben und lässt ihn an einem warmen Orte stehen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat, und die darüber stehende Flüssigkeit klar und gelblich (ohne allen Stich ins Grüne) erscheint. Man wäscht den Niederschlag, wenn er irgend bedeutend ist, erst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus und verwendet hierzu Wasser, dem man anfangs mehr, allmählich weniger, zuletzt keinen Salmiak, stets aber Schwefelammonium zugesetzt hat. Bei dem Decantiren giesst man die Flüssigkeiten nicht durch ein Filter, sondern geradezu in einen Kolben ab. Ist das Auswaschen durch Decantation beendigt, so filtrirt man erst die abgossenen Flüssigkeiten, bringt dann den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn ohne Unterbrechung aus. Den Trichter hält man dabei mit einer Glasplatte bedeckt. — Unterlässt man diese Vorsichtsmaassregeln, so erleidet man Verlust, indem sich das Schwefeleisen durch den Sauerstoff der Luft allmählich oxydirt und als schwefelsaures Eisenoxydul in das Filtrat kommt. Da es in diesem durch das darin vorhandene Schwefelammonium wieder niedergeschlagen wird, so färbt sich das Filtrat in solchen Fällen grünlich, und erst allmählich setzt sich darin ein schwarzer Niederschlag ab. Zusatz von Salmiak befördert dessen Abscheidung in hohem Grade.

Sobald das Auswaschen beendigt ist, bringt man, wenn man nicht vorzieht, das hydratische Schwefeleisen nach 2, als wasserfreies Eisensulfür zu wägen, den feuchten Niederschlag sammt dem Filter in ein Becherglas, übergiesst ihn mit etwas Wasser und fügt alsdann Salzsäure hinzu, bis alles Schwefeleisen gelöst ist. Man erwärmt nunmehr, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, filtrirt in einen Kolben, wäscht das zurückbleibende Papier sorgfältig aus, erwärmt das Filtrat mit Salpetersäure (§. 112. 1.) bis zur erfolgten Oxydation und fällt endlich mit Ammon nach a.

Enthält eine Lösung von weinsaurem Eisenoxyd-Alkali einen bedeutenden Ueberschuss von kohlsaurem Alkali, so wird, nach Blumenau, die Fällung des Eisens als Schwefeleisen mehr oder weniger verhindert. Man hat daher in solchem Falle die Flüssigkeit mittelst einer Säure fast zu neutralisiren, bevor man mit Schwefelammonium fällt.

c. Durch Fällung als bernsteinsaures Eisenoxyd.

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Eisenoxyd-Lösung tropfenweise mit sehr verdünntem Ammon, bis sich ein kleiner Theil des Eisens als Oxydhydrat niedergeschlagen hat, und erwärmt alsdann gelinde, um zu sehen, ob der Niederschlag wieder gelöst wird oder nicht. Wird er gelöst, so fügt man von Neuem einige Tropfen verdünnten Ammons zu und verfährt auf dieselbe Weise, wird er nicht gelöst und zeigt die Flüssigkeit noch braunrothe Farbe, so sind die zur weiteren Fällung erforderlichen Bedingungen erfüllt; ist hingegen die Flüssigkeit farblos, so ist zuviel Ammon hinzugefügt worden, daher man behutsam wieder zuerst etwas Salzsäure, dann neuerdings Ammon hinzusetzt, bis der bezeichnete Punkt erreicht ist. Man fügt alsdann eine ganz neutrale Lösung von bernsteinsaurem Ammon hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erwärmt gelinde, lässt vollständig erkalten, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser, zuletzt mit warmer Ammonflüssigkeit aus, wodurch der Niederschlag, indem er seine Säure grösstentheils verliert, dunkler wird, trocknet endlich das Filter im Trichter und führt den Niederschlag durch Glühen (§. 53) in Eisenoxyd über. — Das Auswaschen des Niederschlages mit Ammon hat zum Zweck, einen Theil der Säure zu entfernen, da im anderen Falle, wenn man das nur mit Wasser ausgewaschene Salz glüht, leicht ein Theil des Eisenoxyds reducirt wird. Fürchtet man, dass dies geschehen sei, so dampft man etwas Salpetersäure über dem Niederschlag ab und glüht nochmals. Eigenschaften der Niederschläge §. 81. Die Resultate sind genau.

a. Durch Fällung als basisch essigsaures Eisenoxyd.

Die in einem Kolben befindliche hinlänglich verdünnte Eisenoxyd-Lösung versetzt man, sofern sie viel freie Säure enthält, mit kohlsaurem Natron oder Ammon, bis dieselbe grösstentheils neutralisirt ist, fügt alsdann zu der noch klaren, aber schon tief roth gefärbten Lösung neutrales essigsaures Natron oder neutrales essigsaures Ammon in einigem Ueberschuss und erhitzt zum Kochen, bis sich — wenn man das Kochen unterbricht — der entstandene Niederschlag klar absetzt. Man wäscht denselben mehrmals durch Auskochen und Decantiren, zuletzt auf dem Filter mit siedendem Wasser aus, dem man zweckmässig etwas essigsaures Ammon zusetzt, trocknet, glüht (§. 53) und wägt das erhaltene Oxyd. Man kann der Vorsicht halber prüfen, ob dasselbe nach Zusatz von etwas Salpetersäure, nach dem Eindampfen und Glühen sein Gewicht nicht ver-

ändert. Mit wenig Wasser übergossen darf es keine alkalische Reaction zeigen. — Resultate genau. — Oeffters zieht man es vor, den Niederschlag von basisch essigsäurem Eisenoxyd wieder in Salzsäure zu lösen und die Lösung nach a. zu fällen. — Statt der essigsäuren Salze lassen sich mit bestem Erfolge auch die entsprechenden ameisensäuren anwenden (§. 82. e. und f.).

e. Durch Glühen.

Man erhitzt im bedeckten Tiegel anfangs gelinde, allmählich möglichst stark, bis das Gewicht des zurückbleibenden Oxyds nicht mehr abnimmt.

2. Bestimmung als wasserfreies Eisensulfür.

Die Bestimmung des nach 1. b. gefällten hydratischen Schwefeleisens kann auch sehr gut dadurch ausgeführt werden, dass man dasselbe in wasserfreies Eisensulfür überführt. Man verfährt wie bei Zink (§. 108. 2.). Die Glühhitze, welcher man zuletzt das Eisensulfür im Wasserstoffstrome aussetzt, sei nicht zu schwach, da dasselbe weiteren Schwefel ziemlich fest zurückhält. Ich empfehle daher auch, den Rückstand nach dem ersten Wägen nochmals im Wasserstoffstrom zu glühen und wieder zu wägen. Ob sich das hydratische Schwefeleisen beim Trocknen oxydirt hat oder nicht, ist gleichgültig. — Auf dieselbe Art kann schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd in Schwefeleisen verwandelt werden, nachdem man sie vorher durch Glühen im Porzellantiegel entwässert hat (H. Rose *). Die von Oesten erhaltenen, von H. Rose angeführten, sowie die in meinem Laboratorium erhaltenen Resultate sind sehr befriedigend (Anal. Belege Nro. 78).

3. Bestimmung durch Maassanalyse.

a. Nach vorhergegangener Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul.

Die hier zu besprechenden Methoden beruhen, wie schon die Ueberschrift besagt, darauf, dass man das Eisenoxyd zu Oxydul reducirt und dessen Menge bestimmt. Wir haben daher hier nur die Reduction der Oxydlösung zu besprechen, denn das Uebrige wurde bereits beim Eisenoxydul (§. 112) auseinandergesetzt.

Zur Reduction des Eisenoxyds lassen sich eine Menge reducirender Substanzen anwenden (Zink, Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure etc.), aber nur die bewähren sich dauernd, bei denen ein zugefügter Ueberschuss keinen Nachtheil bringt. Muss ein solcher sehr sorgfältig vermieden oder mühsam wieder entfernt werden, so wird dadurch die Methode umständlicher und leicht weniger genau. Aus diesem Grunde verdient das Zink, obgleich es nicht sehr rasch wirkt, unbedingt den Vorzug vor den übrigen Reductionsmitteln.

*) Pogg. Annal. 110. 126.

Man erhitzt die von Salpetersäure freie salzsaure oder schwefelsaure Lösung, in der ein mässiger Ueberschuss von Säure vorhanden sein muss, in einem langhalsigen, schief liegenden kleinen Kolben, und wirft Stückchen eisenfreies Zink (§. 60) hinein; durch den Kolben leitet man einen langsamen Strom von Kohlensäure (Fig. 63, Seite 230). Es beginnt sofort Wasserstoffentwicklung, und die Farbe der Lösung wird in dem Maasse blässer, als das Oxyd in Oxydul übergeht; die Einwirkung unterstützt man durch mässiges Erhitzen, auch fügt man, wenn nöthig, noch etwas Zink hinzu. Sobald die heisse Lösung vollständig entfärbt ist (eine kalte Lösung lässt, da die Farbe des Eisenchlorids hauptsächlich in der Hitze scharf hervortritt, eine weniger genaue Beurtheilung zu), lässt man im Kohlensäurestrom vollständig erkalten, wobei man den Kolben in kaltes Wasser tauchen kann, verdünnt den Inhalt mit Wasser, spült ihn vorsichtig und unter Zurücklassung etwa ungelösten Zinks, auch unter möglichst vollständiger Zurücklassung etwa aus dem Zinke ausgeschiedener Bleiflocken, in ein Becherglas, spült mit Wasser wiederholt nach und verfährt im Uebrigen nach §. 112. 2. *α. β.* (Seite 234). — Enthält die Lösung durch Zink fällbare Metalle, so scheiden diese sich ab, und man ist alsdann zuweilen genöthigt, zu filtriren. In dem Falle erhitze man das Filtrat nochmals mit Zink, bevor man titrirt. — Sollte man sich eisenfreies Zink nicht verschaffen können, so bestimme man die Menge des im Zink enthaltenen Eisens, wende gewogene Mengen Zink zur Reduction an und bringe deren bekannten Eisengehalt in Abzug.

Liegen feste Eisenoxydverbindungen zur Analyse vor, so ist es zweckmässig, schon bei deren Lösung in Salzsäure Zink zuzusetzen. Die Lösung wird dadurch erleichtert und beschleunigt (O. L. Erdmann*).

In Betreff der Reduction einer Eisenchloridlösung durch Zinnchlorür vergleiche b.

b. Ohne vorhergegangene Reduction zu Oxydul.

Die hierher gehörenden Methoden beruhen alle darauf, dass man zu der alles Eisen als Oxyd enthaltenden Lösung ein Reductionsmittel hinzufügt, bis das Oxyd in Oxydul übergeführt ist, und die Menge des hierzu nöthigen Reductionsmittels direct oder indirect bestimmt.

Von den vielerlei in dieser Richtung gemachten Vorschlägen habe ich keinen einzigen wirklich praktisch gefunden, weder die älteren noch die neuerdings von Fr. Mohr**) gemachten***).

*) Journ. f. prakt. Chem. 76. 176. **) Annal. der Chem. u. Pharm. 113. 257.

***) Ich erwähne in Betreff der letzteren nur kurz, dass a. Rhodankalium, mit Eisenchlorid und Salzsäure gekocht, schon an und für sich eine Reduction des Eisenoxyds herbeiführt, also nicht als Indicator bei einer Methode dienen kann, bei der Eisenchlorid in Siedhitze durch Zinnchlorür reducirt werden soll; — b. dass Titrirungen bei einer Temperatur von 50 bis 60°, wobei Jodamylum als Indicator dient und bei denen man gegen Ende vor Zusatz eines jeden weiteren Tropfens der reducirenden Flüssigkeit mehrere Minuten warten muss, ob die verschwundene Blaufärbung wieder eintritt, wenn sie auch, wie dies hier der Fall, brauchbare Resultate liefern können, doch wahrlich nicht zu den bequemen und empfehlenswerthen gehören.

Fresenius, quantitative Analyse.

Brauchbar erscheint mir nur folgende Modification der vielen auf der Anwendung des Zinnchlorürs beruhenden Methoden.

Man gebraucht dazu:

a. Eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalte. Man stelle dieselbe dar, indem man 10,03 Grm. feinen Clavierdraht, entsprechend 10 Grm. reinem Eisen, in einem schief liegenden langhalsigen Kolben in Salzsäure löst, die Lösung mit chlorsaurem Kali oxydirt, den Chlorüberschuss durch längeres gelindes Kochen vollständig entfernt und die Lösung schliesslich auf 1 Liter verdünnt.

b. Eine klare Lösung von Zinnchlorür. Ihre Concentration sei der Art, dass man mit einem Volum derselben etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 Volum der Eisenchloridlösung reduciren kann.

c. Eine Auflösung von Jod in Jodkalium, welche etwa 0,005 Grm. Jod in 1 CC. enthält. Genau braucht der Jodgehalt derselben nicht bekannt zu sein.

Die Operationen folgen sich nun, wie nachstehend angegeben.

1. Man messe 1 oder 2 CC. der Zinnchlorürlösung ab, füge etwas Stärkekleister, dann von der Jodlösung zu, bis die Flüssigkeit bleibend blau wird. Das verbrauchte Quantum notirt man. Zu 1 CC. Zinnchlorürlösung wird man etwa 2 bis 4 CC. Jodlösung gebrauchen*).

2. Man misst 10 CC. der Eisenchloridlösung ab, setzt etwas Salzsäure zu und erhitzt den kleinen die Flüssigkeit enthaltenden Kolben, am besten auf einer Eisenplatte, bis sein Inhalt zum Sieden kommt. Man setzt alsdann von der Zinnchlorürlösung anfangs grössere, allmählich kleinere Mengen in entsprechenden Zeitabschnitten aus einer Bürette zu, während man die Flüssigkeit stets in gelindem Sieden erhält. Die gelbe Farbe wird in dem Maasse heller, als die Reduction fortschreitet. Gegen Ende setzt man die Zinnchlorürlösung tropfenweise zu und gestattet derselben genügende Zeit zur Einwirkung. Es gelingt so leicht, den Punkt der gänzlichen Reduction zu treffen, denn der Uebergang der gelblichen Lösung in die farblose lässt sich gut erkennen. — Man kühlt nun den Inhalt des Kölbchens ab, fügt etwas Stärkekleister und dann aus einer Bürette tropfenweise Jodlösung zu, bis bleibende Bläuung eintritt. Die Menge der verbrauchten Jodlösung gibt nach dem aus 1. bekannten Verhältniss die Quantität der im Ueberschuss zugesetzten Zinnchlorürlösung an**).

*) Die Menge der Jodlösung, welche man hierbei verbraucht, ist etwas verschieden, je nachdem man der Zinnchlorürlösung eine grössere oder kleinere Menge Salzsäure zusetzt. Die Abweichungen sind aber so unbedeutend (analyt. Belege Nr. 79), dass sie bei der in Rede stehenden Methode, bei welcher stets nur ganz kleine Zinnchlorürüberschüsse zu bestimmen sind, ohne irgend nennenswerthen Einfluss auf das Resultat bleiben.

***) Hat man zuletzt die Zinnchlorürlösung sehr vorsichtig zugesetzt, so ist, namentlich wenn man mit concentrirteren Lösungen gearbeitet hat, oft kein bestimmbarer Ueberschuss von Zinnchlorür in Lösung. In anderen Fällen aber findet sich ein solcher. Um der Methode wirklich Sicherheit zu geben, halte ich es daher für unerlässlich, nach angegebener Art auf einen Ueberschuss von Zinnchlorür zu prüfen und eventuell solchen zu bestimmen.

Zieht
ab, s
Eise

kenn
ermi
nach
wand
auf d
genau
ken l
mitte
lösun
Rechn
Eisen
Oxyd
kann
enthä

Beleg
verän
muss
Vorzu

A
sen zu
recte
Da di
bieten

von a
auf, d

1. M
t
g
d
E
f
F

*)

Zieht man letztere von der im Ganzen verbrauchten Zinnchlorürlösung ab, so erfährt man die Menge derselben, welche erforderlich ist, um 0,1 Eisen aus Oxyd in Oxydul überzuführen.

3. Nachdem man nun den Wirkungswerth der Zinnchlorürlösung kennen gelernt hat, kann man mit derselben unbekannte Eisenmengen ermitteln, indem man diese in salzsaure Lösung bringt, etwaiges Chlorür nach einer der §. 112. 1. a. oder c. genannten Methoden in Chlorid verwandelt, aus der Lösung jede Spur freien Chlors entfernt, schliesslich auf die hinlänglich concentrirte Eisenchloridlösung die Zinnchlorürlösung genau nach der in 2. beschriebenen Methode bis zur Entfärbung einwirken lässt und einen etwaigen Zinnchlorürüberschuss mit Jodlösung ermittelt. Aus dem Volum der zur Reduction verbrauchten Zinnchlorürlösung ergibt sich alsdann der Eisengehalt durch eine einfache Regel-de-tri-Rechnung. Gesetzt 15 CC. der Zinnchlorürlösung entsprechen 0,1 Grm. Eisen (d. h. sind hinlänglich, um 0,1 Grm. Eisen aus dem Zustande des Oxyds in den des Oxyduls überzuführen), und zur Reduction der unbekanntenen Menge Eisenoxyd habe man 12 CC. Zinnchlorür gebraucht, so enthält letztere 0,08 Grm. Eisen, denn

$$15 : 0,10 = 12 : 0,08.$$

Die Methode liefert durchaus befriedigende Resultate, vergl. analyt. Belege Nr. 80. Da aber der Titre der Zinnchlorürlösung nicht lange unverändert bleibt, somit vor jeder neuen Versuchsreihe bestimmt werden muss, so wird der beschriebenen Methode nur in besonderen Fällen der Vorzug vor der in 3. a. mitgetheilten zu geben sein.

• Anhang zu den §§. 112 und 113.

Ausser den in den §§. 112 und 113 beschriebenen Verfahrungsweisen zur Bestimmung des Eisens sind noch viele andere, namentlich indirecte Methoden theils früher, theils in neuerer Zeit vorgeschlagen worden. Da dieselben vor den ausführlich mitgetheilten entweder keine Vorzüge bieten oder nur beschränkte Anwendung finden können, so sehe ich davon ab, dieselben ausführlich zu beschreiben, und beschränke mich darauf, die wichtigsten derselben ganz kurz mitzutheilen.

1. Methode von Fuchs*). Man kocht die das Eisen als Oxyd enthaltende, mit Salzsäure versetzte, salpetersäurefreie Lösung mit gewogenen Streifen metallischen Kupfers, bis die Lösung hellgrün geworden, und bestimmt die Eisenmenge aus dem Gewichtsverlust des Kupfers ($\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 2\text{Cu} = 2\text{FeCl} + \text{Cu}_2\text{Cl}$). Die Methode liefert nur bei sehr sorgfältiger Abschliessung der Luft befriedigende Resultate. Die Umstände, unter welchen sie am besten gelingt, sind

*) Journ. f. prakt. Chem. 17. 160.

in neuerer Zeit von J. Löwe und von König studirt worden, und sollen dieselben im speciellen Theile bei der „Analyse der Eisenerze“ ausführlich mitgetheilt werden.

2. Man fällt die das Eisen als Oxyd enthaltende, von Metallen der fünften und sechsten Gruppe, sowie von anderen Schwefelwasserstoff zersetzenden Substanzen freie Lösung mit einem Ueberschuss von klarem Schwefelwasserstoffwasser unter Vermeidung alles Erwärmens, bestimmt den nach einigen Tagen abgeschiedenen Schwefel und berechnet daraus das Eisenoxyd nach der Formel $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{HS} = 2\text{FeO} + \text{HO} + \text{S})$ (H. Rose). — Resultate genau, vergleiche auch Delffs*).
3. Man versetzt die das Eisen als Oxydul enthaltende Lösung mit Natriumgoldchlorid im Ueberschuss, verschliesst die Flasche und bestimmt das ausgeschiedene reducirte Gold. $6\text{FeCl} + \text{AuCl}_3 = 3\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{Au}$ (H. Rose).

§. 114.

Anhang zur vierten Gruppe.

7. Uranoxyd.

Enthält die Verbindung, in welcher das Uranoxyd bestimmt werden soll, keine anderweitige feuerbeständige Substanz, so lässt sich dieselbe häufig durch blosses Glühen in Oxyduloxyd (UrO , Ur_2O_3) verwandeln. — Bei Anwesenheit von Schwefelsäure bringe man zuletzt kleine Mengen von kohlenurem Ammon in den Tiegel.

Lässt sich diese Methode nicht anwenden, so fällt man die Uranlösung (welche — wenn sie Oxydul enthält — erst mit Salpetersäure zu erwärmen ist, bis das Oxydul in Oxyd übergegangen ist) mit Ammon. Der entstehende gelbe Niederschlag, wasserhaltiges Uranoxyd-Ammon, wird — um milchiges Durchlaufen zu vermeiden — mit einer verdünnten Auflösung von Salmiak ausgewaschen. Nach dem Trocknen glüht man denselben nach §. 53. Um sicher zu sein, reines Oxyduloxyd zu erhalten, glüht man den Tiegel längere Zeit schief liegend und unbedeckt, bedeckt ihn dann noch während des Glühens, lässt unter dem Exsiccator erkalten und wägt (H. Rose).

Enthält die Lösung, aus welcher das Uranoxyd gefällt werden soll, andere Basen (alkalische Erden, selbst Alkalien), so fällt das Uranoxyd-Ammon nicht frei von denselben nieder. Man hat daher die Maassregeln anzuwenden, welche im fünften Abschnitte beschrieben werden sollen.

Eine gute Controle der Reinheit des Uranoxyduloxyds liefert seine Reduction zu Uranoxydul (UrO). Man vollbringt dieselbe in der beim Kobalt (§. 111. 1.) beschriebenen Weise mittelst Wasserstoffgases. Durch starkes Glühen benimmt man dem Oxydul die Eigenschaft, sich an der

*) Chem. Centralblatt 1856. 839.

Luft zu entzünden. — Von Phosphorsäure lässt sich das Uranoxyd trennen, indem man die Verbindung mit Cyankalium und kohlen-saurem Natron schmelzt. Beim Auslaugen erhält man die Phosphorsäure in Lösung, während das Uran als Oxydul zurückbleibt. Knop und Arendt*) bedienen sich dieser Methode.

Das Uranoxyduloxyd, welches im Aeq. = 210,2 enthält 178,2 Uran und 32 Sauerstoff, besteht in 100 Thln. aus 84,77 Ur und 15,23 O, — das Uranoxydul besteht im Aeq. = 67,4 aus 59,4 Ur und 8 O, oder in 100 Thln. aus 88,13 Ur und 11,87 O.

Fünfte Gruppe.

Silberoxyd, Bleioxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Cadmiumoxyd, (Palladiumoxydul).

§. 115.

1. Silberoxyd.

a. Auflösung.

Die Verbindungen des Silbers, welche in Wasser unlöslich sind, sowie metallisches Silber, werden am besten in Salpetersäure gelöst, wenn sie darin auflöslich sind. In der Regel genügt verdünnte, Schwefelsilber erfordert concentrirtere Säure. Die Auflösung nimmt man am besten in einem Kolben vor. — Chlor-, Brom- und Jodsilber werden weder von Wasser noch von Salpetersäure aufgenommen; um das in denselben enthaltene Silber in Lösung zu bringen, übergiesst man sie, am besten im geschmolzenen Zustande, mit Wasser, legt ein Stückchen reines Zink oder Eisen darauf und setzt etwas verdünnte Schwefelsäure zu. Nach erfolgter Reduction wird der erhaltene Silberschwamm erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und zuletzt in Salpetersäure gelöst. Zum Behufe ihrer Analyse ist es jedoch nicht nöthig, die genannten Verbindungen in Auflösung zu bringen, wie sogleich gezeigt werden wird.

b. Bestimmung.

Das Silber kann nach §. 82 als *Chlorsilber*, *Schwefelsilber*, *Cyansilber* oder *im metallischen Zustande* bestimmt werden. Ausserdem wendet man häufig zu seiner Bestimmung maassanalytische Methoden an.

Man kann verwandeln in:

*) Chem. Centralblatt 1856, p. 773.

1. Chlorsilber:
Alle Silberverbindungen ohne Ausnahme.
2. Schwefelsilber, 3. Cyansilber:
Alle in Wasser oder Salpetersäure löslichen Silberverbindungen.
4. Metallisches Silber:
Silberoxyd und einige seiner Verbindungen mit leicht flüchtigen Säuren, ferner die Salze mit organischen Säuren, endlich Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelsilber.

Die Methode 4. wird, wo sie angeht, als die bequemste gern angewendet. Die Methode 1. ist die gewöhnlichste, 2. und 3. dienen meistens nur bei Scheidungen des Silberoxyds von anderen Basen.

Die Bestimmung des Silbers mittelst Maassanalyse nach der Gay-Lussac'schen Methode ist die in den Münzstätten gebräuchliche. — Die maassanalytische Methode von Pisani eignet sich namentlich zur Bestimmung sehr kleiner Silbermengen. Die Bestimmung des Silbers durch Cupellation wird im speciellen Theile bei der Analyse des Bleiglanzes beschrieben werden.

1. *Bestimmung des Silbers als Chlorsilber.*

a. Auf nassem Wege.

Um das Silber als Chlorsilber zu bestimmen, kann man dieses von der Flüssigkeit, aus welcher es gefällt wurde, entweder durch Filtration oder aber durch Decantation trennen. Das letztere Verfahren ist bei grösseren Mengen des Niederschlages, das erstere bei geringeren vorzuziehen. Bei beiden Methoden ist die Einwirkung zerstreuten Lichtes auf das Chlorsilber möglichst, die directen Sonnenlichtes aber ganz und gar zu vermeiden.

α. Bestimmung durch Decantation. — Man bringt die mässig verdünnte Silberlösung in einen hohen Kolben mit langem Halse und enger Mündung, fügt etwas Salpetersäure zu, erwärmt auf etwa 60° C., setzt vorsichtig so viel Salzsäure zu, dass noch Silber unausgefällt bleibt und das Chlorsilber sich in Folge dessen in grösseren Flocken ausscheidet. Nachdem diese bei mässigem Bewegen der Flüssigkeit sich gebildet haben, fügt man vorsichtig mehr Salzsäure zu, bis die letzten Tropfen keinen Niederschlag mehr geben (ein grösserer Ueberschuss ist, da Salzsäure sehr geringe Spuren von Chlorsilber löst, zu vermeiden), verschliesst die Mündung des Kolbens mit einem ganz glatten Korke (besser mit einem gut eingeriebenen Glasstopfen) und schüttelt so lange mit Heftigkeit, bis sich das gefällte Chlorsilber in zusammenhängende Klumpen vereinigt hat und die überstehende Flüssigkeit ziemlich klar geworden ist. Man reinigt alsdann den Hals des Kolbens von anhängendem Chlorsilber durch Aufschwenken der klaren Flüssigkeit, spült die letzten Theilchen mit der Spritzflasche hinunter und stellt den Kolben 12 Stunden ruhig an einen dunkeln, nicht erwärmten Ort. Der Niederschlag wird sich nach dieser Zeit vollkommen abgesetzt haben und die Flüssigkeit klar erscheinen.

Letztere wird nun langsam und vorsichtig, so dass kein Theilchen des Niederschlages mit herausgerissen wird, so weit wie möglich in ein Becherglas abgegossen, das Chlorsilber aber behutsam in einen gewogenen Porzellantiegel mit glatten und steilen Wänden herausgespült. Die allerletzten Theilchen bringt man auf die Weise heraus, dass man in den Kolben wenig Wasser bringt und mittelst desselben, während man die mit dem Finger zu verschliessende Oeffnung nach unten kehrt, die Wänden vollständig abspült. Die Chlorsilbertheilchen sammeln sich alsdann im Hals und können leicht in den Tiegel gebracht werden, wenn man die Mündung des Kolbens dicht über den Tiegel hält und die Flüssigkeit ausfliessen lässt. Auch eine Spritzflasche mit aufwärts gerichtetem Strahl (§. 46) kann mit Vortheil angewandt werden. — Wenn sich das Chlorsilber in dem Tiegel vollständig abgesetzt hat, was durch Erhitzung im Wasserbade sehr beschleunigt wird, giesst man die überstehende klare Flüssigkeit mit Hülfe eines Glasstabes in das nämliche Becherglas ab, in welchem sich die erst abgegossene befindet, übergiesst das Chlorsilber mit ein paar Tropfen Salpetersäure, dann mit heissem destillirten Wasser, lässt wieder klar absitzen, giesst neuerdings ab und wäscht auf diese Art so lange aus, bis eine Probe der zuletzt abgegossenen Flüssigkeit mit Silberlösung keine Trübung mehr gibt. Man entfernt alsdann die Flüssigkeit so vollständig als möglich mittelst einer Pipette oder auch durch behutsames Abgiessen, trocknet das Chlorsilber im Wasserbade völlig aus, erhitzt es behutsam bei anfangs ganz gelinder, zuletzt verstärkter Hitze über der Lampe, bis es am Rande zu schmelzen anfängt, lässt erkalten und wägt.

Um nun die angeschmolzene Masse, ohne den Tiegel zu verletzen, herauszubringen, legt man ein Stückchen Eisen oder Zink auf das Chlorsilber und übergiesst mit ganz verdünnter Salz- oder Schwefelsäure. Nach beendigter Reduction reinigt, trocknet und wägt man den Tiegel, wenn dies anfangs noch nicht geschehen ist.

Im Falle die von dem Chlorsilber abgegossenen Flüssigkeiten nicht absolut klar sein sollten, lässt man sie kalt stehen, bis sich die Chlorsilbertheilchen vollständig abgesetzt haben (was unter solchen Umständen oft erst nach vielen Stunden der Fall ist), giesst die klare Flüssigkeit ab, vereinigt den Niederschlag mit der Hauptmasse des Chlorsilbers, wäscht aus und verfährt wie oben, oder — und diese Methode führt rascher zum Ziele — man sammelt die kleine Menge des Niederschlages auf einem Filterchen, verfährt damit nach β . und addirt die nachträglich erhaltene kleine Quantität Chlorsilber zur Hauptmenge.

β . Bestimmung durch Filtration. — Man verfährt in Bezug auf die Art des Fällens und Absitzenlassens wie in α ., giesst alsdann zuerst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch ein kleines Filter, spült mit Hülfe von heissem Wasser, dem man etwas Salpetersäure zusetzt, das Chlorsilber vollständig darauf, wäscht es zuert mit salpetersäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser aus, trocknet scharf, bringt den

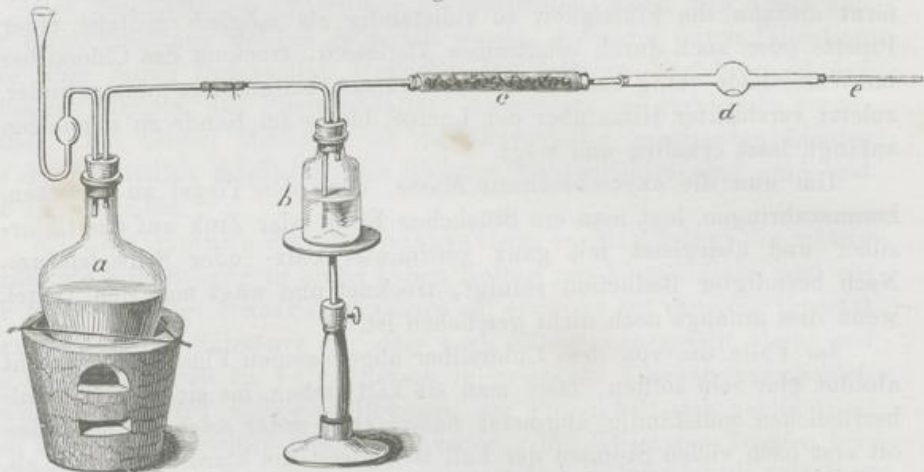
Inhalt des Filters so vollständig als möglich in einen kleinen Porzellantiegel und verbrennt das Filter auf dem Deckel desselben. Da sich hierbei stets etwas Chlorsilber reducirt, so bringt man die silberhaltige Filterasche zu dem Chlorsilber in den Tiegel, setzt 2 oder 3 Tropfen verdünnte Salpetersäure zu, erwärmt eine Zeit lang, fügt einige Tropfen Salzsäure zu, dampft ab, trocknet, erhitzt bis zum beginnenden Schmelzen und wägt.

Die Eigenschaften des Niederschlages siehe §. 82. Beide Methoden geben sehr genaue Resultate, sofern nicht etwa grössere Mengen solcher Salze zugegen sind, in deren Lösungen das Chlorsilber etwas löslich ist, vgl. §. 82. Um in dieser Beziehung sicher zu gehen, ist es zweckmässig, die klaren Filtrate mit Schwefelwasserstoff zu prüfen, bevor man sie weggiesst.

b. Auf trockenem Wege.

Diese Methode, obgleich auch bei anderen Verbindungen anwendbar, dient in der Regel nur zur Analyse des Brom- oder Jodsilbers. Man bringt zu diesem Behufe die zu analysirende Verbindung in die Kugel einer Kugelhöhre, schmelzt sie darin, wägt und leitet reines und trockenes Chlorgas in ganz langsamem Strome darüber. Dem Apparat gibt man

Fig. 64.



folgende Einrichtung: *a* ist ein Chlorentwicklungsapparat, *b* enthält concentrirte Schwefelsäure, *c* Chlorcalcium, *d* ist die das Jod- oder Bromsilber enthaltende Kugelhöhre, *e* führt das entweichende Chlor ins Freie oder in Kalkmilch. Wenn die Chlorentwicklung eine Zeit lang im Gange ist, erhitzt man den Inhalt der Kugel zum Schmelzen und erhält ihn darin eine Viertelstunde, während man die geschmolzene Masse dann und wann in der Kugel ein wenig bewegt. Nach Hinwegnahme der Röhre und nach dem Erkalten hält man sie schief, damit das Chlorgas durch Luft verdrängt werde, und wägt. Man leitet alsdann nochmals, wie oben, über die geschmolzene Masse einige Minuten lang Chlor und

wägt wiederum. Blieb das Gewicht unverändert, so ist der Versuch für die gewöhnlichen Fälle beendet. Soll der höchste Grad der Genauigkeit erreicht werden, so erhitzt man das Chlorsilber nochmals zum Schmelzen, während man — um die vom geschmolzenen Chlorsilber absorbirten Spuren Chlor auszutreiben — einen langsamen Strom reinen, trockenen, kohlen-sauren Gases durch die Röhre leitet. Nachdem solche erkaltet ist, hält man sie, um die Kohlensäure durch Luft zu verdrängen, eine Zeit lang schief und wägt schliesslich.

2. Bestimmung des Silbers als Schwefelsilber.

Das Silber kann man aus sauren, neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff, sowie aus neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelammonium vollständig niederschlagen. Soll es mit Schwefelwasserstoff gefällt werden, so kann man sich bei kleinen Mengen von Silber eines frisch bereiteten, völlig klaren Schwefelwasserstoffwassers bedienen; bei grösseren Quantitäten leitet man in die mässig verdünnte nicht zu saure Lösung gewaschenes Schwefelwasserstoffgas. Nach erfolgter Ausfällung und nachdem sich bei Luftabschluss das Schwefelsilber vollständig abgesetzt hat, bringt man dasselbe auf ein gewogenes Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 82. Diese Methode gibt bei sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. — Man trage Sorge, bei der Filtration die Luft möglichst abzuhalten und dieselbe schnell zu vollführen, damit sich aus dem Schwefelwasserstoffwasser kein Schwefel niederschlage, wodurch das Gewicht des Schwefelsilbers zu hoch ausfallen würde.

In eben beschriebener Weise darf das Schwefelsilber jedoch nur dann gewogen werden, wenn man überzeugt sein kann, dass sich mit demselben kein Schwefel niedergeschlagen hat, wie dies der Fall sein würde, wenn in der Flüssigkeit Untersalpetersäure, Eisenoxyd oder eine andere den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanz vorhanden gewesen wäre. Im Falle nun der Niederschlag beigemengtem Schwefel enthält, ist es am einfachsten, denselben nach H. Rose's Vorschlag*) in metallisches Silber zu verwandeln. Man bringt ihn zu dem Ende in einen gewogenen Porzellantiegel, fügt die Filterasche hinzu und erhitzt im Wasserstoffstrome zum Rothglühen, indem man sich des in §. 108 beschriebenen Apparates (Fig. 61 und 62) bedient. — Resultate genau.

Sollte der fragliche Apparat nicht zu Gebote stehen, so spritze man das schwefelhaltige Schwefelsilber nach völligem Auswaschen vorsichtig und ohne das gewogene Filter zu verletzen, in eine Porzellanschale, erhitze es ein bis zwei Mal mit einer mässig starken Lösung von reinem schwefligsauren Natron, bringe das nunmehr von beigemengtem Schwefel befreite Schwefelsilber wieder auf dasselbe Filter, wasche gut aus, trockne und wäge (J. Löwe**); oder man behandle das Schwefelsilber

*) Pogg. Annal. 110. 139. **) Journ. f. prakt. Chem. 77. 73.

sammt der Asche des Filters mit mässig verdünnter chlorfreier Salpetersäure bei gelinder Wärme bis zur vollständigen Zersetzung (bis der ungelöste Schwefel rein gelb erscheint), filtrire, wasche gut aus und verfähre nach 1.

3. *Bestimmung des Silbers als Cyansilber.*

Man versetzt die neutrale oder saure Silberlösung mit Cyankalium, bis sich der entstandene Niederschlag von Cyansilber wieder gelöst hat, fügt alsdann Salpetersäure in geringem Ueberschuss zu und erwärmt eine Zeit lang gelinde. Das abgeschiedene Cyansilber sammelt man auf einem gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 82. — Die Resultate sind genau.

4. *Bestimmung des Silbers als metallisches Silber.*

Hat man Silberoxyd, kohlsaures Silberoxyd etc., so glüht man ganz einfach in einem Porzellantiegel bis zu erfolgter Reduction. Bei Salzen mit organischen Säuren ist es zweckmässig, das erste Erhitzen im bedeckten Tiegel vorzunehmen; alsdann nimmt man den Deckel ab und erhitzt stärker, bis alle Kohle verbrannt ist. Eigenschaften des Rückstandes §. 82. Die Methode gibt bei Silberoxyd etc. absolut genaue Resultate. Bei Salzen mit organischen Säuren bekommt man nicht selten ein Unbedeutendes zu viel in Folge eines Kohlengehaltes des reducirten Silbers.

Will man Chlor-, Jod-, Brom- oder Schwefelsilber behufs ihrer Analyse in metallisches Silber überführen, so erhitzt man gewogene Mengen in einem Strome reinen, trockenen Wasserstoffgases zum Rothglühen, bis das Gewicht constant bleibt. Die Glühung kann in einem Porzellantiegel oder in einer Kugelhöhre ausgeführt werden. Im ersteren Falle bedient man sich des Apparates, welcher in §. 108 beschrieben und in Fig. 61 oder 62 abgebildet ist, im letzteren eines Apparates, wie ihn Fig. 64 auf S. 248 darstellt; der Chlorentwickelungskolben wird dabei durch eine Wasserstoffentwicklungsflasche ersetzt. Nach dem Erkalten nimmt man die Kugelhöhre ab, hält schief, damit das Wasserstoffgas durch Luft verdrängt wird, und wägt. — Die Resultate sind ganz genau.

5. *Maassanalytische Bestimmungsweisen.*

I. Gay-Lussac's Verfahren.

Diese Methode, welche Gay-Lussac an die Stelle der Silberprüfung durch Cupellation setzte und in allen ihren Einzelheiten aufs Genaueste erforschte, findet sich ausführlich beschrieben in „Gay-Lussac, vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren, deutsch bearbeitet von J. Liebig, Braunschweig bei Vieweg.“ Eine vortreffliche, in alle Details eingehende kritische Arbeit über das genannte Verfahren hat J. G. Mulder geliefert in seinem Buche „Die Silberprobir-

metho
J. J.
für
dabei
werde
fahrur
maass

Chlor
(nicht
zu 1
enthal
Die L
Gebra

nannte
diesen
CC. di
haben
in a.

Silber
dünn
gemess
wird i
des Li
δ
reichli
ten in
passen
schen
deckt

K
higkei
als Ch
eine u
Ausfäl

*)
kann, a
lensäur

methode“, ins Deutsche übersetzt von D. Chr. Grimm, Leipzig bei J. J. Weber, 1859. Ich theile das Verfahren hier nur soweit mit, als es für den Gebrauch in chemischen Laboratorien erforderlich ist, und setze dabei nur den Besitz der gewöhnlichen Messapparate etc. voraus. Ich werde, soweit es unter diesen Voraussetzungen möglich ist, alle die Erfahrungen berücksichtigen, durch welche Mulder diese genaueste aller maassanalytischen Methoden noch geschärft hat.

a. Erfordernisse.

α. Kochsalzlösung. Man glüht geriebenes, chemisch reines Chlornatrium, sei es künstlich dargestelltes, sei es reines Steinsalz, mässig (nicht bis zum Schmelzen*), und löst 5,4145 Grm. in destillirtem Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit, bei 16° C. gemessen, auf. 100 CC. dieser Lösung enthalten alsdann eine 1 Grm. Silber äquivalente Menge Kochsalz. — Die Lösung wird in einer reinen Stöpselflasche aufbewahrt und vor dem Gebrauche umgeschüttelt.

β. Zehntel-Kochsalzlösung. Man bringt 50 CC. der in *α.* genannten Kochsalzlösung in einen 500 CC. fassenden Messkolben, füllt diesen bis zur Marke mit destillirtem Wasser an und schüttelt. Jeder CC. dieser Zehntellösung entspricht 0,001 Grm. Silber. Die Messungen haben bei 16° C. zu geschehen. In Betreff der Aufbewahrung gilt das in *α.* Gesagte.

γ. Zehntel-Silberlösung. Man löst 0,5 Grm. chemisch reines Silber in 2 bis 3 CC. reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und verdünnt die Lösung mit Wasser genau zu 500 CC. Flüssigkeit, bei 16° C. gemessen. — Jeder CC. enthält somit 0,001 Grm. Silber. — Die Lösung wird in einer gut schliessenden Stöpselflasche und gegen die Einwirkung des Lichtes geschützt aufbewahrt.

δ. Probirflaschen. Es sind dies Flaschen von weissem Glase, reichlich 200 CC. fassend, durch einen sorgfältig eingeriebenen, nach unten in eine Spitze auslaufenden Glasstöpsel verschliessbar. Die Flaschen passen in inwendig geschwärzte Kapseln, welche bis zum Halse der Flaschen reichen. Um auch diesen gegen Lichteinwirkung zu schützen, bedeckt man ihn mit einer Decke von schwarzem Zeuge.

b. Princip.

Kennt man den Wirkungswerth einer Kochsalzlösung, d. h. ihre Fähigkeit, eine gewisse bekannte Menge Silber, sagen wir 1 Grm. Silber, als Chlorsilber auszufällen, so ist man im Stande, mit Hülfe derselben eine unbekannte Menge Silber zu bestimmen; denn gebrauchen wir zur Ausfällung desselben eben so viel Kochsalzlösung, als wir zu 1 Grm. ge-

*) Beim Schmelzen nimmt Kochsalz, sofern die Flamme irgend darauf wirken kann, alkalische Reaction an, indem durch Einwirkung von Wasserdampf und Kohlensäure etwas Chlorwasserstoff entweicht und etwas kohlensaures Natron entsteht.

braucht haben, so ist die unbekannt gewesene Menge Silber gleich 1 Grm., gebrauchen wir dagegen mehr oder weniger, so ist der ermittelte Silbergehalt höher oder niedriger als 1 Grm. und zwar um eine der mehr oder weniger verwendeten Kochsalzmenge proportionale Grösse.

Untersucht man, ob 1 Aeq. in Wasser gelöstes Chlornatrium 1 Aeq. in Salpetersäure gelöstes Silber wirklich genau und vollständig ausfällt, so findet man, dass dies nicht der Fall ist. Die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit gibt vielmehr alsdann einen geringen Niederschlag, sowohl wenn man ein wenig Kochsalzlösung, als auch wenn man ein wenig Silberlösung zufügt, wie dies Mulder a. a. O. aufs Genaueste nachgewiesen hat. Den Wirkungswerth einer Kochsalzlösung im oben gebrauchten Sinne kann man daher nicht aus ihrem Kochsalzgehalt berechnen, indem man für 1 Aeq. Chlornatrium 1 Aeq. Silber in Rechnung bringt, sondern man kann ihn nur durch den Versuch finden. Mulder hat gezeigt, dass dabei die Temperatur sowie die Verdünnung von Einfluss ist, sowie dass diese Thatsache sich aus dem lösenden Einflusse erklärt, welchen das bei der Wechselersetzung entstehende salpetersaure Natron auf das Chlorsilber ausübt. In der so gebildeten Lösung hat man sich NaO , NO_5 , — NaCl und AgO , NO_5 in einem gewissen Zustande des Gleichgewichtes zu denken; kommt NaCl oder AgO , NO_5 hinzu, so wird dasselbe gestört und es erfolgt Ausscheidung von Chlorsilber.

Aus dieser interessanten Beobachtung folgt, dass, wenn man zu einer Silberlösung zuerst concentrirte, zuletzt tropfenweise Zehntel-Kochsalzlösung setzt, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, nunmehr bei Zusatz von Zehntel-Silberlösung wieder ein geringer Niederschlag erhalten wird; — und setzt man solche tropfenweise zu, bis der letzte Tropfen keine Trübung mehr bewirkt, so liefert nunmehr Zehntel-Kochsalzlösung einen geringen Niederschlag. Ermittelt man die Zahl der Tropfen von der einen und von der anderen Zehntellösung, welche erforderlich sind, um von dem einen Grenzpunkte zu dem anderen zu gelangen, so ergibt sich, dass man die gleiche Anzahl Tropfen gebraucht. Setzen wir demnach den Fall, wir hätten mit Zehntel-Kochsalzlösung ganz zu Ende titrirt und hätten nun 20 Tropfen*) Zehntel-Silberlösung gebraucht, bis wir mit dieser keine weitere Trübung mehr bekommen, so werden wir wieder 20 Tropfen Zehntel-Kochsalzlösung zusetzen müssen, um den Punkt zu erreichen, bei dem diese nicht mehr reagirt. Setzt man statt dieser 20 Tropfen nur 10 zu, so hat man den neutralen Punkt, wie ihn Mulder nennt, erreicht, d. h. den, bei welchem Silber- wie Kochsalzlösung gleich starke Niederschläge von Chlorsilber erzeugen.

Man kann nun als Ende der Reaction drei Punkte wählen; entweder a. den, bei welchem Kochsalz eben aufgehört hat, Silber zu fällen, oder b. den neutralen Punkt, oder c. den, bei welchem Silberlösung eben aufgehört hat, Kochsalz zu fällen. Welchen man aber auch wählen mag,

*) 20 Tropfen aus Mulder's Tropfapparat sind gleich 1 CC.

man muss bei Feststellung des Wirkungswerthes der Kochsalzlösung und bei der Probe denselben wählen. Die Differenz, welche man erhält, wenn man einmal a., das andere Mal b. wählt, beträgt auf 1 Grm. Silber nach Mulder bei 16° C. etwa 0,5 Milligramme Silber, wählt man aber ein Mal a., das andere Mal c. als Grenze, wie dies das ursprüngliche Gay-Lussac'sche Verfahren gestattet, so steigert sich die Differenz auf 1 Milligramm.

Für unsern Zweck erscheint es als das Bequemste, ein für alle Mal den Punkt a., d. h. den, wobei Kochsalz eben keine Fällung mehr liefert, als den Endpunkt zu betrachten und die Silberlösung nie zum Zurücktitriren zu benutzen. Hat man den Punkt durch Zusatz einer zu grossen Menge Zehntel-Kochsalzlösung überschritten, so sind sonach 2 oder 3 CC. Zehntel-Silberlösung auf einmal zuzufügen. Man ermittelt dann den Endpunkt durch vorsichtigen Zusatz von Zehntel-Kochsalzlösung aufs Neue und zählt den Silbergehalt der zugesetzten Zehntel-Silberlösung der ursprünglich abgewogenen Silbermenge zu.

c. Ausführung des Verfahrens.

Dasselbe zerfällt, wie sich aus b. ergibt, in zwei Operationen, α . in die Feststellung des Wirkungswerthes der Kochsalzlösung, β . in das Probiren der zu prüfenden Silberlegirung.

α . Feststellung des Wirkungswerthes der Kochsalzlösung, d. h. ihres Vermögens, Silber als Chlorsilber auszufällen. — Man wägt 1,001 bis 1,003 Grm. chemisch reines Silber genau ab, bringt es in die Probirflasche, fügt 5 CC. vollkommen reine Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht hinzu und erhitzt die Flasche in geneigter Stellung auf einem Wasser- oder Sandbade bis zu vollständiger Lösung. Man entfernt jetzt die salpetrigen Dämpfe aus dem mit Flüssigkeit nicht erfüllten Theil der Flasche durch Einblasen, bringt dieselbe nach einigem Abkühlen in ein Wasserbecken, dessen Wasser eine Temperatur von 16° C. hat, und lässt sie darin so lange stehen, bis ihr Inhalt auf 16° C. erkaltet ist. Nachdem sie abgetrocknet, bringt man sie in ihre Hülse.

Man füllt jetzt die 100 CC.-Pipette mit der concentrirten Kochsalzlösung, lässt ihren Inhalt in die die Silberlösung enthaltende Probirflasche ausfliessen*), dreht den mit Wasser befeuchteten Glasstöpsel ein, bedeckt den Hals der Flasche mit der hinzugehörigen Kappe von schwarzem Zeuge und schüttelt ohne Säumen tüchtig, bis sich das Chlorsilber abgesetzt hat und die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. — Man nimmt jetzt den Stöpsel von der Flasche, reibt denselben — um alle Chlorsilbertheilchen zu entfernen — am Halse der Flasche ab, dreht ihn wieder ein und sorgt durch geschicktes Aufschwenken der Flüssigkeit,

*) Es ist dabei dringend anzurathen, die über die Marke gefüllte Pipette einzuspinnen, bevor man die Flüssigkeit zunächst bis zur Marke und schliesslich ganz ablaufen lässt, da sonst die Abmessungen nicht hinlänglich genau sind.

dass alles Chlorsilber von den oberen Wandungen nach unten gespült wird. Nach kurzer Ruhe nimmt man den Stöpsel wieder ab und setzt aus einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Bürette Zehntel-Kochsalzlösung in kleinen Portionen in der Art zu, dass man die Tropfen gegen den unteren Theil des Halses der schief gehaltenen Flasche auffallen lässt. Hat man nach obiger Angabe 1,001 bis 1,003 Grm. Silber abgewogen, so können die Portionen der Zehntel-Kochsalzlösung anfangs $\frac{1}{2}$ CC. sein. Nach jedem Zusatz hebt man die Flasche etwas aus der Hülse, beobachtet die Stärke des entstandenen Niederschlages, schüttelt, bis die Flüssigkeit klar geworden, und verfährt überhaupt wie eben angegeben, bevor man eine neue Menge Kochsalzlösung zutröpfeln lässt. Je schwächer der zuletzt entstandene Niederschlag, um so kleinere Mengen setzt man zu, gegen Ende immer nur je 2 Tropfen; auch liest man ganz zuletzt vor jedem neuen Zusatz den Stand der Flüssigkeit in der Bürette ab. Geben die letzten 2 Tropfen keinen Niederschlag mehr, so ist der zuvor bemerkte Stand der Bürette der richtige.

Hätte man zufällig den Punkt überschritten, ohne die Menge der Kochsalzlösung genau bemerkt zu haben, so setze man 2 bis 3 CC. der Zehntel-Silberlösung (deren Silbergehalt der erst abgewogenen Silbermenge zuzuzählen ist) zu und suche den Punkt nunmehr durch vorsichtigeren Zusatz von Zehntel-Kochsalzlösung genau zu erreichen.

Sobald man ihn genau getroffen hat, kennt man den Wirkungswerth der Kochsalzlösung. Man berechnet denselben alsdann auf 1 Grm. Silber.

Gesetzt wir hätten zu 1,002 Grm. Silber gebraucht 100 CC. der concentrirten und 3 CC. der Zehntel-Kochsalzlösung, somit, auf concentrirte Kochsalzlösung berechnet, 100,3 CC., so finden wir durch den Ansatz

$$1,002 \text{ Silber} : 100,3 \text{ Kochsalzlösung} = 1,000 : x \\ x = 100,0998,$$

statt welcher Zahl man ohne irgend ein Bedenken 100,1 setzen kann. — Wir wissen also jetzt, dass 100,1 CC. der concentrirteren Kochsalzlösung, gemessen bei 16° C., genau 1 Grm. Silber vollständig ausfallen. Dies Verhältniss dient uns als Grundlage der Berechnung beim Probiren und ist eben so oft neu festzustellen, als irgend ein Grund zu der Annahme vorliegt, dass sich die Concentration der Kochsalzlösung geändert haben könnte.

β . Das Probiren der zu prüfenden Silberlegirung. — Man wägt von derselben eine solche Menge ab, dass darin etwa 1 Grm. Silber, besser einige Milligramme mehr, enthalten ist [von Münzen, welche aus 9 Thln. Silber und 1 Thl. Kupfer bestehen, somit etwa 1,115 bis 1,20*)],

*) Beim Abwägen einer Legirung aus Silber und Kupfer hat man stets zu beachten, dass die Legirungen, welche nicht der Formel Ag_3Cu_4 entsprechen und

löst in der Probirflasche in 5 bis 7 CC. Salpetersäure und verfährt überhaupt genau und in Allem nach der in α . angegebenen Methode.

Setzen wir den Fall, wir hätten 1,116 Grm. der Legirung abgewogen und ausser den 100 CC. der concentrirten Kochsalzlösung noch 5 CC. der verdünnten, = 0,5 jener, gebraucht, wie viel Silber enthält die Legirung? Als Wirkungswerth der Kochsalzlösung gilt der oben beispielsweise angenommene.

Unsere Rechnung ist einfach folgende:

$$100,1 \text{ Kochsalzlösung} : 1,000 \text{ Silber} = 100,5 : x \\ x = 1,003996,$$

statt welcher Zahl man unbedenklich 1,004 setzen kann. — Man erkennt auf den ersten Blick, dass man zu letzterem Resultat auch durch folgende Betrachtung gelangt:

Zur Ausfällung des Silbers in der Legirung sind verbraucht 100,5 CC. Kochsalzlösung,

Zu 1 Grm. Silber sind nöthig 100,1 CC.

Die Differenz 0,4 CC.

drückt somit, bei der Annahme, dass 0,1 der concentrirten Kochsalzlösung (= 1 CC. der Zehntel-Kochsalzlösung) 1 Milligramm Silber entspricht, geradezu die Milligramme Silber aus, welche mehr als 1 Grm. vorhanden sind. — Ist nun auch diese Annahme, weil bei derselben in Betreff der 0,4 CC. Kochsalzlösung Wirkungswerth und Aequivalenz als gleichbedeutend angenommen sind, nicht absolut richtig, so kann sie doch ohne alles Bedenken gemacht werden, denn die daraus hervorgehenden Ungenauigkeiten sind, wie sich aus Obigem ergibt, verschwindend klein.

Um die genannte Methode genau ausführen zu können, muss man somit den Silbergehalt der Legirung bereits sehr annähernd kennen. Bei der Prüfung von in bekannter Währung geprägten Münzen ist dies der Fall, bei der Prüfung sonstiger Silberlegirungen aber häufig nicht. In letzterem Falle lässt man daher dem eigentlichen Probiren eine Annäherungsprobe vorausgehen. Man führt dieselbe aus, indem man $\frac{1}{2}$ Grm. oder bei silberarmen Legirungen 1 Grm. abwägt, sie in 3 bis 6 CC. Salpetersäure löst und dann von der in einer Quetschhahnbürette befindlichen Kochsalzlösung erst grössere, zuletzt kleinere Mengen zusetzt, bis durch die letzten Tropfen (welche deshalb auch nicht mitgerechnet wer-

sonit einen Feingehalt von $\frac{718,67}{1000}$ haben, in der Masse nie vollkommen gleichmässig sind; so zeigen z. B. die Zaine, aus denen die Münzen geschlagen werden, in der Mitte öfters einen um 1,5 bis 1,7 Tausendtheile höheren Silbergehalt, als an den Kanten. Man nehme daher bei Prüfung von Legirungen Stückchen von verschiedenen Orten, um hierdurch der genannten Ungleichmässigkeit zu begegnen. Vollständig lässt sich die daraus hervorgehende Ungenauigkeit nur dadurch überwinden, dass man die Legirung einschmelzt und aus der tüchtig umgerührten Masse ein Theilchen zur Probe herausnimmt.

den) keine Trübung mehr entsteht. Die Operation wird in Betreff des Schüttelns etc. so ausgeführt, wie zuvor angegeben. — Gesetzt, man hätte 0,5 Grm. der Legirung abgewogen und 25 CC. der Kochsalzlösung gebraucht, so erfährt man (unter Beibehaltung des oben angenommenen Wirkungswerthes der Kochsalzlösung) durch den Ansatz:

$$100,1 \text{ Kochsalzlösung} : 1,000 \text{ Silber} = 25 : x,$$

dass in den 0,5 Grm. Legirung 0,2497 Silber, oder in 1 Grm. der Legirung 0,4995 Silber enthalten ist. Man hat deshalb zur eigentlichen Probe etwa 2,008 Grm. der Legirung abzuwägen nach dem Ansätze:

$$0,4995 : 1 = 1,003 : x \cdot x = 2,008.$$

Dass diese Menge zur Auflösung nicht 5, sondern etwa 10 CC. Salpetersäure bedarf, versteht sich von selbst. — In Fällen, in denen es nicht auf den höchsten Grad der Genauigkeit ankommt, genügen bei vorsichtiger Ausführung der Annäherungsprobe schon deren Resultate, da sie den Silbergehalt auf $\frac{1}{500}$ bis $\frac{1}{1000}$ genau angeben.

Bei Legirungen, welche Schwefel enthalten, und bei solchen, die aus Gold und Silber bestehen und etwas Zinn enthalten, bedient sich Levöl*) zum Auflösen der Proben der concentrirten Schwefelsäure, von welcher er etwa 25 Grm. anwendet. Die Probe wird damit bis zur Auflösung gekocht; nach einigem Erkalten operirt man mit der Flüssigkeit auf die gewöhnliche Weise. Da jedoch die concentrirte Schwefelsäure bei hohem Kupfergehalt nicht alles Silber löst, so digerirt Mascazzini**) die Probe, in der auch kleine Mengen von Blei, Zinn und Antimon neben Gold vorhanden sein können, zuerst mit möglichst wenig Salpetersäure, so lange sich noch rothe Dämpfe entwickeln; setzt dann concentrirte Schwefelsäure zu, kocht, bis sich das Gold compact abgesetzt hat, fügt nach dem Erkalten Wasser zu und titirt dann.

II. Pisani's Methode***).

Die Grundlage dieses Verfahrens ist die folgende: Bringt man eine Auflösung von Jodstärke zu einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich Jodsilber und aller Wahrscheinlichkeit nach jodsaures Silberoxyd. Die blaue Färbung verschwindet demnach und wird bei fortgesetztem Zusatze erst dann bleibend, wenn sich alles salpetersaure Silberoxyd in obiger Weise umgesetzt hat. Die verbrauchte Menge Jodstärkelösung ist somit proportional der Quantität des salpetersauren Silberoxyds. Bestimmt man daher den Wirkungswerth der Jodstärkelösung, indem man sie auf eine bestimmte Menge einer Silberlösung von bekanntem Gehalte einwirken lässt, so kann man mit jener alsdann

*) Annal. de Chim. et de Phys. 3 sér. 44. 347. — Journ. für prakt. Chem. 66. 382.

**) Chem. Centralbl. 1857. S. 300.

***) Annal. d. min. X. 83. — Jahresber. von Liebig u. Kopp 1856. 749.

unbekannte Silbermengen mit grosser Leichtigkeit ermitteln, vorausgesetzt, dass in der Silberlösung nicht gleichzeitig andere die Jodstärke zersetzende Substanzen zugegen sind. Ausser den gewöhnlichen Reductionsmitteln kommen hierbei namentlich folgende Salze in Betracht: Quecksilberoxyd- und Oxydulsalze, Zinnoxidulsalze, Antimonoxydsalze, arsenigsaure Salze, Eisen- und Manganoxydulsalze, sowie Goldchlorid; Blei- und Kupfersalze dagegen sind ohne Einwirkung auf Jodstärke.

Zur Darstellung der Jodstärke reibe man 2 Grm. Jod mit 15 Grm. Stärkemehl unter Zusatz von 6 bis 8 Tropfen Wasser innig zusammen und erhitze das etwas feuchte Gemisch in einem verschlossenen Kolben so lange im Wasserbade, bis die anfängliche blauviolette Farbe in eine dunkelblaugraue übergegangen ist (etwa 1 Stunde lang). Die so bereitete Jodstärke digerire man mit Wasser; sie löst sich darin vollständig zur tief blauschwarzen Flüssigkeit auf.

Den Wirkungswerth derselben bestimmt man, indem man sie auf 10 CC. einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wirken lässt, welche im Liter 1 Grm. reines Silber enthält, nachdem man zuvor letztere mit etwas reinem, gefällttem kohlensauren Kalk vermischt hat. Die Concentration der Jodstärkelösung ist dann richtig, wenn man zu 10 CC. der Silberlösung etwa 50 bis 60 CC. gebraucht. Beim Zusatz derselben verschwindet anfangs die Farbe rasch, die Flüssigkeit wird durch Jodsilber gelblich. Man hört mit dem Zusatz auf, sobald die Flüssigkeit blaugrün ist. Der Punkt ist ziemlich leicht zu treffen und ein Fehler von 0,5 CC. bei dem geringen Wirkungswerthe der Jodstärkelösung ohne erheblichen Einfluss, denn er entspricht nur etwa 0,0001 Grm. Silber. Der kohlensaure Kalk lässt, ausserdem dass er die freie Säure abstumpft, auch den Farbenübergang deutlicher erkennen. — Zur Analyse einer Legirung von Silber und Kupfer löst man etwa 0,5 Grm. in Salpetersäure, verdünnt auf 100 CC., um die Farbe des Kupfers zu schwächen, sättigt 5 CC. dieser Lösung mit kohlensaurem Kalk und setzt Jodstärke zu bis zum Auftreten der Färbung. Oder man ermittelt sehr annähernd den Silbergehalt zuerst in 2 CC. der Lösung, fällt dann aus 50 CC. derselben mit titrirter Chlornatriumlösung den grössten Theil (etwa 99 Proc.) des Silbers, filtrirt (da das Chlorsilber ebenfalls entfärbend wirkt) und titirt dann den Rest des Silbers mittelst Jodstärke. Wenn die zu bestimmende Silbermenge 0,020 Grm. überschreitet, ist es stets besser, den letzteren Weg zu wählen. — Hat man Silber neben Blei in salpetersaurer Lösung, so fällt man zunächst das Blei mit Schwefelsäure, filtrirt, setzt kohlensauren Kalk zu, bis die freie Säure abgestumpft ist, filtrirt — sofern hierbei ein Niederschlag entsteht — nochmals, fügt mehr kohlensauren Kalk und dann Jodstärkelösung zu. — Sehr verdünnte Lösungen sind zu concentriren, so dass man immer nur mit 50 bis 100 CC. zu operiren hat. — Quecksilbersalze dürfen nicht zugegen sein, da solche auf Jodstärke ähnlich wirken wie Silbersalze. Die Methode ist beach-

tenswerth und namentlich zur Bestimmung kleiner Silbermengen geeignet. Sie lieferte mir bei solchen ganz übereinstimmende und befriedigende Resultate.

Anstatt der titrirten Jodstärkelösung kann man sich eben so gut einer verdünnten titrirten Auflösung von Jod in Jodkalium, unter Zusatz von Stärkelösung, bedienen (Field*).

§. 116.

2. Bleioxyd.

a. Auflösung.

Die Verbindungen des Bleioxyds sind kleinerentheils in Wasser löslich. Von den darin unlöslichen wird der grössere Theil, ebenso wie das reine Oxyd und das metallische Blei, von verdünnter Salpetersäure aufgenommen. (Wendet man dieselbe zu concentrirt an, so erfolgt weder vollständige Zersetzung, noch vollständige Lösung, weil das salpetersaure Bleioxyd in concentrirter Salpetersäure unlöslich ist und sonach das zuerst gebildete die noch nicht angegriffenen Theile des zu lösenden Salzes schützt.) Die Löslichkeitsverhältnisse des Chlorbleies und schwefelsauren Bleioxyds siehe §. 83. Es ist zur Analyse dieser Verbindungen nicht erforderlich, sie zuvor zu lösen, wie sogleich gezeigt werden wird. — Jodblei löst sich beim Erwärmen mit mässig verdünnter Salpetersäure leicht unter Abscheidung von Jod. Chromsaures Bleioxyd löst sich ohne Zersetzung nur in Kalilauge. Behufs der Analyse verwandelt man es am besten in Chlorblei (siehe unten). Schwefelblei kann man geradezu in schwefelsaures Bleioxyd überführen, siehe §. 116. 2.

b. Bestimmung.

Das Blei kann als *Bleioxyd*, *schwefelsaures Bleioxyd*, *chromsaures Bleioxyd*, *Schwefelblei*, *Chlorblei*, als *Bleioxyd* + *Blei* und endlich durch Maassanalyse bestimmt werden.

Man kann zweckmässig verwandeln in

1. Bleioxyd:

a. *Durch Fällung*: Die in Wasser löslichen Bleisalze und diejenigen unlöslichen, deren Säure beim Auflösen in Salpetersäure entfernt wird.

b. *Durch Glühen*: α . Bleioxydsalze mit leichtflüchtigen oder zersetzbaren anorganischen Säuren. — β . Bleisalze mit organischen Säuren.

2. Schwefelblei:

Sämmtliche gelöste Bleisalze.

3. Schwefelsaures Bleioxyd:

a. *Durch Fällung*: Die in Wasser unlöslichen, in Salpetersäure lös-

*) Chem. News II. 17.

lichen Salze, deren Säure sich aus der Lösung nicht entfernen lässt.

b. *Durch Abdampfen*: *α.* Sämmtliche Oxyde des Bleies, sowie die Bleioxydsalze mit flüchtigen Säuren. — *β.* Manche organische Bleiverbindungen.

4. Chromsaures Bleioxyd:

Die in Wasser oder Salpetersäure löslichen Bleiverbindungen.

5. Chlorblei:

Chromsaures Bleioxyd, Jod- und Brom-Blei.

6. Bleioxyd + Blei:

Viele organische Bleiverbindungen.

In dieser übersichtlichen Darstellung sind für die verschiedenartigen Bleiverbindungen die Formen angegeben, in welche man sie behufs der Bleibestimmung überführen kann. Es soll jedoch damit nicht gesagt sein, dass nicht auch andere Verbindungen als die speciell verzeichneten nach der oder jener Methode zweckmässig bestimmt werden könnten, — so lassen sich z. B. sämmtliche unter 1. genannten Verbindungen auch in schwefelsaures Bleioxyd und, wie erwähnt, alle löslichen Bleiverbindungen in Schwefelblei und zwar mit bestem Erfolg überführen; auch im schwefelsauren Bleioxyd lässt sich das Blei ohne Schwierigkeit als Schwefelblei bestimmen. — Chlorblei, Bromblei und Jodblei verwandelt man, sofern man nicht vorzieht, sie in Wasser zu lösen oder durch kochende kohlensaure Natronlösung zu zersetzen, behufs ihrer Analyse am zweckmässigsten durch Reduction mit Wasserstoffgas nach der §. 115 für Chlorsilber angegebenen Methode in metallisches Blei. Man trage dabei Sorge, nicht zu stark zu erhitzen, weil sich sonst etwas Chlorblei verflüchtigt. — Die Bleihyperoxyde gehen durch Glühen in Bleioxyd über. Dieser Umstand gibt ein Mittel zu ihrer Analyse, wie auch zu ihrer Auflösung an die Hand. Ohne Glühen bringt man sie am einfachsten in Lösung durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von etwas Alkohol. — Die Analyse des schwefelsauren und chromsauren Bleioxyds, wie auch die des Jod- und Brombleies wird bei den betreffenden Säuren noch besonders besprochen werden. — Zur Bestimmung des Bleies im Bleioxyd und vielen Bleisalzen, namentlich auch in schwefelsaurem Bleioxyd, kann man die Verbindungen auch mit Cyankalium schmelzen und den gut abgewaschenen Bleiregulus wägen. — Aus Schwefelblei lässt sich auf diesem Wege der grösste Theil, aber nie alles Blei abscheiden (H. Rose*).

1. *Bestimmung des Bleies als Bleioxyd.*

a. *Durch Fällung.*

Man versetzt die mässig verdünnte Lösung mit kohlensaurem Ammon**) im geringen Ueberschuss, fügt etwas kaustisches Ammon hinzu,

*) Poggend. Annal. 91. 104.

**) Die Fällung des Bleies durch oxalsaures Ammon, welche vielfach empfohlen

erwärmt gelinde und filtrirt nach einiger Zeit ab. Man wäscht alsdann mit reinem Wasser aus, trocknet und glüht in einem Porzellantiegel, nachdem man das Filter auf dessen Deckel verbrannt hat. Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 83. Die Resultate fallen sehr befriedigend, in der Regel um ein Geringes zu niedrig aus. Der Verlust rührt daher, dass das kohlen saure Bleioxyd nicht absolut unlöslich ist, namentlich in Flüssigkeiten, welche reich an Ammonsalzen sind (Vers. Nr. 47). — Man wähle ein kleines dünnes Filter und trage Sorge, den Niederschlag so vollständig vom Filter zu trennen als möglich, damit man nicht einen weiteren Verlust dadurch erleide, dass ein Theilchen des Oxyds beim Einäschern zu Metall reducirt werde.

b. Durch Glühen.

Verbindungen, wie kohlen saures oder salpetersaures Bleioxyd, glüht man behutsam in einem Porzellantiegel, bis sie an Gewicht nicht mehr abnehmen. — In welcher Weise man Bleisalze mit organischen Säuren in Oxyd überführt, soll in diesem Paragraphen unter 6 gezeigt werden.

2. Bestimmung des Bleies als Schwefelblei.

Das Blei kann aus sauren, neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff, sowie aus neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelammonium vollständig niedergeschlagen werden. Am häufigsten wendet man, namentlich bei Trennungen, Fällung aus sauren Lösungen an. Man vermeide dabei sowohl grossen Säureüberschuss als auch Erwärmung. Ersterer wirkt der vollständigen Ausfällung entgegen (§. 83. f.), letztere gibt leicht Veranlassung, dass sich bereits gefällt gewesenes Schwefelblei wieder löst. — Um sich gegen unvollständiges Ausfällen sicherzustellen, untersuche man, ehe man abfiltrirt, ob eine Probe der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit beim Vermischen mit relativ viel gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser klar bleibt.

Nachdem das Schwefelblei abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet ist, bringt man es sammt der Filterasche in einen Porzellantiegel, mischt etwas Schwefelpulver zu, glüht im Wasserstoffstrom bei Rothglühhitze bis zu constantem Gewichte, lässt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt, vergleiche in Betreff des Apparates §. 108. 2., Fig. 61 oder 62, in Betreff der Eigenschaften des Rückstandes §. 83. f. — Resultate sehr befriedigend (H. Rose). Bei zu schwacher Glühhitze enthält das Schwefelblei etwas mehr Schwefel, als der Formel PbS entspricht, bei zu starker Glühhitze fängt das Schwefelblei an, sich zu verflüchtigen.

Trocknen des Niederschlages bei $100^{\circ}C$. ist nicht rätlich (§. 83. f.).

wird, steht der Fällung durch kohlen saures Ammon in Betreff der Empfindlichkeit nach. — Ich habe in dieser Beziehung die Erfahrungen von Fr. Mohr bestätigt gefunden (analytische Belege Nr. 48).

Wäre man aus Mangel eines passenden Apparates verhindert, das Glühen im Wasserstoffstrome auszuführen, so kann man das getrocknete Schwefelblei auch in schwefelsaures Bleioxyd überführen und dieses wägen. Man bringt es zu dem Ende in ein Becherglas, fügt die Asche des Filters hinzu und setzt tropfenweise reine rauchende Salpetersäure zu, indem man das Glas mit einer Glasplatte bedeckt hält. Nach beendigter Oxydation erwärmt man eine Zeitlang gelinde, bringt den Inhalt des Becherglases in ein kleines Porzellanschälchen, spült nach, fügt einige Tropfen reine Schwefelsäure hinzu, verdampft vorsichtig und glüht zuletzt. Die Genauigkeit des Resultates hängt ganz von der angewendeten Sorgfalt ab. — Nimmt man zur Oxydation keine rauchende Säure, so scheidet sich Schwefel ab, der beim Erwärmen mit schwächerer Salpetersäure schmilzt und sich nur äusserst langsam oxydirt.

3. Bestimmung des Bleies als schwefelsaures Bleioxyd.

a. Durch Fällung.

α. Man versetzt die nicht zu verdünnte Auflösung mit mässig verdünnter reiner Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, mischt das doppelte Volum Weingeist hinzu, lässt einige Stunden absitzen, filtrirt, wäscht mit Weingeist aus, trocknet und glüht nach der §. 53 angegebenen Methode. Man kann zwar bei gehöriger Vorsicht das Glühen in einem Platintiegel vornehmen, die Anwendung eines dünnen Porzellantiegels ist jedoch weit rätlicher. — Man beobachte ferner die oben bei 1. a. angegebenen Vorsichtsmaassregeln.

β. Im Falle der Zusatz von Alkohol nicht angeht, setze man einen nicht zu geringen Ueberschuss von Schwefelsäure zu, filtrire den Niederschlag nach längerem Absitzen geradezu ab, wasche mit Wasser, dem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, aus, verdränge zuletzt die saure Flüssigkeit durch mehrmaliges Waschen mit Weingeist und verfähre wie oben.

Eigenschaften des Niederschlages §. 83. Die Methode gibt bei dem Verfahren *α.* gute Resultate, etwas weniger genaue (etwas zu niedrige), aber doch noch befriedigende bei dem Verfahren *β.*, sofern man die angegebene Vorschrift genau befolgt. — Versäumt man es dagegen, einen gehörigen Ueberschuss von Schwefelsäure zuzusetzen, so wird, z. B. bei Gegenwart von Ammonsalzen, Salpetersäure etc., das Blei nicht vollständig ausgefällt, und wäscht man mit reinem Wasser aus, so lösen sich merkliche Spuren des Niederschlages wieder auf.

b. Durch Abdampfen.

α. Man bringt die abgewogene Substanz in ein gewogenes Schälchen, löst sie in schwacher Salpetersäure, fügt mässig verdünnte reine Schwefelsäure im geringen Ueberschuss zu und verdampft bei gelinder Wärme, zuletzt hoch über der Lampe, bis alle überschüssige Schwefelsäure

entwichen ist. Die Operation kann, wenn keine organische Substanz zugegen ist, ganz getrost in einem Platinschälchen vorgenommen werden, im anderen Falle wählt man ein leichtes Porzellanschälchen. Die Resultate fallen bei vorsichtigem Abdampfen völlig genau aus.

β. Um organische Bleiverbindungen in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln, übergiesst man sie in einem Porzellantiegel mit reiner concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss, verdampft vorsichtig im wohlbedeckten Tiegel, bis alle Schwefelsäure entwichen, glüht und wägt. Sollte der Rückstand bei einmaligem Abdampfen nicht ganz weiss sein, so befeuchtet man nochmals mit Schwefelsäure und wiederholt die Operation. — Die Resultate fallen bei grosser Vorsicht genau aus, in der Regel erleidet man aber einen geringen Verlust, indem mit dem entweichenden schwefligsauren und kohlsauren Gas leicht Spuren des Salzes hinweggeführt werden.

4. Bestimmung des Bleies als chromsaures Bleioxyd.

Man versetzt die durch Essigsäure deutlich saure Lösung mit saurem chromsauren Kali im Ueberschuss, fügt, sofern freie Salpetersäure zugegen gewesen ist, essigsaures Natron in genügender Menge zu, auf dass an die Stelle der freien Salpetersäure freie Essigsäure tritt, lässt in gelinder Wärme absitzen, filtrirt durch ein bei 100° C. getrocknetes, gewogenes Filter, wäscht mit Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt. — Der Niederschlag kann auch nach §. 53 geglüht werden, wenn man Sorge trägt, dass fast kein chromsaures Bleioxyd am Filter haften bleibt und dass die Hitze nicht zu sehr gesteigert wird. — Eigenschaften des Niederschlages §. 93. 2. Resultate genau (analyt. Belege Nr. 81).

5. Bestimmung des Bleies als Chlorblei.

Bei einigen Scheidungen bestimmt man das Blei als Chlorblei, indem man die Auflösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt, im Wasserbade stark einengt, den Rückstand mit absolutem Alkohol, dem man etwas Aether zugemischt hat, behandelt, absitzen lässt, abfiltrirt und mit ätherhaltigem Weingeist auswäscht. Man kann das Chlorblei entweder bei 100° C. trocknen und zu dem Ende auf einem getrockneten und gewogenen Filter sammeln oder man kann es vorsichtig nach §. 53 behandeln. Im letzteren Fall bedient man sich eines Porzellantiegels, sorgt, dass fast kein Chlorblei an dem Filter bleibt, und steigert das Erhitzen nicht bis zum Glühen.

6. Bestimmung des Bleies als Bleioxyd + Blei.

Man erhitzt die organische Bleiverbindung (1 bis 2 Grm.) in einem kleinen gewogenen Porzellanschälchen ganz gelinde, und zwar lässt man die Hitze zuerst auf den Rand des Schälchens wirken, so dass die stattfindende Zersetzung an einer Seite ihren Anfang nimmt und langsam

fortschreitet. Wenn die ganze Masse zersetzt ist, erhitzt man etwas stärker, bis man kein verglimmendes Theilchen mehr bemerkt, und bis der Rückstand als ein kohlefreies Gemenge von Bleioxyd und Bleikügelchen erscheint. Man wägt denselben nunmehr, erwärmt ihn alsdann mit Essigsäure, bis das Oxyd vollständig gelöst ist, was leicht erfolgt, wäscht durch Decantation aus, giesst zuletzt ab, erwärmt bis zum Entfernen des Wassers und wägt das rückbleibende metallische Blei. Zieht man sein Gewicht von dem erst erhaltenen ab, so erfährt man die Menge des im Rückstande enthaltenen Oxyds. Berechnet man dessen Gehalt an Metall und addirt ihn zu dem Gewichte des direct erhaltenen Bleies, so bekommt man die Totalmenge des in der Verbindung enthaltenen Metalls.

Man hat bei diesem Verfahren zwei Umstände besonders zu beachten; einmal muss man die Zersetzung langsam einleiten, denn bei rascher Verbrennung der Kohle und des Wasserstoffs der Verbindung auf Kosten des Sauerstoffs im Bleioxyd entsteht eine so hohe Temperatur, dass sich Blei in sichtbaren Dämpfen verflüchtigt, — und ferner muss man Sorge tragen, dass keine Kohle im Rückstande bleibt, was man beim Behandeln mit Essigsäure mit Gewissheit erfährt. Die Vernachlässigung des ersten Umstandes erniedrigt, die des letzten erhöht die zu findende Zahl. Die Methode ist im Uebrigen sehr bequem und ihre Resultate sind bei vorsichtiger Ausführung genau.

Dulk hat folgende Modification des ursprünglich von Berzelius herrührenden Verfahrens angegeben. Man glüht die Verbindung in einem bedeckten Porzellantiegel gelinde bis zum vollständigen Verkohlen der organischen Substanz, lüftet alsdann den Deckel und rührt mit einem Eisendraht um. Die Masse kommt ins Erglühen, es entsteht ein Gemenge von Blei und Bleioxyd, welches noch unverbrannte Kohle enthalten kann. Man legt nun einige Stückchen von frisch geschmolzenem salpetersauren Ammon in den Tiegel, welchen man zuvor aus der Flamme entfernt hat, und bedeckt ihn. Das Salz schmilzt, oxydirt das Blei und verwandelt es theilweise in salpetersaures Oxyd. Man glüht nun den Tiegel, bis keine Dämpfe von Untersalpetersäure mehr sichtbar sind, und wägt das erhaltene Oxyd. — Bei diesem rasch ausführbaren Verfahren ist man sicher, dass alle Kohle verbrannt wird, auch spart man eine Wägung. — Die Resultate sind ganz befriedigend.

7. Bestimmung des Bleies durch Maassanalyse.

Obgleich es an Vorschlägen nicht mangelt zur maassanalytischen Bestimmung des Bleies, so fehlt es uns doch noch an einer für praktische Zwecke wirklich guten Methode, d. h. an einer solchen, die allgemein oder wenigstens in den meisten Fällen anwendbar und dabei einfach und genau ist. Man wird daher bei Bleibestimmungen vorläufig die Gewichtsanalyse in fast allen Fällen den maassanalytischen Bestimmungen vorziehen. Ich wenigstens kann darin, dass man einen rein ausgewaschenen Niederschlag, anstatt ihn gelinde zu glühen und zu wägen, einer maass-

analytischen Bestimmung unterwirft, wobei die Genauigkeit stets vermindert wird, eine Erleichterung oder Verbesserung in keiner Art erkennen. — Aus dem angegebenen Grunde führe ich die besseren maassanalytischen Methoden zur Bleibestimmung kurz, die weniger guten gar nicht an.

- a. Man fällt das Blei als oxalsaures Bleioxyd, nach 1. a., löst den gut ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, fügt Schwefelsäure zu und bestimmt in der Lösung die Oxalsäure mit übermangansauerm Kali (§. 137) (Hempel). — Diese Methode kann man folgendermaassen abändern: Man fügt zu der Bleilösung in einem 300 CC. fassenden Messkolben eine gemessene, etwas überschüssige Menge Oxalsäure, dann Ammon bis zum geringen Vorwalten, füllt bis zur Marke, schüttelt, lässt absitzen, nimmt 100 CC. der klaren Flüssigkeit heraus, bestimmt darin die Oxalsäure mit übermangansauerm Kali (§. 137), multiplicirt die gefundene Menge mit 3, zieht das Product ab von der Oxalsäuremenge, die in der aufangs zugesetzten Lösung enthalten war und bringt für jedes Aequivalent Oxalsäure (einbasisch gedacht) 1 Aeq. Blei in Rechnung (Fr. Mohr^{*)}). Die Resultate fallen in Folge der merklichen Löslichkeit des oxalsauren Bleioxyds in Wasser, welches Ammonsalze enthält, stets etwas zu niedrig aus (Fr. Mohr^{**}).
- b. Man bestimmt in dem durch Fällung erhaltenen und vollkommen ausgewaschenen chromsauren Bleioxyd die Chromsäure maassanalytisch und bringt für jedes Aequivalent 1 Aeq. Blei in Rechnung. Die Bestimmung gründet sich darauf, dass man das chromsaure Bleioxyd mit einer gemessenen überschüssigen Menge Eisenchlorürlösung von bekanntem Gehalt und mit Salzsäure zusammenbringt. Es entstehen Eisenchlorid, Chromchlorid und Chlorblei. Der Ueberschuss des Eisenchlorürs wird in der vom Chlorblei abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt und daraus die Menge des oxydirten gefunden. Je 3 Aeq. des letzteren entsprechen 1 Aeq. Blei (H. Schwarz^{***}). Die Methode ist etwas umständlich, die Resultate sind gut. Die dagegen von Fr. Mohr gemachten Einwürfe fand ich unbegründet (anal. Belege Nr. 81).
- c. Man fällt das Blei nach 1. a., wäscht das kohlen saure Bleioxyd (dessen Zusammensetzung für den vorliegenden Zweck gleichgültig ist) aus, löst es in einer gemessenen Menge Normalsalpetersäure (§. 215), fügt eine neutrale Lösung von schwefelsauerm Natron zu, wodurch schwefelsaures Bleioxyd niederfällt und eine äquivalente Menge salpetersaures Natron entsteht, bestimmt die noch freie Salpetersäure mit Normalalkali, findet aus der Differenz die an das Bleioxyd getretene und somit auch die Menge des Bleies, indem je 1 CC. Normal-

^{*)} Dessen Lehrbuch der Titrirmethode I. 198. ^{**}) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode II. 107. ^{***}) Annal. der Chem. u. Pharm. 84. 92.

salpetersäure 0,1035 Blei entspricht (Fr. Mohr *). Resultate ziemlich gut. Mohr erhielt Differenzen von 1 Proc.

§. 117.

3. Quecksilberoxydul.

a. Auflösung.

Das Quecksilberoxydul und seine Verbindungen lassen sich mit Hilfe verdünnter Salpetersäure meist in Lösung bringen. Wärme darf dabei nicht angewendet werden, wenn jeder Uebergang des Oxyduls in Oxyd vermieden werden soll. — Gilt es nur, das Quecksilber überhaupt in Lösung zu bringen, so ist es am besten, die Substanz mit Salpetersäure zu erwärmen, nach längerer Einwirkung etwas Salzsäure tropfenweise zuzufügen und unter mässiger Erwärmung zu digeriren, bis man eine völlig klare Lösung, welche jetzt alles Quecksilber als Oxyd und Chlorid enthält, erlangt hat. Erhitzen der Lösung zum Sieden ist sorgfältig zu vermeiden, da sich sonst Quecksilberchlorid mit den Wasserdämpfen verflüchtigt.

b. Bestimmung.

Gelingt es nicht, die Lösung so zu bewerkstelligen, dass dieselbe völlig oxydfrei erscheint, ist man somit genöthigt, das Quecksilber ganz in Oxyd überzuführen, so bestimmt man das letztere nach §. 118, gelang aber die Darstellung einer reinen Oxydullösung, so kann man die Gewichtsbestimmung des Oxyduls auf die Unlöslichkeit des Quecksilberchlorürs gründen und sich entweder einer gewichtsanalytischen oder einer maassanalytischen Methode bedienen. Die in §. 118. 1. a. beschriebene Bestimmungsmethode des Quecksilbers lässt sich natürlicher Weise auch bei Quecksilberoxydulverbindungen anwenden.

1. Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilberchlorür.

Man versetzt die stark verdünnte, kalte Lösung mit Chlornatriumlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt denselben absitzen, filtrirt ihn auf einem gewogenen Filter ab, trocknet ihn bei 100° C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 84. Resultate genau. — Enthält die Quecksilberoxydullösung viel freie Salpetersäure, so stumpfe man zunächst den grösseren Theil derselben mit kohlen-saurem Natron ab.

2. Maassanalytische Bestimmungen des Quecksilbers.

Zur Bestimmung des Quecksilberoxyduls auf maassanalytischem Wege sind viele Methoden in Vorschlag gekommen, von denen ich die empfehlenswerthesten nachstehend mittheile.

*) Dessen Lehrbuch der Titirmethode II. 110.

- a. Man versetzt die kalte Lösung mit Zehntelnormalkochsalzlösung (§. 141. b. $\alpha.$), bis letztere keinen Niederschlag mehr hervorbringt, folglich etwas im Ueberschuss vorhanden ist, filtrirt, wäscht gut aus, doch so, dass man nicht allzuviel Waschwasser bekommt, fügt einige Tropfen chromsaurer Kalilösung zu, dann soviel reines kohlen-saures Natron, dass die Flüssigkeit hellgelb ist, bestimmt die Menge des in Lösung befindlichen (also des überschüssig zugesetzten) Chlornatriums mit Silberlösung (§. 141. b. $\alpha.$), erfährt so die Menge der zur Fällung verbrauchten Kochsalzmenge und bringt für je 1 Aeq. Na Cl, 1 Aeq. Hg₂O, also für jeden CC. der Zehntel-Kochsalzlösung 0,0208 Grm. Quecksilberoxydul in Lösung. Die Methode bietet, da man filtriren und auswaschen muss, der Gewichtsbestimmung gegenüber keine grossen Vortheile dar, die Resultate derselben sind genau (Fr. Mohr*). Wie man sieht, lassen sich die unter 1. und 2. a. angeführten Methoden gut miteinander vereinigen.
- b. Man fällt die Quecksilberoxydullösung nach 1. mit Kochsalz (wie bei gleichzeitiger Anwesenheit von Quecksilberoxyd zu verfahren ist, wird §. 118. 2. gezeigt werden) und zwar in einer Stöpselflasche, filtrirt nach dem Absitzen, wäscht aus, stösst das Filter durch und spritzt den Niederschlag in die Flasche, in welcher noch Reste des ausgewaschenen Quecksilberchlorürs zu hängen pflegen. Man fügt eine genügende Menge Jodkalium nebst titrirter Jodlösung (auf 1 Grm. Quecksilberchlorür etwa 2,5 Jodkalium und 100 CC. $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung) (§. 146. 2.) zu, verstopft und schüttelt so lange, bis kein Niederschlag mehr vorhanden ist $[\text{Hg}_2\text{Cl} + 3\text{KJ} + \text{J} = 2(\text{HgJ}, \text{KJ}) + \text{KCl}]$. Da Jod vorwaltet, erscheint die Lösung braun. Man lässt nun der $\frac{1}{10}$ Normaljodlösung gleichwerthige Lösung von unterschwefligsaurem Natron (24,8 Grm. im Liter) zufließen, bis alle Färbung verschwunden und die Flüssigkeit wasserhell geworden ist, spült dieselbe in einen Messkolben, verdünnt bis zur Marke, schüttelt und bestimmt in einem aliquoten Theil, nach Zufügung von Stärkekleister, den Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron mit $\frac{1}{10}$ Jodlösung. Nach Berechnung der verbrauchten Menge vom Theil aufs Ganze, addirt man die verwendeten Mengen der Jodlösung, zieht den von dem unterschwefligsauren Natron vernichteten Antheil ab und berechnet aus dem Reste die Quecksilbermenge, wobei für 1 Aeq. Jod 1 Aeq. Hg₂Cl in Rechnung zu bringen. Resultate gut (Hempel**).
- c. Man verdünnt die das Quecksilber als Oxydul enthaltende Lösung genügend mit Wasser, erwärmt gelinde und lässt dann von einer $\frac{1}{10}$ Aeq. unterschwefligsaures Natron (12,4 Grm.) im Liter enthaltenden Lösung in einzelnen Intervallen, während deren man die

*) Lehrbuch der Titrimethode II. 62. **) Annal. der Chem. u. Pharm. 110. 176.

Flüssigkeit tüchtig umschüttelt, so lange einfließen, bis ein weiteres Tröpfchen des Natronsalzes keine braune Färbung mehr bewirkt. Da sich das gebildete Quecksilbersulfür gut und schnell absetzt, so ist das Ende der Reaction leicht zu erkennen ($\text{Hg}_2\text{O}, \text{NO}_5 + \text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2 = \text{Hg}_2\text{S} + \text{NaO}, \text{SO}_3 + \text{NO}_5$). Je 10 CC. der Lösung des Natronsalzes (enthaltend 0,124 Grm. $\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2 + 5 \text{ aq.}$) entsprechen 0,208 Grm. Quecksilberoxydul oder 0,200 Quecksilber. Resultate genau (J. J. Scherer*).

§. 118.

4. Quecksilberoxyd.

a. Auflösung.

Das Quecksilberoxyd und die in Wasser unlöslichen Verbindungen desselben werden je nach Umständen in Salzsäure oder in Salpetersäure gelöst. Quecksilbersulfid erwärmt man mit Salzsäure und fügt Salpetersäure oder chloresaurer Kali hinzu bis zur erfolgten Lösung; am leichtesten aber erhält man es in Lösung, wenn man es in verdünnter Kalilauge suspendirt und unter mässigem Erwärmen Chlor einleitet (H. Rose). — Beim Abdampfen einer Quecksilberchloridlösung im Wasserbade entweicht mit den Wasserdämpfen Quecksilberchlorid. Man darf dies beim Auflösen von Quecksilberverbindungen nicht ausser Acht lassen. Die von Vohl**) vorgeschlagene Bestimmungsmethode des Quecksilbers gibt aus diesem Grunde ganz falsche Resultate.

b. Bestimmung.

Das Quecksilber kann nach §. 84 als *metallisches Quecksilber*, *Quecksilberchlorür*, *Quecksilbersulfid* oder *Quecksilberoxyd* gewogen werden; bei Scheidungen bestimmt man es zuweilen als Glühverlust. — Auch durch Maassanalyse lässt es sich bestimmen.

Die drei ersten Bestimmungsarten lassen sich fast in allen Fällen anwenden; — die Bestimmung als Oxyd dagegen ist nur bei Verbindungen des Quecksilberoxyds oder Oxyduls mit Salpetersäure möglich. — Die Methoden, das Quecksilber als Chlorür oder als Sulfid zu bestimmen, verdienen den Vorzug vor denen, welche das Quecksilber als Metall abscheiden lassen. — Von den maassanalytischen Methoden ist die erste in vielen Fällen anwendbar, während die zweite und dritte nur in beschränkten Fällen Anwendung finden können.

1. Bestimmung des Quecksilbers als metallisches Quecksilber.

Dieselbe kann ausgeführt werden:

a. Auf trockenem Wege.

Man wählt ein $1\frac{1}{2}$ Fuss langes, etwa 4 Linien weites, am hinteren Ende zugeschmolzenes Rohr von schwer schmelzbarem Glase. An das

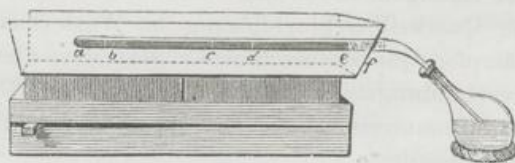
*) Dessen Lehrbuch der Chemie I. 511. **) Annal. der Chem. u. Pharm. 84. 220.

hintere Ende bringt man eine zwei Zoll betragende Schicht eines Gemenges von doppelt-kohlensaurem Natron und gepulverter Kreide, dann eine Schicht von reinem wasserfreien Aetzkalk, darauf das innige Gemenge der zu analysirenden Quecksilberverbindung mit einem Ueberschuss von gebranntem Kalk, sodann den Kalk, mit dem man den Mischungsmörser nachgespült hat, ferner eine Schicht reinen Kalk und endlich einen lockeren Pfropf von reinem Asbest, zieht alsdann die Röhre vorn aus und biegt sie in einem etwas stumpfen Winkel um. — Die Manipulationen beim Mischen und Einfüllen sind dieselben, welche bei der Analyse organischer Körper angewendet werden, daher dieselben hier nicht ausführlicher beschrieben worden sind.

Die so zugerichtete Röhre legt man, nachdem man durch Aufklopfen derselben einen Canal über der Füllung erzeugt hat, in einen Verbrennungsofen und senkt die Spitze in einen Wasser enthaltenden Kolben, so dass die Oeffnung durch das Wasser eben geschlossen ist.

Die Anordnung des Apparates wird durch Fig. 65 veranschaulicht. *a—b*

Fig. 65.



enthält das Kohlen-säure liefernde Gemenge, *b—c* die Mischung, *c—d* den zum Nachspülen verwendeten, *d—e* reinen Kalk, *e—f* den Asbestpfropf.

Man umgibt die Röhre wie bei einer Elementaranalyse, von *e* nach *a* langsam fortschreitend, mit glühenden Kohlen, treibt zuletzt durch Erhitzung des im hinteren Theile der Röhre liegenden Gemenges den letzten Rest der Quecksilberdämpfe aus der Röhre, schneidet, noch während dieselbe im vollen Glühen ist, den Hals bei *f* ab, spült den abgeschnittenen Theil mit Hülfe einer Spritzflasche in den Kolben vollständig ab, vereinigt die überdestillirten Quecksilberkügelchen durch Umschütteln, giesst nach längerem Stehen das ganz klare Wasser ab, das Quecksilber aber in einen gewogenen Porzellantiegel, nimmt den grössten Theil des noch dabei befindlichen Wassers mit Löschpapier weg und trocknet zuletzt unter einer Glocke neben Schwefelsäure, bis das Gewicht constant bleibt. Wärme darf nicht angewendet werden. Eigenschaften des Quecksilbers §. 84. Bei Schwefelverbindungen ersetzt man, um die zur Bildung von Schwefelwasserstoff Veranlassung gebenden Wasserdämpfe zu vermeiden, das Gemenge von doppeltkohlensaurem Natron und Kreide durch Magnesit. — Quecksilberjodid lässt sich durch Kalk nicht vollständig zerlegen. Soll es auf trockenem Wege analysirt werden, so ersetzt man den Kalk durch fein zertheiltes metallisches Kupfer (H. Rose *).

*) Poggend. Annal. 110. 546.

Die Genauigkeit der Resultate ist von der Sorgfalt bei der Ausführung geradezu abhängig. — Dieselbe wird auf die Spitze getrieben durch Anwendung des etwas complicirteren Verfahrens, welches Erdmann und Marchand zum Behufe der Atomgewichtsbestimmung des Quecksilbers und Schwefels angewendet haben, hinsichtlich dessen ich auf die Originalarbeit*) verweise und hier nur bemerke, dass das Abdestilliren in einer Verbrennungsröhre im Kohlensäurestrom und das Auffangen in einem gewogenen Kugelapparate geschah, dessen Fortsetzung mit Goldblättchen erfüllt war, um jede Spur von Quecksilberdämpfen zu condensiren. Diese Methode des Auffangens und Condensirens kann man auch bei der Analyse von Amalgamen befolgen, wie dies König**) that.

b. Auf nassem Wege.

Man fällt die mit freier Salzsäure versetzte, salpetersäurefreie, in einem Kolben befindliche Lösung mit einer klaren, freie Salzsäure enthaltenden Auflösung von Zinnchlorür, welche man im Ueberschuss zusetzt, kocht kurze Zeit und lässt erkalten.

Die nach längerem Stehen völlig klar gewordene Flüssigkeit giesst man von dem metallischen, im günstigen Falle zu einer Kugel zusammengeflossenen Quecksilber ab, wäscht dieses durch Decantation erst mit Salzsäure enthaltendem, dann mit reinem Wasser ab und bestimmt es sodann wie in a.

Haben sich die Quecksilbertheilchen nicht zu einer Kugel vereinigt, so giesst man die klare Lösung ab, gibt etwas mässig verdünnte Salzsäure sammt einigen Tropfen Zinnchlorür in den Kolben und kocht kurze Zeit, wodurch man seinen Zweck in der Regel bald erreicht. — Eigenschaften des Quecksilbers §. 84.

Statt des Zinnchlorürs kann man sich auch anderer Reductionsmittel, namentlich der phosphorigen Säure unter Erhitzung zum Sieden, bedienen.

Diese Methode gibt nur bei sehr sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. In der Regel wird zu wenig erhalten, vergleiche Vers. Nro. 82.

2. Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilberchlorür.

a. Nach H. Rose***). Man versetzt die Quecksilberlösung, welche Salpetersäure enthalten darf, mit Salzsäure und überschüssiger phosphoriger Säure (durch Zerfliessen von Phosphor an feuchter Luft zu erhalten), lässt 12 Stunden lang kalt oder in ganz gelinder Wärme, jedenfalls unter 60° C., stehen, filtrirt das alsdann vollständig als Chlorür abgeschiedene Quecksilber auf einem gewogenen Filter ab, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Resultate ganz befriedigend.

b. Man versetzt die ziemlich verdünnte Quecksilberoxydlösung, welche auch Salpetersäure enthalten kann, mit einer genügenden Menge Chlor-

*) Journ. f. prakt. Chem. 31. 385; auch pharm. Centralbl. 1844. 354.

) Journ. f. prakt. Chem. 70. 64. *) Poggend. Annal. 110. 529.

natrium (sofern Salzsäure in genügender Menge noch nicht vorhanden), fügt eine Lösung von Eisenvitriol zu (auf 1 Grm. HgO mindestens 3 Grm. Vitriol), dann Natronlauge bis zum Vorwalten, wodurch man einen braunschwarzen Niederschlag, ein Gemenge von Quecksilberoxydul und Eisenoxyduloxyd, bekommt ($2\text{HgO} + 3\text{FeO} = \text{Hg}_2\text{O} + \text{Fe}_3\text{O}_4$). Nachdem man einige Minuten unter Umschütteln hat kalt digeriren lassen, fügt man verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss zu und lässt unter Umrühren stehen, bis der dunkle Niederschlag rein weiss geworden ist, d. h. bis das Quecksilberoxydul durch die freie Salzsäure vollständig in Quecksilberchlorür verwandelt ist. Man filtrirt auf einem bei 100°C . getrockneten und gewogenen Filter ab, wäscht gut aus, trocknet bei 100°C . und wägt. Resultate genau (Hempel*).

3. Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilbersulfid.

Man fällt die hinlänglich verdünnte, mit Salzsäure etwas angesäuerte Quecksilberlösung mit klarem, gesättigten Schwefelwasserstoffwasser oder, bei grösseren Mengen, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, filtrirt nach kurzem Absitzen, wäscht den Niederschlag rasch mit kaltem Wasser aus, trocknet ihn bei 100°C . und wägt. Resultate sehr befriedigend.

Sollte durch irgend eine Veranlassung, z. B. durch die Gegenwart von Eisenoxyd, freiem Chlor oder dergl. der Niederschlag freies Schwefel enthalten, so breitet man das Filter auf einer Glasplatte aus, spritzt den Niederschlag in eine Porzellanschale und erwärmt ihn einige Zeit mit einer mässig starken Auflösung von schwefligsaurem Natron. Das Filter hat man mittlerweile auf der Glasplatte etwas getrocknet, bringt es jetzt wieder in den Trichter, giesst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit hindurch, wiederholt die Behandlung mit schwefligsaurem Natron noch einmal, sammelt den Niederschlag wieder auf dem Filter, wäscht den nun von freiem Schwefel gereinigten aus, trocknet und wägt ihn. Resultate sehr gut (J. Löwe**).

Ist die Menge des dem Quecksilbersulfid beigemengten Schwefels nicht sehr gross, so kann man letzteren auch in der Art entfernen, dass man den Niederschlag, nachdem er mit Wasser ausgewaschen, auf dem Filter zwei Mal mit starkem Alkohol, dann wiederholt mit Schwefelkohlenstoff behandelt, bis einige Tropfen des ablaufenden auf einem Uhrglase ohne Rückstand verdampfen.

Eigenschaften des Quecksilbersulfids §. 84.

4. Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilberoxyd.

Handelt es sich darum, Quecksilber in Verbindungen seiner Oxyde mit den Säuren des Stickstoffs zu bestimmen, so kann dies nach Marignac***) sehr gut in Form von Oxyd geschehen. — Man erhitzt zu

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 107. 97. und 110. 177. **) Journ. f. prakt. Chem. 77. 73. ***) Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849. 594.

dem
gezo
mete
troch
des S
selbs

a.

b.

I. 51

dem Behuf das Salz in einer Kugelhöhre, deren eines in eine Spitze ausgezogenes Ende in Wasser taucht, während das andere mit einem Gasometer in Verbindung steht, mittelst dessen man, so lange erhitzt wird, trockene Luft durchleitet. Man vollbringt so leicht die völlige Zersetzung des Salzes, ohne doch die Temperatur zu erreichen, bei welcher das Oxyd selbst zerlegt werden würde.

5. *Maassanalytische Bestimmungsweisen des Quecksilbers.*

- a. Man fällt das Quecksilber als Chlorür nach 2. b. und behandelt das ausgewaschene nach §. 117. 2. b. Resultate gut (Hempel *).
- b. Nach J. J. Scherer **) lässt sich salpetersaures Quecksilberoxyd oder Quecksilberchlorid mit unterschwefligsaurem Natron direct titriren. Die Reactionen ergeben sich aus folgenden Gleichungen: $3(\text{HgO}, \text{NO}_5) + 2\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2 = (2\text{HgS} + \text{HgO}, \text{NO}_5) + 2(\text{NaO}, \text{SO}_3) + 2\text{NO}_5$, und $3\text{HgCl} + 2(\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2) + 2\text{HO} = (2\text{HgS}, \text{HgCl}) + 2(\text{NaO}, \text{SO}_3) + 2\text{HCl}$. Man bringt die stark verdünnte, mit etwas freier Salpetersäure versetzte salpetersaure Quecksilberoxydlösung in ein hohes Glas und fügt tropfenweise von der $\frac{1}{10}$ Aeq. unterschwefligsaures Natron (12,4 Grm.) im Liter enthaltenden Lösung zu. Jeder Tropfen ruft eine intensiv gelbe Wolke hervor, die sich beim Umschütteln schnell als schwerer flockiger Niederschlag ($2\text{HgS} + \text{HgO}, \text{NO}_5$) absetzt. Um das Ende der Reaction scharf zu erkennen, rath Scherer, die Flüssigkeit schliesslich in einen Messkolben zu bringen, $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ der geklärten Flüssigkeit abzunehmen und vollends fertig zu titriren. Die noch verbrauchte Lösung des Natronsalzes wird dann, vom Theil aufs Ganze berechnet, der erstverwendeten zugezählt. 10 CC. der Lösung (enthaltend 0,124 Grm. $\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2 + 5 \text{ aq.}$) entsprechen 0,150 Quecksilber oder 0,162 Quecksilberoxyd. Das Verhältniss wird nicht geändert, auch wenn die Flüssigkeit eine andere Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure) enthält.

Bei Quecksilberchlorid versetzt man die stark verdünnte Lösung mit etwas Salzsäure und erwärmt, ehe man mit dem Zusatze des unterschwefligsauren Natrons beginnt, bis nahe zum Kochen. Es bildet sich erst weisse Trübung, dann scheidet sich der Niederschlag in dicken Flocken ab. Wenn die Lösung anfängt durchscheinend zu werden, setzt man das Fällungsmittel langsamer zu. Um die Endreaction genau zu treffen, muss man schliesslich kleine Proben abfiltriren. Der Niederschlag muss ganz weiss sein, setzt man zu viel des Natronsalzes zu, so wird er grau oder schwärzlich, und der Versuch muss wiederholt werden. — Nach Scherer sind die Resultate sehr genau. Dass andere, das unterschwefligsaure Natron

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 110. 176. **) Dessen Lehrbuch der Chemie I. 513.

zersetzende Metalle nicht zugegen sein dürfen, versteht sich von selbst.

c. Nach Liebig *). Die Methode beruht darauf, dass phosphorsaures Natron zwar aus salpetersaurer Quecksilberoxydlösung, nicht aber aus Quecksilberchloridlösung phosphorsaures Quecksilberoxyd in Gestalt eines anfangs flockigen, bald aber krystallinisch werdenden, weissen Niederschlages fällt, und dass daher Chlornatrium den in ersterer Lösung entstandenen Niederschlag — so lange er noch nicht krystallinisch geworden — mit Leichtigkeit wieder löst, indem sich phosphorsaures Natron und Quecksilberchlorid bilden. Kennt man daher die zur Lösung des Niederschlages erforderliche Menge Kochsalz, so ergibt sich daraus auch die des Quecksilbers; denn je 1 Aeq. Chlornatrium löst 1 Aeq. Quecksilberoxyd (in Form von phosphorsaurem Oxyd).

a. *Kochsalzlösung.* Man kann sich sehr gut der Zehnteläquivalent-Kochsalzlösung bedienen. Jeder CC. derselben, enthaltend 0,005846 Grm. NaCl, entspricht somit 0,01080 HgO.

b. *Herstellung der Quecksilberoxydlösung.* Dass dieselbe frei von Chlor-, Jod- und Bromverbindungen sein und alles Quecksilber als Oxyd enthalten müsse, ergibt sich aus dem Gesagten von selbst; aber auch eine gewisse Verdünnung ist nöthig, wenn der Versuch gut gelingen soll. Nach Liebig's Angabe ist es zweckmässig, wenn die zur Probe dienende Quecksilberlösung in 10 CC. nicht mehr als etwa 0,2 Grm. Oxyd enthält. — Findet man daher bei einem ersten vorläufigen Versuch, dass die Concentration zu stark ist, so verdünnt man entsprechend, ehe man zur eigentlichen Bestimmung schreitet. — Die Quecksilberlösung darf ferner keine fremden Metalle und nicht zu viel freie Säure enthalten; sie enthält von letzterer die richtige Menge, wenn nach dem Zusatz der sogleich anzugebenden Menge von phosphorsaurer Natronlösung die Mischung nicht mehr sauer reagirt. Eine zu stark saure Lösung versetzt man mit kohlen-saurem Natron, bis sich basisches Salz niederschlägt, und löst dieses mit einem oder zwei Tropfen Salpetersäure wieder auf.

c. *Ausführung.* Dieselbe lässt sich in zweierlei Art bewerkstelligen; am besten wendet man beide an, da die erste ein etwas zu hohes, die zweite ein etwas zu niedriges Resultat liefert, und sich somit bei Combinirung beider die Fehler ausgleichen.

Methode I. Man misst 10 CC. von der Quecksilberlösung in ein Becherglas ab, setzt 3 bis 4 CC. einer gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron zu und lässt sogleich, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden, Kochsalzlösung — zuletzt sehr behutsam — zufließen, bis der Niederschlag eben verschwunden ist.

Angenommen, man habe hierzu 20,5 CC Kochsalzlösung verbraucht,

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 85. 307.

so misst man (Methode II.) jetzt 20,5 CC. derselben Kochsalzlösung ab, setzt 3 bis 4 CC. phosphorsaure Natronlösung zu und lässt zu dieser Mischung aus einer Bürette von der nämlichen Quecksilberlösung fließen, bis ein bleibender Niederschlag sich eben einstellt. Gesetzt, man habe dazu 10,25 CC. Quecksilberlösung verbraucht, so ergibt sich der wahre Gehalt derselben aus der Betrachtung, dass $20,5 + 20,5 = 41$ CC. Kochsalzlösung $10 + 10,25 = 20,25$ CC. Quecksilberoxydlösung entsprochen haben. Da nun 1 CC. Kochsalzlösung 0,01080 Grm. Quecksilberoxyd entspricht, so entsprechen 41 CC. 0,4428 Grm. — Diese waren in den 20,25 CC. der Quecksilberlösung enthalten.

Das Verfahren, in dieser Weise ausgeführt, liefert, wie Liebig durch zahlreiche Belege erwiesen hat, sehr annähernde Resultate, z. B. 0,1878 Grm. statt 0,1870, — 0,174 Grm. statt 0,1748 Grm., — 0,1668 Grm. statt 0,1664 Grm. etc., ist aber nur einer sehr beschränkten Anwendung fähig.

Aus diesem Grunde verzichte ich auch darauf, die Fr. Mohr'sche Modification des genannten Verfahrens*), welche darin besteht, dass man das phosphorsaure Natron durch Ferridecyankalium ersetzt, hier ausführlicher zu besprechen.

§. 119.

5. Kupferoxyd.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Kupferoxyds lösen sich in Wasser. Das metallische Kupfer löst man am besten in Salpetersäure. Das Kupferoxyd und seine in Wasser unlöslichen Salze kann man in Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure lösen. Schwefelkupfer behandelt man mit rauchender Salpetersäure, oder man erwärmt es so lange mit mässig verdünnter Salpetersäure, bis der ausgeschiedene Schwefel rein gelb erscheint. Durch Zusatz von etwas Salzsäure oder chlorsaurem Kali kann man die Einwirkung der verdünnteren Säure sehr beschleunigen.

b. Bestimmung.

Das Kupfer kann nach §. 85 als *Oxyd*, als *Metall* oder als *Sulfür* gewogen werden. In die Form des Oxyds bringt man es entweder geradezu durch Fällung oder Glühen, oder nach vorhergegangener Fällung als Schwefelkupfer, — der Bestimmung als Sulfür geht häufig eine Fällung als Sulfid oder als Rhodanür voraus. Ausser diesen gewichtsanalytischen kann man noch verschiedene maassanalytische, wie auch indirecte Methoden anwenden.

*) Dessen Lehrbuch der Titrimethode II. 66.

Man kann überführen in:

1. Kupferoxyd:

- a. *Durch directe Fällung als solches*: Sämmtliche in Wasser lösliche Kupferoxydsalze, sowie diejenigen unlöslichen, deren Säuren sich beim Auflösen in Salpetersäure entfernen lassen, sofern keine nichtflüchtige organische Substanz zugegen ist.
- b. *Durch Fällung nach vorhergegangenem Glühen der Substanz*: Die in a. genannten Salze, sofern eine nichtflüchtige organische Substanz beigemischt ist; also namentlich Kupfersalze mit nichtflüchtigen organischen Säuren.
- c. *Durch Fällung als Schwefelkupfer*: Sämmtliche Verbindungen ohne Ausnahme.
- d. *Durch Glühen*: Die Sauerstoffsalze mit leicht flüchtigen oder in der Hitze leicht zersetzbaren Säuren (kohlen-saures, salpetersaures Kupferoxyd).

2. Metall:

Das Kupferoxyd in allen Lösungen, welche frei sind von durch Zink fällbaren anderweitigen Metallen.

3. Kupfersulfür:

Das Kupferoxyd in allen Fällen, in denen andere durch Schwefelwasserstoff, unterschwefligsaures Natron oder durch Rhodankalium fällbare Metalle nicht zugegen sind.

Von den verschiedenen Methoden, das Kupfer zu bestimmen, ziehe ich bei freigestellter Wahl und wenn eine Fällung nicht umgangen werden kann, die zweite allen anderen vor, da sie rascher ausführbar und dabei mindestens eben so genau ist als die erste. Die dritte Methode findet vorzugsweise bei Scheidungen des Kupfers von anderen Metallen Anwendung und ist in der Art, wie man sie jetzt ausführt, ebenfalls sehr genau und bequem. — Die maassanalytischen Methoden eignen sich namentlich für technische Zwecke, erreichen aber in Einfachheit der Ausführung und Genauigkeit des Resultates nicht die Methode 2. — Für technische Zwecke sind ausserdem noch colorimetrische Methoden von Heine, von Hubert, Jacquelain, A. Müller u. A. in Gebrauch. Alle beruhen auf der Vergleichung der ammoniakalischen Kupferoxydlösung von unbestimmtem Gehalt mit solchen von bekanntem Gehalt*).

Die indirecte Methode der Kupferbestimmung von Levöl, welche auf der Gewichtsabnahme eines Kupferstreifens beruht, der mit der am-

*) Da es den Zwecken dieses Werkes etwas ferner liegt, diese im Principe den Silberstrichproben einigermaassen ähnlichen Methoden aufzunehmen, so verweise ich in Betreff derselben auf Al. Müller, das Complementär-colorimeter, Chemnitz 1854, und Bodemann's Probirkunst von Kerl, S. 222.

moniakalischen Kupferlösung bei Luftabschluss bis zur Entfärbung digerirt wird, ist zeitraubend und gibt leicht falsche Resultate (Phillips*), Erdmann**); das Letztere gilt auch von der indirecten Methode von Runge, welche darin besteht, dass man die von Salpetersäure und Eisenoxyd freie Kupferlösung, bei Gegenwart von etwas freier Salzsäure, in einem Kolben mit einem gewogenen Kupferstreifen kocht und, nach eingetretener Entfärbung, die Gewichtsabnahme des letzteren bestimmt.

1. *Bestimmung des Kupfers als Kupferoxyd.*

a. *Durch directe Fällung als solches.*

α. *Aus neutraler oder saurer Lösung.*

Man erhitzt die am zweckmässigsten in einer Platin- oder Porzellanschale befindliche, ziemlich verdünnte Kupferlösung zum anfangenden Kochen, fügt reine etwas verdünnte Natron- oder Kalilauge zu, so lange ein Niederschlag entsteht, erhält noch einige Minuten bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur, lässt kurze Zeit absitzen, filtrirt die Flüssigkeit, übergiesst den Niederschlag mit Wasser, erhitzt zum Kochen, lässt etwas absitzen und wiederholt die eben beschriebene Operation noch ein oder zwei Mal. Zuletzt bringt man den gesammten Niederschlag auf das Filter, wäscht ihn mit heissem Wasser vollkommen aus, trocknet und glüht in einem Platintiegel nach §. 53. Nach heftigem Glühen, wobei die Einwirkung reducirender Gase auf das Oxyd zu vermeiden ist, und nachdem man die Filterasche mit dem Inhalt des Tiegels vereinigt hat, lässt man im Exsiccator erkalten und wägt.

Sollten sich Theilchen des Kupferoxyds so fest an die Schale angesetzt haben, dass sie auf mechanische Weise sich nicht wegbringen lassen (was jedoch bei genauer Befolgung der oben beschriebenen Methode nicht leicht der Fall sein wird), so löst man dieselben nach vollständigem Auswaschen der Schale in einigen Tropfen Salpetersäure und dampft die so erhaltene Lösung, welche, wenn sie zuviel betragen sollte, zuvor durch Abdampfen bis auf einen ganz kleinen Rest zu concentriren ist, über dem Oxyd ab, bevor man dasselbe glüht.

Eigenschaften des Niederschlages §. 85. Diese Methode gibt bei genauer Befolgung der gegebenen Regeln ganz genaue Resultate.

Bei Nichtbeachtung der gegebenen Regeln kann das Resultat zu hoch oder zu niedrig ausfallen. So schlägt sich nicht alles Kupferoxyd nieder, wenn man eine concentrirte Lösung fällt, — so bleibt der Niederschlag alkalihaltig, wenn man nicht sehr sorgfältig mit heissem Wasser auswäscht, — so erhält man ein zu grosses Gewicht, wenn man den geglühten Niederschlag vor dem Wägen eine Zeit lang an der Luft stehen lässt etc., — so ein zu niedriges, wenn man das Oxyd mit dem Filter

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 81. 208. **) Journ. f. prakt. Chem. 75. 211.

oder unter dem Einfluss reducirender Gase glüht, da hierdurch Oxydul entsteht. — Fürchtet man, dass sich solches gebildet habe, so befeuchtet man mit etwas Salpetersäure, verdampft vorsichtig zur Trockne und erhitzt behutsam, zuletzt heftig.

Man mache es sich zur Regel, die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser auf einen Kupfergehalt zu prüfen. Erfolgt hierdurch Bräunung oder Niederschlag, während man doch genau nach Angabe gefällt hat, so ist ein Gehalt der Flüssigkeit an organischer Substanz die Ursache. Man engt in diesem Falle Filtrat und Waschwasser durch Abdampfen ein, säuert an, fällt mit Schwefelwasserstoff, verfäht mit dem ausgewaschenen Schwefelkupfer nach c. und filtrirt das erhaltene Oxyd zur Hauptmenge. — Ebenso versäume man nie, das Kupferoxyd nach dem Wägen in Salzsäure zu lösen, um einen etwaigen Gehalt desselben an Kieselsäure zu entdecken und nöthigenfalls zu bestimmen.

β. Aus alkalischer Lösung.

Auch aus ammoniakalischer Auflösung kann das Kupferoxyd durch Natron oder Kali gefällt werden. Man verfäht in der Hauptsache wie in *α*. Nach dem Fällen erhitzt man, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit völlig farblos geworden, und filtrirt alsdann so rasch wie möglich ab. Lässt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage erkalten, so löst sich wieder ein wenig von demselben auf und man erleidet Verlust.

b. Durch Fällung als Oxyd nach vorhergegangenem Glühen der Substanz.

Man erhitzt in einem Porzellantiegel bis zur Zerstörung der organischen Substanz, löst den Rückstand in verdünnter Salpetersäure, filtrirt, wenn nöthig, und verfäht nach *a. α*.

c. Durch Fällung als Schwefelkupfer.

Man versetzt die Lösung, welche am besten neutral oder mässig sauer ist, und keinen grossen Ueberschuss von Salpetersäure enthalten darf, je nach der Menge des Kupfers, entweder mit starkem Schwefelwasserstoffwasser, oder man fällt sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, filtrirt nach völliger Ausscheidung, und nachdem man sich überzeugt hat, dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch starkes Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gefärbt oder gefällt wird, rasch ab, wäscht den Niederschlag ohne Pause mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus und trocknet ihn im Filter etwas rasch. Als dann schüttet man dessen Inhalt in ein Becherglas, verbrennt das Filter in einem kleinen Porzellanschälchen, vereinigt die Asche mit dem Niederschlage, übergiesst mit mässig verdünnter Salpetersäure, setzt etwas Salz-

säure zu und erwärmt gelinde, bis der ausgeschiedene Schwefel rein gelb geworden. Man verdünnt nun mit Wasser, filtrirt und fällt nach a.

Anstatt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff oder einem alkalischen Schwefelmetall als Schwefelkupfer zu fällen, kann man dies auch mit unterschwefligsaurem Natron bewerkstelligen. Man erhitzt die Kupferlösung, welche nöthigenfalls durch Abdampfen mit Schwefelsäure von Salzsäure und Salpetersäure möglichst zu befreien ist, in hinlänglich verdünntem Zustande zum Kochen und versetzt sie mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht. Sobald sich derselbe absetzt und die über demselben stehende Flüssigkeit nur suspendirten Schwefel enthält, ist alles Kupfer gefällt. Der Niederschlag ist Kupfersulfür (Cu_2S) und lässt sich leicht auswaschen, ohne dass er sich oxydirt (Flajolot*). Man verwandelt denselben schliesslich in Kupferoxyd, wie zuvor angegeben.

Anstatt das Kupfersulfid oder Sulfür in Kupferoxyd überzuführen, kann man es auch mit bestem Erfolge in reines, von überschüssigem Schwefel freies Kupfersulfür überführen und als solches wägen, siehe 3.

Ich ziehe letzteres Verfahren ersterem unbedingt vor.

d. Durch Glühen.

Man erhitzt das zu zersetzende Salz in einem Platin- oder Porzellantiegel bei anfangs ganz gelinder, allmählich zum heftigen Glühen gesteigerter Hitze und wägt den Rückstand. Da das salpetersaure Kupferoxyd bei der Zersetzung stark spritzt, so bringt man es zweckmässig in einen kleineren bedeckten Platintiegel, stellt diesen in einen grossen, ebenfalls bedeckten und glüht so. Resultate bei gehöriger Vorsicht genau. — Auch Kupfersalze mit organischen Säuren lassen sich durch blosses Glühen in Kupferoxyd überführen, indem man den erst entstehenden oxydulhaltigen Rückstand durch wiederholtes Befeuchten mit Salpetersäure und Glühen zuletzt vollständig oxydirt. Doch erleidet man dabei wegen des schwer zu vermeidenden Spritzens leicht Verlust.

2. Bestimmung des Kupfers als metallisches Kupfer.

Die Methode, das Kupfer mit Eisen oder Zink zu fällen und als Metall zu wägen, ist schon seit sehr langer Zeit empfohlen, vergleiche Pfaff's Handbuch der analytischen Chemie, Altona 1822, Bd. 2. Seite 269**), woselbst mit Angabe der Gründe dem Zinke als Fällungsmittel der Vorzug eingeräumt, auch bereits der Schwefelwasserstoff als Mittel empfohlen ist, die beendigte Ausfällung zu erkennen.

*) Journ. f. prakt. Chem. 61. 105.

**) Ich führe absichtlich diese Stelle an, weil ich es für Unrecht halten würde, wenn man die Methode, das Kupfer durch Eisen zu fällen, als Methode von Kerl, und die, es mit Zink zu fällen, als Methode von Fr. Mohr bezeichnete. Ich sage dies in Hinblick auf die Abhandlung von Fr. Mohr, Annal. der Chem. u. Pharm. 96. 215, und Bodemann's Probirkunst von Kerl, Seite 220.

Man führt die Methode, welche in meinem Laboratorium seit vielen Jahren mit bestem Erfolge in fortwährendem Gebrauche ist, nach meinen Erfahrungen am besten auf folgende Art aus.

Die von Salpetersäure freie, also nöthigenfalls durch Abdampfen mit Salzsäure oder Schwefelsäure davon zu befreiende, Kupferlösung bringt man in eine gewogene Platinschale, verdünnt sie nöthigenfalls mit etwas Wasser, wirft ein Stückchen in Salzsäure ohne Rückstand löslichen Zinks hinein und fügt, wenn nöthig, so viel Salzsäure hinzu, dass eine mässige Wasserstoffentwicklung eintritt. Sollte diese dagegen durch zu bedeutendes Vorwalten von Säure allzustark sein, so fügt man noch etwas Wasser zu. Die Schale bedeckt man mit einem Uhrglase, welches später in die Schale abgespritzt wird. Die Ausscheidung des Kupfers beginnt sogleich, ein grosser Theil setzt sich in Gestalt eines festen Ueberzugs an das Platin an, ein anderer scheidet sich — namentlich wenn die Kupferlösung concentrirter ist — in Gestalt rother schwammiger Massen aus. Erwärmung befördert und begünstigt, ist aber nicht absolut nothwendig; dagegen muss stets soviel freie Säure zugegen sein, dass Wasserstoffentwicklung stattfindet. Nach einer oder zwei Stunden etwa ist alles Kupfer gefällt. Man erkennt dies daran mit Gewissheit, dass eine kleine Probe der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoffwasser nicht gebräunt wird. Man untersucht jetzt, ob auch alles Zink gelöst ist, indem man mit einem Glasstabe fühlt, ob kein hartes Körperchen mehr vorhanden, und indem man beobachtet, ob bei Zusatz von etwas Salzsäure keine Entwicklung von Wasserstoff mehr stattfindet. Ist man auch in dieser Beziehung sichergestellt, so drückt man das Kupfer mit dem Glasstabe zusammen, giesst die klare Flüssigkeit ab (was sehr gut von Statuten geht), bringt rasch siedendes Wasser in die Schale, giesst wieder ab und wiederholt dies, bis das Waschwasser ganz frei von Salzsäure ist. Man giesst jetzt das Wasser möglichst vollständig ab, spült die Schale mit starkem Alkohol aus, bringt sie in ein auf 100° C. erhitztes Trockenschränkchen und wägt sie mit dem vollkommen getrockneten Kupfer nach dem Erkalten. Hat man keine Platinschale zur Hand, so lässt sich die Fällung auch recht gut in einem Porzellantiegel oder Glasschälchen ausführen, nur erfordert sie etwas mehr Zeit, weil der galvanische Gegensatz zwischen Platin und Zink fehlt, auch bekommt man alles Kupfer in losen Massen, nicht wie bei der Ausführung in Platingefässen fest an der Wandung haftend.

Die Resultate sind sehr genau. Die directen Versuche Nr. 83 lieferten 100,0 und 100,06 statt 100, — gleich befriedigende Resultate erhielt Fr. Mohr a. a. O. bei Fällung im Porzellantiegel *).

*) Die Angabe Storer's (On the alloys of copper and zink, Cambridge 1860, S. 47), dass das gefällte Kupfer Wasser zurückhalte, habe ich nicht bestätigt gefunden (Annal. Belege Nr. 84).

3. *Bestimmung des Kupfers als Kupfersulfür.*

a. Durch Fällung als Schwefelkupfer. Man fällt das Kupfer nach 1. c. als Schwefelkupfer, trocknet dies, bringt es in einen Porzellantiegel, mischt die Asche des Filters und etwas reinen gepulverten Schwefel zu und glüht im Wasserstoffstrom (§. 108, Fig. 61 und Fig. 62) stark (am besten auf dem Gasgebläse). Die Resultate sind sehr genau (H. Rose*).

Diese schon von Berzelius und später von Brunner empfohlene Methode hat erst durch den von H. Rose eingeführten Apparat eine so praktische Gestaltung bekommen, dass sie mit vollstem Rechte empfohlen werden kann. Sie ist in meinem Laboratorium bereits in häufigem Gebrauche.

b. Durch Fällung als Kupferrhodanür (nach Rivot**). Man versetzt die von Salpetersäure und freiem Chlor möglichst freie nicht zu saure Lösung der Kupferverbindung mit schwefliger oder unterphosphoriger Säure in zureichender Menge und fügt eine Auflösung von Rhodankalium zu. Das Kupfer schlägt sich als weisses Kupferrhodanür nieder. Man filtrirt es nach längerem Stehen ab, wäscht das ausgewaschene und getrocknete mit Schwefelpulver, glüht es im Wasserstoffstrom in dem in a. besprochenen Apparat und wiederholt dies Glühen mit Schwefel bis zu constant bleibendem Gewicht. Das Kupferrhodanür kann jedoch auch auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100° C. getrocknet und gewogen werden. Der auf letztere Art ausgeführte Versuch Nr. 85 gab 99,66 statt 100.

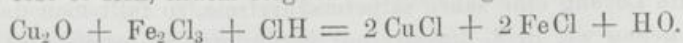
c. Kupferoxyd, Kupferoxydul, schwefelsaures Kupferoxyd und viele andere Kupfersalze können auch ganz direct, indem man sie mit Schwefelpulver mengt und in der in a. besprochenen Weise im Wasserstoffstrom glüht, in Kupfersulfür verwandelt werden (H. Rose a. a. O.). Resultate durchaus befriedigend.

4. *Maassanalytische Methode zur Bestimmung des Kupfers.*

Von den vielen in Vorschlag gekommenen Methoden, das Kupfer maassanalytisch zu bestimmen, führe ich nachstehend die besten an.

a. *Methode von Schwarz***).*

Versetzt man eine Kupferoxydlösung mit einer genügenden Menge eines weinsauren Alkalis und fügt Natronlauge zu, so erhält man eine tief dunkelblaue Flüssigkeit. Erwärmt man dieselbe und fügt eine hinlängliche Menge Traubenzucker zu, so fällt nach kurzer Zeit alles Kupfer als Oxydul nieder. — Erwärmt man dieses mit Eisenchlorid und Salzsäure, so löst es sich, indem folgende Umsetzung stattfindet:



*) Poggend. Annal. 110. 138.

**) Compt. rend. 38. 868. — Journ. f. prakt. Chem. 62. 252.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 84. 84.

Je 1 Aeq. Kupfer reducirt somit 1 Aeq. Eisen aus Chlorid zu Chlorür. Bestimmt man daher die Menge des letzteren, so ergibt sich auch die Menge des Kupfers.

Man löst die abgewogene Kupferverbindung in Wasser oder Salpetersäure, versetzt in einer geräumigen Porzellanschale in der Kälte mit einer Auflösung von neutralem weinsauren Kali, dann mit Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss, fügt zu der dunkelblauen Flüssigkeit eine wässrige Lösung von Trauben- oder Milchzucker in genügender Menge und erwärmt im Wasserbade, bis die Flüssigkeit am Rande eine braune Färbung zeigt, zum Beweis, dass alles Kupfer gefällt ist, und das Kali nun auf den Zucker bräunend wirkt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, wird filtrirt. Es läuft meistens eine tiefbraune Flüssigkeit ab, welche, wenn Waschwasser hinzukommt, eine gelblichtrübe Berührungsschicht darbietet. Beim Mischen verschwindet dieselbe sogleich und rührt somit nicht von durchs Filter gedrunenem Kupferoxydul her. — Das Kupferoxydul wird mit heissem Wasser ausgewaschen, bis dieses farblos abläuft; in der Schale fest haftendes Kupferoxydul lässt man darin. Man bringt nun das Filter mit dem Oxydul in die Schale, setzt reine (von Salpetersäure, von Chlor und von Chlorür freie) Eisenchloridlösung in einigem Ueberschuss nebst etwas Salzsäure zu und erwärmt unter Umrühren gelinde, wodurch sich das anfangs entstandene Kupferchlorür leicht löst. Die erhaltene grüne Lösung filtrirt man in einen geräumigen Kolben, wäscht die Reste des ersten Filters mit heissem Wasser wohl aus und bestimmt nun — nach Abkühlung bis zu etwa 25°C. — die Menge des entstandenen Eisenchlorürs nach §. 112. 2. Je 28 Theile Eisen, welche im Zustande von Oxydul oder Chlorür vorhanden sind, entsprechen 31,7 Theilen Kupfer. — Die Resultate sind befriedigend. Bei directen Versuchen wurden 99,4 und 100,2 statt 100 erhalten.

Fr. Mohr*) löst das Kupferoxydul statt in Eisenchlorid und Salzsäure in Salzsäure unter Zusatz von ziemlich viel Chlornatrium, verdünnt und titirt die Kupferchlorürlösung ohne Entfernung des Filters. Er erhielt 98,51 und 98,68 statt 100. Die hier angestellten Versuche lieferten 98,08 und 99,03. Der Grund, weshalb diese Methode so leicht zu niedrige Resultate liefert, ist der, dass eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür weit rascher Sauerstoff anzieht, als eine Eisenchlorürlösung. Ich kann somit die Mohr'sche Modification nicht als eine Verbesserung des Schwarz'schen Verfahrens erachten.

b. Methode von Fleitmann**).

Ist die Lösung eine saure salpetersäurefreie, so fällt man das Kupfer mit Zink genau wie in 2, digerirt mit verdünnter Schwefelsäure, bis alles Zink sicher gelöst ist und fügt (wenn die Lösung eisenhaltig war, nach

*) Lehrbuch der Titrirmethode, S. 202. — **) Annal. der Chemie und Pharm. 98. 141.

vollständigem Auswaschen des Kupfers) Eisenchloridlösung und Salzsäure zu. Das Kupfer löst sich rasch, das doppelte Aequivalent Eisenoxydul liefernd. Man verdünnt jetzt und titrirt mit Chamäleonlösung. 56 Eisen, welche als Oxydul vorhanden sind, entsprechen 31,7 Kupfer. Diese Methode kann offenbar nur in dem Falle bequemer sein als die in 2. angegebene, wenn man viele Kupferbestimmungen nach einander zu machen hat. Ihre auf einem Umwege erhaltenen Resultate erreichen die Genauigkeit nicht, welche das directe Wägen des reinen Kupfers gewährt, differiren aber gewöhnlich doch nur um 1 bei 100.

Enthält die Lösung Salpetersäure oder durch Zink reducirbare Metalle (z. B. Wismuthoxyd, Bleioxyd), so bewirkt man die Fällung in der ammoniakalischen, nöthigenfalls filtrirten Kupferlösung, indem man dieselbe mit fein geraspeltem oder gefeiltem Zink mässig erwärmt, bis die blaue Farbe der Lösung verschwunden und alles Kupfer gefällt ist. Man wäscht dasselbe zuerst mit heissem Wasser vollständig aus, digerirt es mit verdünnter Schwefelsäure, um den Zinküberschuss zu entfernen, wäscht neuerdings mit Wasser aus und verfährt endlich wie zuvor.

c. Methode von de Haen *).

Diese in meinem Laboratorium ermittelte Methode **) empfehle ich namentlich, wenn es sich darum handelt, kleine Kupfermengen rasch zu bestimmen. Sie beruht auf der Thatsache, dass, wenn ein gelöstes Kupferoxydsalz mit überschüssigem Jodkalium gemischt wird, sich Kupferjodür und freies Jod ausscheiden, welches letztere in der Jodkaliumlösung gelöst bleibt: $2(\text{CuO}, \text{SO}_3) + 2\text{KJ} = \text{Cu}_2\text{J} + 2\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{J}$. — Bestimmt man nun das Jod nach der Bunsen'schen Methode oder mit unterschwefligsaurem Natron (§. 146), so erfährt man die Menge des Kupfers, da 1 Aeq. Jod (127) 2 Aeq. Kupfer (63,4) entspricht. Bei der Ausführung verfährt man zweckmässig folgendermaassen. Man führt das Kupfer in schwefelsaure Lösung über, welche am besten neutral ist, aber auch ohne allen Nachtheil eine mässige Menge freie Schwefelsäure enthalten kann. Diese Lösung verdünnt man in einem Messkolben auf ein bestimmtes Volumen, so zwar, dass 100 CC. etwa 1 bis 2 Grm. Kupferoxyd enthalten. Man bringt jetzt etwa 10 CC. Jodkaliumlösung (1 Jodkalium in 10 Wasser) in ein geräumiges Becherglas, fügt 10 CC. der besagten Kupferlösung zu, mischt, und bestimmt alsdann das ausgeschiedene Jod ungesäumt, sei es mit schwefliger Säure und Jod (§. 146. 1.), sei es mit unterschwefligsaurem Natron (§. 146. 2). — Eisenoxyd und andere das

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 91. 237.

**) Brown, welcher 1857 dieselbe Methode (Quart. Journ. of the Chem. Soc. X, 65) nochmals als neu veröffentlichte, scheint von der bereits 1854 erfolgten Publication keine Kenntniss gehabt zu haben. Auch die kleine Abweichung, das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron (nach Schwarz) statt mit schwefliger Säure (nach Bunsen) zu bestimmen, findet sich schon in dem 1855 erschienenen Lehrbuch der Titrimethode von Mohr, I. 387.

Jodkalium zersetzende Substanzen, ferner freie Salpetersäure, auch freie Salzsäure in der Kupferlösung sind auszuschliessen, auch nimmt die Genauigkeit der Resultate ab, wenn man die mit Jodkalium vermischte Kupferlösung längere Zeit stehen lässt, bevor man schweflige Säure, beziehungsweise unterschwefligsaures Natron zusetzt. — Vermeidet man diese Punkte, so sind die Resultate genau. So erhielt Herr de Haen statt 0,3566 Kupfervitriol 0,3567, — statt 100 metallischen Kupfers 99,89 und 100,1. Weitere Versuche über denselben Gegenstand (Anal. Belege Nr. 86) haben mich belehrt, dass die genannte Methode zwar befriedigende, aber doch nicht stets so genaue Resultate liefert, wie man aus den angeführten de Haen'schen Zahlen entnehmen könnte. — Versuche, den nachtheiligen Einfluss anwesender Salpetersäure dadurch zu beseitigen, dass ich — nach Fr. Mohr's Vorschlag — zu der Salpetersäure enthaltenden Lösung erst Ammon im Ueberschuss, dann Salzsäure bis zum geringen Vorwalten setzte, gaben mir sehr unbefriedigende Resultate. Der Grund davon ist der, dass eine mit etwas Salzsäure versetzte Lösung von salpetersaurem Ammon schon nach kurzer Zeit aus Jodkaliumlösung Jod in Freiheit zu setzen beginnt.

d. Methode von Carl Mohr, modificirt von H. Fleck*).

Carl Mohr**) gründete bekanntlich auf die Einwirkung von Cyankaliumlösung auf ammoniakalische Kupferoxydlösung eine Kupferbestimmungsmethode. Die lasurblaue Farbe verschwindet, es bildet sich Cu_2Cy , NH_4Cy und KO , während 1 Aeq. Cyan ausgeschieden wird, welches, auf das freie Ammoniak einwirkend, Harnstoff, oxalsauren Harnstoff, Cyanammonium und ameisensaures Ammon liefert (Liebig***). Die Zersetzung ist keine gleichmässige, es hat vielmehr die Menge und Concentration des Ammons einen bedeutenden Einfluss auf dieselbe, vergl. Liebig (a. a. O.), ferner meine Versuche (Anal. Belege Nr. 87. a.), aus denen hervorgeht, dass auch anwesende neutrale Ammonsalze die Resultate verändern, endlich Fleck (a. a. O.).

Fleck schlägt folgende Modification des Verfahrens vor. — Man verwende statt des Aetzammoniaks eine Auflösung von anderthalbkohlensaurem Ammon (1 : 10) unter Erwärmung auf etwa 60°C . und erleichtere das Erkennen der Endreaction durch Zusatz von 2 Tropfen Ferrocyankaliumlösung (1 : 20), wodurch weder die blaue Farbe der Lösung noch ihre Klarheit geändert wird. Man stellt zunächst den Wirkungswerth der Cyankaliumlösung fest, indem man sie auf eine Kupferlösung von bekanntem Gehalte wirken lässt, und wendet sie dann auf die zu untersuchende Kupferlösung an. — Beim Zutropfen der Cyankaliumlösung zu der auf 60°C . erwärmten blauen Lösung tritt deutlicher Cyan-

*) Polytechnisches Centralblatt 1859. 1313. **) Annal. der Chem. und Pharm. 94. 198. — Fr. Mohr's Lehrbuch der Titrirmethode 2. 91. ***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 118.

geruch
amm
Ferro
Zusat
bung
I
immer
sich il
I
wesent
Nr. 87
stellun
damit

I
bindun
ter Sa
trirt s
beacht

D
Schwe
des Ox
Fällen
salpete
eine A
metalli
wismut

1.

a.

b.

c.

*)
Mengen
Minimu

geruch auf, die Farbe nimmt mehr und mehr ab. Sobald das Kupferammoniakkoppelsalz zerstört ist, färbt sie sich durch das Auftreten von Ferrocyanokupfer roth, ohne dass ein Niederschlag entsteht, und mit dem Zusatze eines letzten Tropfens Cyankaliumlösung verschwindet diese Färbung wieder, so dass die Flüssigkeit nun ganz farblos erscheint.

Die so modificirte Methode liefert zwar übereinstimmendere, aber immer nur annähernde Resultate*). Wo solche genügen, empfiehlt sie sich ihrer Bequemlichkeit halber.

Ich habe namentlich gefunden, dass auch bei dieser Methode die Anwesenheit von Ammonsalzen nicht ohne Einfluss ist (Analyt. Belege Nr. 87. b.), weshalb die Methode nur brauchbar erscheint, wenn die Feststellung des Wirkungswerthes der Cyankaliumlösung und die Prüfungen damit unter sehr ähnlichen Verhältnissen ausgeführt werden.

§. 120.

6. Wismuthoxyd.

a. Auflösung.

Das metallische Wismuth, das Oxyd und alle sonstigen Wismuthverbindungen löst man am zweckmässigsten in mehr oder weniger verdünnter Salpetersäure. Salzsäure Wismuthlösungen lassen, wenn sie concentrirt sind, beim Abdampfen etwas Chlorwismuth entweichen, was wohl zu beachten.

b. Bestimmung.

Das Wismuth wird als *Oxyd*, als *chromsaures Wismuthoxyd*, als *Schwefelwismuth* oder als *metallisches Wismuth* gewogen. In die Form des Oxyds bringt man die Wismuthverbindungen durch Glühen, durch Fällen als basisch kohlen-saures Salz oder durch wiederholtes Abdampfen salpetersaurer Wismuthoxydlösung, welchen Bestimmungsweisen zuweilen eine Abscheidung als Schwefelwismuth vorhergeht. Der Bestimmung als metallisches Wismuth geht ebenfalls häufig eine Fällung von Schwefelwismuth oder auch als basisches Chlorwismuth voran.

Man kann überführen in:

1. Wismuthoxyd:

- a. *durch Fällung als kohlen-saures Wismuthoxyd*: Sämmtliche Wismuthverbindungen, welche sich in Salpetersäure zu salpetersaurem Wismuthoxyd lösen, so dass gleichzeitig keine andere Säure in der Lösung bleibt;
- b. *durch Glühen*: α . Wismuthsalze mit leichtflüchtigen Sauerstoffsäuren. — β . Wismuthsalze mit organischen Säuren;
- c. *durch Abdampfen*: Wismuth in salpetersaurer Lösung;

*) Fleck verbrauchte bei sechs Versuchen, bei denen absichtlich verschiedene Mengen kohlen-saures Ammon verwendet wurden, für 100 CC. Kupferlösung: im Minimum 15,2, im Maximum 15,75, im Mittel 15,46 CC. Cyankaliumlösung.

- d. *durch Fällung als Schwefelwismuth*: Die Verbindungen des Wismuths ohne Ausnahme.
2. *Chromsaures Wismuthoxyd*:
Alle in 1. a. genannten Verbindungen.
3. *Schwefelwismuth*:
Die Verbindungen des Wismuths ohne Ausnahme.
4. *Metallisches Wismuth*:

Wismuthoxyd, Wismuthoxydsalze, Schwefelwismuth, basisches Chlorwismuth, in welcher letzterer Form das Wismuth aus allen seinen Lösungen gefällt werden kann.

1. *Bestimmung des Wismuths als Oxyd.*

a. *Durch Fällung als kohlen-saures Wismuthoxyd.*

Man versetzt die Wismuthlösung, nachdem man sie, sofern sie zu concentrirt sein sollte, mit Wasser verdünnt hat, mit kohlen-saurem Ammon unter Vermeidung eines irgend bedeutenden Ueberschusses (ob durch die Verdünnung mit Wasser basisch salpetersaures Wismuthoxyd niedergeschlagen worden ist oder nicht, ist für die Bestimmung völlig gleichgültig), erhitzt längere Zeit bis fast zum Kochen, filtrirt alsdann, trocknet und glüht. Man verfährt hierbei genau wie beim Glühen des kohlen-sauren Bleioxyds (§. 116. 1.). Das kohlen-saure Wismuthoxyd geht durch das Glühen in reines Oxyd über. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 86. — Die Methode gibt, wenn die angegebenen Bedingungen ihrer Zulässigkeit erfüllt sind, genaue Resultate. Dieselben sind in der Regel um ein Unbedeutendes zu gering, da das kohlen-saure Wismuthoxyd in kohlen-saurem Ammon nicht absolut unlöslich ist. — Würde man auf die angegebene Art das Wismuth aus einer Schwefelsäure oder Salzsäure enthaltenden Lösung fällen, so bekäme man ein unrichtiges Resultat, weil alsdann mit dem basisch kohlen-sauren Oxyd basisch schwefelsaures Wismuthoxyd, beziehungsweise basisches Chlorwismuth niedergefallen würde, welche durch überschüssiges kohlen-saures Ammon nicht zersetzt werden. — Filtrirte man den Niederschlag ohne zu erwärmen ab, so würde man einen bedeutenden Verlust erleiden, weil in dem Falle sich noch nicht alles basisch kohlen-saure Wismuthoxyd ausgeschieden hätte (Vers. Nr. 88).

b. *Durch Glühen.*

α. Verbindungen wie kohlen-saures oder salpetersaures Wismuthoxyd glüht man in einem Porzellantiegel, bis sie an Gewicht nicht mehr abnehmen.

β. Bei Verbindungen mit organischen Säuren verfährt man wie bei den entsprechenden Kupferverbindungen §. 119. 1. d.

c. *Durch Abdampfen.*

Man dampft die salpetersaure Wismuthoxydlösung in einer Porzel-

lansch
zurück
einem
fällt n
Mal.
nach S
Inhalt
1 Thl.
Berühr
aus, tr

M
Gas.
säure
wasser
durch
Ueberz
man,
den Ni
Wasser
freien
D
handel
Wismu
3. und
M
von de
auch,
Nieder
völlige
oder S
das Fi

2.

M
Salpeter
lösung
reinem
dass d
die Wi

*)

lanschale im Wasserbade ab, bis das neutrale Salz in syrupdicker Lösung zurückbleibt, setzt Wasser zu, löst die entstehenden weissen Krusten mit einem Glasstabe von den Wänden ab, verdampft wieder im Wasserbade, fällt neuerdings mit Wasser und wiederholt dies im Ganzen drei bis vier Mal. Nachdem die auf dem Wasserbade stehende trockene Masse Geruch nach Salpetersäure nicht mehr wahrnehmen lässt, übergiesst man den Inhalt der Schale nach völligem Erkalten mit einer kalten Lösung von 1 Thl. salpetersaurem Ammon in 500 Thln. Wasser, lässt kurze Zeit in Berührung, filtrirt, wäscht mit der Lösung von salpetersaurem Ammon aus, troknet und glüht (§. 53). Resultate sehr befriedigend. (J. Löwe*).

d. Durch Fällung als Schwefelwismuth.

Man fällt die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser oder Gas. (Dem zum Verdünnen bestimmten Wasser setzt man etwas Essigsäure zu, so dass kein basisches Salz gefällt wird.) Wenn der Schwefelwasserstoff stark vorwaltet, der Niederschlag sich abgesetzt hat und man durch nochmaligen Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser die Ueberzeugung gewonnen hat, dass alles Wismuth ausgefällt ist, filtrirt man, während die Flüssigkeit noch stark nach Schwefelwasserstoff riecht, den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser aus. — Oder man versetzt mit Ammon bis zur Abstumpfung der freien Säure, dann mit Schwefelammonium im Ueberschuss.

Den abfiltrirten Niederschlag kann man nun in dreierlei Weise behandeln, je nachdem man ihn als Schwefelwismuth wägen, in metallisches Wismuth oder aber in Oxyd überführen will. Jene Methoden werden in 3. und 4. beschrieben, letztere ist hier zu besprechen.

Man behandelt den ausgewaschenen Niederschlag, nachdem man ihn von dem auf einer Glasplatte ausgebreiteten Filter abgespritzt hat, oder auch, wenn dies nicht thunlich wäre, das Filter mit dem noch feuchten Niederschlage mit mässig starker Salpetersäure in gelinder Wärme bis zur völligen Zersetzung, verdünnt mit Wasser, dem man etwas Essigsäure oder Salpetersäure zugesetzt hat, filtrirt, wäscht mit eben solchem Wasser das Filter aus und fällt das Filtrat nach a.

2. *Bestimmung des Wismuths als chromsaures Wismuthoxyd* (nach J. Löwe**).

Man giesst die möglichst neutrale, nöthigenfalls von überschüssiger Salpetersäure durch Abdampfen im Wasserbade befreite Wismuthoxydlösung in eine in einer Porzellanschale befindliche warme Auflösung von reinem sauren chromsauren Kali unter Umrühren ein und sorgt dafür, dass das chromsaure Alkali etwas vorwaltet. Das Gefäss, in dem sich die Wismuthlösung befand, spült man mit salpetersäurehaltigem Wasser

*) Journ. f. prakt. Chem. 74. 344. **) Journ. f. prakt. Chem. 67. 464.

nach. Der entstandene Niederschlag muss durch seine ganze Masse orange gelb und dicht sein, ist er eigelb und flockig, so fehlt es an chromsaurem Kali. Nach Zusatz einer neuen Menge desselben kocht man in dem Falle, bis der normale Zustand eingetreten, vermeidet aber immer einen zu grossen Ueberschuss des Kalisalzes. Man kocht jetzt den Inhalt der Schale unter Umrühren 10 Minuten lang, wäscht den Niederschlag anfangs durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser und Decantiren durch ein gewogenes Filter, zuletzt auf diesem mit siedendem Wasser vollständig aus, trocknet denselben bei etwa 120° C. und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 86. 100 Thle. desselben enthalten 69,78 (nicht 69,59, wie S. 161 angegeben) Wismuthoxyd. Resultate recht befriedigend.

3. Bestimmung des Wismuths als Schwefelwismuth.

Man fällt das Wismuth nach 1. d. als Schwefelwismuth, befreit es, sofern ihm freier Schwefel beigemischt ist, davon durch Auskochen mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron oder durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff (vergleiche die Bestimmung des Quecksilbers als Quecksilbersulfid, §. 118. 3.), filtrirt auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter ab, trocknet bei 100° C. und wägt.

Beim Trocknen ist Vorsicht nöthig. Anfangs nimmt das Filter mit dem Niederschlag an Gewicht ab, indem Wasser verdunstet, später nimmt es an Gewicht wieder zu, indem das Schwefelwismuth Sauerstoff aufnimmt. Man wäge daher von 1/2 Stunde zu 1/2 Stunde und betrachte das erhaltene niedrigste Gewicht als das richtige, vergl. Analyt. Belege Nr. 58. Eigenschaften und Zusammensetzung §. 86. e.

Das Schwefelwismuth durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Wismuth zu verwandeln, ist nicht rathsam, da die vollständige Umwandlung sehr lange Einwirkung erfordert. In Betreff der Reduction mit Cyankalium siehe 4.

4. Bestimmung des Wismuths als metallisches Wismuth.

Man schmelzt das zu reducirende Wismuthoxyd, Schwefelwismuth oder basische Chlorwismuth in einem nicht zu kleinen Porzellantiegel mit etwa der fünffachen Menge gewöhnlichen Cyankaliums. Oxyd und basisches Chlorwismuth erfordern zur vollständigen Reduction kürzeres Schmelzen bei geringerer Hitze, Schwefelwismuth längeres Schmelzen bei grösserer Hitze. Die Operation ist gelungen, wenn man nach dem Behandeln mit Wasser Metallkörner erhält. Man wäscht dieselben erst rasch und vollständig mit Wasser, dann mit wässrigem, zuletzt mit starkem Alkohol, trocknet und wägt. Zeigt sich, wenn man Schwefelwismuth reducirt, bei der Behandlung der Schmelze mit Wasser ausser den Metallkörnern noch ein schwarzes Pulver (ein Gemenge von Wismuth mit Schwefelwismuth), so muss letzteres nochmals mit Cyankalium geschmolzen werden.

Um die Unrichtigkeit zu vermeiden, welche daraus hervorgehen kann, dass der Tiegel angegriffen wird und Porzellantheilchen sich bei dem

metall
getrock
Filter
wieder
zunah
I
Reduc
empfo
hande
Ammo
natriu
gerem
sigkei
wenn
vollstä
vollstä
Angab
und z
muth
etwas
sind,

a
C
verbin

I
cadmi

M

1. Ca

a. d

u

—

b. d

z

2. Sch

S

I

M

gewas

—

*)

metallischen Wismuth befinden, wägt man den Tiegel sammt einem darin getrockneten Filterchen vor dem Versuch, sammelt das Wismuth auf dem Filterchen, trocknet es darin und wägt schliesslich das gefüllte Filter wieder sammt dem Porzellantiegel. Man erkennt, dass die Gewichtszunahme gleich dem Wismuth ist. Resultate gut (H. Rose *).

Die Fällung des Wismuths als basisches Chlorwismuth und die Reduction desselben mit Cyankalium ist erst in neuester Zeit von H. Rose **) empfohlen worden. Um sie auszuführen, stumpft man einen etwa vorhandenen grösseren Ueberschuss an freier Säure mit Kali, Natron oder Ammon fast ab, fügt — wenn nicht schon Salzsäure vorhanden — Chlor-natrium in genügender Menge, dann ziemlich viel Wasser zu. Nach längerem Stehen prüft man, ob eine Probe der überstehenden klaren Flüssigkeit durch weiteren Wasserzusatz etwa noch getrübt wird, und setzt, wenn dies der Fall, zum Ganzen noch so lange Wasser, bis die Ausfällung vollständig ist. Man filtrirt schliesslich den Niederschlag ab, wäscht ihn vollständig mit kaltem Wasser aus und schmelzt den getrockneten nach Angabe mit Cyankalium. — Den Niederschlag bei 100° C. zu trocknen und zu wägen und daraus nach der Formel $2\text{BiO}_3 + \text{BiCl}_3$ das Wismuth zu berechnen, ist weniger rätlich, da es sich beim Auswaschen etwas zersetzt, auch, wenn Schwefelsäure, Phosphorsäure etc. zugegen sind, Antheile dieser Säure enthält. Resultate genau.

§. 121.

7. Cadmiumoxyd.

a. Auflösung.

Cadmium, Cadmiumoxyd und alle in Wasser unlöslichen Cadmiumverbindungen löst man in Salzsäure oder Salpetersäure.

b. Bestimmung.

Das Cadmium wird nach §. 87 entweder als *Oxyd* oder als *Schwefelcadmium* gewogen.

Man kann verwandeln in:

1. Cadmiumoxyd:

a. *durch Füllen*: Die in Wasser löslichen Verbindungen, — diejenigen unlöslichen, deren Säure beim Auflösen in Salzsäure entfernt wird, — Cadmiumsalze mit organischen Säuren;

b. *durch Glühen*: Die Cadmiumsalze mit leicht flüchtigen oder leicht zersetzbaren unorganischen Sauerstoffsäuren.

2. Schwefelcadmium:

Sämmtliche Cadmiumverbindungen ohne Ausnahme.

1. Bestimmung des Cadmiums als Cadmiumoxyd.

a. Durch Fällung.

Man fällt mit kohlensaurem Natron oder Kali und glüht den ausgewaschenen Niederschlag von kohlensaurem Cadmiumoxyd, wodurch er

*) Poggend. Annal. 91. 104 und 110. 136. **) Poggend. Annal. 110. 425.

in reines Oxyd übergeht. Verfahren beim Fällen wie bei Zink §. 108. 1. a. — Da das Cadmiumoxyd, welches am Filter hängen bleibt, leicht reducirt und verflüchtigt wird, so muss, um dies zu verhüten, Vorsicht angewandt werden. Zunächst wähle man ein Filter von dünnem Papier, bringe den getrockneten Niederschlag möglichst vollständig in den Tiegel, sodann befeuchte man das wieder in den Trichter eingesetzte Filter mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Ammon, lasse es wieder trocken werden, lege es dann wie üblich zusammen und verbrenne es vorsichtig in der Platinspirale. Nachdem man die Asche zu dem Niederschlag in den Tiegel gebracht hat, glühe man vorsichtig, so dass die Einwirkung reducirender Gase vermieden wird, und wäge endlich. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 87. Resultate gut.

b. Durch Glühen.

Verfahren wie bei Zink §. 108. 1. c.

2. *Bestimmung des Cadmiums als Schwefelcadmium.*

Man fällt neutrale oder saure Lösungen mit in hinlänglichem Ueberschuss anzuwendendem Schwefelwasserstoffwasser oder Gas. Da bei zu starkem Vorwalten von Salz- oder Salpetersäure, namentlich bei mangelnder Verdünnung, die Ausfällung unvollständig bleiben kann, so vermeide man solches und prüfe jedenfalls die klar abgesetzte Flüssigkeit, ob eine Probe bei Zusatz von relativ viel Schwefelwasserstoffwasser klar bleibt, bevor man abfiltrirt. — Alkalische Cadmiumlösungen kann man mit Schwefelammonium fällen. — Ist das Schwefelcadmium frei von beigemengtem Schwefel, so sammelt man es ohne Weiteres auf einem gewogenen Filter, trocknet bei 100° C. und wägt, — enthält es dagegen freien Schwefel, so kann man es davon durch Auskochen mit einer Lösung von schwefligsaurem Natron, oder durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff befreien (Verfahren wie bei Quecksilber §. 118. 3.) Resultate genau. — Zuweilen lässt sich auch dem Niederfallen des Schwefels dadurch vorbeugen, dass man zur Cadmiumlösung Cyankalium fügt bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlages, und diese Lösung mit Schwefelwasserstoff fällt.

Will man das Schwefelcadmium nicht als solches wägen, so erwärme man es sammt dem Filter mit mässig starker Salzsäure, bis der Niederschlag gelöst und der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, filtrire und fälle die Lösung, nachdem man den Ueberschuss der freien Säure durch Abdampfen grösstentheils entfernt hat, nach 1. a.

Anhang zur fünften Gruppe.

§. 122.

8. Palladiumoxydul.

Das Palladiumoxydul führt man zum Behufe seiner Bestimmung in *metallisches Palladium* oder — bei manchen Scheidungen — in *Kalium-Palladiumchlorid* über.

1. *Bestimmung als Palladium.*

- a. Man versetzt die mit kohlen-saurem Natron fast vollkommen neutralisirte Lösung des Palladiumchlorürs mit einer Auflösung von Cyanquecksilber, lässt längere Zeit digeriren, filtrirt den bei verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit entstehenden gelbweissen Niederschlag von Palladiumcyanür ab, wäscht ihn aus, trocknet, glüht und wägt das daraus resultirende Metall. — Enthält die Lösung salpetersaures Oxydul, so verdampfe man sie erst mit Salzsäure zur Trockne, denn der aus jener erhaltene Niederschlag verpufft beim Glühen (Wollaston).
- b. Man versetzt die Lösung des Palladiumchlorürs oder salpetersauren Oxyduls mit ameisensaurem Natron oder Kali und erwärmt, bis keine Kohlensäure mehr entweicht. Das Palladium schlägt sich in glänzenden Blättchen nieder (Döbereiner).
- c. Man fällt die saure Palladiumlösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, wäscht mit siedendem Wasser aus, röstet und führt entweder das entstandene basisch schwefelsaure Palladiumoxydul durch Glühen über dem Gasgebläse in reines Metall über, oder man löst es in Salzsäure und fällt nach a.

Das *metallische Palladium* läuft in gelinder Glühhitze violett bis blau an, erhält aber in höherer Temperatur seinen Glanz wieder. Eine merkliche Gewichts-differenz findet dabei nicht statt; es schmilzt nur bei sehr hohen Temperaturgraden. Es löst sich leicht in Königswasser, schwer in reiner, leichter in salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure, schwer in kochendem Schwefelsäurehydrat.

2. *Bestimmung als Kaliumpalladiumchlorid.*

Man verdampft die Lösung des Chlorpalladiums mit Chlorkalium und Salpetersäure zur Trockne und behandelt die Salzmasse kalt mit Alkohol von 0,833 specif. Gewicht, worin das Kaliumpalladiumchlorid unlöslich ist. Man sammelt es auf einem gewogenen Filter, trocknet bei 100° C. und wägt. Resultate ein Geringes zu niedrig, da Spuren des Doppelsalzes in die weingeistige Lösung übergehen (Berzelius).

Das Kaliumpalladiumchlorid ist ein aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes zinnberrothes oder, wenn die Kryställchen etwas grösser sind, braunes Pulver. Es löst sich in kaltem Wasser sehr wenig, in kaltem Weingeist von obiger Concentration fast nicht. Es enthält 26,701 Proc. Palladium.

Sechste Gruppe.

Goldoxyd, Platinoxid, Antimonoxid, Zinnoxid, Zinnoxidul, arsenige und Arseniksäure, (Molybdänsäure.)

§. 123.

1. Goldoxyd.

a. Auflösung.

Metallisches Gold und sämtliche in Wasser unlösliche Goldverbindungen erwärmt man mit Salzsäure und fügt nach und nach Salpetersäure zu bis zur erfolgten Lösung, oder man digerirt wiederholt mit starkem Chlorwasser. Letztere Methode wendet man namentlich dann an, wenn man kleine Mengen Gold lösen und beigemengte fremde Oxyde ungelöst lassen will.

b. Bestimmung.

Das Gold wird stets als *reines Metall* gewogen. In diesen Zustand bringt man seine Verbindungen entweder durch Glühen oder durch Fällung als Gold oder Schwefelgold.

Man verwandelt in:

Gold:

- a. *durch Glühen*: Sämtliche Verbindungen des Goldes, in welchen keine an und für sich fixe Säure enthalten ist;
- b. *durch Fällung als Gold*: Alle Verbindungen ohne Ausnahme, bei denen a. sich nicht anwenden lässt;
- c. *durch Fällung als Schwefelgold*: Goldverbindungen, wenn sie sich mit gewissen anderen Metallen in einer Lösung befinden, behufs der Scheidung.

Bestimmung als metallisches Gold.

a. Durch Glühen.

Man erhitzt in einem bedeckten Porzellantiegel anfangs sehr gelinde, zuletzt zum Glühen und wägt das rückbleibende reine Gold. — Eigenschaften des Rückstandes §. 88. Resultate höchst genau.

b. Durch Fällung als Gold.

α. Ist die Goldlösung frei von Salpetersäure, so versetzt man sie mit etwas Salzsäure, sofern sie noch keine solche im freien Zustande enthält, fügt eine klare Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul im Ueberschuss zu, erwärmt gelinde ein paar Stunden hindurch, bis sich das gefällte feine Goldpulver abgesetzt hat, filtrirt, wäscht aus, trocknet und glüht nach §. 52. Die Fällung nimmt man am besten in einer Porzellan-

scha
absp
sult
Fehl

von
Syr
Was
stan
von
in k

wün
verse
Bech
saur
noch
bede
sich
wäsc
gros
dam
Gold
dünn
(H.

schu
ihn
scha

verb
Wär

in d
nium
fällu

schale vor, weil man aus einer solchen das schwere feine Pulver leichter abspülen kann, als aus einem Becherglase. — Die Genauigkeit der Resultate hängt lediglich von der Sorgfalt bei der Ausführung ab, denn Fehlerquellen hat die Methode nicht.

β. Enthält die Goldlösung Salpetersäure, so dampft man sie unter von Zeit zu Zeit erneutem Zusatz von Salzsäure im Wasserbade bis zur Syrupeconsistenz ab, nimmt den Rückstand mit Salzsäure enthaltendem Wasser auf und verfährt mit der Lösung nach α. Sollte sich der Rückstand nicht klar lösen, d. h. sollte Goldpulver ungelöst bleiben, herrührend von in Chlorür und Gold zerlegtem Chlorid, so ändert dies das Verfahren in keiner Weise.

γ. In Fällen, in welchen man kein Eisen in das Filtrat zu bekommen wünscht, reducirt man das Gold mit Oxalsäure in folgender Weise. Man versetzt die, nöthigenfalls von Salpetersäure nach β. befreite, in einem Becherglase befindliche verdünnte Lösung mit Oxalsäure oder mit oxalsaurem Ammon im Ueberschuss, fügt etwas Salzsäure hinzu, falls solche noch nicht zugegen sein sollte, und stellt das Glas, mit einer Glasplatte bedeckt, zwei Tage an einen mässig warmen Ort. Nach dieser Zeit findet sich alles Gold in gelben Blättchen ausgeschieden, welche man abfiltrirt, wäscht, trocknet und glüht. — Enthält die zu fällende Goldlösung einen grossen Ueberschuss von Salzsäure, so ist solche grossentheils zu verdampfen, ehe man verdünnt und die Oxalsäure zufügt. — Enthält die Goldlösung alkalische Chlormetalle, so muss man mit vielem Wasser verdünnen und lange stehen lassen, um vollständige Fällung zu bewirken (H. Rose).

c. Durch Fällung als Schwefelgold.

Man leitet in die verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff im Ueberschuss, filtrirt den Niederschlag, ohne zu erwärmen, rasch ab und glüht ihn nach dem Auswaschen und Trocknen in einem Porzellantiegel. Eigenschaften des Niederschlages §. 88. — Fehlerquellen keine.

§. 124.

2. Platinoxyd.

a. Auflösung.

Metallisches Platin, sowie sämtliche in Wasser unlösliche Platinverbindungen löst man durch Digestion mit Königswasser in gelinder Wärme.

b. Bestimmung.

Das Platin wird stets im *reinen Zustande* gewogen. Man führt es in denselben entweder durch Fällung als Kalium-Platinchlorid, Ammonium-Platinchlorid oder Schwefelplatin, durch Glühen oder durch Ausfällung mit Reductionsmitteln über.

Sämmtliche Platinverbindungen lassen sich in den meisten Fällen auf jede der angeführten Weisen in Platin überführen. Welche in speciellen Fällen die zweckmässigste ist, ergibt die Betrachtung der Umstände leicht. Wenn sie zulässig ist, verdient die Ueberführung in Platin durch blosses Glühen den Vorzug. Die Fällung als Schwefelplatin wendet man nur bei Scheidung des Platins von anderen Metallen an.

Bestimmung als Platin.

a. Durch Fällung als Ammonium-Platinchlorid.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche, nöthigenfalls durch Abdampfen im Wasserbade concentrirte Lösung mit Ammon, bis der Ueberschuss der Säure (sofern welcher vorhanden) grösstentheils, aber nicht ganz, gesättigt ist, fügt Salmiak im Ueberschuss hinzu und versetzt mit einer ziemlich bedeutenden Menge absoluten Alkohols. Man lässt nunmehr den Niederschlag in dem mit einer Glasplatte zu bedeckenden Glase 24 Stunden stehen, filtrirt ihn alsdann auf einem nicht gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit Weingeist von etwa 80 Proc. aus, bis die Substanzen, von denen man das Platin trennen will, gewaschen sind, trocknet sorgfältig, glüht und wägt. — Bei dem Glühen verfährt man folgendermaassen. Man bringt den Niederschlag im Filter eingehüllt in einen gewogenen Porzellantiegel, bedeckt denselben und erhitzt ihn längere Zeit ganz gelinde, bis kein Salmiak mehr entweicht, alsdann nimmt man den Deckel weg, legt den Tiegel schief (§. 52) und lässt das Filter verbrennen. — Zuletzt gibt man eine Zeit lang starke Hitze und wägt dann. Bei grösseren Mengen nimmt man dies letzte Glühen zweckmässig in einem Wasserstoffstrom (§. 108, Fig. 61 oder 62) oder unter Zusatz von etwas Oxalsäure vor, um vollständiger Zersetzung sicher zu sein. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 89. Die Resultate fallen befriedigend aus, in der Regel um ein Unbedeutendes zu gering, weil der Platinsalmiak in Weingeist nicht ganz unlöslich ist (Vers. Nr. 16), und weil bei nicht ganz vorsichtigem Erhitzen mit den Salmiakdämpfen leicht eine Spur des unzerlegten Doppelsalzes weggeführt wird.

Ungenaue Resultate würde man erhalten, wenn man den Platinsalmiak als solchen wöge, indem es, wie ich mich durch directe Versuche überzeugte, nicht möglich ist, denselben durch Auswaschen mit Weingeist von allem mit niedergefallenem Salmiak zu befreien, ohne gleichzeitig einen merklichen Antheil Platinsalmiak aufzulösen. — In der Regel fallen aber so erhaltene Resultate um einige Procent zu hoch aus.

b. Durch Fällung als Kalium-Platinchlorid.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche Lösung (sofern nöthig) mit reiner Kalilauge, bis der grösste Theil der freien Säure abgestumpft ist, alsdann mit Chlorkalium im geringen Ueberschuss und fügt — nöthigenfalls nach vorherigem Concentriren — eine ziemliche Menge absoluten Alkohols hinzu. Nach 24 Stunden filtrirt man den Nie-

§. 124.]

ders
Spi
Gew
des
mitt
gel.
dem
in d
mehr
Stäb
giess
bleib
einf
volls
sam

sulta
einer
und
Wen
Wass
setzu
Das
da m
wasc
kann
§. 10
eine

stoff
filtr
— F
tate

schaf

regul
Rasch
welch

erschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit 70procentigem Spiritus aus, trocknet ihn vollkommen bei 100° C. und bestimmt sein Gewicht. Man wägt alsdann eine Kugelhöhre leer, bringt einen Theil des getrockneten Niederschlages in die Kugel, reinigt die Röhrenansätze mittelst einer Federfahne und bestimmt das Gewicht des Inhalts der Kugel. Man verbindet die Kugelhöhre nunmehr mit einem Apparat, aus dem sich trockenes Wasserstoffgas entwickelt, erhitzt den Niederschlag in dem Wasserstoffstrome zum Glühen, bis sich keine salzsauren Dämpfe mehr entbinden (was durch Annäherung eines mit Ammon befeuchteten Stäbchens leicht zu ersehen), lässt erkalten, füllt die Röhre mit Wasser, giesst die entstandene Chlorkaliumlösung vorsichtig ab, wäscht das rückbleibende Platin sorgfältig aus, trocknet alsdann die Röhre (was am einfachsten mit Hülfe des Wasserstoffstromes geschieht) durch Erhitzen vollständig aus, wägt das erhaltene Platin und berechnet daraus die Gesamtmenge des im erst gewogenen Niederschlag enthaltenen.

Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 89. Die Resultate fallen genauer aus, als bei der in a. genannten Methode, indem einerseits das Kalium-Platinchlorid unlöslicher ist, als der Platinsalmiak, und indem andererseits beim Glühen minder leicht ein Verlust entsteht. Weniger genau fallen dieselben aus, wenn man das Glühen nicht in einem Wasserstoffstrome, sondern im Tiegel vornimmt, indem alsdann die Zersetzung, wenigstens bei grösseren Mengen, nicht ganz vollständig ist. — Das Kalium-Platinchlorid als solches zu wägen, ist nicht ausführbar, da man es — ohne einen Theil zu lösen — nicht vollständig durch Auswaschen mit Weingeist von mit niedergefallenem Chlorkalium befreien kann. Statt in der Kugelhöhre kann man die Reduction auch in dem in §. 108 (Fig. 61 oder Fig. 62) beschriebenen Apparate, oder in einem in eine weitere Röhre geschobenen Schiffchen vornehmen.

c. Durch Fällung als Schwefelplatin.

Man fällt die Platinlösung je nach Umständen durch Schwefelwasserstoffwasser oder Gas, erhitzt die Mischung bis zum beginnenden Kochen, filtrirt, wäscht aus und glüht den getrockneten Niederschlag nach §. 52. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 89. — Resultate genau.

d. Durch Glühen.

Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Gold §. 123. — Eigenschaften des Rückstandes §. 89. Resultate höchst genau.

e. Durch Fällung mit Reductionsmitteln.

Will man das Platin aus seinen Lösungen durch Reductionsmittel regulinisch ausscheiden, so kann man sich dazu vieler Mittel bedienen. Rasch wird es gefällt durch Eisenvitriol und Natron- oder Kalilauge (in welchem Falle durch nachherigen Zusatz von Salzsäure das Eisenoxydul-

oxydhydrat zu entfernen ist, Hempel), oder durch reines Zink (welches zuletzt durch Salzsäure vollständig zu lösen ist), etwas langsamer und nur beim Erhitzen durch ameisensaure Alkalien. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt aus Platin-Chloridlösung ebenfalls alles Platin aus. Der braune Niederschlag lässt beim Glühen Quecksilberchlorür entweichen und hinterlässt Platin.

§. 125.

Antimonoxyd.

a. Auflösung.

Das Antimonoxyd, sowie sämtliche in Wasser unlösliche oder durch Wasser zersetzbare Antimonverbindungen löst man in mehr oder weniger concentrirter Salzsäure, metallisches Antimon am besten in Königswasser. Beim Kochen einer salzsauren Lösung des Antimonchlorürs verflüchtigen sich Spuren des letzteren. Concentriert man daher eine solche Lösung durch Abdampfen, so entsteht daraus Verlust. — Wäre bei sehr verdünnten Lösungen Abdampfen geboten, so übersättige man jene mit Kalilauge. — Sollen salzsaure Lösungen von Antimonoxyd mit Wasser verdünnt werden, so fügt man zuvor, um einer Ausscheidung von basischem Salze vorzubeugen, Weinsteinsäure zu. Beim Verdünnen einer sauren salzsauren Auflösung von Antimonsäure hat man darauf zu achten, dass man das Wasser nicht allmählich und in kleineren Portionen zusetzt (in welchem Falle Trübung erfolgt), sondern in grösserer Menge und auf ein Mal (wobei die Flüssigkeit klar bleibt).

b. Bestimmung.

Das Antimon wird entweder als *Schwefelantimon*, im *regulinischen Zustande* oder als *antimonsaures Antimonoxyd* gewogen, oder aber auf maassanalytischem Wege bestimmt.

Die Oxyde des Antimons und ihre Verbindungen mit leicht flüchtigen oder zersetzbaren Sauerstoffsäuren lassen sich durch blosses Glühen in antimonsaures Antimonoxyd überführen. — Aus Lösungen fällt man das Antimon fast immer zuerst als Schwefelantimon, welches man dann zum Behufe der Gewichtsbestimmung entweder in wasserfreies Sulfür, in metallisches Antimon oder in antimonsaures Antimonoxyd überführen oder maassanalytisch bestimmen kann. — Die Methode, das Antimon mit Jodlösung zu titriren, ist nur dann zulässig, wenn man es als reines Oxyd in Lösung hat. Sie ist daher nur beschränkter Anwendung fähig.

1. Bestimmung als Schwefelantimon.

Man versetzt die Antimonlösung mit etwas Salzsäure, wenn sie solche noch nicht enthält, dann mit Weinsäure und verdünnt sie, wenn

nöthig, mit Wasser in ziemlichem Grade. Die klare Lösung bringt man am besten in einen Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Korke oder einer solchen Kautschukkappe versehen ist; durch die eine Bohrung führt ein aussen im rechten Winkel gebogenes Rohr bis fast zum Boden des Kolbens, in der zweiten steckt ein nur wenig in den Kolben ragendes, aussen zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr, dessen äusseren Schenkel man ein wenig in Wasser tauchen lässt. Man leitet nun durch das erstgenannte Rohr Schwefelwasserstoffgas bis zum starken Vorwalten, stellt den Kolben an einen mässig warmen Ort und leitet nach einiger Zeit statt des Schwefelwasserstoffgases Kohlensäure ein, bis der Ueberschuss des ersteren ziemlich vollständig entfernt ist. Man filtrirt den Niederschlag ohne Unterbrechung auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn rasch und vollständig mit Wasser aus, dem man einige Tropfen Schwefelwasserstoffwasser zusetzt, trocknet bei 100° C. und wägt. — Der so gewogene Niederschlag enthält immer noch etwas Wasser, er kann ferner freien Schwefel enthalten, und enthält solchen namentlich dann immer, wenn die Lösung des Antimons neben Oxyd oder Chlorür Antimonsäure oder die ihr entsprechende Chlorverbindung enthalten hat, weil dann der Fällung eine unter Schwefelabscheidung erfolgende Reduction der höheren Chlor- oder Sauerstoffstufe zu Oxyd oder Chlorür vorhergeht (H. Rose).

Aus diesen Gründen ist eine weitere Prüfung des gefällten Schwefelantimons unerlässlich nöthig.

Man erhitzt zu dem Ende eine Probe des gewogenen Niederschlages mit starker Salzsäure. Löst sich dieselbe

- a. klar, so enthält der Niederschlag nur SbS_3 , scheidet sich dagegen
- b. Schwefel ab, so ist eingemengter freier Schwefel vorhanden.

Im Falle a. wägt man (um das in dem bei 100° C. getrockneten Niederschlage enthaltene Wasser zu beseitigen) den grösseren Theil des Niederschlages in einem Porzellanschiffchen ab, schiebt dieses in ein hinlänglich weites, etwa 2 Decimeter langes Glasrohr, leitet durch letzteres einen langsamen Strom trockenes kohlen-saures Gas und erhitzt das Schiffchen mittelst einer darunter hin und her bewegten Lampe vorsichtig, bis der zuvor orangefarbene Niederschlag schwarz geworden ist. Man lässt im Kohlensäurestrom erkalten, wägt und erfährt so die im aliquoten Theil und somit auch die im ganzen Niederschlage enthaltene Menge wasserfreien Schwefelantimons. Resultate befriedigend. Der in den Anal. Bel. Nr. 89 angeführte Versuch lieferte 99,24 statt 100. Trocknet man dagegen nur bei 100° C., so erhält man etwa 2,0 Proc. zu viel, vgl. ebendasselbst. Eigenschaften des Niederschlages §. 90.

Im Falle b. verfährt man ebenso wie bei a. angegeben, doch erhitzt man den Inhalt des Schiffchens weit stärker und so lange, bis bei weiterem Erhitzen kein Schwefel mehr ausgetrieben wird. Hierbei wird aller beigemengte freie Schwefel entfernt; der Rückstand ist reines Anti-

monsulfür (SbS_3). Es muss sich in rauchender Salzsäure beim Erhitzen ohne Abscheidung von Schwefel lösen.

Nach Bunsen führt man das Schwefelantimon zum Behufe der Gewichtsbestimmung am besten in antimonsaures Antimonoxyd über (siehe 2).

In dem bei 100° C. getrockneten Niederschlage kann man auch geradezu das Antimon bestimmen. Man wägt zu dem Ende einen aliquoten Theil in einer Kugelhöhle ab, leitet Wasserstoffgas hindurch und erhitzt anfangs sehr gelinde, allmählich stärker, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht. Hierbei lässt sich jedoch ein geringer Verlust kaum vermeiden, indem sehr leicht ein kleiner Theil des Antimons dem Wasserstoffgase mechanisch folgt.

Die Methode, in dem bei 100° C. getrockneten Niederschlage den Schwefel zu bestimmen (§. 148) und das Antimon aus der Differenz zu berechnen, liefert nicht ganz richtige Resultate, weil in dem Niederschlage ausser Antimon und Schwefel auch noch Wasser enthalten ist. Soll dieses indirecte Verfahren angewandt werden, so muss immer erst dieses Wasser, so wie es in a. beschrieben worden, ausgetrieben werden.

Die Methode, das Antimon im Schwefelantimon maassanalytisch und indirect zu bestimmen, siehe 3. b.

2. Bestimmung als antimonsaures Antimonoxyd.

a. Hat man Antimonoxyd oder eine Verbindung desselben mit einer leicht flüchtigen oder leicht zersetzbaren Sauerstoffsäure, so dampft man vorsichtig mit Salpetersäure ab und glüht zuletzt längere Zeit bis zu constant bleibendem Gewichte. Der Versuch kann ohne Gefahr im Platintiegel gemacht werden. Hat man mit Antimonsäure zu thun, so ist das Abdampfen mit Salpetersäure nicht nöthig.

b. Soll Schwefelantimon in antimonsaures Antimonoxyd übergeführt werden, so verfährt man nach einer der beiden folgenden von Bunsen*) angegebenen Methoden.

a. Man behandelt das trockene Schwefelantimon, nachdem man es mit einigen Tropfen einer Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht benetzt hat, mit der acht- bis zehnfachen Menge rauchender Salpetersäure**) in einem gewogenen, mit concavem Deckel versehenen Porzellantiegel, und lässt die Säure allmählich im Wasserbade verdunsten. Der Schwefel scheidet sich anfangs als feines Pulver aus, oxydirt sich aber während des Eindampfens leicht und vollständig. Die im Tiegel zurückbleibende

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 106. 3.

**) Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht lässt sich hierzu nicht anwenden, da ihr Siedepunkt nicht wie der der rauchenden Säure bei 86° C., also unter dem Schmelzpunkte des Schwefels, sondern fast 10° C. über letzterem liegt. In Folge dieses Umstandes schmilzt bei Anwendung einer Säure von 1,42 specif. Gewicht der ausgeschiedene Schwefel zu Tropfen zusammen, welche der Oxydation hartnäckig widerstehen.

weiss
durch
Ist d
Schw
mit S

Meng
silber
lantie
treten
die T
man d
Flamm
Spure
dann
monox
stand
wägt
Spur

— W
Queck
Einwi
gefüt
muss
weil s
wasch
und d
eines
bedarf

3
I
zu bes

*)
das ver
bringt
einem
Höhlun
schmelz
oben un
passend
zustelle
silberox
Patriz
Tiegels
ausgekl
beim G

weisse Masse besteht aus Antimonsäure und Schwefelsäure und lässt sich durch Glühen ohne Verlust in antimonsaures Antimonoxyd überführen. Ist dem zu oxydirenden Niederschlag ein grosser Ueberschuss von freiem Schwefel beigemischt, so entfernt man denselben zuvor durch Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff (siehe β . am Ende).

β . Man mengt das Schwefelantimon mit der 30- bis 50fachen Menge reinen, am besten auf nassem Wege (§. 60. 4.) dargestellten Quecksilberoxyds und erhitzt das Gemenge allmählich in einem offenen Porzellantiegel. Sobald die Oxydation beginnt, was man an der plötzlich eintretenden Entwicklung grauer Quecksilberdämpfe erkennt, mässigt man die Temperatur. Lässt die Entwicklung der Dämpfe nach, so steigert man die Temperatur wieder, beachtet aber stets, dass keine reducirenden Flammengase mit dem Inhalt des Tiegels zusammentreffen. Die letzten Spuren Quecksilberoxyd entfernt man über dem Gasgebläse und wägt dann das als zartes, weisses Pulver zurückbleibende antimonsaure Antimonoxyd. Da das Quecksilberoxyd in der Regel eine Spur fixen Rückstand beim Glühen lässt, so bestimmt man denselben ein für alle Mal, wägt das zugesetzte Quecksilberoxyd annähernd und zieht die bekannte Spur seines fixen Rückstandes von dem antimonsauren Antimonoxyd ab. — Weit rascher als im Porzellantiegel erfolgt die Verflüchtigung des Quecksilberoxyds im Platintiegel. Derselbe muss aber, um ihn vor der Einwirkung des Antimons zu schützen, mit Quecksilberoxyd gut ausgefüttert werden*). — Enthält das Schwefelantimon freien Schwefel, so muss dieser vor der Oxydation durch Schwefelkohlenstoff entfernt werden, weil sonst eine schwache Verpuffung unvermeidlich ist. Der zum Auswaschen benutzte Schwefelkohlenstoff kann auf die leichteste Art rectificirt und dann von Neuem verwendet werden, so dass man zum Auswaschen eines Niederschlages nicht mehr als 10 bis 15 Grm. Schwefelkohlenstoff bedarf.

3. *Maassanalytische Bestimmungsweisen.*

Die in Vorschlag gekommenen Methoden, das Antimon volumetrisch zu bestimmen, beruhen entweder:

*) Die Ausfütterung bewerkstelligt Bunsen auf folgende Art. Man erweicht das verschlossene Ende eines gewöhnlichen Probirrohres vor der Glasbläserlampe, bringt dasselbe noch weich in den Mittelpunkt des Platintiegels und bläst es zu einem kleinen Kolben aus, der unter diesen Umständen genau die Form der inneren Höhlung des Tiegels annimmt. Man sprengt nun den Boden dieses Kölbchens ab, schmelzt den scharfen Rand vorsichtig glatt und erhält auf diese Weise eine hohle, oben und unten offene Patrize, für welche der Hohlraum des Tiegels eine genau passende Matrize bildet. Um mit Hilfe dieses Instrumentes die Ausfütterung herzustellen, bohrt man dasselbe in den zuvor bis an den Rand mit trockenem Quecksilberoxyd locker angefüllten Tiegel ein, indem man das in den Hohlraum der Patrize eindringende Oxyd von Zeit zu Zeit ausschüttet. Die innere Wand des Tiegels wird dadurch mit einer $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie dicken Schicht Quecksilberoxyd ausgekleidet, die nach Entfernung der Patrize hinlänglich fest haftet, um selbst beim Glühen sich längere Zeit zu erhalten.

- a. Darauf, dass man das Antimonoxyd in alkalischer Lösung durch eine titrirte Jodlösung in Antimonsäure verwandelt ($\text{SbO}_3 + 2\text{J} + 2\text{NaO} = \text{SbO}_5 + 2\text{NaJ}$ Fr. Mohr*);
- b. darauf, dass man aus Schwefelantimon durch Kochen mit Salzsäure den gebundenen Schwefel als Schwefelwasserstoff austreibt und diesen bestimmt (R. Schneider**);
- c. darauf, dass man das Antimonoxyd in salzsaurer Lösung durch eine titrirte Lösung von chromsaurem Kali zu Antimonsäure oxydirt und den Ueberschuss des chromsauren Kalis mit titrirter Eisenchlorürlösung bestimmt (F. Kessler***);
- d. darauf, dass man das Antimon in Antimonsäure verwandelt, dieses mit titrirter Zinnchlorürlösung bei 40° C. zu Antimonoxyd reducirt und endlich den Ueberschuss des Zinnchlorürs nach Zusatz von etwas Jodkaliumlösung und Stärkekleister mit titrirter Lösung von chromsaurem Kali ermittelt (A. Streng†).

Von diesen Grundlagen ist weder die dritte noch die vierte geeignet, genaue Resultate zu liefern. Gegen die dritte habe ich zu erinnern, dass sich das Antimonoxyd in saurer Lösung um so schwieriger durch saures chromsaures Kali oder auch durch Chamäleonlösung oxydiren lässt, je concentrirter und saurer die Lösung ist, so zwar, dass man bei verschiedenen Concentrationen verschiedene Mengen der Oxydationsmittel zusetzen muss, um den Punkt, bei welchem sie vorwalten, zu erreichen (vergl. Analyt. Belege Nr. 90). Die vierte Methode ist unbrauchbar, weil die Titirungen mit Zinnchlorür und saurem chromsaurem Kali schon an und für sich unzuverlässige Resultate liefern.

a. Maassanalytische Bestimmung mit Jod.

Auch bei dieser Methode erhält man nur unter ganz bestimmten Umständen brauchbare Resultate, denn das Antimonoxyd hat in alkalischer Lösung nicht stets gleiches Streben in Antimonsäure überzugehen, sondern diese Neigung ist bei Gegenwart von viel kohlen-saurem Alkali grösser als bei Gegenwart von wenig, und wird erst bei einem gewissen Ueberschuss constant.

Man verfähre daher also:

Eine Menge, welche etwa 0,1 Grm. Antimonoxyd enthält, wird in ungefähr 10 CC. Weinsäure und Wasser gelöst, dann so viel kohlen-saure Natronlösung zugefügt, dass die Flüssigkeit etwa neutral ist. Jetzt setzt man 20 CC. einer kalt gesättigten Lösung von doppelt-kohlen-saurem Natron zu, dann zu der klar gebliebenen Flüssigkeit etwas Stärkekleister, und lässt endlich titrirte Jodlösung (§. 146) eintröpfeln, bis die Flüssigkeit beim Umrühren eben blau bleibt. Der Umstand, dass die Färbung bald darauf wieder verschwindet, darf nicht veranlassen, dass man mehr Jodlösung zusetzt.

*) Lehrbuch der Titirmethode, Nachträge zur ersten Abthl. 371. **) Poggend. Annal. 110. 634. ***) Poggend. Annal. 95. 204. †) Poggend. Annal. 94. 493.

2 Aeq. des verbrauchten Jods entsprechen 1 Aeq. Antimonoxyd.

Die so zu erhaltenden Resultate sind ganz befriedigend (Versuche Nr. 91). Die Anwendung des einfach-kohlensauren Natrons, welches Fr. Mohr bei seinen Versuchen benutzte, kann ich weniger empfehlen, da einfach-kohlensaures Natron schon an und für sich eine beträchtliche Menge Jod bindet, und zwar eine bei verschiedenem Wasserzusatz verschiedene (Anal. Belege Nr. 92), während dies bei doppelt-kohlensaurem Natron nicht der Fall ist (Anal. Belege Nr. 93). Vergleiche hierzu auch §. 127. 6. 1. nebst den Anal. Belegen Nr. 94.

b. Maassanalytische Bestimmung durch Ermittlung des aus Schwefelantimon ausgetriebenen Schwefelwasserstoffs.

Wirkt kochende Salzsäure auf Schwefelantimon, so erhält man, es mag das Antimon als Dreifach- oder als Fünffach-Schwefelantimon vorhanden sein, auf 1 Aeq. Antimon 3 Aeq. Schwefelwasserstoff. Bestimmt man daher diesen, so erfährt man auch die Menge des Antimons.

Zur Zersetzung des Schwefelantimons und zur Absorption des Schwefelwasserstoffs dient derselbe Apparat, den Bunsen bei seinen jodometrischen Analysen anwendet (§. 130, Fig. 66). Die Grösse des Kochkölbchens entspreche der Menge des Schwefelantimons; für Quantitäten bis zu 0,4 Grm. SbS_3 genügt ein Kölbchen von 100 CC. Inhalt, — für 0,4 bis 1,0 Grm. SbS_3 kann der Inhalt 200 CC. betragen. Der Bauch sei kugelförmig, der Hals ziemlich eng, lang und cylindrisch. Befindet sich das Schwefelantimon auf einem Filter, so bringt man es sammt diesem in das Kochkölbchen. — Die Salzsäure sei nicht zu concentrirt.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs geschieht am besten nach der §. 148. b. angegebenen Methode. Die von Schneider mitgetheilten analytischen Belege sind befriedigend. Man beachte, dass die Resultate falsch ausfallen müssten, sofern das Schwefelantimon Chlorantimon enthielte, wie dies der Fall sein würde, wenn man bei dem Fällen mit Schwefelwasserstoff den Zusatz der Weinsteinensäure unterliesse.

§. 126.

4. Zinnoxydul und 5. Zinnoxyd.

a. Auflösung.

Bei Auflösung der in Wasser löslichen Zinnverbindungen setzt man, um eine klare Lösung zu erhalten, etwas Salzsäure zu. Die in Wasser unlöslichen Verbindungen lösen sich fast alle in Salzsäure oder Königswasser. Das Metazinnensäurehydrat kann man in Lösung bringen, indem man es mit Salzsäure kocht, diese abgiesst und dann den Rückstand mit viel Wasser versetzt. Geglühtes Zinnoxyd, sowie in Säuren unlösliche Zinnoxydverbindungen lassen sich dadurch, dass man sie fein gepulvert

mit überschüssigem Kali- oder Natronhydrat im Silbertiegel schmelzt, zur Auflösung in Salzsäure vorbereiten. — Metallisches Zinn löst man am besten in Königswasser. In der Regel wird es aber bei seiner Bestimmung in Oxyd verwandelt, ohne vorher gelöst worden zu sein. — Saure Zinnoxidlösungen, welche Salzsäure oder ein Chlormetall enthalten, lassen sich weder so, noch nach Zusatz von Salpetersäure oder Schwefelsäure durch Abdampfen concentriren, ohne dass sich Zinnchlorid verflüchtigt.

b. Bestimmung.

Das Zinn wird als *Oxyd* gewogen. In diese Form bringt man es entweder durch Behandlung mit Salpetersäure, durch Fällung als Oxydhydrat oder durch Fällung als Schwefelzinn. Die Vorschläge zur Bestimmung des Zinns auf maassanalytischem Wege sind sehr zahlreich; alle beruhen darauf, dass man das Zinn als Chlorür in Lösung bringt und dies in alkalischer oder in saurer Lösung in Chlorid überführt, aber nur einige liefern befriedigende Resultate.

Man kann verwandeln in:

Zinnoxid:

- a. *durch Behandeln mit Salpetersäure*: metallisches Zinn und diejenigen Zinnverbindungen, welche keine fixen Säuren enthalten, sofern keine Chlorverbindungen zugegen sind;
- b. *durch Fällung als Oxydhydrat*: alle Zinnverbindungen, welche flüchtige Säuren enthalten, sofern nichtflüchtige organische Substanzen und Eisenoxyd nicht zugegen sind;
- c. *durch Fällung als Schwefelzinn*: alle Zinnverbindungen ohne Ausnahme.

Bei den Methoden a. und c. ist es gleichgültig, ob das Zinn als Oxydul oder Oxyd zugegen ist; die Methode b. setzt Oxyd voraus. — Die maassanalytischen Methoden lassen sich in allen Fällen anwenden, aber nur dann einfach und direct, wenn das Zinn als Chlorür in einer von anderen der Oxydation fähigen Körpern freien Lösung ist, oder leicht in solche gebracht werden kann. Wie man Zinnoxidul und Zinnoxid neben einander bestimmt, wird im fünften Abschnitte gezeigt werden.

1. *Bestimmung des Zinns als Oxyd.*

a. *Durch Behandeln mit Salpetersäure.*

Diese Methode ist hauptsächlich üblich, um metallisches Zinn in Oxyd überzuführen. — Man übergiesst das fein zertheilte Metall in einem geräumigen Kolben nach und nach mit ziemlich starker reiner Salpetersäure (1,3 specif. Gew. etwa), den Kolben bedeckt man mit einem Uhrglase. — Nachdem die heftigste Einwirkung vorüber, erhitzt man den Kolben längere Zeit gelinde, bis das entstandene Oxyd rein weiss erscheint und keine weitere Einwirkung der Säure mehr zu bemerken ist. Man spült jetzt

den
fast
ser
Glüh
§. 53
nich
Gase
zen
einen
und
man
schw
Glüh
Fehl

vorh
mit
Kali,
Man
steht
sorgt
entl
Auflö
und
hydr
den
Um g
man
stehe
rem A
Niede

demse
fert s
Zerse
NO₅)
schwe
2 Na

ständ

*)

den Inhalt des Kolbens in eine Porzellanschale, verdampft im Wasserbade fast zur Trockne, fügt Wasser zu, filtrirt, wäscht aus, bis das Waschwasser Lackmuspapier fast nicht mehr röthet, trocknet, glüht und wägt. Das Glühen vollbringt man am besten in einem kleinen Porzellantiegel nach §. 53; doch lassen sich auch Platintiegel anwenden. Rothglühhitze genügt nicht, um alles Wasser zu entfernen; man muss daher zuletzt mittelst des Gasgebläses glühen. — Zinnverbindungen, welche frei von fixen Substanzen sind, lassen sich auch in der Art in Oxyd überführen, dass man sie in einem Porzellantiegel mit Salpetersäure übergiesst, zur Trockne verdampft und den Rückstand glüht. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure unterstützt man zuletzt deren Entfernung durch kohlen-saures Ammon wie bei saurem schwefelsaurem Kali (vgl. §. 97). Auch in diesem Falle ist zuletzt die Glühhitze möglichst zu steigern. — Eigenschaften des Rückstandes §. 91. Fehlerquellen keine.

b. Durch Fällung als Oxydhydrat.

Diese Methode setzt voraus, dass alles Zinn als Chlorid oder Oxyd vorhanden ist. Enthält daher eine Lösung Oxydul, so versetzt man sie mit Chlorwasser, leitet Chlor ein und erwärmt gelinde mit chlorsaurem Kali, bis das Oxydul in Oxyd, beziehungsweise Chlorid übergeführt ist. — Man fügt nunmehr Ammon zu, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, dann tropfenweise Salzsäure, bis er sich wieder klar gelöst hat, und sorgt so, dass die Lösung nur eine kleine Menge überschüssiger Salzsäure enthält. Zu der so vorbereiteten Flüssigkeit bringt man eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Ammon (oder von schwefelsaurem Natron) und erhitzt einige Zeit. Es schlägt sich hierdurch alles Zinn als Oxydhydrat nieder. Man decantirt drei Mal durch ein Filter, bringt dann auch den Niederschlag auf dasselbe, wäscht vollends aus, trocknet und glüht. — Um gewiss zu sein, dass die Ausscheidung des Zinns vollendet ist, kann man vor dem Abfiltriren ein paar Tropfen der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit in eine erwärmte Auflösung von salpetersaurem Ammon oder schwefelsaurem Natron bringen. Entsteht hierdurch kein Niederschlag mehr, so ist die Zersetzung beendigt.

Dieses Verfahren, welches von J. Löwenthal herrührt, ist von demselben in meinem Laboratorium wiederholt geprüft worden*). Es liefert sehr genaue Resultate. Die Ausführung ist leicht und bequem. Die Zersetzung wird ausgedrückt durch die Gleichung: $\text{SnCl}_2 + 2(\text{NH}_4\text{O}, \text{NO}_5) + 2\text{HO} = \text{SnO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2(\text{NO}_5, \text{HO})$, oder, bei Fällung mit schwefelsaurem Natron: $\text{SnCl}_2 + 4(\text{NaO}, \text{SO}_3) + 2\text{HO} = \text{SnO}_2 + 2\text{NaCl} + 2(\text{NaO}, \text{HO}, 2\text{SO}_3)$.

Auch durch Schwefelsäure lässt sich nach H. Rose**) das Zinn vollständig aus Lösungen fällen, welche es als Oxyd oder Chlorid enthalten.

*) Journ. für prakt. Chem. 56. 366. — **) Poggend. Annal. 112. 164.

Enthält die Lösung Metazinnsäure oder Metazinnchlorid, so wird die Fällung schon bei mässiger Verdünnung bewirkt, enthält sie dagegen die andere Modification des Zinnoxys oder Chlorids, so ist sehr starke Verdünnung nothwendig. Ist freie Salzsäure nicht zugegen, so erfolgt die Fällung rasch, im anderen Falle sind mindestens 12 bis 24 Stunden zur vollen Beendigung erforderlich. Man lässt vollständig absitzen, bevor man filtrirt, wäscht gut aus (war Salzsäure zugegen, so lange bis das Filtrat mit Silberlösung klar bleibt), trocknet und glüht, zuletzt unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammon, stark. Die von H. Rose mitgetheilten Beleganalysen von Oesten lieferten genaue Resultate.

c. Durch Fällen als Schwefelzinn.

Man fällt die verdünnte, mässig saure Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser oder Gas. War Oxydulsalz in der Lösung, ist der Niederschlag demnach braunes Zinnsulfür, so stellt man die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Lösung eine halbe Stunde an einen mässig warmen Ort und filtrirt dann; war hingegen Oxydsalz zugegen, ist der Niederschlag somit gelbes Zinnsulfid, so stellt man nach dem Fällen die Flüssigkeit so lange leicht bedeckt in gelinde Wärme, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden, und filtrirt dann. Das Auswaschen des Zinnsulfidniederschlags, der grosse Neigung hat, trüb durchs Filter zu gehen, bewirkt man am besten mit concentrirter Kochsalzlösung und verdrängt diese mit einer Lösung von essigsäurem Ammon, das einen kleinen Ueberschuss von Essigsäure enthält. Bringt letzteres Salz im Filtrat keinen Nachtheil, so kann man das Auswaschen auch bloss mit Hülfe seiner Lösung bewerkstelligen (Bunsen*). Den noch nicht ganz trockenen Niederschlag bringt man mit dem Filter in einen Porzellantiegel und erhitzt bei Luftzutritt lange Zeit ganz gelinde, bis kein Geruch nach schwefeliger Säure mehr wahrzunehmen ist; dann erhitzt man stärker, endlich stark und behandelt — um etwaige Schwefelsäure zu entfernen — den Rückstand wiederholt mit etwas kohlensaurem Ammon (siehe a.). — Erhitzt man im Anfange sehr stark, so entweicht Zinnsulfid, dessen Dämpfe zu Oxyd verbrennen (H. Rose). — Eigenschaften der Niederschläge §. 91. Resultate genau.

2. *Maassanalytische Bestimmungsweisen.*

Die Bestimmung des Zinns durch Ueberführung des Zinnchlorürs in Zinnchlorid mit Hülfe von Oxydationsmitteln (saurer chromsaurer Kali, Jod, übermangansaures Kali etc.) bietet eigenthümliche Schwierigkeiten, welche theils darin begründet sind, dass das Zinnchlorür Sauerstoff aus der Luft oder aus dem zum Verdünnen verwandten Wasser, und zwar mit unter verschiedenen Umständen verschiedener Geschwindigkeit, auf-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 13.

nimmt, theils darin, dass das Bestreben der Oxydationsmittel, das Zinnchlorür in Chlorid überzuführen, sich nicht ganz gleich bleibt, sondern beeinflusst wird so durch Verdünnung wie durch Anwesenheit grösseren oder kleineren Salzsäureüberschusses.

In den im Folgenden mitzutheilenden Methoden sind nun diese Fehlerquellen so vermieden oder beschränkt, dass die Resultate befriedigend sind.

1. Titrirung des Zinnchlorürs durch Jod in alkalischer Lösung (nach Lenssen *).

Man löst das zu prüfende Zinnoxidulsalz oder Zinn (am besten im Kohlensäurestrom) in Salzsäure (bei metallischem Zinn unter Zusatz von Platinblech**), fügt weinsteinsaures Natron-Kali, dann doppeltkohlensaures Natron im Ueberschuss zu. Zu der so entstehenden klaren alkalischen Lösung fügt man etwas Stärkelösung und setzt dann von einer mit Hülfe von Jodkalium bereiteten Jodlösung (§. 146) zu, bis bleibende Bläuung eintritt. 1 Aeq. verbrauchtes freies Jod (127) entspricht 1 Aeq. Zinn (59).

Lenssen erhielt durchweg befriedigende Resultate.

2. Titrirung des Zinnchlorürs nach Zusatz von Eisenchlorid.

Die Thatsache, dass sich Zinnchlorür in saurer Lösung nach Zusatz von Eisenchlorid (oder auch Kupferchlorid) durch Oxydationsmittel weit genauer oxydiren lässt, als ohne diesen Zusatz, ist zuerst von Löwenthal***) festgestellt worden; später veröffentlichte Stromeyer †) zu demselben Resultate führende Versuche nebst praktischen Bemerkungen über die beste Ausführung der Methode in verschiedenen Fällen. Die auf diese Art entstandenen und erprobten Methoden theile ich nachstehend mit.

a. Liegt Zinnchlorür oder ein Zinnoxidulsalz zur Analyse vor, so löst man es in reinem von Chlorür ganz freien Eisenchlorid unter Zusatz von Salzsäure, verdünnt, titirt mit Chamäleonlösung, macht einen Gegenversuch mit der gleichen Menge Wasser, welche man mit Eisenchlorid ähnlich gefärbt hat, zieht die so ermittelte zum Färben verbrauchte Chamäleonlösung von der erst verwandten Menge ab und berechnet aus dem Reste den Gehalt an Zinn.

Die Reaction erfolgt nach der Gleichung $\text{SnCl} + \text{Fe}_2\text{Cl}_3 = \text{SnCl}_2 + 2\text{FeCl}$. Man ersieht, dass man somit nicht eigentlich das Zinnchlorür, sondern das durch seine Einwirkung entstandene Eisenchlorür, welches

*) Journ. für prakt. Chem. 78. 200, und ferner Annal. der Chem. u. Pharm. 114. 113.

**) Lenssen fand den Zusatz von Platin nachtheilig; ein solcher erleichtert aber die Lösung sehr, und kein anderer Experimentator hat nachtheiligen Einfluss auf die Genauigkeit des Resultates beobachtet.

***) Journ. f. prakt. Chem. 76. 484. †) Annal. d. Chem. u. Pharm. 117. 261.

bekanntlich gegen freien Sauerstoff weit weniger empfindlich ist, mit dem Chamäleon titirt, — sowie, dass 2 Aeq. Eisen 1 Aeq. Zinn entsprechen. Hat man mehrere Zinnbestimmungen zu machen, so ist es bequem, den Wirkungswerth der Chamäleonlösung direct auf Zinn zu berechnen, indem man für je 56 Eisen 59 Zinn in Rechnung bringt.

b. Liegt metallisches Zinn zur Analyse vor, so kann man es entweder (zweckmässig unter Zusatz von Platin und in einer Kohlensäureatmosphäre) in Salzsäure lösen und die Lösung nach a. behandeln, oder man bringt es sogleich mit einer concentrirten, mit ein wenig Salzsäure versetzten Eisenchloridlösung zusammen, worin es sich, wenn es fein zertheilt ist, schon in der Kälte rasch und ohne Wasserstoffentwicklung löst. Gelindes Erwärmen bringt keinen Nachtheil. Man titirt alsdann und hat bei letzterer Berechnung die Gleichung $\text{Sn} + 2\text{Fe}_2\text{Cl}_3 = \text{SnCl}_2 + 4\text{FeCl}$ ins Auge zu fassen, also für 4 Aeq. = 112 Eisen, welche im Zustande des Chlorürs gefunden werden, 1 Aeq. = 59 Zinn in Rechnung zu bringen. Die Resultate sind natürlicherweise nur richtig, wenn nicht gleichzeitig Eisen vorhanden ist. Wäre dies der Fall, so ist mit der unreinen Zinnlösung nach c. zu verfahren.

c. Liegt eine Zinnchlorid oder Zinnoxid oder auch eine Eisen enthaltende Verbindung vor, so löst man in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure, stellt ein Zinkblech 12 Stunden lang in die Lösung, streicht das gefällte Zinn mit einem Haarpinsel ab, wäscht es aus, löst es in Eisenchlorid und verfährt überhaupt nach b.

d. Liegt reines, aus saurer, von Zinnoxidul freier Zinnoxidlösung gefälltes Zinnsulfid vor, so bringt man es mit Eisenchlorid zusammen, erwärmt gelinde, filtrirt den Schwefel ab und titirt. 4 Aeq. Eisen entsprechen 1 Aeq. Zinn, denn $\text{SnS}_2 + 2\text{Fe}_2\text{Cl}_3 = \text{SnCl}_2 + 4\text{FeCl} + 2\text{S}$. Die von Stromeyer mitgetheilten analytischen Belege sind ganz befriedigend.

§. 127.

6. Arsenige Säure und 7. Arsensäure.

a. Auflösung.

Die Verbindungen der arsenigen und Arsensäure, welche nicht in Wasser löslich sind, werden in Salzsäure oder Königswasser gelöst. Einige in der Natur vorkommende arsensaure Metalloxyde bereitet man zur Auflösung durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natron vor. — Metallisches Arsen, Schwefelarsen, sowie Arsenmetalle löst man in rauchender Salpetersäure oder auch in Königswasser, darin unlösliche schmelzt man mit Soda und Salpeter und verwandelt sie dadurch in lösliches arsensaures Alkali und unlösliches Metalloxyd, oder man behandelt

die in Kalilauge suspendirten mit Chlor (§. 164. B. 7.). Sehr leicht lässt sich auf letztere Art auch in concentrirter Kalilauge gelöstes Schwefelarsen lösen. — Sofern die Auflösung irgend einer Arsenverbindung durch andauernde Erhitzung mit rauchender Salpetersäure oder durch Erwärmung mit überschüssigem Königswasser oder Chlor bereitet worden ist, enthält dieselbe immer Arsensäure. Eine Auflösung von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure kann nicht durch Eindampfen concentrirt werden, denn es entweicht mit den salzsauren Dämpfen Chlorarsen. Weniger leicht geschieht dies, wenn die Auflösung Arsensäure enthält. Doch ist es in allen Fällen anzurathen, wenn eine arsenhaltige salzsaure Lösung concentrirt werden soll, dieselbe zuvor alkalisch zu machen.

b. Bestimmung.

Das Arsen wird entweder als *arsensaures Bleioxyd*, als *arsensaure Ammon-Magnesia*, als *arsensaures Uranoxyd*, als *arsensaures Eisenoxyd* oder als *Schwefelarsen* gewogen. Der Bestimmung als arsensaure Ammon-Magnesia geht zuweilen eine Fällung als arsenikmolybdänsaures Ammon voran. Das Arsen lässt sich ferner auf *indirecte Weise*, sowie mittelst maassanalytischer Methoden bestimmen.

Man kann überführen in:

1. Arsensaures Bleioxyd:

Arsenige Säure und Arsensäure, wenn sie allein in wässriger oder salpetersaurer Lösung sind. (Salzbilder oder Säuren, welche mit Bleioxyd fixe Salze bilden, dürfen nicht zugegen sein.)

2. Arsensaure Ammon-Magnesia:

- a. Durch directe Fällung: Arsensäure in allen Lösungen, die frei sind von solchen Säuren oder Basen, welche durch Magnesia oder Ammon gefällt werden würden.
- b. Durch vorhergehende Fällung als arsenikmolybdänsaures Ammon: Arsensäure in allen Fällen, wenn gleichzeitig keine Phosphorsäure und keine die Molybdänsäure zersetzende Substanz zugegen ist.

3. Arsensaures Uranoxyd:

Arsensäure in allen Verbindungen, welche in Wasser und Essigsäure löslich sind.

4. Arsensaures Eisenoxyd:

Arsensäure in Lösungen, die frei sind von solchen Substanzen, die mit niederfallen, wenn zu ihrer Lösung Eisenchlorid, dann Ammon, beziehungsweise kohlenaurer Baryt, gesetzt wird.

5. Arsensulfür:

Alle Arsenverbindungen ohne Ausnahme.

Maassanalytisch lässt sich das Arsen auf einfache und genaue Art

Fresenius, quantitative Analyse.

bestimmen, und zwar sowohl wenn es als arsenige Säure oder als arsenigsaures Alkali, als auch wenn es als Arsensäure oder arsensaures Alkali zugegen ist. Die maassanalytischen Bestimmungsweisen machen die früher üblichen indirecten gewichts-analytischen Methoden zur Bestimmung der arsenigen Säure ziemlich entbehrlich.

1. *Bestimmung als arsensaures Bleioxyd.*

a. Man hat Arsensäure in wässriger Lösung.

Man bringt eine abgewogene Menge der Lösung in ein Platin- oder Porzellanschälchen, fügt eine gewogene Menge frisch geglühten reinen Bleioxyds hinzu (etwa fünf- bis sechsmal so viel als Arsensäure vorhanden), verdampft vorsichtig zur Trockne, erhitzt den Rückstand zum gelinden Rothglühen und erhält ihn einige Zeit in dieser Temperatur. — Der Rückstand ist arsensaures Bleioxyd + Bleioxyd. — Zieht man von seiner Menge das Gewicht des zugesetzten Bleioxyds ab, so resultirt das Quantum der Arsensäure. — Eigenschaften des arsensauren Bleioxyds §. 92. Die Resultate sind genau, sofern man die bezeichnete Temperatur nicht überschreitet.

b. Man hat arsenige Säure in Lösung.

Man versetzt die Lösung mit Salpetersäure, verdampft bis auf einen kleinen Rest, fügt eine gewogene Menge überschüssigen Bleioxyds hinzu, verdampft zur Trockne und glüht im bedeckten Tiegel aufs Vorsichtigste, bis alles salpetersaure Bleioxyd zersetzt ist. Der Rückstand besteht alsdann ebenfalls aus Arsensäure + Bleioxyd. — Diese Methode ordfordert grosse Vorsicht, denn beim Glühen des salpetersauren Bleioxyds entsteht leicht durch Decrepitiren Verlust.

2. *Bestimmung als arsensaure Ammon-Magnesia.*

a. Durch directe Fällung.

Diese zuerst von Levol empfohlene Methode setzt voraus, dass alles Arsen als Arsensäure in Lösung ist. Wenn dies nicht der Fall, erwärmt man die Lösung in einem geräumigen Kolben gelinde mit Salzsäure und fügt chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, bis die Flüssigkeit stark nach chloriger Säure riecht, worauf man sie in gelinder Wärme stehen lässt, bis der angeführte Geruch nur noch schwach ist.

Man versetzt nun die Arsensäurelösung zuerst mit Ammon im Ueberschuss, wodurch sie — auch nach einigem Stehen — nicht getrübt werden darf, und fügt sodann eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia zu, welche soviel Salmiak enthält, dass sie durch Ammon nicht mehr getrübt wird. (Am besten ist es, eine solche bereits mit Ammon versetzte Magnesialösung vorrätzig zu halten, §. 62. 6.) Die stark nach Ammon riechende Flüssigkeit lässt man 12 Stunden kalt stehen, filtrirt dann durch

ein gewogenes Filter, bringt — um so wenig wie möglich Waschwasser zu bekommen — den Niederschlag mit Hülfe von Theilen des Filtrats vollständig auf das Filter und wäscht denselben alsdann mit kleinen Mengen einer Mischung von 3 Wasser und 1 Ammonflüssigkeit so lange aus, bis das Filtrat, mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd versetzt, nur noch ein ganz geringes Opalisiren zeigt. Den Niederschlag trocknet man bei 105 bis 110° C. und wägt ihn. Er hat die Formel $\text{AsO}_5, 2\text{MgO}, \text{NH}_4\text{O} + \text{aq.}^*$). — Seine Eigenschaften siehe §. 92. Dieses Verfahren liefert zwar befriedigende, aber — in Folge der merklichen Löslichkeit der arsensauren Ammon-Magnesia auch in ammonhaltigem Wasser — doch stets etwas zu niedrige Resultate. — Man kann den Fehler verringern, wenn man das Filtrat (ohne das Waschwasser) misst und für je 16 CC. 1 Milligramm arsensaure Ammon-Magnesia der direct gewogenen zuzählt. Die Correction auch auf das Waschwasser auszudehnen, ist unzulässig, da man es nicht als gesättigte Lösung betrachten kann.

- b. Durch vorhergehende Abscheidung als arsenikmolybdänsaures Ammon.

Man versetzt die saure, von Phosphorsäure und Kieselsäure freie Lösung mit einem Ueberschuss einer Lösung von molybdänsaurem Ammon, welcher man Salpetersäure bis zur Wiederlösung des anfangs entstandenen Niederschlages zugesetzt hat, und verfährt überhaupt gerade so wie bei Phosphorsäure §. 134. b. β . Die aus der ammoniakalischen Lösung des arsenikmolybdänsauren Ammons durch eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium ausgeschiedene arsensaure Ammon-Magnesia behandelt man nach a. Resultate befriedigend.

3. Bestimmung als arsensaures Uranoxyd.

Man versetzt die Arsensäurelösung mit Ammon im Ueberschuss, dann mit Essigsäure bis zum starken Vorwalten, fällt alsdann mit einer Auflösung von essigsäurem Uranoxyd und verfährt überhaupt genau so, wie es §. 134. c. bei der entsprechenden Phosphorsäurebestimmung angegeben werden wird. Der eigelbe Rückstand ist $2\text{Ur}_2\text{O}_3, \text{AsO}_5$. 100 Thle. desselben enthalten 28,71 Thle. Arsensäure. Resultate genau, vergleiche Analytische Belege Nr. 95.

4. Bestimmung als arsensaures Eisenoxyd (nach Berthier und v. Kobell).

- a. Die Lösung enthält keine anderen fixen Basen als Alkalien.

Man setzt eine bestimmte Menge Eisenoxydlösung von bekanntem

*) Trocknet man den Niederschlag nur im Wasserbade, so muss das Trocknen ausserordentlich lange fortgesetzt werden, wenn der Wassergehalt obiger Formel erreicht werden soll. Bei kürzerem Trocknen im Wasserbade enthält die Verbindung zwischen 1 und 3 Aeq. Wasser.

Gehalte hinzu und fällt dann mit Ammon. (Der Niederschlag muss rothbraun sein, sonst war die Menge der zugesetzten Eisenoxydlösung zu gering.) Man lässt längere Zeit in gelinder Wärme stehen, filtrirt, wäscht aus, trocknet und erhitzt anfangs höchst gelinde (damit das Ammon bei einer Temperatur ausgetrieben wird, bei welcher es noch nicht reducirend auf die Arsensäure wirkt), allmählich stärker, endlich zum starken Glühen, bis das Gewicht constant bleibt. Der Rückstand ist basisch arsensaures Eisenoxyd + Eisenoxyd, oder, in anderem Ausdrucke, Eisenoxyd + Arsensäure. Zieht man die bekannte Menge des ersteren ab, so bleibt die Menge der letzteren. — Eine Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalte stellt man sich für den vorliegenden Zweck am besten dar, indem man feinen Eisendraht in Salpetersäure unter Erhitzen auflöst, die Auflösung angemessen verdünnt, aus 10 CC. das Eisenoxyd mit Ammon ausfällt und nach §. 113 1. a. bestimmt. Ein geringer Kieselsäuregehalt der Eisenoxydlösung ist alsdann ohne nachtheiligen Einfluss, weil derselbe sowohl bei der Feststellung des Eisenoxydgehaltes, als bei der Anwendung zur Arsensäurebestimmung mitgewogen wird.

b. Die Lösung enthält anderweitige fixe Basen.

Man ändert alsdann nach v. Kobell das Berthier'sche Verfahren in folgender Weise, vorausgesetzt, dass die vorhandenen Basen durch kohlen-sauren Baryt in der Kälte nicht gefällt werden. Zu der mit der Eisenoxydlösung von bekanntem Gehalte versetzten Flüssigkeit fügt man statt des Ammons überschüssigen kohlen-sauren Baryt (ein grosser Ueberschuss von freier Säure kann vorher zweckmässig mit kohlen-saurem Natron fast neutralisirt werden, doch muss die Flüssigkeit noch klar bleiben), lässt in der Kälte mehrere Stunden stehen und wäscht den Niederschlag (der alles Eisenoxyd, alle Arsensäure und überschüssigen kohlen-sauren Baryt enthält) mit kaltem Wasser erst durch Decantation, dann auf dem Filter aus, trocknet ihn, glüht gelinde, aber längere Zeit, und wägt. Man löst den Rückstand in Salzsäure, bestimmt darin die Barytmenge mittelst Schwefelsäure, berechnet den erhaltenen schwefelsauren Baryt auf kohlen-sauren und zieht diesen nebst der bekannten Quantität des Eisenoxyds von dem Gesamt-rückstande ab. Es resultirt so das Gewicht der Arsensäure. — Dies Verfahren setzt die Abwesenheit von Schwefelsäure voraus. Sollte solche zugegen sein, so müsste man sie mit Chlorbaryum ausfällen und den Niederschlag abfiltriren, bevor der kohlen-saure Baryt zugesetzt wird.

5. Bestimmung als Arsensulfür.

- a. Man hat in Auflösung arsenige Säure oder ein arsenigsaures Salz, frei von Arsensäure.

Man fällt mit Schwefelwasserstoff und vertreibt dessen Ueberschuss

durch Kohlensäure. Verfahren wie bei Antimon, §. 125. 1. Den Niederschlag von Arsensulfür wäscht man aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Theilchen des Niederschlages, welche an der Glasröhre so fest haften, dass sie mechanisch nicht zu entfernen sind, löst man in etwas Ammon und fällt sie wieder mit Salzsäure. — Eigenschaften des Niederschlages §. 92. Resultate genau.

Sollte die Lösung eine den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanz (Eisenoxyd, Chromsäure etc.) enthalten, so dass das Gewicht des Niederschlages seines Gehaltes an freiem Schwefel halber keinen richtigen Schluss auf die Menge des darin enthaltenen Arsens gestattet, so löst man den Niederschlag in concentrirter Kalilauge und leitet Chlor ein (148. II. 2. b.). Man kann alsdann in der erhaltenen klaren Lösung, welche den Schwefel als Schwefelsäure, das Arsen als Arsensäure enthält, entweder diese nach 2. a., oder jene bestimmen. Im letzteren Falle berechnet man die Schwefelsäure auf Schwefel und zieht dessen Gewicht ab von dem des schwefelhaltigen Schwefelarsens. Arsenverlust durch Verflüchtigung von Chlorarsen findet bei dieser Art, das Schwefelarsen zu oxydiren, da die Lösung alkalisch bleibt, nicht statt. — Auch durch Salpetersäure lässt sich der Zweck gut erreichen. Man bediene sich ganz starker rauchender Säure von 86° C. Siedepunkt, nicht aber einer Säure von 1,42 spec. Gewicht, weil bei deren hohem Siedepunkte der ausgeschiedene Schwefel zum Schmelzen kommen, also sich nur langsam oxydiren würde. Den scharf getrockneten Niederschlag bringe man in ein Porzellanschälchen, übergiesse mit einem ziemlich grossen Ueberschuss der rauchenden Salpetersäure, bedecke das Gefäss sofort mit einer flachen Glasschale und erhitzte, sobald die heftigste Reaction nachgelassen hat, im Wasserbade, bis aller Schwefel verschwunden und die Salpetersäure zu einem kleinen Volumen verdampft ist. Das getrocknete Filter behandelt man gesondert auf ganz gleiche Weise und bewirkt schliesslich vollständigere Zerstörung der organischen Materien dadurch, dass man die etwas verdünnte Lösung mit chlorsaurem Kali gelinde erwärmt (Bunsen*). Man kann auch die dem Filter anhaftenden Spuren von Schwefelarsen mit Ammon ausziehen, die Lösung in einem besonderen Schälchen verdampfen und das zurückbleibende Arsensulfür nach obiger Angabe oxydiren. In den vereinigten Lösungen fällt man schliesslich die Arsensäure als arsensaure Ammon-Magnesia (§. 127. 2). — Behandlung des mit Schwefel gemengten Niederschlages mit Ammon, wodurch Schwefelarsen gelöst werden, Schwefel ungelöst bleiben soll, gibt nur annähernde Resultate, da die ammoniakalische Schwefelarsenlösung etwas Schwefel aufnimmt. Kleine Mengen beigemengten freien Schwefels lassen sich ohne Schwierigkeit mit Schwefelkohlenstoff ausziehen, nachdem man den feuchten Niederschlag zunächst zur Verdrängung des Wassers 2 Mal mit absolutem Alkohol behandelt hat; bei grösseren Schwefelmengen jedoch kann ich diese Methode nicht empfehlen.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 10.

- b. Man hat in Auflösung Arsensäure, ein arsensaures Salz, oder ein Gemisch von beiden Oxydationsstufen.

Man erhitzt in dem Falle die in einem Kolben befindliche Flüssigkeit, zweckmässig auf einer Eisenplatte, auf etwa 70°C. und leitet gleichzeitig Schwefelwasserstoff ein, so lange noch Fällung erfolgt. Der entstehende Niederschlag ist stets ein Gemenge von Schwefel und Arsensulfür, indem bei Anwesenheit von Arsensäure durch den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel erst Reduction zu arseniger Säure, dann Zerlegung der letzteren eintritt (H. Rose*). Nur wenn ein Fünffach-Schwefelarsen enthaltendes Sulfosalz durch Säure zerlegt wird, ist der Niederschlag kein Gemenge von Schwefel mit Arsensulfür, sondern wirkliches Fünffach-Schwefelarsen (A. Fuchs**). — Mag nun der Niederschlag von dieser oder von jener Beschaffenheit sein, stets muss darin nach dem Trocknen und Wägen nach der in 5. a. angegebenen Weise entweder das Arsen oder der Schwefel bestimmt werden.

6. Bestimmung durch Maassanalyse.

- a. Methoden, welche die Anwesenheit von arseniger Säure voraussetzen.

1. Nach Fr. Mohr***). Die Methode beruht auf demselben Principe, wie die bei Antimonoxyd §. 125 3. a. angegebene, d. h. arsenige Säure geht in alkalischer Lösung durch Jodlösung in Arsensäure über ($\text{AsO}_3 + 2 \text{NaO} + 2 \text{J} = \text{AsO}_5 + 2 \text{NaJ}$).

Hat man somit arsenige Säure oder ein arsenigsäures Alkali in wässriger Lösung, so versetzt man eine abgewogene oder abgemessene Menge derselben, welche etwa 0,1 Grm. AsO_3 enthält, mit 20 CC. einer gesättigten Lösung von durch Auswaschen mit Wasser gereinigtem doppelt-kohlensaurem Natron, fügt etwas dünnen Stärkekleister, dann Jodlösung von bekanntem Gehalte (§. 146) hinzu, bis die Jodamylumreaction eben eintritt, und bringt für 2 Aeq. des verbrauchten Jods 1 Aeq. arsenige Säure in Rechnung. Ist die Lösung der arsenigen Säure sauer, so neutralisirt man sie erst mit reinem kohlensaurem Natron, ist sie dagegen alkalisch, mit reiner Salzsäure, bevor man das doppelt-kohlensaure Natron zusetzt. Dass in der Lösung keine die Jodlösung zersetzenden Substanzen (SO_2 , S_2O_2) vorhanden sein dürfen, versteht sich von selbst. Die so zu erhaltenden Resultate sind genau, vergl. Anal. Belege Nr. 94. Aus den dort angeführten Versuchen ersieht man, dass man auch einfach-kohlensaures Natron statt des doppelt-kohlensauren verwenden kann. Der Grund, dass dessen Ueberschuss unter diesen Umständen weniger schädlich ist, als wenn man Jod auf eine reine wässrige Lösung des Salzes wirken lässt,

*) Poggend. Annal. 107. 186. — **) In meinem Laboratorium kürzlich festgestellt und demnächst zur Veröffentlichung kommend. — ***) Dessen Lehrbuch der Titirmethode S. 295.

wie in Nr. 92, ist darin zu finden, dass nur das neutrale Salz auf Jod wirkt, nicht aber ein solches, welches etwas mehr Kohlensäure enthält als das neutrale. In diesen Zustand ging nun bei meinen Versuchen das Salz über, weil erstens die Lösung der arsenigen Säure schwach sauer war und weil zweitens beim Uebergang der arsenigen Säure in Arsensäure mehr Natron gebunden und somit Kohlensäure in Freiheit gesetzt wird. Sicherer aber bleibt immer die Verwendung doppelt-kohlensauren Salzes.

2. Nach Bunsen *). Die Methode gründet sich auf folgende That- sachen:

aa. Wenn man saures chromsaures Kali mit concentrirter Chlorwas- serstoffsäure kocht, so entweichen auf je 2 Aeq. Chromsäure 3 Aeq. Chlor ($2 \text{CrO}_3 + 6 \text{ClH} = \text{Cr}_2 \text{Cl}_3 + 3 \text{Cl} + 6 \text{HO}$).

bb. Geschieht dies aber in Gegenwart von nicht überschüssiger ar- seniger Säure, so entweicht nicht die der Chromsäure entsprechende Menge Chlor, sondern so viel weniger, als nothwendig ist, um aus der arsenigen Säure Arsensäure zu machen ($\text{AsO}_3 + 2 \text{Cl} + 2 \text{HO} = \text{AsO}_5 + 2 \text{ClH}$). Folglich hat man für 2 Aeq. Chlor, welche man mittelst der Chromsäure zu wenig erhalten hat, 1 Aeq. arsenige Säure in Rechnung zu bringen.

cc. Die Quantität des Chlors wird bestimmt, indem man die Menge des Jods bestimmt, welche dadurch aus Jodkalium frei gemacht wird.

Ich begnüge mich hier damit, die Principien auseinandergesetzt zu haben. Auf die Ausführung komme ich bei der Bestimmung der Chrom- säure zurück.

3. Weniger empfehlenswerth als die auf der Oxydation der arseni- gen Säure durch Jodlösung bei Gegenwart von doppelt-kohlensaurem Na- tron beruhende Methode sind die Verfahrensweisen, welche auf der Oxydation der arsenigen Säure durch übermangansaures oder chlorsaures Kali in saurer Lösung beruhen, wie solche von Kessler **), Péan de Saint-Gilles ***) und Anderen empfohlen worden sind, weil diese Me- thoden nur dann befriedigende Resultate liefern, wenn bei der Bestim- mung des Wirkungswerthes der Oxydationsmittel und bei ihrer Anwen- dung die Bedingungen in Betreff der Menge freier Säure und des Wassers dieselben sind. Vergl. Analyt. Belege Nr. 96.

b. Methode, welche die Anwesenheit von Arsensäure voraussetzt.

Die Methode beruht auf der Ausfällung der Arsensäure durch Uran- oxydlösung und auf der Erkennung des Endes der Reaction mit Ferro- cyankalium. Sie ist also dieselbe, welche für Phosphorsäure Leconte angeregt, Neubauer †) aber und später Pincus ††) in Aufnahme ge- bracht haben.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 290. — **) Poggend. Annal. 96. 204 und 113. 134. — ***) Compt. rend. 1858. p. 624. — Journ. f. prakt. Chem. 73. 474. —

†) Correspondenzblatt des Vereins für wissenschaftliche Heilkunde 1858. Nr. 34, und ausführlicher: Archiv für wissenschaftliche Heilkunde Bd. IV, S. 228. — ††) Journ. f. prakt. Chem. 76. 104.

Bödeker*), welcher das Verfahren für Arsensäure zuerst angewandt hat, empfiehlt die Anwendung einer salpetersauren Uranoxydlösung, weil diese haltbarer ist als die bisher angewandte essigsäure Lösung, welche sich durch Lichteinwirkung allmählich zersetzt.

Die Uranoxydlösung hat die richtige Concentration, wenn im Liter etwa 20 Grm. Uranoxyd enthalten sind. Man Sorge, dass dieselbe möglichst wenig freie Säure enthält. Die Feststellung ihres Wirkungswerthes kann man mit Hülfe von reinem arsensaurem Natron oder mittelst einer abgewogenen Menge reiner arseniger Säure bewirken, welche letztere man durch Kochen mit rauchender Salpetersäure in Arsensäure verwandelt. Die Lösung macht man mit Ammon stark alkalisch, dann mit Essigsäure recht deutlich sauer. Man lässt nun die Uranlösung aus der Bürette langsam und unter sehr gutem und anhaltendem Umrühren zufließen, bis ein auf Porzellan ausgebreiteter Tropfen der Mischung, wenn man in seine Mitte ein Tröpfchen Ferrocyankaliumlösung bringt, eine deutliche, rothbräunliche Grenzlinie zwischen den beiden Flüssigkeiten erkennen lässt. Nachdem man den Stand der Bürette abgelesen, bezeichnet man das Niveau der Mischung im Becherglase mit einem angeklebten Papierstreifen, entleert und reinigt das Glas, füllt es mit Wasser unter Zusatz von etwa eben so viel Ammon und Essigsäure, als man bei der Probe angewandt hatte, und lässt aus der Bürette vorsichtig etwas Uranlösung eintröpfeln, bis ein herausgenommener Tropfen, mit einem kleinen Tropfen Ferrocyankaliumlösung auf Porzellan in Berührung gebracht, eine ebenso deutliche Grenzlinie liefert, als bei der Probe. Die so ermittelte Menge der Uranlösung gibt den Ueberschuss derselben an, welcher zugesetzt werden musste, um die Endreaction bei der herrschenden Verdünnung erkennbar zu machen. Man zieht sie von der bei der Probe verbrauchten Uranlösung ab und erhält alsdann den Wirkungswerth der Uranlösung für Arsensäure genau.

Bei der Ausführung einer Arsenbestimmung bringt man das Arsen zunächst in die Form von Arsensäure, sorgt für eine klare, essigsäures Ammon und etwas freie Essigsäure enthaltende Lösung (in welcher Alkalien, alkalische Erden oder Zinkoxyd, nicht aber solche Metalle, welche mit Blutlaugensalz gefärbte Niederschläge geben, wie etwa Kupfer, enthalten sein dürfen) und verfährt dann genau so, wie es bei der Feststellung des Wirkungswerthes angegeben worden. Namentlich unterlässt man auch hier nicht, die angegebene Correction auf Grundlage eines eigenen Versuches vorzunehmen; denn nur so werden die Fehler vermieden, welche aus verschiedener Concentration der Arsensäurelösungen bei Feststellung des Wirkungswerthes und bei Anwendung der Uranlösung hervorgehen müssten. — Die Resultate zweier von Bödeker vorgenommener Arsenbestimmungen sind befriedigend. — Die gute Ausführung der Methode erfordert Uebung.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 117. 195.

7. Bestimmung der arsenigen Säure durch indirecte Gewichtsanalyse.

- a. Nach H. Rose. Man fügt zu der unter Ausschluss oxydirender Substanzen bereiteten salzsauren Lösung eine überschüssige Menge gelösten Natrium- oder Ammonium-Goldchlorids, lässt einige Tage kalt, oder bei verdünnten Lösungen in gelinder Wärme digeriren und bestimmt das ausgeschiedene Gold nach §. 123. Das Filtrat bewahrt man auf, um dessen gewiss zu werden, dass sich kein weiteres Gold mehr ausscheidet. 2 Aeq. Gold entsprechen 3 Aeq. arseniger Säure.
- b. Nach Vohl*). Man bringt die auf arsenige Säure zu prüfende Substanz mit einer gewogenen Menge sauren chromsauren Kalis und freier Schwefelsäure zusammen ($3 \text{AsO}_3 + 4 \text{CrO}_3 = 3 \text{AsO}_5 + 2 \text{Cr}_2\text{O}_3$), bestimmt dann die noch vorhandene Chromsäure nach der §. 130 c. angegebenen Methode und berechnet aus der nicht mehr vorhandenen, d. h. der durch die arsenige Säure reducirten, die Menge dieser letzteren nach obigem Schema.

Anhang zur sechsten Gruppe.

§. 128.

8. Molybdänsäure.

Die Molybdänsäure führt man zum Behufe ihrer Bestimmung entweder in *Molybdänoxid*, in *molybdänsaures Bleioxid* oder in *Zweifach-Schwefelmolybdän* über.

- a. Reine Molybdänsäure (MoO_3), und ebenso molybdänsaures Ammon, kann man zum Behufe ihrer Analyse durch Erhitzen in Wasserstoffgas zu Oxyd (MoO_2) reduciren. Es geschieht entweder in einem Porzellanschiffchen, welches man in eine weitere Glasröhre einschiebt, oder in einem Platin- oder Porzellantiegel mit durchbohrtem Deckel (§. 108. Fig. 61 und 62). Man erhitzt so lange, bis das Gewicht unverändert bleibt. Die Temperatur darf gelinde Glühhitze nicht übersteigen, sonst könnte das Oxyd weiteren Sauerstoff verlieren und theilweise in Metall übergehen. Bei molybdänsaurem Ammon muss anfangs wegen des stattfindenden Schäumens sehr langsam und schwach erhitzt werden.
- b. Aus alkalischen Lösungen fällt man die Molybdänsäure am besten mit einer Lösung von neutralem salpetersaurem Quecksilberoxydul, nachdem man das freie Alkali in verdünnter Lösung mit Salpeter-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 94. 219.

säure neutralisirt und etwa hierbei in Freiheit gesetzte Kohlensäure hat entweichen lassen. Der anfangs voluminöse gelbe Niederschlag sinkt nach mehrstündigem Stehen zusammen; er ist in der überschüssiges salpetersaures Quecksilberoxydul enthaltenden Flüssigkeit unlöslich. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, da er in reinem Wasser etwas löslich ist. Man entfernt den getrockneten Niederschlag, so viel als möglich vom Filter und bestimmt darin den Molybdängehalt nach a. (H. Rose), oder man mischt den Niederschlag sammt der Filterasche mit einer gewogenen Menge geglühten Bleioxyds, glüht, bis alles Quecksilber verjagt ist, fügt etwas salpetersaures Ammon zu, glüht wieder und wägt. Was mehr erhalten wird als das Gewicht des Bleioxyds, ist Molybdänsäure (Seligsohn *).

- c. Die Fällung des Molybdäns als Schwefelmolybdän ist stets eine missliche Operation. Uebersättigt man die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff, erwärmt und filtrirt ab, so ist Filtrat und Waschwasser gewöhnlich noch gefärbt. Man muss sie daher erwärmen und wieder mit Schwefelwasserstoff versetzen und dies später nöthigenfalls nochmals wiederholen, bis das Waschwasser wenigstens fast ganz farblos ist. — Besser gelingt die Ausfällung, wenn man das Schwefelmolybdän in einem relativ bedeutenden Ueberschuss von Schwefelammonium gelöst hat und es, nachdem die Flüssigkeit rothgelb geworden, nun durch Salzsäure ausfällt. Zenger **) räth dann zu kochen, bis der Schwefelwasserstoff entfernt ist, und mit heissem, anfangs etwas angesäuertem Wasser auszuwaschen. — Das braune Schwefelmolybdän sammelt man auf gewogenem Filter und bestimmt in einem aliquoten Theil den Molybdängehalt, indem man in einer Wasserstoffatmosphäre wie in a. erhitzt. Das braune Schwefelmolybdän geht dabei in graues (MoS_2) über (H. Rose).

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 472. — **) Journ. f. prakt. Chem. 58. 259.

hab
(§. 1
an
fün

chr
säu
wic
sich
(Cr

(§.
mit
in
star
Bei
ein
das

II. Die Gewichtsbestimmung der Säuren in Verbindungen, in welchen nur eine — frei oder gebunden — enthalten ist, und ihre Scheidung von den Basen.

Erste Gruppe.

Erste Abtheilung.

Arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure, (selenige Säure, schweflige und unterschweflige Säure, Jodsäure).

§. 129.

1. Die arsenige Säure und Arsensäure

haben wir ihres Verhaltens zu Schwefelwasserstoff wegen bei den Basen (§. 127) abgehandelt und erwähnen sie hier nur, um die Stelle anzuzeigen, an welche sie eigentlich gehören. Ihre Scheidung von Basen wird im fünften Abschnitte besprochen werden.

§. 130.

2. Chromsäure.

I. Bestimmung.

Man bestimmt die Chromsäure entweder als *Chromoxyd* oder als *chromsaurer Bleioxyd*. Sie lässt sich aber auch aus der Menge Kohlensäure bestimmen, die sie bei Einwirkung auf überschüssige Oxalsäure entwickelt, sowie durch maassanalytische Verfahrensweisen. — Bedient man sich der ersten Methode, so übersehe man nicht, dass 1 Aeq. Chromoxyd (Cr_2O_3) 2 Aeq. Chromsäure 2 (CrO_3) entspricht.

a. Bestimmung als Chromoxyd.

a. Man reducirt die Chromsäure zu Oxyd und bestimmt dieses (§. 106). Die Reduction geschieht entweder, indem man die Auflösung mit Salzsäure und Alkohol erwärmt, — indem man Schwefelwasserstoff in die mit Salzsäure versetzte Lösung leitet, — oder indem man eine starke Lösung von schwefliger Säure zumischt und gelinde erwärmt. — Bei concentrirten Lösungen wendet man meist die erste, bei verdünnten eine der letzteren Methoden an. In Bezug auf die erste ist zu bemerken, dass der Alkohol verjagt werden muss, bevor man das Chromoxyd mit

Ammon fallen kann, — in Bezug auf die zweite, dass man die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Lösung so lange an einen gelinde warmen Ort stellt, bis sich der ausgeschiedene Schwefel abgesetzt hat. — Resultate genau.

β. Man fällt die neutrale oder durch Salpetersäure schwach saure Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, filtrirt den entstandenen rothen Niederschlag von chromsaurem Quecksilberoxydul ab, wäscht ihn mit einer verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, trocknet, glüht und wägt das zurückbleibende Chromoxyd (H. Rose).

b. *Bestimmung als chromsaures Bleioxyd.*

Man versetzt die Lösung mit essigsaurem Natron im Ueberschuss, fügt Essigsäure zu bis zur stark sauren Reaction und fällt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd. Der ausgewaschene Niederschlag wird entweder auf einem gewogenen Filter gesammelt, im Wasserbade getrocknet und gewogen, oder aber nach §. 53 gelinde geglüht und gewogen. Eigenschaften desselben §. 93. 2. Resultate genau.

c. *Bestimmung mittelst Oxalsäure (nach Vohl).*

Wird Chromsäure mit Oxalsäure zusammengebracht, so gibt erstere Sauerstoff an diese ab, es entsteht Chromoxyd und Kohlensäure entweicht ($2 \text{CrO}_3 + 3 \text{C}_2\text{O}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6 \text{CO}_2$). 3 Aeq. Kohlensäure (66) entsprechen somit 1 Aeq. Chromsäure (50,24). Die Ausführung geschieht ganz in derselben Weise, welche §. 230 bei der Prüfung des Braunsteins angeführt werden wird. Für je 1 Theil Chromsäure sind $2\frac{1}{4}$ Thle. oxalsaures Natron erforderlich. Soll im Rückstande mit der Chromsäure in Verbindung gewesenes Alkali bestimmt werden, so wendet man oxalsaures Ammon an.

d. *Bestimmung durch Maassanalyse.*

α. Nach Schwarz.

Das Princip dieser vollkommen genauen Methode ist dasselbe, welches dem Penny'schen Verfahren, das Eisen zu bestimmen (§. 112. 2. b.), zu Grunde liegt.

Die Ausführung ist einfach. Man vermischt eine abgemessene überschüssige Menge Eisenoxydauflösung, deren Gehalt an Oxydul man vorher nach §. 112. 2. a. oder b. festgestellt hat, oder die Lösung einer abgewogenen Menge vollkommen oxydfreien schwefelsauren Eisenoxydul-Ammons mit der durch Schwefelsäure angesäuerten, nicht zu verdünnten Lösung der chromsauren Verbindung und bestimmt alsdann die noch vorhandene Menge des Eisenoxyduls nach §. 112. 2. a. oder b. Aus der Differenz ergibt sich, wie viel Eisen durch die Chromsäure aus Oxydul in Oxyd übergeführt worden ist. 6 Aeq. Eisen, welche aus dem Zustand des Oxyduls in den des Oxyds übergehen, reduciren 2 Aeq. Chromsäure

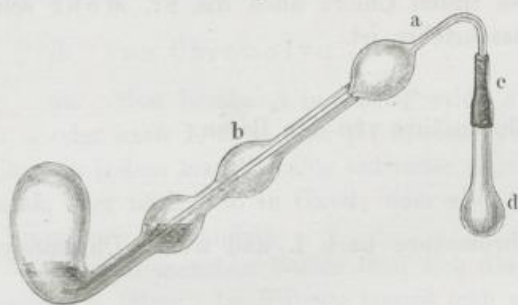
$(6 \text{ FeO}, \text{ SO}_3 + 2 \text{ CrO}_3 + 6 \text{ SO}_3 = 3 (\text{Fe}_2 \text{ O}_3, 3 \text{ SO}_3) + \text{ Cr}_2 \text{ O}_3, 3 \text{ SO}_3)$, oder 1 Grm. Eisen entspricht 0,5981 Chromsäure. Soll diese Methode der Chromsäurebestimmung bei chromsaurem Bleioxyd angewandt werden, so zerreibt man dasselbe nach Zusatz des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammons mit Salzsäure aufs Innigste, fügt dann Wasser zu und titirt endlich.

β. Nach Bunsen *).

Kocht man ein chromsaures Salz mit einem Ueberschusse von rauchender Salzsäure, so entweichen auf je 2 Aeq. Chromsäure 3 Aeq. Chlor. Z. B.: $\text{KO}, 2 \text{ CrO}_3 + 7 \text{ ClH} = \text{KCl} + \text{Cr}_2 \text{ Cl}_3 + 7 \text{ HO} + 3 \text{ Cl}$. — Leitet man das entweichende Gas in überschüssige Jodkaliumlösung, so setzen die 3 Aeq. Chlor 3 Aeq. Jod in Freiheit. Bestimmt man dies nach der in §. 146 zu beschreibenden Methode, so erfährt man die Menge der Chromsäure, denn 3 Aeq. Jod = 381 entsprechen 2 Aeq. Chromsäure = 100,48.

Der Versuch wird auf folgende Art ausgeführt: Man bringt die abgewogene Probe des chromsauren Salzes (etwa 0,3 bis 0,4 Gramm) in das vor der Lampe geblasene, nur 36 bis 40 CC. fassende Kölbchen *d* (Fig. 66), füllt dasselbe mit reiner (von Chlor und schwefliger Säure

Fig. 66.



freier)rauchender Salzsäure zu $\frac{2}{3}$ an und steckt das mit einer Kugel versehene Entwicklungsrohr *a* mittelst einer dickwandigen, gut schliessenden vulkanisirten Kautschukröhre *c* auf den Hals des Kölbchens. Man sieht, *a* ist eine umgebogene, unten zu einer aufwärts gerichteten Spitze ausgezogene Pipette. Ein

Verlust an Chlor ist bei dem Zusatz der Salzsäure nicht zu befürchten, da die Ausscheidung desselben erst beim Erwärmen beginnt. Man senkt jetzt das Entwicklungsrohr in den Hals der mit Jodkaliumlösung**) zu $\frac{1}{3}$ angefüllten Retorte, welche ungefähr 160 CC. fasst und an deren Halse zwei kleine, vor der Lampe geblasene Erweiterungen angebracht sind, von denen die untere zur Aufnahme der bei dem Versuch emporgepressten Flüssigkeit, die obere zur weiteren Sicherstellung gegen Herauspritzen dient. Man erhitzt nunmehr das Kölbchen vorsichtig. Nach zwei bis drei Minuten langem Kochen ist alles Chlor übergegangen und

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 279. — **) 1 Thl. reines (jodsäurefreies) Jodkalium in 10 Thln. Wasser. Die Flüssigkeit darf, unmittelbar nach Zusatz von Salzsäure, keine Bräunung zeigen.

durch sein Aequivalent freien Jods in der Jodkaliumlösung ersetzt. Sobald das Kochen beendigt ist, fasst man das Kautschukrohr *c* mit der linken Hand und hebt, während man die Lampe mit der Rechten stets unter dem Kölbchen hält, *a* so weit aus der Retorte, dass die gekrümmte Spitze sich in der Kugel *b* befindet. Jetzt nimmt man erst die Lampe, dann das Kölbchen weg, taucht die Retorte in kaltes Wasser, um sie abzukühlen, schwenkt die darin enthaltene Flüssigkeit hin und her, damit sich alles ausgeschiedene Jod in der überschüssigen Lösung des Jodkaliums auflöst, giesst nach völligem Abkühlen die Flüssigkeit in ein Becherglas, spült die Retorte nach und verfährt nach §. 146. Die Methode gibt sehr befriedigende Resultate. — Der oben empfohlene Apparat bietet dem von Bunsen angewandten und empfohlenen gegenüber einige kleine Modificationen, die mir zweckmässig erschienen sind. Bunsen's Entwicklungsröhre hat keine Kugel und ist unten entweder durch ein Glas- oder Kautschukventil geschlossen, welches dem Gase den Austritt, der Flüssigkeit aber nicht das Eintreten in die Röhre gestattet, — seine Retorte hat nur eine Kugel am Halse.

Man erkennt, dass diese Methode der Chromsäurebestimmung einfach darauf beruht, dass man die Chlormenge bestimmt, welche sich beim Kochen der chromsauren Verbindung mit starker Salzsäure entwickelt, und es liegt auf der Hand, dass man statt der angegebenen Bunsen'schen Methode zur Bestimmung des freien Chlors auch die Fr. Mohr'sche wählen kann, welche §. 142 beschrieben ist.

II. Trennung der Chromsäure von den Basen.

a. Der ersten Gruppe:

α. Man reducirt die Chromsäure nach I. und trennt Chromoxyd und Alkalien nach §. 155.

β. Man mengt das chromsaure Kali oder Natron mit etwa 2 Thln. trockenem Salmiakpulver und erhitzt das Gemenge vorsichtig. Im Rückstande bleiben die Chlormetalle der Alkalien und Chromoxyd, welche durch Wasser getrennt werden.

γ. Chromsaures Ammon führt man durch vorsichtiges Glühen in Chromoxyd über. Das Ammon bestimmt man in einer besonderen Portion nach §. 99, 3.

b. Der zweiten Gruppe:

α. Man schmelzt die Verbindung mit 4 Thln. kohlen-saurem Natronkalis. Beim Behandeln mit heissem Wasser bleiben die alkalischen Erden im kohlen-sauren Zustande zurück, die Chromsäure kommt an Alkali gebunden in Lösung. Erstere können, da sie Alkali enthalten, nicht geradezu gewogen werden, letztere bestimmt man nach I. — Das Schmelzen

mit kohlen-saurem Alkali kann, wie H. Rose *) gezeigt hat, bei chrom-saurem Baryt (und gewiss auch bei Strontian und Kalk) ersetzt werden durch blosses Kochen mit überschüssiger Lösung von kohlen-saurem Kali oder Natron, da hierdurch das Salz leicht und vollständig zerlegt wird.

β. Man löst in Salzsäure, reducirt die Chromsäure nach I. a. und trennt Chromoxyd und alkalische Erde nach §. 156.

γ. Chromsaure Magnesia, überhaupt in Wasser lösliche Verbindungen der Chromsäure mit alkalischen Erden, lassen sich auch in der Weise leicht zerlegen, dass man die Chromsäure nach I. a. β. oder I. b. bestimmt und im Filtrat die Magnesia vom überschüssig zugesetzten Quecksilber- oder Bleisalz nach §. 162 scheidet.

δ. Chromsauren Baryt, Strontian und Kalk kann man auch nach der II. a. β. angegebenen Methode zerlegen, vergl. Bahr, Analyse des zweifach-chromsauren Baryts, Kalks etc. **).

c. *Der dritten Gruppe:*

α. Von Thonerde.

Man fällt aus der Lösung die Thonerde durch Ammon oder kohlen-saures Ammon (§. 105), im Filtrat bestimmt man die Chromsäure nach I. (Vergleiche auch §. 157.)

β. Von Chromoxyd.

aa. Man bestimmt in einer Portion die Menge der Chromsäure nach I. c. oder nach I. d. α. oder β., in einer zweiten die Gesammtmenge des Chroms, indem man dieselbe entweder durch vorsichtiges Glühen mit Salmiak, oder nach I. a. in Oxyd, oder aber nach §. 106. 2. zuerst ganz in Chromsäure verwandelt.

bb. In manchen Fällen lässt sich die Chromsäure nach I. a. β. oder nach I. b. fällen. Im Filtrate trennt man alsdann Chromoxyd und Quecksilberoxydul, beziehungsweise Bleioxyd nach §. 162.

cc. Die wasserhaltigen Verbindungen des Chromoxyds mit der Chromsäure, wie man sie durch Fällung einer Chromoxydlösung mit einer Lösung von chromsaurem Kali etc. bekommt, lassen sich auch in der Art analysiren, dass man sie in einer Kugelhöhre mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr unter Anwendung eines trockenen Luftstroms glüht (Fig. 40 in §. 36). Die gesammte Gewichtsabnahme entspricht dem entwichenen Sauerstoff und Wasser. Zieht man davon ab die aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres bekannt gewordene Menge des letzteren, so erfährt man die Menge des entwichenen Sauerstoffes und hat für 3 Aeq. desselben 2 Aeq. Chromsäure in Rechnung zu bringen. Die Menge des Chromoxyds ergibt sich, wenn man von dem Glührückstande die der gefundenen

*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 166. — **) Journ. f. prakt. Chem. 60. 60.

Chromsäure entsprechende Menge Chromoxyd abzieht. Vogel*) und Storer und Elliot**) bedienen sich dieser Methode.

d. *Der vierten Gruppe:*

α. Man verfährt wie in b. *α.* angegeben. Die Metalle bleiben beim Behandeln der geschmolzenen Masse als Oxyde zurück. — Sollte diese Methode auf Mangan angewendet werden, so müsste man die Schmelzung in einer Atmosphäre von kohlenurem Gas vornehmen. Apparate wie Fig. 62 in §. 108.

β. Man reducirt die Chromsäure nach I. a. und trennt das Chromoxyd von den fraglichen Metallen nach §. 160.

e. *Der fünften und sechsten Gruppe:*

α. Man fällt die mit freier Säure versetzte Lösung entweder geradezu, oder nach vorhergegangener Reduction der Chromsäure durch schweflige Säure, mit Schwefelwasserstoff. — Die Metalle der 5. und 6. Gruppe werden nebst freiem Schwefel gefällt (§. 115 bis §. 127), die Chromsäure wird reducirt. Man fällt das Oxyd im Filtrat nach I. a.

β. Chromsaures Bleioxyd zerlegt man zweckmässig durch Erhitzen mit Salzsäure und etwas Alkohol, und Trennen des entstandenen Chlorbleies vom gebildeten Chromchlorür durch Alkohol (vergl. §. 162). Man versäume nicht, die alkoholische Lösung mit Schwefelsäure zu prüfen. Entsteht hierdurch ein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, so ist derselbe abzufiltriren, zu wägen und in Rechnung zu bringen (vergleiche auch §. 130. I. d.).

Anhang zur ersten Abtheilung.

§. 131.

1. Selenige Säure.

Hat man die selenige Säure in wässriger oder salzsaurer Lösung (die nöthigenfalls von Salpetersäure durch Abdampfen mit Salzsäure befreit ist), so fällt man daraus das Selen durch gasförmige schweflige Säure, oder — bei Säureüberschuss — durch schwefligsaures Natron oder schwefligsaures Ammon. Man erhitzt alsdann $\frac{1}{4}$ Stunde zum Kochen, wobei der anfangs rothe Niederschlag schwer, dicht und schwarz wird. Man prüft, ob durch weitere Einwirkung von schwefliger Säure kein Selen mehr gefällt wird, sammelt das ausgeschiedene auf einem gewoge-

*) Journ. f. prakt. Chem. 77. 484. — **) Proceedings of the American Academy Vol. V. 198.

nen Filter, trocknet bei einer 100°C. nicht ganz erreichenden Temperatur und wägt.

Da H. Rose*) nachgewiesen hat, dass Salzsäure zur vollständigen Reduction der selenigen Säure nothwendige Bedingung ist, so ist jene, sofern sie nicht vorhanden, zuzusetzen. — Das von dem gefällten Selen ablaufende Filtrat dampft man der Sicherheit wegen bis auf ein kleines Volumen ein, kocht mit starker Salzsäure, um etwa vorhandene Selensäure zu seleniger Säure zu reduciren, und prüft nochmals mit schwefliger Säure, ob kein Selen mehr gefällt wird.

In Betreff der Trennung der selenigen Säure von den Basen sei hier kurz Folgendes erwähnt:

a. Sind die Basen der Art, dass sie durch schweflige Säure und Salzsäure nicht verändert werden, so kann man das Selen geradezu nach der eben angegebenen Art fällen; das Filtrat liefert — mit Schwefelsäure verdampft — die Basis als Sulfat.

b. Von den Basen, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, kann man die selenige Säure durch Schwefelwasserstoff trennen. Der Niederschlag ist, nach H. Rose, ein Gemenge von 1 Aeq. Selen mit 2 Aeq. Schwefel. Trocknet man ihn bei oder etwas unter 100°C., so lässt sich daraus das Gewicht des Selens mit Genauigkeit berechnen. — Sollte aber weiterer Schwefel dem Niederschlage beigemischt sein, so oxydirt man denselben noch feucht mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder dadurch, dass man ihn mit Kalilauge behandelt und unter gleichzeitiger Erhitzung Chlorgas einleitet. Die Vorsicht erfordert, dass man nicht nur das Selen, sondern auch den Schwefel vollständig oxydirt, weil dieser Selen einschliessen kann. Die Selensäure enthaltende Lösung wird erhitzt, bis sie nicht mehr nach Chlor riecht, dann fügt man Salzsäure zu und erhitzt von Neuem. Riecht sie nun nicht mehr nach Chlor, so fällt man aus der nun selenige Säure enthaltenden Lösung das Selen durch schweflige Säure.

c. In vielen selenigsauren oder selensauren Salzen lässt sich das Selen auch in der Art bestimmen, dass man es erst in Selencyankalium überführt und dessen wässrige Lösung mit Salzsäure fällt (Oppenheim**). Man mischt zu dem Ende das betreffende Salz mit der sieben- bis achtfachen Menge gewöhnlichen (cyansäurehaltigen) Cyankaliums in einem langhalsigen Glaskolben oder auch in einem Porzellantiegel, überdeckt das Gemenge noch mit etwas Cyankalium, schmelzt im Wasserstoffstrome und sorgt, dass auch beim Erkalten keine atmosphärische Luft einwirkt. Die Schmelztemperatur halte man so niedrig, dass das Glas oder Porzellan nicht angegriffen wird. Nach dem Erkalten behandelt man die braune Schmelze mit Wasser, filtrirt die farblose Lösung, wenn ein unlöslicher Rückstand bleibt, sorgt durch Auswaschen desselben oder Zugiessen von Wasser, dass die Flüssigkeit etwas, aber nicht zu sehr, verdünnt werde, erhitzt län-

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 73. — **) Journ. f. prakt. Chem. 71. 280.

Fresenius, quantitative Analyse.

gere Zeit zum Kochen (um eine kleine Menge in der Schmelze enthaltenen Selenkaliums durch die Einwirkung des überschüssigen Cyankaliums noch in Selencyankalium überzuführen), lässt erkalten, übersättigt mit Salzsäure und erhitzt wieder einige Zeit hindurch. Nach 12 bis 24 Stunden hat sich alles Selen ausgeschieden; man filtrirt es ab, trocknet bei 100°C. und wägt. Die bei diesem Verfahren erhaltenen Resultate sind genau (H. Rose*). Ballt sich das Selen beim Erhitzen zusammen, so kann es Salze einschliessen. Man löst es in solchen Fällen zur Controle in Salpetersäure und fällt nach Zusatz von Salzsäure durch schweflige Säure. — In der vom Selen-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ist in der Regel kein Selen mehr enthalten; die Vorsicht erheischt jedoch, dass man sich hiervon durch Zusatz von schwefliger Säure überzeugt.

d. Von vielen Basen kann man die selenige (und die Selensäure) auch in der Weise trennen, dass man die Verbindung mit 2 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter zusammenschmelzt, die Masse mit Wasser auskocht, das Filtrat (wenn erforderlich) mit Kohlensäure sättigt, um es von einem etwaigen Bleigehalte zu befreien, dann mit Salzsäure im Ueberschuss einkocht (um die Selensäure zu reduciren und die Salpetersäure zu verjagen) und endlich mit schwefliger Säure fällt.

Ist das nach einer oder der andern Art abgeschiedene Selen rein, so muss es sich — in einer Glasröhre erhitzt — ohne Rückstand verflüchtigen.

2. Schweflige Säure.

Hat man freie schweflige Säure in einer wässerigen Flüssigkeit zu bestimmen, welche auch andere Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure) enthalten kann, so verdünnt man eine abgewogene Menge mit völlig luftfreiem (d. h. längere Zeit ausgekochtem und bei Luftabschluss erkalteten) Wasser, bis ihr Gehalt an schwefliger Säure nicht mehr als 0,05 Gewichtsprocente beträgt, fügt etwas Stärkekleister zu, dann Jodlösung von bekanntem Gehalt, bis zum Eintreten der Jodamylumreaction. Da unter diesen Umständen die Reaction sicher nach dem Schema $J + HO + SO_2 = HJ + SO_3$ erfolgt (Bunsen), so entspricht 1 Aeq. zugesetztes Jod einem Aeq. schwefliger Säure. Wegen des Näheren vergleiche §. 146. — Sollen in Wasser oder Säuren lösliche schwefligsaure Salze untersucht werden, so übergiesst man sie mit so viel luftfreiem Wasser, dass der oben angegebene Verdünnungsgrad erreicht wird, fügt Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu bis zum Vorwalten und titrirt dann wie angegeben. Bei diesen Bestimmungsmethoden ist die grösste Sorgfalt darauf zu verwenden, dass das zum Verdünnen verwandte Wasser luftfrei sei.

Will man die schweflige Säure gewichtsanalytisch bestimmen, so führt

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 73.

man sie in Schwefelsäure über und fällt diese mit Baryt nach §. 132. Diese Methode ist namentlich dann sehr anwendbar, wenn man schwefligsaure Salze zu untersuchen hat, die von Schwefelsäure ganz frei sind. Die Ueberführung der schwefligen Säure in Schwefelsäure geschieht auf nassem Wege am besten durch Chlor, wobei man, sobald die Flüssigkeit mit letzterem gesättigt ist, erwärmt, — auf trockenem Wege durch Erhitzen des Salzes mit 4 Theilen eines Gemenges von gleichen Theilen kohlen-saurem Natron und Salpeter in einem Platintiegel.

3. Unterschweiflige Säure.

In ähnlicher Weise, wie die schweflige Säure, kann auch die unterschweiflige Säure durch Jod bestimmt werden, wenn man sie in Form löslicher Salze hat. Die Reaction erfolgt nach dem Schema $2(\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2) + \text{J} = \text{NaO}, \text{S}_4\text{O}_5 + \text{NaJ}$. Man löst das zu untersuchende Salz in einer reichlichen Menge Wasser, setzt Stärkekleister hinzu und titirt dann mit Jodlösung bis zum Eintreten der blauen Farbe. Dass das so gewonnene Resultat nur dann richtig ist, wenn keine sonstigen auf Jod einwirkenden Stoffe zugegen sind, ist selbstverständlich. Die Resultate ändern sich bei verdünnten Flüssigkeiten nicht, wenn man solche vor dem Zusatz der Jodlösung ansäuert, vorausgesetzt, dass man so rasch titirt, dass die freie unterschweiflige Säure nicht Zeit behält, sich in Schwefel und schweflige Säure zu zersetzen (Fr. Mohr*). Will man den Schwefel unterschweifligsaure Salze in Schwefelsäure überführen und ihn auf diesem Wege bestimmen, so verfährt man so, wie unter gleichen Umständen bei schwefligsauren Verbindungen.

4. Jodsäure.

Die Bestimmung der Jodsäure lässt sich auf folgende Weise leicht bewerkstelligen. Man destillirt die freie oder an eine Basis gebundene Säure mit einem Ueberschuss reiner rauchender Salzsäure in dem bei Chromsäure (§. 130. d. β.) beschriebenen Apparate, fängt das entweichende Chlor in Jodkaliumlösung auf und bestimmt das ausgeschiedene Jod wie an dem angeführten Orte angegeben. Da 1 Aeq. Jodsäure 4 Aeq. Chlor, also auch 4 Aeq. Jod in Freiheit setzt, so hat man für 508 Jod 167 Jodsäure in Rechnung zu bringen. Die Zersetzung der Jodsäure durch Salzsäure erfolgt nach dem Schema: $\text{JO}_3 + 5\text{HCl} = \text{JCl} + 5\text{HO} + 4\text{Cl}$ (Bunsen**).

*) Lehrbuch der Titirmethode, Nachträge S. 384. — **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 285.

Zweite Abtheilung
der ersten Gruppe der Säuren.

Schwefelsäure, (Kieselfluorwasserstoffsäure).

§. 132.

Schwefelsäure.

Bestimmung.

Die Schwefelsäure wird in der Regel als *schwefelsaurer Baryt* auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt, doch lassen sich auch auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts (und Bleioxyds) gegründete maassanalytische Methoden anwenden.

1. *Gewichtsanalytische Bestimmung.*

Man setzt zu der hinlänglich verdünnten Lösung, wenn nöthig, etwas Salzsäure bis zur sauren Reaction, erhitzt fast zum Sieden, fügt Chlorbaryum in geringem Ueberschuss hinzu und verfährt alsdann nach §. 101.

1. a. Das Auswaschen geschieht am besten zuerst durch Decantation. — Enthielt die Lösung Salpetersäure, so schlägt sich mit dem schwefelsauren Baryt leicht etwas salpetersaurer Baryt nieder, welcher nur durch fortgesetztes Auswaschen mit heissem Wasser entfernt werden kann, worauf wohl Rücksicht zu nehmen. Unter allen Umständen setze man das Auswaschen so lange fort, bis das letztablaufende Washwasser durch Schwefelsäure nicht im mindesten mehr getrübt wird. Für genaue Analysen empfehle ich noch folgendes Verfahren. Nachdem der Niederschlag nach §. 53 geglüht und gewogen ist, tröpfele man einige Tropfen Salzsäure darauf und füge sodann heisses Wasser zu, rühre mit einem ganz dünnen Glasstäbchen (oder Platindraht) wohl um, spüle dieses ab und erwärme eine Zeit lang gelinde. Man giesst jetzt die fast klare Flüssigkeit durch ein kleines Filter ab und prüft das Filtrat mit Schwefelsäure. Entsteht hierdurch Trübung oder Niederschlag, ein Zeichen, dass dem schwefelsauren Baryt ein anderweitiges Barytsalz anhaftete, so wiederholt man das Auswaschen des Rückstandes mit heissem Wasser, bis das Washwasser durch Schwefelsäure nicht weiter getrübt wird. Man trocknet nunmehr den im Tiegel befindlichen Niederschlag, sowie das kleine Filter, verbrennt dies auf dem Deckel, glüht zuletzt den ganzen Tiegel und wägt. Hat man die Schwefelsäure aus einer viel Salpetersäure oder viel Alkalisalze enthaltenden Lösung gefällt, so ist das angegebene Reinigungsverfahren des schwefelsauren Baryts nicht bloss anzurathen, sondern absolut nothwendig, weil in dem Falle dem schwefelsauren Baryt leicht 1 Procent und mehr salpetersaurer Baryt oder Alkalisalz anhaftet. — Die Resultate fallen nicht immer so genau aus, als man früher

annahm. Aus sehr sauren Lösungen erhält man etwas zu wenig Niederschlag, weil eine geringe Menge schwefelsaurer Baryt gelöst bleibt, — aus sehr salzhaltigen Lösungen meist etwas zu viel, weil dann der Niederschlag nur schwer ganz rein zu erhalten ist.

2. Maassanalytische Bestimmung.

a. Nach Carl Mohr*). Man stellt sich eine Barytsalzlösung von bekanntem Gehalte dar, indem man 1 Aeq. reines krystallisirtes Chlorbaryum ($\text{BaCl} + 2 \text{aq.}$), d. h. 121,96 Grm. zu einem Liter löst. Von dieser setzt man der auf Schwefelsäure zu prüfenden Flüssigkeit, welche — wenn sie viel freie Säure enthalten sollte — zuvor mit reinem kohlen sauren Natron fast neutral gemacht wird, eine abgemessene Menge, und zwar am besten eine runde Zahl von Cubikcentimetern, zu, so zwar, dass die Barytlösung mehr als hinreicht, um die Schwefelsäure zu fällen, doch aber in keinem zu grossen Ueberschuss vorhanden ist. Nach längerer Digestion in der Wärme fällt man — ohne vorher zu filtriren — den Ueberschuss des Chlorbaryums mit kohlen saurem und etwas reinem Ammon, filtrirt den aus schwefelsaurem und kohlen saurem Baryt bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus, bis das Filtrat auf empfindliches rothes Lackmuspapier nicht mehr reagirt und bestimmt alsdann den im Niederschlag enthaltenen kohlen sauren Baryt alkalimetrisch nach der §. 223 beschriebenen Methode. Zieht man die Menge des im kohlen sauren Zustande gefundenen Baryts von der ab, welche dem zugesetzten Chlorbaryum entspricht, so erhält man die der vorhandenen Schwefelsäure äquivalente Menge Baryt. — Angenommen, man hätte zu einer Flüssigkeit gesetzt

$$10 \text{ CC. Chlorbaryumlösung} = 0,765 \text{ BaO}$$

und zuletzt gefunden

$$0,300 \text{ kohlen sauren Baryt} = 0,233 \text{ „}$$

so ergibt die Menge des Restes $0,532 \text{ BaO}$

die Quantität der Schwefelsäure nach dem Ansatz

$$76,5 : 40 = 0,532 : x . \text{ — } x = 0,278 \text{ SO}_2.$$

Diese Rechnung vereinfacht sich bedeutend, wenn man sich, wie dies §. 223 angegeben, bei der Bestimmung des kohlen sauren Baryts einer Normal-Aequivalentlösung bedient, d. h. einer solchen, von der im Liter genau 1 Aeq. Salpetersäure enthalten ist; denn von dieser gebraucht man ein gleiches Volumen, wie von der Normalchlorbaryumlösung, um den aus letzterer gefällten kohlen sauren Baryt zu neutralisiren, wenn keine Schwefelsäure vorhanden ist; — ist degegen solche vorhanden, so gebraucht man weniger, und zwar ist die so entstehende Differenz der Ausdruck für die vorhandene Schwefelsäure.

Bei obigem Beispiel wurden zur Sättigung des entstandenen kohlen sauren Baryts verbraucht 3,04 CC., diese abgezogen von 10 CC. bleiben 6,96 CC.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 165.

$$1000 : 40 = 6,96 : x . \quad - \quad x = 0,278 \text{ SO}_3.$$

Die Resultate dieser Methode sind ganz befriedigend, wenn die Lösung nicht zu viel freie Säure enthält; ist dies der Fall, so bleibt durch Vermittelung des Ammonsalzes kohlen-saurer Baryt in Lösung und man erhält dann die Schwefelsäure etwas zu hoch. Dass die Methode bei Anwesenheit von Phosphorsäure, Oxalsäure, überhaupt von Säuren, die in neutraler Lösung Barytsalze fällen, unbrauchbar ist, versteht sich von selbst.

b. Nach R. Wildenstein (erstes Verfahren*). Das Princip der Methode besteht darin, die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryums zu fällen und den Ueberschuss des zugesetzten Baryts, falls die Lösung eine neutrale, direct, falls sie sauer, nach vorherigem Zusatz von kohlen-säurefreiem Ammon bis zum schwachen Vorwalten, durch neutrales chromsaures Kali zurückzutitriren. Man stelle sich dar:

1. eine Chlorbaryumlösung, von der 1 CC. 0,02 Schwefelsäure entspricht [durch Auflösen von 61 Grm. reinem krystallisirten Chlorbaryum ($\text{BaCl} + 2 \text{ aq.}$) zu 1 Liter bereitet], —
2. eine Lösung von reinem neutralen chromsauren Kali, von der 2 CC. 1 CC. der Chlorbaryumlösung ausfällen (durch Auflösen von 18,45 Grm. saurem chromsauren Kali, Zusetzen von etwas Ammon bis die rothgelbe Farbe in Blassgelb übergegangen und Verdünnen zu 1 Liter bereitet),

und prüfe zunächst, ob die Beziehung der beiden Lösungen zu einander die richtige ist. Zu dem Ende messe man 10 CC. der Chlorbaryumlösung ab, verdünne mit etwa .50 CC. Wasser, erhitze zum Sieden und füge 20,4 CC. der Lösung des chromsauren Kalis zu. Die über dem sich rasch absetzenden Niederschlage stehende Flüssigkeit muss gelblich erscheinen. Fügt man nun aus der Bürette tropfenweise von der Chlorbaryumlösung zu, so muss man von dieser 0,2 CC. gebrauchen, so dass also im Ganzen 10,2 CC. Chlorbaryumlösung 20,4 CC. der Lösung des chromsauren Kalis entsprechen.

Zum Behufe der Schwefelsäurebestimmung bringt man die zu prüfende Substanz, gelöst in etwa 50 CC. Wasser, in eine Kochflasche von vielleicht 200 CC. Inhalt, erhitzt zum Sieden und lässt von der Chlorbaryumlösung zulaufen, bis volle Sicherheit vorhanden, dass alle Schwefelsäure gefällt ist, jedoch unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses. Man erhitzt $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute zum Sieden und neutralisirt bei saurer Reaction mit kohlen-säurefreiem Ammon, dann fügt man zu der heissen Flüssigkeit, gleichgültig, ob solche trübe ist oder nicht, von der Lösung des chromsauren Kalis in Quantitäten von je 0,5 CC. Die Flüssigkeit klärt sich nunmehr beim Umschwenken rasch, so dass man an der eintretenden Gelbfärbung derselben leicht ersehen kann, wann das chromsaure Kali

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 323.

anfängt vorzuwalten. Sobald dieser Punkt erreicht ist, fügt man langsam und tropfenweise Chlorbaryumlösung zu, bis wieder gänzliche Entfärbung eingetreten ist, wozu meistens nur einige Tropfen, im höchsten Falle 0,4 CC., erforderlich sind. Man zieht schliesslich die verbrauchten CC. der Lösung des chromsauren Kalis, getheilt durch 2, ab von den im Ganzen verbrauchten CC. der Chlorbaryumlösung und berechnet aus dem bleibenden Reste derselben die Menge der Schwefelsäure.

Die zahlreichen von dem Verfasser mitgetheilten Beleganalysen geben Resultate, welche als für technische Zwecke befriedigende bezeichnet werden können.

c. Nach R. Wildenstein (zweites Verfahren *). Von allen Grundlagen maassanalytischer Schwefelsäurebestimmung ist die einfachste und der allgemeinsten Anwendung fähige die, dass man zu der sauren, Salzsäure enthaltenden Lösung titrirte Chlorbaryumlösung tröpfelt, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, und aus der verbrauchten Menge der Chlorbaryumlösung die der Schwefelsäure berechnet. Da aber das Ende der Ausfällung nur schwierig und nach vielen Versuchen zu treffen ist, so fand diese Methode nur eine sehr beschränkte Anwendung.

Wildenstein hat dieser Methode eine praktische Form gegeben, welche es ermöglicht, in einer halben Stunde etwa eine Analyse zu beenden und dabei befriedigende Resultate zu erhalten. Er bedient sich des in Fig. 67 abgebildeten Apparates. *A* ist eine Flasche von weissem

Fig. 67.



Glase, deren Boden man abgesprengt hat, von 900 bis 950 CC. Inhalt, *B* eine Trichterröhre von starken Wandungen und mit glockenförmigem Trichter, so umgebogen wie aus der Figur zu ersehen, unten mit einem Stückchen Kautschukschlauch nebst Schrauben-Quetschhahn und nicht ausgezogenem Ablaufröhrchen versehen. Die Länge von *c* bis *d* betrage etwa $7\frac{1}{2}$ bis 8, und von *d* bis *e* etwa 12 Centimeter. Die Oeffnung der Trichterglocke *f*, welche zweckmässig einen Durchmesser von 2,5 bis 3 Centim. hat, wird vor der Zusammensetzung des Apparates auf folgende Art überbunden: Man nimmt ein ungefähr 6 Centim. im Quadrat grosses Stückchen feinen neuen, von Schwefelsäure freien Baumwollstoff, Mull oder Mousselin, legt hierauf zwei gleichgrosse Abschnitte schwedisches Filtrirpapier, dann wieder ein Stückchen Baumwollstoff von derselben Grösse und überbindet hiermit vorsichtig und ohne das Filtrirpapier zu verletzen, die Oeffnung *f* mittelst eines starken leinenen Bindfadens, den man einigemal über Wachs gezogen hat. Das Ueberstehende wird rund herum gleichmässig abgeschnitten. Man hat nun ein kleines Heberfiltrum, welches gestattet von einer in *A* enthaltenen,

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 432.

durch schwefelsauren Baryt trüben Flüssigkeit eine Portion klar und verhältnissmässig rasch abzufiltriren.

Da beim allmählichen Zusatze von Chlorbaryum zur verdünnten sauren Lösung eines schwefelsauren Salzes ein Punkt eintritt, vergleichbar dem neutralen Punkte bei der Fällung von Silberlösung durch Chlornatrium (s. S. 252), d. h. ein Moment, bei welchem eine abfiltrirte Probe sowohl durch Schwefelsäure als auch durch Chlorbaryum nach Verlauf einiger Minuten getrübt wird, so muss man entweder nach dem Grundsatz verfahren, welcher bei der Silberbestimmung empfohlen ist, d. h. man muss nicht von dem Gehalte der Chlorbaryumlösung ausgehen, sondern von ihrem Wirkungswerthe, den man feststellt, indem man von ihr zu bekannten Mengen schwefelsaurer Salze zufügt, bis factisch keine weitere Fällung mehr eintritt, — oder man muss, wie dies von Wildenstein empfohlen wird, den Punkt als den Endpunkt der Ausfällung annehmen, bei welchem Chlorbaryum in dem klaren Filtrate nach Ablauf von 2 Minuten keine deutlich sichtbare Trübung mehr erzeugt.

Die Chlorbaryumlösung wird bereitet wie in b., so dass 1 CC. 0,02 Schwefelsäure entspricht.

Das Verfahren ist folgendes:

Nachdem man die Lösung des zu prüfenden schwefelsauren Salzes (von dem man 3 bis 4 Grm. verwendet) vorbereitet hat, füllt man *A* mit recht warmem Wasser, öffnet den Quetschhahn mittelst seiner Schraube oder

Fig. 68.



mit Hilfe eines eingeklemmten Glasstäbchens und wartet, bis sich der Heber *B* mit Wasser ganz gefüllt hat. Läuft das Wasser in der Röhre *cc* herunter, ohne diese ganz zu füllen, so braucht man nur den Quetschhahn einige Mal nach einander zu schliessen und zu öffnen, um diesem Uebelstande zu begegnen. (Ein Saugen an *e* oder ein Füllen des Hebers mit der Spritzflasche von *e* aus führt zu unvermeidlicher Verletzung des Filters und ist somit unzulässig.) Man schliesst jetzt den Quetschhahn, giesst das warme Wasser aus, ersetzt es durch etwa 400 CC. siedendes, fügt die bereit stehende Lösung des schwefelsauren Salzes zu, sowie eine geeignete

Menge Salzsäure, wenn hiervon noch erforderlich, und lässt nun Chlorbaryumlösung zufließen, anfangs in grösseren Portionen, zuletzt je $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ CC. Vor jedem erneuerten Zusatze von Chlorbaryum öffnet man den Quetschhahn und lässt in ein Bechergläschen etwas mehr eintröpfeln, als dem vorher ermittelten und auf dem Bechergläse durch einen Diamantstrich bezeichneten Inhalte des Hebers entspricht, schliesst den Quetschhahn und giesst dieses Filtrat wieder ohne Verlust in *A*. (Da das Bechergläschen immer wieder zu demselben Zwecke dient, ist ein Nachspülen desselben mit Wasser nicht nothwendig.) Man lässt jetzt ein

Proberöhrchen zu $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ voll laufen, fügt zu dem klaren Filtrate 2 Tropfen Chlorbaryumlösung aus der Bürette und schüttelt um. So lange sich noch ein Niederschlag oder eine Trübung zeigt, fügt man die Probe wieder zur Hauptmasse. Zeigt die letzte Probe nach Verlauf von genau zwei Minuten keine deutlich sichtbare Trübung, so ist der Versuch beendigt. Die zur letzten Prüfung verwandten Tropfen Chlorbaryumlösung kommen natürlich bei der Berechnung nicht in Betracht. Der kleine Fehler, der dadurch entstehen muss, dass die im Heber befindliche geringe Menge Flüssigkeit bei je erneutem Zusatz von Chlorbaryum sich ausser Wirkung befindet, ist auf das Resultat nicht von merklichem Einfluss, da die Verschiedenartigkeit der Flüssigkeiten in und ausser dem Heber zuletzt nur eine höchst geringe ist. Während der Arbeit darf beim Umrühren das Filtrum nicht verletzt werden. — Sollte man den Punkt aus Versehen überschritten haben, so bringe man 1 CC. der Chlorbaryumlösung gleichwerthige verdünnte Schwefelsäure in A und suche den Endpunkt von Neuem zu treffen. Von den verbrauchten CC. Chlorbaryumlösung ist dann 1 CC. abzuziehen.

Die von Wildenstein mitgetheilten Beleganalysen sind von für technische Zwecke genügender Genauigkeit. Auch in meinem Laboratorium angestellte Versuche waren recht befriedigend.

d. Die auf Ausfällung der Schwefelsäure durch titrirte Bleilösung beruhenden Methoden sind — weil Anwesenheit von Chlormetallen oder von Salzsäure störend einwirkt — nur von beschränkter Anwendbarkeit, weshalb ich es unterlasse, das in der 4. Auflage darüber Mitgetheilte hier nochmals aufzuführen.

II. Trennung der Schwefelsäure von den Basen.

a. *Von denen, mit welchen sie in Wasser oder Salzsäure lösliche Verbindungen bildet.*

Man fällt die Schwefelsäure nach I. und bestimmt im Filtrat, welches neben den Chlorverbindungen der mit der Schwefelsäure verbundenen Basen überschüssiges Chlorbaryum enthält, die fraglichen Basen nach den Methoden, die im fünften Abschnitte als zur Trennung derselben vom Baryt dienend angeführt sind.

b. *Von denen, mit welchen sie in Wasser oder Salzsäure unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen bildet.*

a. *Von Baryt, Strontian und Kalk.* Man schmelzt die höchst fein gepulverte Verbindung im Platintiegel mit 5 Thln. kohlen-sauren Natron-Kalis, übergiesst den Tiegel sammt seinem Inhalte in einem Becherglase oder einer Platin- oder Porzellanschale mit Wasser, erhitzt bis zur vollständigen Auflösung der schwefelsauren und kohlen-sauren Alkalien, filtrirt noch heiss von den ungelöst bleibenden kohlen-sauren Erden ab,

wäscht diese mit Wasser vollkommen aus, dem man ein wenig Ammon und kohlensaures Ammon zugesetzt hat, und bestimmt sie nach §. 101 bis 103. Sind sie gut ausgewaschen worden, so ist ein directes Glühen und Wägen der Niederschläge vollkommen zulässig. Im Filtrate fällt man die Schwefelsäure nach I. — Schwefelsaurer Kalk und schwefelsaurer Strontian können im fein gepulverten Zustande auch durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, weniger gut von kohlensaurem Natron, vollständig zerlegt werden; bei schwefelsaurem Baryt gelingt dies zwar auch, aber weit schwieriger und nur wenn man nach Abgiessen der Flüssigkeit den Niederschlag wiederholt mit überschüssiger Lösung von kohlensaurem Alkali kocht (H. Rose *).

β. *Von Bleioxyd.* Die einfachste Methode, schwefelsaures Bleioxyd zu zerlegen, besteht darin, dass man dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron oder Kali digerirt. Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag aus und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure nach I., den Niederschlag löst man (da er alkalihaltig ist) in Salpetersäure oder Essigsäure und bestimmt das Blei nach einer der in §. 162 angegebenen Methoden.

Hat man Bleioxyd, Strontian und Kalk gleichzeitig von Schwefelsäure zu trennen, so braucht man an der angegebenen Methode nichts zu ändern, ist aber auch Baryt zugegen, und ist man somit genöthigt, das Gemenge mit kohlensauren Alkalien zu glühen (was am sichersten im Porzellantiegel geschieht) oder mit überschüssiger und erneuerter Lösung derselben zu kochen, so enthält das alkalische Filtrat stets etwas Blei, welches durch Einleiten kohlensauren Gases zu fällen ist, ehe man abfiltrirt.

Anhang zur zweiten Abtheilung.

§. 133.

Kieselfluorwasserstoffsäure. Hat man Kieselfluorwasserstoffsäure in Lösung, so setzt man Chlorkalium oder Chlornatriumlösung, dann ein der vorhandenen Flüssigkeit gleiches Volumen starken Alkohols zu, filtrirt den entstandenen Niederschlag von Kieselfluorkalium oder Kieselfluornatrium auf einem gewogenen Filter ab und wäscht ihn mit einer Mischung von Weingeist und Wasser zu gleichen Raumtheilen aus. Nach dem Trocknen bei 100°C. wird der Niederschlag gewogen. Die abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit versetzt man mit Salzsäure, verdampft sie zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf. Bleibt ein unlöslicher Rückstand, Kieselsäure, so ist dies ein Zeichen, dass in der

*) Journ. f. prakt. Chem. 64, 382. u. 65. 316.

untersuchten Säure ein Ueberschuss von Kieselsäure enthalten war. Die Menge derselben ergibt sich aus dem Gewicht der abgeschiedenen Kieselsäure. — Das Kieselfluorkalium hat die Formel $KFl, SiFl_2$, das Kieselfluornatrium die analoge. Beide sind bei $100^\circ C.$ wasserfrei. Sie lösen sich schwer in Wasser, nicht in wässerigem Weingeist. — Die Analyse der Kieselfluormetalle bewerkstelligt man am besten, indem man sie mit concentrirter Schwefelsäure in Plattingefässen erhitzt. Fluorsilicium und Fluorwasserstoff verflüchtigen sich, die Basen bleiben als schwefelsaure Salze zurück und können — nach Verflüchtigung des Schwefelsäureüberschusses — häufig als solche gewogen werden. — Enthalten Kieselfluormetalle Wasser, so mengt man sie, nach H. Rose, mit 6 Thln. frisch geglühten Bleioxyds aufs Innigste, überdeckt das in einem Retörtchen befindliche Gemenge mit einer Schicht reinen Bleioxyds, wägt das Retörtchen, erhitzt es vorsichtig, bis zum Zusammenschmelzen des Inhaltes, entfernt den zuletzt noch im Gefässe befindlichen Wasserdampf durch Ausaugen und wägt das Retörtchen nach dem Erkalten wieder. Die Gewichtsabnahme drückt das entwichene Wasser aus. Man versäume nicht, die Tropfen desselben mit Lackmuspapier zu prüfen. Das Resultat ist nur dann genau, wenn sie nicht sauer reagiren, vergl. Seite 64.

Dritte Abtheilung der ersten Gruppe der Säuren.

Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure.

§. 134.

Phosphorsäure.

I. Bestimmung.

Die dreibasische Phosphorsäure lässt sich in sehr mannigfacher Weise bestimmen. Die Formen, in denen es geschehen kann, sind bereits §. 93. 4. aufgezählt. Von der grossen Zahl derselben hebe ich hier die pyrophosphorsaure Magnesia und das phosphorsaure Uranoxyd hervor, weil sie einestheils sehr empfehlenswerth, anderentheils in fast allen Fällen anwendbar sind. Der Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia geht häufig eine anderweitige Fällung — namentlich die als phosphorsaures Molybdänsäure-Ammon, zuweilen auch als phosphorsaures Zinnoxid oder phosphorsaures Quecksilberoxydul — voraus. Die übrigen Formen, in welche man die Phosphorsäure zum Behufe ihrer Bestimmung bringen kann, liefern zum Theil auch sehr gute Resultate, haben aber grösseren-

theils eine beschränktere Anwendbarkeit. — Von den in Vorschlag gekommenen maassanalytischen Bestimmungsweisen sind die, welche auf der Anwendung einer titrirten Uranoxydlösung beruhen, die besten.

Von der Meta- und Pyrophosphorsäure soll hier nur erwähnt werden, dass sich dieselben nach den sogleich anzuführenden Methoden nicht bestimmen lassen. Man führt sie, zum Behuf ihrer Bestimmung, am besten in dreibasische Phosphorsäure über. Es geschieht dies *α. auf trockenem Wege*, indem man die Substanz mit 4 bis 6 Thln. kohlsauren Natronkalis andauernd schmelzt. Diese Methode ist jedoch nur anwendbar bei den Alkalien und denjenigen meta- oder pyrophosphorsauren Metalloxyden, welche durch Schmelzen mit kohlsauren Alkalien vollständig zerlegt werden; demnach gelingt sie z. B. nicht bei den Verbindungen mit alkalischen Erden, ausgenommen bei dem Magnesiasalze. *β. Auf nassem Wege*. Man behandelt das Salz längere Zeit mit einer starken Säure, am besten mit concentrirter Schwefelsäure, in der Wärme (Weber, Pogg. Annal. 73, 137). Ich bemerke hierzu, dass man sich auf dem letzteren Wege dem Ziele bei allen denjenigen Salzen nur nähern kann, deren Basen mit der zugesetzten Säure lösliche Verbindungen bilden, weil hierbei niemals alle Meta- oder Pyrophosphorsäure in Freiheit gesetzt wird; während man es ohne Mühe zu erreichen im Stande ist bei Zusatz von Säuren, welche mit den vorhandenen Basen unlösliche Verbindungen bilden. In Betreff des Umstandes, in wie weit man sich im ersteren Falle dem Ziele nähern kann, habe ich gefunden, dass die Ueberführung um so vollständiger ist, je grösser das Quantum der zugesetzten freien Säure (doch verbieten andere Rücksichten, hierin zu weit zu gehen), dass zweitens nothwendig längere Zeit gekocht werden muss (vergl. Belege Nr. 36).

Ehe ich zu den einzelnen Bestimmungsweisen übergehe, bemerke ich weiter, dass die Angabe von Bunce (Sillim. Journ. May 1851, p. 405), Phosphorsäure verflüchtige sich, wenn man ein phosphorsaures Salz mit Salzsäure oder Salpetersäure zur Trockne verdampfe und den Rückstand ein wenig erhitze, völlig irrig ist (vergl. meine Abhandlung über diesen Gegenstand in den Annal. der Chem. und Pharm. 86, 216). Dagegen ist wohl zu beachten, dass unter diesen Umständen die dreibasische Phosphorsäure zwar nicht bei 100°C., wohl aber schon unter 150°C. in Pyrophosphorsäure übergeht; so erhält man z. B. beim Verdampfen von gewöhnlichem phosphorsauren Natron mit überschüssiger Salzsäure und Trocknen des Rückstandes bei 150°C. $\text{NaCl} + \text{PO}_5, \text{NaO}, \text{HO}$.

a. *Bestimmung als phosphorsaures Bleioxyd.*

Man verfährt genau wie bei Arsensäure, §. 127. 1., das heisst, man dampft mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd ab und glüht. Diese Methode setzt voraus, dass die Phosphorsäure allein in wässriger oder salpetersaurer Lösung ist; sie bietet den Vortheil, dass sie richtige Resultate liefert, gleichgültig, ob die vorhandene Phosphorsäure ein-, zwei- oder dreibasisch ist.

b. *Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia.*

α. Directe (anwendbar und empfehlenswerth in allen Fällen, in denen die Phosphorsäure sicher im dreibasischen Zustande und entweder frei oder an ein Alkali gebunden ist). Man versetzt die Lösung mit einer klaren, am besten vorrätzig gehaltenen, Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon (§. 62. 6.), so lange noch ein Niederschlag entsteht, fügt, falls die Lösung noch nicht stark ammoniakalisch riechen sollte, noch Ammon hinzu, lässt 12 bis 24 Stunden ohne Erwärmen in wohl bedecktem Glase stehen, filtrirt, wäscht den krystallinischen Niederschlag mit einer Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Ammonflüssigkeit aus, bis das Waschwasser, nach Zusatz von Salpetersäure, durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, und verfährt alsdann genau nach §. 104. 2. — Die Resultate fallen sehr genau aus. (Vers. Nr. 97.) Der Verlust, den man in Folge der geringen Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammon-Talkerde (Vers. Nr. 32) erleidet, ist höchst unbedeutend. Er kann corrigirt werden, indem man Filtrat und Waschwasser misst und für je 54 CC. 0,001 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia zuzählt. Hierbei muss aber beachtet werden, dass — wenn diese Correction stattfinden soll — das Auswaschen sehr vorsichtig und immer mit ganz kleinen Mengen des ammonhaltigen Wassers ausgeführt werden muss, so dass man erwarten kann, dasselbe stelle eine gesättigte Lösung des Salzes dar. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 74. — Enthält die Lösung Pyrophosphorsäure, so fällt der Niederschlag flockig aus und löst sich in ammonhaltigem Wasser (Weber).

β. Indirecte, nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Molybdänsäure-Ammon, nach Sonnenschein*) (anwendbar in allen Fällen, in welchen die Phosphorsäure in dreibasischem Zustande zugegen ist, auch bei Gegenwart von alkalischen Erden, Thonerde, Eisenoxyd etc., aber bei Abwesenheit von Weinsteinsäure und ähnlich wirkenden organischen Substanzen). Zum Fällern verwende man die nach §. 52 der qualitativen Analyse (11. Auflage) bereitete und vorrätzig gehaltene Lösung von molybdänsaurem Ammon in überschüssiger Salpetersäure. Die auf Phosphorsäure zu prüfende Flüssigkeit sei concentrirt; sie kann freie Salzsäure und Salpetersäure enthalten. Man versetzt die in einem Becherglase enthaltene mit einer grösseren Menge der Molybdänflüssigkeit, so dass auf 1 Thl. Phosphorsäure etwa 40 Thle. Molybdänsäure kommen, rührt um, ohne die Wände zu reiben, und lässt bedeckt 12 bis 24 Stunden lang an einem nicht über 40° C. warmen Orte stehen. Man nimmt alsdann mit der Pipette eine Probe der über dem gelben Niederschlage stehenden klaren Lösung heraus, versetzt sie mit dem gleichen Volum Molybdänflüssigkeit und lässt sie längere Zeit bei 40° C. stehen. Bildet sich kein Niederschlag mehr, so ist dies ein sicheres Zeichen, dass die Phosphorsäure ausgefällt war; entsteht dagegen in der Probe nochmals eine Fäl-

*) Journ. f. prakt. Chem. 53. 343.

lung, so fügt man die Probe zum Ganzen, setzt eine weitere Menge Molybdänlösung zu, lässt wiederum 12 bis 24 Stunden stehen und prüft nun nach angegebener Art aufs Neue. Nach vollständiger Ausfällung bringt man den Niederschlag auf ein kleines Filter, spült die im Becherglase anfangs hängen bleibenden Reste mit Antheilen des abgelaufenen Filtrates auf das Filter und wäscht den Niederschlag mit einer Mischung von 1 Molybdänflüssigkeit und 1 Wasser, welche man in kleinen Antheilen auftröpfelt, aus. Den Niederschlag löst man hierauf auf dem Filter in wässrigem Ammon, wäscht das Filter vollständig aus, stumpft im Filtrat einen Theil des Ammons durch Zusatz von Salzsäure ab (die Lösung muss natürlich noch stark ammoniakalisch und klar bleiben) und fällt mit Magnesiamischung (vergl. *a.*). Resultate genau.

Da diese Methode eine so grosse Menge von Molybdänsäure erfordert, so wendet man sie in der Regel nur da an, wo die Methoden *b. a* und *c.* nicht anwendbar sind, und wähle die Menge der Substanz so, dass die darin enthaltene Phosphorsäure nicht über 0,1 Grm. beträgt. Arsensäure und Kieselsäure*) sind, wenn sie anwesend sein sollten, erst abzuschneiden. — Von allen Methoden der Phosphorsäurebestimmung, welche bei Anwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde zulässig sind, halte ich die besprochene für die beste, wenn es sich um Bestimmung kleinerer Mengen von Phosphorsäure neben grösseren Mengen jener Basen handelt.

γ. Indirecte, nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Quecksilberoxydul, nach H. Rose**) (anwendbar zur Trennung der Phosphorsäure von allen Basen, ausgenommen Thonerde, vergl. auch 135. k.). Man löst die phosphorsaure Verbindung in einer weder zu geringen noch zu grossen Menge von Salpetersäure. Zu der in einer nicht zu kleinen Porzellanschale befindlichen Lösung setzt man reines metallisches Quecksilber, und zwar so viel, dass stets ein Theil desselben, wenn auch nur ein geringer, von der freien Säure ungelöst bleibt. Man verdampft nun im Wasserbade zur Trockne. Riecht die Masse in der Wärme noch nach Salpetersäure, so befeuchtet man sie mit Wasser und erhitzt wieder im Wasserbade, bis sie zuletzt nicht mehr danach riecht. — Man setzt jetzt heisses Wasser zu, filtrirt durch ein kleines Filter und wäscht aus, bis das Waschwasser auf Platin keinen fixen Rückstand mehr hinterlässt. Das Filter, welches ausser phosphorsauem auch basisch salpetersauem Quecksilberoxydul und freies Quecksilber enthält, trocknet man, mengt seinen Inhalt im Platintiegel mit überschüssigem kohlen-sauren Natron-

*) Die Kieselsäure kann durch saure Lösungen von molybdänsauem Ammon, namentlich bei Anwesenheit von viel Salmiak, auch gelb gefällt werden (W. Knop, Chem. Centralblatt 1857. 691). Herr Grundmann, der in meinem Laboratorium die Knop'schen Versuche wiederholte, erhielt dieselben Resultate. Der Niederschlag löst sich in Ammon. Lässt man diese Lösung längere Zeit, nach Zusatz von etwas Salmiak, stehen, so scheidet sich die Kieselsäure aus, so dass man aus dem Filtrate die Phosphorsäure dann mit Magnesiamischung ausfällen kann; doch ist es jedenfalls besser, die Kieselsäure erst abzuschneiden.

**) Poggend. Annal. 76. 218.

Ka
Ge
N
fa
Gl
sil
de
se
kla
Sal
ha

Zi

säu
we
hin
abg
An
du
in
cer
Ka
ke
ge
bli
sät
ber
mit
Ess
sau
zu,
wie
kla
zur
be
bes
ges

Ab
che
nar
ein
vor
mer

Kali, ballt das Filter zu einer Kugel, bringt es in eine Vertiefung des Gemenges und überdeckt das Ganze mit einer Schicht von kohlensaurem Natron-Kali. — Der Tiegel wird jetzt unter einem gut ziehenden Rauchfange etwa eine halbe Stunde lang mässig erhitzt, so dass er nicht zum Glühen kommt. Bei dieser Hitze verflüchtigt sich das salpetersaure Quecksilberoxydul und das metallische Quecksilber. Man erhitzt nunmehr über der Lampe zum stärksten Glühen und behandelt den Rückstand mit heissem Wasser. Er löst sich — sofern kein Eisenoxyd zugegen war — klar auf. Man übersättigt die klare (nöthigenfalls filtrirte) Lösung mit Salzsäure, fügt Ammon und Magnesiummischung zu und verfährt überhaupt nach *a*.

δ. *Indirecte*, nach vorausgegangener Fällung als phosphorsaures Zinnoxid.

aa. Nach W. Reissig*). Man löst die Substanz, deren Phosphorsäuregehalt bestimmt werden soll, in concentrirter Salpetersäure auf, fügt wenigstens die achtfache Menge der vorhandenen Phosphorsäure Stanniol hinzu und erwärmt 5 bis 6 Stunden lang, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat. Bei Anwesenheit von Thonerde und Eisenoxyd gehen auch Antheile dieser Basen in den Niederschlag ein (Girard). Man wäscht durch mit Filtration verbundene Decantation aus, spült den Niederschlag in eine Platinschale und digerirt ihn mit einer kleinen Menge sehr concentrirter Kalilauge. Man erhält metazinnsaures und phosphorsaures Kali, welche sich auf Zusatz von heissem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit lösen und zwar besonders leicht, wenn man nicht zu viel Kalihydrat genommen hatte. In gleicher Weise löst man etwa auf dem Filter gebliebene Spuren des Niederschlages. Die gesammte alkalische Flüssigkeit sättigt man in einem gewogenen, 1000 Grm. Wasser gut fassenden Kolben, nachdem man sie mit Wasser bis zu etwa 900 Grm. verdünnt hat, mit Schwefelwasserstoff, fügt auch etwas Fünffach-Schwefelammonium, dann Essigsäure zu, bis das Zinnsulfid gefällt und die Flüssigkeit schwach sauer ist. Man stellt jetzt den Kolben wieder auf die Wage, fügt Wasser zu, bis der Inhalt 1000 Grm. (oder eine andere runde Zahl von Grammen) wiegt, schüttelt, lässt 12 bis 16 Stunden absitzen, filtrirt die überstehende klare Flüssigkeit in eine Porzellanschale und wiegt alsdann den Kolben zurück, in welchem sich der Rest der Flüssigkeit sammt dem Schwefelzinn befindet. Man erfährt so die Menge der abfiltrirten, zur Phosphorsäurebestimmung zu verwendenden Flüssigkeit. Ein wie grosser Theil der gesammten Flüssigkeit derselbe ist, ergibt sich aus der Ueberlegung, dass die

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 98. 339. Die Methode ist eine zweckmässige Abänderung des Reynoso'schen Verfahrens (Journ. f. prakt. Chem. 54. 261), welches — im Principe fehlerfrei — doch in der Ausführung Schwierigkeiten bietet, die namentlich darin begründet sind, dass kleine Verunreinigungen des Zinnes schon einen beträchtlichen Fehler liefern, da man mindestens die achtfache Menge der vorhandenen Phosphorsäure verwenden muss. Diese Bemerkungen Reissig's stimmen mit meinen Erfahrungen vollkommen überein.

Gesamtflüssigkeit = 1000 Grm. ist, weniger dem Gewichte des Zinnsulfids, welches man mit genügender Genauigkeit aus der Menge des ursprünglich angewandten Zinnes berechnen oder auch direct bestimmen kann.

Den abfiltrirten Theil sammt dem beim Auswaschen des Filters erhaltenen Waschwasser verdampft man bis auf einen kleinen Rest und bestimmt darin die Phosphorsäure nach b. *a.* Der oben angegebene Weg, die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit von dem Schwefelzinn zu trennen, muss gewählt werden, weil beim Abfiltriren und Auswaschen des Schwefelzinns eine kleine Menge Zinn gelöst wird, man mag reines oder Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasser nehmen. — Resultate genau.

bb. Nach Girard *). Um die auf ursprünglicher Abscheidung der Phosphorsäure als phosphorsaures Zinnoxid beruhende Methode auch bei Anwesenheit von Thonerde und Eisenoxyd anwendbar zu machen, behandelt Girard den wie in aa. gewonnenen, aus Metazinnsäure, phosphorsauerm Zinnoxid sammt etwas phosphorsauerm Eisen- und Aluminiumoxyd bestehenden Niederschlag nach durch Decantation begonnenem und auf dem Filter vollendetem Auswaschen, mit einer geringen Menge Königswasser in der Wärme, fügt — ohne sich um kleine Reste ungelösten Niederschlages zu bekümmern — Ammon bis zur Uebersättigung, dann Schwefelammonium im Ueberschuss zu. Den nach etwa zweistündigem Digeriren ungelöst bleibenden, aus Eisensulfür und Thonerdehydrat bestehenden Niederschlag filtrirt man ab, wäscht ihn mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus, löst ihn in Salpetersäure und vereinigt die Lösung mit der von dem Zinnniederschlage anfangs abfiltrirten, die Hauptmenge der Basen enthaltenden Flüssigkeit, — aus dem schwefelammoniumhaltigen Filtrate aber, welches Zinnsulfid und phosphorsaures Ammon enthält, fällt man ohne Weiteres die Phosphorsäure durch Magnesiämischung. — Ich bemerke, dass Girard 4 bis 5 Thle. Zinn auf 1 Thl. Phosphorsäure für eine zum Ausfällen der letzteren genügende Menge hält. Die Resultate, welche seine Beleganalysen geliefert haben, sind ganz befriedigend.

c. *Bestimmung als phosphorsaures Uranoxyd.*

Nach Leconte, A. Arendt und W. Knop **) (sehr gut anwendbar bei Anwesenheit von Alkalien und alkalischen Erden, nicht bei Anwesenheit von Thonerde in irgend grösserer Menge, und nur mit Modificationen, siehe unten §. 135. g. *γ.*, bei Anwesenheit von Eisenoxyd).

Man stellt sich wo möglich eine essigsäure Lösung des Salzes dar; hat man aber eine salzsaure oder salpetersäure, so entfernt man den grös-

*) Compt. rend. 54. 468. — Zeitschrift f. Analyt. Chem. I. 366.

**) Die Methode, die Phosphorsäure aus essigsäuren Lösungen mittelst eines Uransalzes zu fällen, ist zuerst von Leconte angegeben worden (Jahresber. von Liebig und Kopp für 1853. 642), später haben A. Arendt und W. Knop die Methode einer ausführlichen und sorgfältigen Untersuchung unterworfen (Chem. Centralblatt 1856. 766. 803 und 1857. 177).

seren Theil der freien Säure durch Abdampfen, setzt Ammon zu, bis rothes Lackmuspapier stark gebläut wird und löst dann den entstandenen Niederschlag wieder in Essigsäure. Waren Mineralsäuren zugegen, so fügt man ausserdem noch essigsäures Ammon zu. Jetzt versetzt man mit essigsaurer Uranoxydlösung und erhitzt zum Kochen, wodurch die Phosphorsäure als gelbes phosphorsaures Uranoxyd-Ammon ausgeschieden wird.

Das Auswaschen des Niederschlages geschieht durch mit Filtration verbundene Decantation, wobei man nach dem Aufgiessen neuen Wassers immer wieder aufkocht; es wird wesentlich erleichtert, wenn man gleich nach der Fällung, sobald sich die Flüssigkeit ein wenig abgekühlt hat, 2 bis 3 Tropfen Chloroform zusetzt, und dann tüchtig schüttelt oder ein bis zweimal aufkocht. — Der getrocknete Niederschlag wird nach §. 53 geglüht. Es ist rätlich, über dem geglühten Niederschlag wiederholt kleine Mengen von Salpetersäure abzdampfen und dann nochmals zu glühen. Der Rückstand muss eigelb sein. Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 93. 4. e. — Sollte man genöthigt sein, den geglühten Rückstand noch einmal aufzulösen, in der Absicht ihn wieder zu fällen, so kann dies nur geschehen, nachdem man denselben mit einem grossen Ueberschuss von kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen und hierdurch die Pyrophosphorsäure in dreibasische verwandelt hat. — Resultate genau; vergl. ausser den von den Verfassern mitgetheilten Belegen den Versuch Nr. 98.

d. *Bestimmung als basisch phosphorsaures Eisenoxyd.*

a. Man verfährt genau wie bei der Bestimmung der Arsensäure (§. 127. 4. b.), d. h. man wendet die v. Kobell'sche Modification des Berthier'schen Verfahrens an. Resultate genau.

β. Man versetzt die Phosphorsäure enthaltende saure Flüssigkeit mit überschüssiger Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt, fügt erforderlichenfalls so viel Alkali zu, dass die grösste Menge der freien Säure neutralisirt wird, versetzt mit essigsäurem Natron im Ueberschuss und kocht. War die Menge der Eisenchloridlösung genügend, so muss der Niederschlag braunroth sein. Derselbe besteht aus basisch phosphorsäurem und basisch essigsäurem Eisenoxyd und enthält alle Phosphorsäure und alles Eisenoxyd. Man filtrirt kochend ab, wäscht mit siedendem, etwas essigsäures Ammon enthaltendem Wasser aus, trocknet sorgfältig und glüht bei Luftzutritt im Platintiegel (§. 53). Nach dem Glühen befeuchtet man den Rückstand mit starker Salpetersäure, verdampft dieselbe bei gelinder Hitze und glüht zuletzt wieder. Sollte das Gewicht des Rückstandes hierdurch zugenommen haben, was in der Regel nicht der Fall ist, so müsste letztere Operation wiederholt werden, bis das Gewicht sich nicht weiter verändert. — Zieht man von diesem das Eisenoxyd ab, welches in der zugesetzten Lösung enthalten war, so bleibt das Gewicht der Phosphorsäure. [Die Modification dieser schon in den frü-

heren Auflagen enthaltenen, zuerst von Schulze angegebenen Methode, wonach eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt angewendet wird, wodurch man somit die Bestimmung des Eisenoxyds im Rückstande (welche nach §. 113. 3. auszuführen wäre) erspart, ist von A. Müller zuerst angegeben worden (Journ. f. prakt. Chem. 47, 341); auch Way und Ogston haben dieselbe bei ihren Aschenanalysen befolgt (Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England VIII. part 1)].

γ. Nach J. Weeren *). Man versetzt die salpetersaure Lösung des phosphorsauren Salzes mit alkalischer oder alkalisch erdiger Base, welche keine andere starke Säure enthalten darf, mit einer zur Bildung basischen Salzes genügenden Menge einer Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd von bekanntem Gehalt, verdampft damit zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 160° C., bis keine Salpetersäuredämpfe mehr entweichen, behandelt ihn mit heissem Wasser, bis alle salpetersauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden entfernt sind (bei Anwesenheit von Magnesia ist Erwärmen mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon zu empfehlen), sammelt den ochergelben Niederschlag auf einem Filter, trocknet, glüht (§. 53), wägt ihn und zieht das zugesetzte Eisenoxyd von dem Gewichte des Niederschlages ab.

e. *Bestimmung als basisch phosphorsaure Magnesia* (3 MgO, PO₅), nach Fr. Schulze **) (hauptsächlich zur Trennung der Phosphorsäure von den Alkalien vorgeschlagen und geeignet).

Man vermischt die salmiakhaltige Lösung des phosphorsauren Alkalis mit einer gewogenen überschüssigen Menge von reiner Magnesia, verdampft zur Trockne, glüht bis der Salmiak entfernt ist und scheidet die Magnesia, welche noch als Chlormagnesium zugegen ist, mit Quecksilberoxyd ab (§. 104. 3. b.). Den geglühten Rückstand behandelt man mit Wasser, filtrirt die Lösung der Chloralkalimetalle ab, wäscht den Niederschlag aus, trocknet, glüht und wägt ihn. Das Mehrgewicht der Magnesia bezeichnet die Menge der Phosphorsäure. Resultate befriedigend.

f. *Bestimmung der Phosphorsäure durch Maassanalyse.*

Von den verschiedenen maassanalytischen Methoden, welche zur Bestimmung der Phosphorsäure in Vorschlag gekommen sind, ist die der Ausfällung der Phosphorsäure mittelst titrirter Uranlösung die beste. Dieselbe ist schon vor 10 Jahren von Leconte ***)) empfohlen worden. Neubauer †) hat die Methode zuerst weiter ausgebildet und ausführlich

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 8. **) Journ. f. prakt. Chem. 63. 440.

***)) Jahresber. von Liebig und Kopp für 1853. 642.

†) Correspondenzblatt des Vereins für wissenschaftliche Heilkunde 1858. Nr. 34, und ausführlicher: Archiv für wissenschaftliche Heilkunde IV. 228.

beschrieben, später ist dieselbe von Pincus*) und zuletzt von Böderker**) empfohlen worden.

Das Princip der Methode ist folgendes: essigsaures Uranoxyd fällt aus durch Essigsäure sauren Lösungen phosphorsaures Uranoxyd oder — bei Anwesenheit grösserer Mengen von Ammonsalzen — phosphorsaures Uranoxyd-Ammon. Das Verhältniss zwischen Uranoxyd und Phosphorsäure ist in beiden Verbindungen dasselbe. Phosphorsaures Uranoxyd oder phosphorsaures Uranoxyd-Ammon, frisch gefällt und in Wasser suspendirt, werden durch Blutlaugensalzlösung nicht verändert, essigsaures Uranoxyd aber wird durch dieselbe mit grosser Empfindlichkeit angezeigt, indem sich unlösliches rothbraunes Uranferrocyanid niederschlägt.

Nach Neubauer***) wendet man folgende Lösungen an:

a. *Eine Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalte*, bereitet durch Auflösen von 10,085 Grm. reinem, nicht verwittertem, zerriebenen und gepresstem krystallisirtem phosphorsauren Natron in Wasser zu 1 Liter. 50 CC. enthalten 0,1 Grm. PO_5 .

b. *Eine saure Lösung von essigsaurem Natron*, bereitet durch Auflösen von 100 Grm. essigsaurem Natron in 900 Wasser und Zusatz von Acetum concentratum bis zu 1 Liter.

c. *Eine Auflösung von essigsaurem Uranoxyd* (§. 63. 3.) in Wasser. Letztere wird auf die Lösung des phosphorsauren Natrons gestellt und in der Art verdünnt, dass 1 CC. 0,005 Grm. PO_5 fällt und anzeigt. Man mache daher die Uranlösung anfangs etwas concentrirter als nöthig, z. B. so, dass sie im Liter 22 Grm. Uranoxyd, entsprechend 32,5 Grm. $\text{Ur}_2\text{O}_3, \text{A} + 2 \text{ aq.}$ oder 34 Grm. $\text{Ur}_2\text{O}_3, \text{A} + 3 \text{ aq.}$, enthält, stelle alsdann ihren Wirkungswerth fest und verdünne sie entsprechend.

Zum Feststellen des Wirkungswerthes bringt man 50 CC. der Lösung des phosphorsauren Natrons (a.) in ein Becherglas, setzt 5 CC. der sauren Lösung des essigsauren Natrons (b.) hinzu und erhitzt im Wasserbade auf 90 bis 100° C. Jetzt lässt man von der Uranlösung zufließen, anfangs eine grössere Menge, zuletzt je $\frac{1}{2}$ CC. und prüft nach jedem Zusatz, ob die Ausfällung beendet ist oder nicht. Man breitet zu dem Zwecke einen oder zwei Tropfen der Mischung auf einer weissen Porzellanfläche etwas aus und bringt darauf in die Mitte des Tropfens, mit Hilfe eines dünnen Glasstäbchens, ein kleines Tröpfchen einer schwach gefärbten Blutlaugensalzlösung. Sobald eine Spur überschüssigen essigsauren Uranoxyds in der Mischung ist, bildet sich im Tropfen ein röthlichbrauner Fleck, der sich, umgeben von der farblosen oder kaum gefärbten Flüssigkeit, mit grosser Schärfe wahrnehmen lässt. Ist die Endreaction eben eingetreten, so erhitzt man einige Minuten im Wasserbade und wiederholt die Prüfung. Tritt auch jetzt die Reaction deutlich ein, so ist der Versuch beendet. — Wäre die Uranlösung von genau richti-

*) Journ. f. prakt. Chem. 76. 104. **) Annal. der Chem. u. Pharm. 117. 195.

***) Dessen Anleitung zur Harnanalyse. 4. Aufl. S. 148.

ger Stärke gewesen, so hätte man 20 CC. gebrauchen müssen; da sie aber etwas zu concentrirt war, so muss man weniger gebraucht haben. Gesetzt man hätte 18 CC. verwendet, so erhält die Lösung die richtige Stärke, wenn man zu je 18 CC. 2 CC. Wasser setzt. — Ist man bei der ersten Feststellung des Wirkungswerthes noch zu weit vom Ziele gewesen, so verdünne man die Flüssigkeit mit etwas weniger Wasser, als eigentlich erforderlich, stelle den Wirkungswerth nochmals fest und verdünne jetzt erst so, dass die Stärke genau die richtige wird.

Will man nun mittelst der so titrirten Uranlösung die Bestimmung einer unbekanntenen Phosphorsäuremenge ausführen, so hat man sein Augenmerk vor Allem darauf zu richten, dass man bei der Probe die Bedingungen denen möglichst ähnlich herstellt, welche bei der Bestimmung des Wirkungswerthes obgewaltet haben; namentlich ist zu beachten, dass das essigsäure Natron die Fällung einer Uranlösung durch Ferrocyankalium beeinträchtigt und verzögert, weshalb man auf genaue Resultate nicht rechnen kann, wenn die Menge desselben und das Verhältniss, in dem es zum Flüssigkeitsquantum steht, nicht stets annähernd dasselbe ist. Auch kann nur der mit einer Uranlösung richtige Bestimmungen machen, welcher ihren Wirkungswerth selbst festgestellt hat, weil es natürlich von wesentlichem Einflusse ist, dass man eine Endreaction von gleichem Grade der Deutlichkeit beim Stellen der Lösung und bei ihrem Gebrauche gelten lässt. Man gewöhne sich daran, die erste überaus schwache bräunliche Färbung in der Mitte des Tropfens als das Ende des Versuches anzunehmen, und lasse sich dadurch nicht irre machen, dass die Proben auf dem Porzellan nach und nach dunkler werden, eine Erscheinung, die durch den die Reaction verlangsamenden Einfluss des essigsäuren Natrons bedingt ist (Neubauer).

Die Methode ist anwendbar bei Lösungen von freier Phosphorsäure, bei phosphorsauren Alkalien und phosphorsauren alkalischen Erden, dagegen nicht, wenn Eisenoxyd oder Thonerde zugegen ist. Man löse das phosphorsaure Salz in Wasser oder möglichst wenig Essigsäure auf, füge 5 CC. der sauren Lösung von essigsäurem Natron (b.) zu, erhöhe das Volumen durch Zusatz von Wasser auf 50 CC., verfare beim Zusatz der Uranlösung wie oben angegeben und bringe für jeden CC. Uranlösung 0,005 Grm. Phosphorsäure in Rechnung. — Die Resultate sind befriedigend.

§. 135.

II. Trennung der Phosphorsäure von den Basen.

a. Von den Alkalien (s. auch d. k. und l.).

α. Man fügt zu der mit etwas Chlorammonium versetzten Lösung essigsäures Bleioxyd, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt

den aus phosphorsaurem Bleioxyd und Chlorblei bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus, fällt aus dem Filtrate den geringen Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdampft bei Kali, Natron oder Ammon unter Zusatz von Salzsäure, bei Lithion unter Zusatz von Schwefelsäure. Soll die Phosphorsäure in derselben Portion bestimmt werden, so verfährt man mit dem abfiltrirten und ausgewaschenen phosphorsauren Bleioxyd nach §. 135. b.

β. (Nur bei fixen Alkalien anwendbar.) Man scheidet die Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd ab nach einer der §. 134. d. angegebenen Methoden, oder als basisch phosphorsaure Magnesia nach §. 134 e. Die Alkalien finden sich als salpetersaure Salze oder Chlormetalle im Filtrate.

b. *Von Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd.*

Man löst in Salzsäure oder Salpetersäure und fällt mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, bei Baryt ohne, — bei Strontian, Kalk und Bleioxyd unter Zusatz von Alkohol. Im Filtrate bestimmt man, nach Entfernung des Alkohols durch Abdampfen, die Phosphorsäure nach §. 134. b. α. Am genauesten wird die Phosphorsäurebestimmung, wenn man die Flüssigkeit mit kohlsaurem Natron sättigt, zur Trockne verdampft und den Rückstand mit kohlsaurem Natron-Kali schmelzt. Man löst alsdann in Wasser und verfährt nach §. 134. b. α.

c. *Von Magnesia (s. auch d. h. k. und l.).*

Man scheidet die Phosphorsäure nach §. 134. d. α. ab und trennt im Filtrate Magnesia und Baryt nach §. 154.

d. *Von sämtlichen alkalischen Erden und fixen Alkalien (vgl. auch §. 135. h. k. und l.).*

α. Man löst in möglichst wenig Salpetersäure, fügt etwas Chlorammonium zu, fällt mit basisch essigsaurem Bleioxyd eben aus, entfernt aus dem Filtrate den Bleiüberschuss rasch durch etwas Schwefelwasserstoff und bestimmt im Filtrate die Basen. Resultate gut.

β. Man löst in Wasser und — bei phosphorsauren alkalischen Erden — möglichst wenig Salpetersäure, fügt neutrales salpetersaures Silberoxyd und dann kohlsaures Silberoxyd zu, bis die Flüssigkeit neutral reagirt. Alle Phosphorsäure scheidet sich jetzt als $3\text{AgO}, \text{PO}_5$ ab. Erwärmen ist nicht nothwendig. Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag aus, löst ihn in verdünnter Salpetersäure, fällt das Silber mit Salzsäure aus und bestimmt im Filtrate die Phosphorsäure nach §. 134. b. α.

Das vom phosphorsauren Silberoxyd getrennte Filtrat befreit man durch Salzsäure vom Silber und bestimmt alsdann die Basen nach den früher angegebenen Methoden (G. Chancel*). Bequeme und gute Me-

*) Compt. rend. 49. 997. — Journ. f. prakt. Chem. 79. 222.

thode. (Enthält die phosphorsaure Verbindung Thonerde oder Eisenoxyd, so werden diese durch das kohlen saure Silberoxyd vollkommen ausgefällt und sind dem phosphorsauren Silberoxyd beigemengt.)

γ . Man scheidet die Phosphorsäure als phosphorsaures Uranoxyd ab (§. 134. c.) und trennt im Filtrate Uranoxyd von den alkalischen Erden etc. nach §. 160 u. 161, Anhang. Resultate gut.

δ . Man scheidet die Phosphorsäure nach §. 134. d. β . oder γ . Die alkalischen Erden bleiben im ersteren Falle als Chlormetalle neben essigsaurem Alkali und Chloralkalimetall in Lösung, im anderen erhält man sie als salpetersaure Salze gelöst. Resultate gut.

e. *Von Thonerde* (siehe namentlich auch §. 135. h. und l.).

α . (Nach Otto und eigenen Versuchen. Die Methode lässt sich auch bei Gegenwart von Eisenoxyd anwenden.) Man löst in Salzsäure oder Salpetersäure, verdünnt einigermaassen, setzt Weinsäure in ziemlicher Menge zu, dann Ammon im Ueberschuss. War die Menge der Weinsäure genügend, so muss die Flüssigkeit nunmehr klar sein. Man versetzt sie mit einer klaren Lösung von schwefelsaurer Magnesia, welche mit Salmiak und Ammon versetzt ist, im geringen Ueberschuss, lässt im wohl bedeckten Glase 24 Stunden ohne Erwärmen stehen, filtrirt alsdann, wäscht mit verdünnter Ammonflüssigkeit aus, löst den Niederschlag (um ihn ganz vollständig von Thonerde, Eisenoxyd und basisch weinsaurer Magnesia zu befreien) wieder in Salzsäure, setzt ganz wenig Weinsäure zu und fällt wieder mit Ammon. Der Niederschlag wird alsdann nach §. 134. b. α . behandelt. Die im Filtrate enthaltene Thonerde erhält man, indem dasselbe unter Zusatz von so viel kohlen saurem Natron, dass dadurch der vorhandene Salmiak zersetzt wird (denn durch Glühen von Thonerde mit Salmiak würde Verlust entstehen durch entweichendes Chloraluminium, H. Rose), sowie nach Zufügen von etwas salpetersaurem Kali zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem Plattingefässe geglüht wird. Man löst alsdann in Salzsäure oder Salpetersäure durch andauerndes Erwärmen und trennt die Thonerde von der Magnesia, §. 156. Diese Methode ist nur dann zu empfehlen, wenn die Menge der Thonerde, des Eisenoxyds und der freien Säure nicht zu gross ist, weil anderenfalls so viel Ammonsalz entsteht, dass dadurch die vollständige Ausfällung der Phosphorsäure als phosphorsaure Ammon-Magnesia beeinträchtigt wird. — Sie eignet sich also z. B. trefflich zur Analyse des Wavellits, aber nur wenig zur Bestimmung der Phosphorsäure in Ackererden.

β . (Nach Berzelius.) Man mengt die höchst fein gepulverte Verbindung mit etwa $1\frac{1}{2}$ Thln. reiner, am besten künstlich dargestellter Kieselsäure und 6 Thln. kohlen sauren Natrons in einem Platintiegel und setzt eine halbe Stunde lang einer starken Rothglühhitze aus. Die geglühte Masse weicht man mit Wasser auf, setzt zweifach kohlen saures Ammon im Ueberschuss zu, digerirt damit eine Zeit lang, filtrirt und

wäscht aus. — Auf dem Filter hat man kieselsaures Thonerde-Natron, in der Auflösung phosphorsaures Natron, zweifach kohlsaures Natron und kohlsaures Ammon. (Hätte man vor dem Zusatze des doppelt kohlsauren Ammons filtrirt, so wäre etwas der Thonerdeverbindung in Lösung gekommen.) In der Auflösung bestimmt man die Phosphorsäure nach §. 134. b. *a.*, im unlöslichen Rückstande trennt und bestimmt man die Thonerde nach §. 140. Resultate gut.

γ. (Nach Fuchs.) Man löst in Kalilauge und fügt eine Auflösung von kieselsaurem Kali (Kieselfeuchtigkeit) zu. Die sich bildende schleimige Masse verdünnt man mit Wasser und kocht. Der Niederschlag von kieselsaurem Thonerde-Kali wird abfiltrirt. Die ganze Menge der Phosphorsäure befindet sich im Filtrate. Man säuert es mit Salzsäure an und trennt Kieselsäure und Phosphorsäure nach §. 166.

δ. (Nach Wackenroder und eigenen Versuchen.) Man fällt die nicht zu saure Lösung mit Ammon (unter Vermeidung eines grösseren Ueberschusses) und fügt Chlorbaryum zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Nach längerem Digeriren wird abfiltrirt. Der Niederschlag, welcher alle Thonerde und alle Phosphorsäure (letztere theils an Thonerde, theils an Baryt gebunden) enthält, wird abfiltrirt, ein wenig ausgewaschen und in möglichst wenig Salzsäure gelöst. Die Lösung sättigt man mit kohlsaurem Baryt in der Wärme, fügt reines Kalihydrat im Ueberschuss zu, erwärmt damit, fällt etwa in Lösung befindlichen Baryt durch kohlsaures Natron und filtrirt. Man hat jetzt alle Thonerde in Lösung, alle Phosphorsäure im Niederschlag. — Die Lösung säuert man mit Salzsäure an, kocht mit etwas chlorsaurem Kali und fällt nach §. 105. — Den Niederschlag löst man in Salzsäure, fällt den Baryt mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtrirt und bestimmt im Filtrate die Phosphorsäure durch Fällung mit Magnesialösung nach §. 134. b. *a.* (Eine ganz ähnliche Methode hat auch Hermann bei der Analyse des Gibbsits angewendet.)

f. Von Chromoxyd (s. auch h., k. und l.).

Man schmelzt mit kohlsaurem und salpetersaurem Natron und trennt Chromsäure und Phosphorsäure nach §. 166.

g. Von den Metalloxyden der vierten Gruppe (s. auch h. k. und l.).

a. Man schmelzt mit kohlsaurem Natron-Kali andauernd und kocht die geschmolzene Masse mit Wasser. Im Filtrate, welches die Phosphorsäure an Natron gebunden enthält, bestimmt man diese nach §. 134. b. *a.*; den Rückstand, welcher meist durch Waschen nicht ganz vollständig vom Alkaligehalt befreit werden kann, löst man nach dem Aussüssen in Säure und bestimmt das betreffende Metall nach den oben angegebenen Methoden. — Soll dieses Verfahren auf das Mangansalz angewendet werden, so nimmt man statt des kohlsauren Natron-Kalis kohlsaures Natron. Einen etwaigen geringen Gehalt von in die Flüssigkeit über-

gegangener Mangansäure beseitigt man durch ein wenig Schwefelwasserstoffwasser.

β. Man löst in Salzsäure, fügt Weinsäure, Salmiak und Ammon und endlich in einem zu verstopfenden Kolben Schwefelammonium zu, lässt an einem gelinde warmen Ort absitzen, bis die Flüssigkeit rein gelb und ganz und gar nicht mehr grünlich erscheint, filtrirt und bestimmt die Metalle, wie oben §. 108 bis 114 angegeben. Die Phosphorsäure ergibt sich aus dem Verlust, oder wird nach §. 134 b. α. bestimmt. Die Magnesiumsalzlösung kann unmittelbar zu dem schwefelammoniumhaltigen Filtrat gesetzt werden. Man löse den Niederschlag nach dem Auswaschen nochmals und fälle ihn wieder wie in e. α. — Dieses Verfahren ist weniger geeignet für das Nickelsalz.

γ. (Speziell zur Trennung von den Oxyden des Eisens.) Nach R. Arendt und W. Knop^{*)}. Man löst in Salzsäure zu einem möglichst kleinen Volumen, fügt zur klaren Lösung Uranchlorür^{**}), bis die Farbe einen deutlichen Stich ins Grüne zeigt und 1 Tropfen Rhodankalium darin keine Röthung mehr hervorbringt. Man setzt jetzt Ammon zu bis zu deutlich alkalischer Reaction, dann essigsäures Uranoxyd und freie Essigsäure nebst einigen Tropfen essigsaurer Uranoxydullösung^{***}). Nun erhitzt man zum Kochen. Das Ganze muss deutlich grünlich, nicht schmutzig erscheinen. Man lässt vollständig absitzen und decantirt durch ein Filter, kocht den Niederschlag mit Wasser und etwas Salmiak auf und decantirt wieder. Nach Wiederholung dieser Operation verfährt man mit dem Niederschlage nach §. 134. c. Im Filtrate trennt man Uran und Eisen nach §. 160 u. §. 161, Anhang. Resultate befriedigend. Der Zusatz des Uranchlorürs hat die Ueberführung des Eisenchlorids in Chlorür zum Zweck.

δ. (Speziell zur Trennung von den Oxyden des Eisens.) Man kann — nach meinen Versuchen — die Phosphorsäure auch folgendermaassen von den Oxyden des Eisens trennen. Man reducirt, wenn nöthig, die Lö-

^{*)} Chem. Centralbl. 1857. 182.

^{**}) *Bereitung des Uranchlorürs.* Man löst kohlen-säures Uranoxyd-Ammon in doppelt so viel Salzsäure, als zur Lösung an und für sich erforderlich ist, fügt einige Tropfen Platinchloridlösung hinzu und wirft feine Kupferdrehspäne im Ueberschuss in die Mischung. Man erhitzt und lässt 10 bis 15 Minuten sieden. Die Flüssigkeit nimmt schnell eine grüne Farbe an und bald ist das Chlorid in Chlorür verwandelt. Um nun das gelöste Kupferchlorür abzuscheiden, lässt man kochen, bis eine Probe durch Wasser stark gefällt wird, verdünnt alsdann die ganze Lösung, lässt erkalten, filtrirt das Kupferchlorür ab, leitet Schwefelwasserstoff im Ueberschuss ein, filtrirt das gefällte Kupfersulfür ab, versetzt die Lösung mit Salmiak und kocht sie ein, bis aller Schwefelwasserstoff entwichen (R. Arendt und W. Knop, Chem. Centralblatt 1857. S. 164.

^{***}) *Bereitung des essigsäuren Uranoxyduls.* Man fällt die Uranchlorür-lösung durch Ammon und löst den Niederschlag in Essigsäure, am besten in der Wärme.

sung mit schwefligsaurem Natron, setzt reines Kalihydrat im Ueberschuss zu, kocht, bis der Niederschlag schwarz und körnig geworden, filtrirt und wäscht mit siedendem Wasser aus. Der Inhalt des Filters ist phosphorsäurefreies Eisenoxyduloxyd; im Filtrat bestimmt man die Phosphorsäure nach §. 134. b. *a*.

h. *Von Metalloxyden der zweiten, dritten und vierten Gruppe.*

a. Namentlich von den alkalischen Erden, der Thonerde, dem Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul und dem Zinkoxyd, auch dem Eisenoxyd, wenn dessen Menge nicht allzu gross ist.

Man fällt die Phosphorsäure als phosphorsaures Zinnoxid nach §. 134. b. *δ. a a*. Im Filtrate hat man die Basen frei von irgend einem fremden, erst noch abzuschheidenden Körper, was deren Bestimmung sehr erleichtert. Reissig erhielt nach dieser Methode sehr befriedigende Resultate. — Sollte die Abscheidung der Phosphorsäure bei Anwesenheit von viel Eisenoxyd und Thonerde durch Zinn geschehen, so wäre das Verfahren von Girard (§. 134. b. *δ. bb*.) einzuschlagen.

β. Von Eisenoxyd, Thonerde, alkalischen Erden und allen anderen durch kohlen-sauren Baryt nicht fällbaren Oxyden (nach H. Rose).

Man versetzt die salzsaure Lösung, deren freie Säure durch Abdampfen möglichst entfernt und schliesslich durch kohlen-saures Natron zum Theil abgestumpft ist, mit kohlen-saurem Baryt im Ueberschuss, lässt einige Tage kalt digeriren, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag enthält alle Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd, Thonerde, Baryt, ferner überschüssigen kohlen-sauren Baryt. Im Filtrat sind die übrigen Basen enthalten. Man löst den Niederschlag in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, fällt den Baryt vorsichtig mit Schwefelsäure aus, filtrirt, sättigt mit kohlen-saurem Natron, verdampft sammt dem Niederschlag zur Trockne, setzt eine dem Rückstande gleiche Menge reiner Kieselsäure und die sechsfache Menge kohlen-sauren Natrons zu, erhitzt in einem grossen Platintiegel anfangs schwach, allmählich sehr stark und verfährt im Uebrigen genau nach §. 135. e. *β*.

γ. Von viel Eisenoxyd bei gleichzeitiger Anwesenheit alkalischer Erden, nach eigenen Versuchen (Journ. f. prakt. Chem. 45. 258).

Versucht man in solchen Verbindungen die Phosphorsäure nach §. 134. d. abzuschneiden, so gelingt dies zwar, aber die Trennung einer kleinen Menge Phosphorsäure von einer sehr grossen Menge Eisenoxyd ist alsdann höchst lästig. Man verfährt daher besser also. Die salzsaure Lösung erhitzt man zum Kochen, nimmt von der Lampe und setzt so lange eine Lösung von schwefligsaurem Natron zu, bis kohlen-saures Natron einen fast weissen Niederschlag hervorbringt, kocht alsdann, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden, stumpft einen etwaigen Ueberschuss von freier Säure mit kohlen-saurem Natron fast ab, setzt einige Tropfen Chlorwasser und endlich essigsaures Natron im Ueberschuss zu. Die kleinste Menge Phosphorsäure gibt sich sogleich durch Entste-

hung eines weissen Niederschlages von phosphorsaurem Eisenoxyd zu erkennen (auch Kieselsäure und Arsensäure bewirken einen solchen, daher sie — im Falle sie zugegen sind — vorher abgeschieden werden müssen). Man setzt jetzt tropfenweise mehr Chlorwasser zu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint, kocht, bis der Niederschlag sich gut abgesondert hat, filtrirt heiss und wäscht mit heissem Wasser aus, dem man etwas essigsaures Ammon zusetzt. Man hat jetzt im Niederschlag alle Phosphorsäure nebst einem kleinen Theil des Eisens, im Filtrat die Hauptmenge des letzteren nebst den alkalischen Erden. Mit dem Niederschlage verfährt man nach §. 135. g. Ist derselbe frei von Thonerde, so kann man ihn auch glühen, wägen und das Eisen darin maassanalytisch bestimmen (§. 113), die Phosphorsäure ergibt sich dann aus der Differenz. Enthält er dagegen Thonerde, so kann man das Eisen als Oxyduloxyd nach §. 134. g. δ . abscheiden und im Filtrat Thonerde und Phosphorsäure nach §. 135 e. α . trennen, oder man kann auch letztere Methode der Phosphorsäureabscheidung zuerst ausführen und dann Eisenoxyd und Thonerde trennen.

i. *Von den Metallen der fünften und sechsten Gruppe.*

Man löst in Salzsäure oder Salpetersäure, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, bestimmt die Basen nach den in den §§. 115 bis 127 angegebenen Methoden, — die Phosphorsäure im Filtrat nach 134. b. α . Von Silberoxyd trennt man die Phosphorsäure noch einfacher, indem man zu der salpetersauren Lösung Salzsäure setzt; — von Bleioxyd am leichtesten nach 135. b.

k. *Von allen Basen, mit Ausnahme der Thonerde und der Quecksilberoxyde (nach H. Rose).*

Man scheidet die Phosphorsäure als phosphorsaures Quecksilberoxydul nach der Methode von H. Rose (§. 134. b. γ .) ab.

α . Enthielt die Substanz kein Eisen, so enthält die vom phosphorsauren Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit alle Basen als salpetersaure Salze nebst viel salpetersaurem Quecksilberoxydul, auch wohl einigem Oxyd. Man entfernt ersteres durch Zusatz von Salzsäure. Das gefällte Quecksilberchlorür ist frei von anderen Basen. — Entsteht durch Salzsäure nur ein geringer Niederschlag, so setzt man noch Ammon zu und filtrirt erst dann. Im Filtrat bestimmt man die Basen nach üblicher Weise. Hat man das Quecksilber durch Ammon abgeschieden, so trocknet und glüht man den Niederschlag (unter einem gut ziehenden Rauchfang). Bleibt ein Rückstand, so ist derselbe näher zu prüfen. Besteht er aus phosphorsauren alkalischen Erden, so muss die Behandlung mit Quecksilber und Salpetersäure wiederholt werden; besteht er dagegen aus reiner Magnesia oder kohlen-sauren alkalischen Erden, so löst man ihn in Salzsäure und vereinigt die Lösung mit der die Hauptmenge der Basen enthaltenden Flüssigkeit. — Häufig wendet man statt der beschriebenen besser folgende Methode an. Man verdampft die vom phosphorsauren

Quecksilberoxydul abfiltrirte Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne und glüht den Rückstand in einem Platintiegel unter einem gut ziehenden Rauchfang. Sofern salpetersaure Alkalien zugegen sind, muss man während des Glühens von Zeit zu Zeit etwas kohlen-saures Ammon zugeben, damit nicht durch entstehendes ätzendes Alkali der Platintiegel angegriffen werde. Den geglühten Rückstand behandelt man je nach Umständen erst mit Wasser und dann mit Salpetersäure oder sogleich mit Salpetersäure.

β. Enthält die Substanz Eisen, so bleibt der grösste Theil desselben mit dem phosphorsauren Quecksilberoxydul unlöslich zurück. Den gelösten Theil trennt man von den übrigen Basen nach den unten anzugebenden Methoden, den ungelösten erhält man nach dem Glühen des betreffenden Rückstandes mit kohlen-saurem Natron-Kali und nach Behandlung mit Wasser als alkalihaltiges Eisenoxyd. Man löst es in Salzsäure und fällt mit Ammon. (Da sich Thonerde nicht so wie Eisenoxyd durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natron-Kali zerlegen lässt, während doch die salpetersaure Thonerde ebenso wie das salpetersaure Eisenoxyd schon beim Abdampfen zerlegt wird, so lässt sich das angeführte Verfahren bei Gegenwart von Thonerde nicht anwenden.)

1. *Von allen Basen ohne Ausnahme.*

Man wendet 'das Verfahren von Sonnenschein (§. 134. b. β.) an und trennt in der von dem phosphorsauren Molybdänsäure-Ammon abfiltrirten Flüssigkeit die Basen von der Molybdänsäure. Da sich die Molybdänsäure zu Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium so wie ein Metall der sechsten Gruppe verhält, so ist es anzurathen, Metalle der sechsten und auch solche der fünften Gruppe aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff zu fällen, bevor man die Phosphorsäure mit Molybdänsäure niederschlägt. — Man hat alsdann diese nur von den Metallen der vier ersten Gruppen zu trennen. Es geschieht dies auf folgende Weise. Man versetzt die saure Flüssigkeit in einem verschliessbaren Kolben mit Ammon bis alkalisch, fügt Schwefelammonium in genügendem Ueberschusse zu und digerirt damit. Sobald die Lösung rothgelb (nicht mehr grünlich) erscheint, filtrirt man die Schwefelmolybdän-Schwefelammonium enthaltende Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand mit Wasser aus, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, und trennt die zurückbleibenden Schwefelmetalle und Oxydhydrate der vierten und dritten Gruppe nach den unten anzugebenden Methoden. — Das Filtrat versetzt man vorsichtig mit Salzsäure im mässigen Ueberschusse, scheidet das Schwefelmolybdän nach §. 128. c. ab und bestimmt im Filtrate die alkalischen Erden und Alkalien.

Diese Methode, die Phosphorsäure von Basen zu trennen, ist im hohen Grade empfehlenswerth, namentlich wenn, wie z. B. in Eisensteinen, Ackererden etc., eine kleine Menge Phosphorsäure neben sehr viel Eisenoxyd und Thonerde zu bestimmen ist. — Da Arsensäure und Kieselsäure

mit Molybdänsäure und Ammon ähnliche gelbe Niederschläge bilden, so ist es nothwendig, diese Säuren erst abzuscheiden. Sollte übrigens dem phosphorsauren Molybdänsäure-Ammon auch etwas kieselsaures beigemischt sein, so kann die Phosphorsäurebestimmung doch richtig ausgeführt werden (vergl. §. 134. b. β .).

Da die Trennung der von der Phosphorsäure geschiedenen Basen von dem grossen Molybdänsäure-Ueberschuss lästig ist, so sucht man es am besten so einzurichten, dass eine solche nicht erforderlich wird. Man bestimmt z. B., wenn eine Flüssigkeit vorliegt, die Eisenoxyd, Thonerde und Phosphorsäure enthält, in einer Portion durch vorsichtiges Fällen mit Ammon die Gesamtmenge der drei Körper, in einer zweiten die Phosphorsäure mit Molybdänsäure und in einer dritten das Eisenoxyd maassanalytisch. Die Thonerde ergibt sich alsdann aus der Differenz.

§. 136.

2. Borsäure.

I. Bestimmung.

Die Bestimmung der Borsäure geschieht entweder *indirect* oder in Form von *Borfluorkalium*.

1. Hat man Borsäure in wässriger oder alkoholischer Lösung, so kann die Menge derselben durch Abdampfen und Wägen des Rückstandes nicht bestimmt werden, indem sich mit den Wasser- oder Weingeistdämpfen Borsäure in erheblicher Menge verflüchtigt. Dies findet auch dann statt, wenn man die Lösung mit überschüssigem Bleioxyd eindampft.

Man verfährt daher nach einer der folgenden Methoden:

a. Man versetzt die Borsäurelösung mit einer gewogenen Menge reinen, am besten geschmolzenen, kohlsauren Natrons, und zwar nimmt man etwa die gleiche bis doppelte Menge der in der Lösung vermuteten Borsäure. — Man verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand zum Schmelzen und wägt ihn. Er enthält eine bekannte Menge Natron und unbekanntes Kohlensäure und Borsäure. Man bestimmt daher darin die Kohlensäure nach einer der in §. 139 angegebenen Methoden und findet alsdann die Borsäure aus der Differenz (H. Rose).

b. Wendet man bei der in a. angegebenen Methode nicht weniger als 1 und nicht mehr als 2 Aeq. kohlsaures Natron auf 1 Aeq. Borsäure an (was leicht geschehen kann, wenn man die Menge der Borsäure annähernd kennt), so wird alle Kohlensäure durch die Borsäure ausgetrieben. Man braucht daher nur das Natron vom Rückstande abzuziehen, um die Borsäure zu finden. Da die mit Heftigkeit eintretende Kohlen-

säureentwicklung Verlust herbeiführen kann, so trage man die zuvörderst zur Trockne verdampfte Salzmasse in kleinen Portionen vorsichtig in den rothglühenden Tiegel ein. Resultate gut. F. G. Schaffgotsch *).

c. Enthält eine Lösung ausser der Borsäure Alkalien, so lässt sich die Borsäure nach C. Marignac **) folgendermaassen bestimmen. — Man neutralisirt die Auflösung mit Salzsäure, fügt Chlormagnesium-Chlorammonium zu, und zwar so viel, dass auf 1 Thl. Borsäure wenigstens 2 Thle. Magnesia kommen, dann setzt man Ammon zu und verdampft. Die Flüssigkeit muss so viel Ammonsalze enthalten, dass das Ammon keinen Niederschlag gibt, oder dass ein entstandener beim Erwärmen bald wieder verschwindet; sollte dies nicht geschehen, so muss noch Salmiak zugesetzt werden. Man dampft die Lösung ganz oder wenigstens zuletzt in einer Platinschale ein, indem man zuweilen einige Tropfen Ammon zusetzt. Nach dem Austrocknen erhitzt man zum Rothglühen, behandelt mit siedendem Wasser, sammelt den unlöslichen, aus borsaurer Magnesia und überschüssiger Magnesia bestehenden Niederschlag auf einem Filter und wäscht ihn mit siedendem Wasser aus, bis das Filtrat durch Silberlösung klar bleibt. — Filtrat und Waschwasser verdampft man nach Zusatz von Ammon neuerdings zur Trockne, glüht, behandelt mit siedendem Wasser und verfährt mit dem ungelöst bleibenden Rückstande wie zuvor.

Beide Rückstände glüht man zusammen in der Platinschale, in welcher man zuletzt abgedampft hat, und zwar so stark als möglich und hinlänglich lange, um die geringen Spuren von Chlormagnesium zu zersetzen, welche in denselben enthalten sein können. Nach dem Wägen bestimmt man im Rückstande die Magnesia und findet die Borsäure aus der Differenz. Die Bestimmung der Magnesia kann man vornehmen, indem man den Rückstand in Salzsäure löst und die Magnesia als phosphorsaure Ammon-Magnesia bestimmt, — schneller aber und fast ebenso genau erreicht man das Ziel, indem man den Rückstand in einem bestimmten Volumen titrirter Schwefelsäure in Siedehitze löst und den Ueberschuss der Schwefelsäure mit titrirter Natronlauge bestimmt (vergl. Alkali-metrie).

Bleibt beim Auflösen des Rückstandes etwas Platin zurück, so muss man es wägen und von dem Gewichte der borsauern Magnesia abziehen. — Resultate befriedigend. Marignac erhielt in zwei Versuchen 0,276 statt 0,280.

2. Will man die Borsäure als *Borfluorkalium* bestimmen, so dürfen nur Alkalien (am besten nur Kali) zugegen sein. Man versetzt die Flüssigkeit mit reiner Kalilauge, so dass auf 1 Aeq. vermutheter Borsäure mindestens 1 Aeq. Kali kommt, vermischt mit reiner (kieselsäurefreier) Flusssäure im Ueberschuss und verdampft in einer Platinschale im Wasserbade zur Trockne. Es muss soviel Flusssäure angewandt werden, dass

*) Pogg. Annal. 107. 427. **) Zeitschrift für analyt. Chem. I. 405.

davon beim Abdampfen entweicht, so dass die Dämpfe Lackmuspapier röthen. Der Rückstand besteht jetzt aus KFl, BFl_3 und KFl, HFl . Man behandelt die trockene Salzmasse bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Auflösung von 1 Thl. essigsaurem Kali in 4 Thln. Wasser, lässt unter Umrühren einige Stunden stehen, giesst die Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter ab und wäscht den Niederschlag in gleicher Weise noch mehrmals, zuletzt auf dem Filter, mit essigsaurer Kalilösung aus, so lange das Filtrat noch durch Chlorcalcium gefällt wird. Durch diese Behandlung gelingt es das Fluorwasserstoff-Fluorkalium zu entfernen, ohne das Borfluorkalium irgendwie zu lösen. Man wäscht jetzt den Niederschlag — zur Entfernung des essigsauren Kalis — mit Weingeist von 84° Tralles aus, trocknet ihn bei $100^{\circ}C$. und wägt. Da sich Chlorkalium, salpetersaures, phosphorsaures und selbst, wenn auch etwas schwieriger, schwefelsaures Kali, nicht minder Natronsalze in einer Auflösung von essigsaurem Kali auflösen, so beeinträchtigt die Anwesenheit derselben die Bestimmung der Borsäure nicht, doch darf die Menge der Natronsalze nicht zu gross sein, da das Fluornatrium sehr schwerlöslich ist. Resultate befriedigend. Stromeyer erhielt bei seinen Versuchen statt 100 : 97,5 bis 100,7. Da das erhaltene Salz, dessen Eigenschaften und Zusammensetzung §. 93. 5. mitgetheilt sind, sehr leicht Kieselfluorkalium enthalten kann, prüft man es zunächst, indem man eine Probe auf feuchtes blaues Lackmuspapier legt, eine zweite in kalte concentrirte Schwefelsäure einträgt. Röthet sich jenes und entsteht in der Schwefelsäure Aufbrausen, so ist das Salz unrein, d. h. es enthält Kieselfluorkalium. Man löst alsdann den wieder gewogenen Rest in siedendem Wasser, setzt Ammon zu, verdampft, löst wieder in siedendem Wasser, setzt abermals Ammon zu und operirt so wenigstens sechs Mal. Endlich filtrirt man, nachdem man mit Ammon nochmals erwärmt hat, die Kieselsäure ab, verdampft zur Trockne und behandelt wiederum mit essigsaurer Kalilösung und Alkohol (A. Stromeyer*). Die Methode der Abscheidung der Kieselsäure muss ich modificiren, denn ein einmaliges Behandeln mit Ammon, wie es Stromeyer vorschreibt, genügt nach meinen Versuchen nicht, um den Zweck zu erreichen.

II. Trennung der Borsäure von den Basen.

a. Von den Alkalien.

Man löst das abgewogene borsaure Salz in Wasser auf, setzt einen Ueberschuss von Salzsäure hinzu und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ein. Gegen Ende setzt man noch einige Tropfen Salzsäure zu und trocknet nun den Rückstand so lange im Wasserbade, bis keine Spur von salzsauren Dämpfen mehr entweicht. Man bestimmt jetzt im Rückstande das Chlor (§. 141), berechnet aus diesem das Alkali und findet

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 100. 82.

somit die Borsäure aus der Differenz. — Diese von E. Schweizer angegebene Methode hat demselben bei der Analyse des Borax sehr gute Resultate geliefert. Sie wird sich auch zur Bestimmung der Basen in einigen anderen borsäuren Salzen anwenden lassen. — Dass man in einer anderen Probe des Salzes die Borsäure nach I. 1. c. oder 2. bestimmen kann, ergibt sich leicht. — Gilt es, die Borsäure neben grossen Mengen alkalischer Salze zu bestimmen, so macht man die Flüssigkeit durch Kali alkalisch, verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol und etwas Salzsäure aus, setzt Kalilauge zu bis zur stark alkalischen Reaction, destillirt den Weingeist ab und verfährt dann wie I. 1. c. oder 2. angegeben (Aug. Stromeyer a. a. O.).

b. *Von fast allen anderen Basen.*

Man zerlegt die Verbindungen durch Kochen oder Schmelzen mit kohlenurem Kali oder Kalihydrat, filtrirt die gefällte Basis ab und bestimmt im Filtrat die Borsäure nach I. 1. c. oder 2. War Magnesia zugegen, so kommt leicht etwas davon ins Filtrat. Wählt man nun zur Bestimmung der Borsäure das Verfahren I. 2, so scheidet sie sich beim Neutralisiren mit Flusssäure als unlösliches Fluormagnesium ab, das man entweder gleich abfiltrirt oder später durch Behandeln des Borfluorkaliums mit siedendem Wasser, worin dieses löslich, jenes unlöslich ist, entfernt.

c. *Von den Metalloxyden der vierten, fünften und sechsten Gruppe.*

Man schlägt dieselben durch Schwefelwasserstoff, beziehungsweise Schwefelammonium, nieder und bestimmt sie nach oben angegebenen Methoden. Die Borsäure kann man häufig aus dem Verluste bestimmen. Soll sie direct bestimmt werden, so dampft man das Filtrat nach Zusatz von Kalilauge und etwas salpetersaurem Kali ein, glüht den Rückstand und bestimmt darin die Borsäure nach I. 1. c. oder 2. Ist das Metall aus saurer oder neutraler Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt worden, so lässt sich die Borsäure, sofern andere Säuren nicht zugegen sind, im Filtrat auch nach I. 1. a. oder b. bestimmen, nachdem man dasselbe durch Einleiten von Kohlensäure vollständig von Schwefelwasserstoff befreit hat.

d. *Von allen feuerbeständigen Basen.*

Man wägt die borsäure Verbindung im fein gepulverten Zustande ab, bringt sie in eine geräumige Platinschale, übergiesst und digerirt sie mit einer genügenden Menge Fluorwasserstoffsäure, setzt darauf concentrirte reine Schwefelsäure allmählich tropfenweise zu, erwärmt anfangs gelinde, dann stärker, bis alle überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. — Bei dieser Operation entweicht die Borsäure als Fluorborgas ($\text{BO}_3 + 3\text{HF} = \text{BF}_3 + 3\text{HO}$). Der Rückstand enthält die Basen als schwefelsäure Salze. Man bestimmt dieselben und findet die Borsäure aus der Differenz. — Bei dieser Bestimmungsweise wird vorausgesetzt, dass die Verbindung durch Schwefelsäure zerlegbar sei.

§. 137.

3. Oxalsäure.

I. Bestimmung.

Die Oxalsäure fällt man entweder als *oxalsauren Kalk* und bestimmt diesen als *kohlensauren Kalk*, oder man ermittelt sie aus der Menge der Chamäleonlösung, welche man zu ihrer Ueberführung in Kohlensäure gebraucht. Auch aus der Quantität des durch sie reducirten Goldes oder aus der Menge Kohlensäure, welche sie bei Zutritt von 1 Aeq. Sauerstoff liefert, lässt sie sich bestimmen.

a. Bestimmung als kohlensaurer Kalk.

Soll diese Bestimmung genaue Resultate liefern, so muss die Lösung neutral oder durch Essigsäure schwach sauer sein; auch darf sie Thonerde, Chromoxyd und Oxyde schwerer Metalle, namentlich Eisenoxyd und Kupferoxyd, nicht enthalten. Sind diese Bedingungen nicht gegeben, so müssen sie daher zunächst hergestellt werden. — Man fällt alsdann durch eine im mässigen Ueberschuss zugesetzte Lösung von essigsaurem Kalk. Den niedergefallenen oxalsauren Kalk behandelt man nach §. 103.

b. Bestimmung mittelst Chamäleonlösung.

Man stellt nach §. 112. 2. a. cc. (Seite 232) den Titre von Chamäleonlösung mit Oxalsäure fest, löst alsdann die auf ihren Kleesäuregehalt zu untersuchende Verbindung, die frei sein muss von allen sonstigen Körpern, welche auf Chamäleonlösung einwirken würden, in 400 bis 500 Theilen Wasser, beziehungsweise Säure und Wasser, setzt, wenn nöthig, noch eine weitere nicht zu geringe Menge Schwefelsäure zu, erwärmt auf etwa 60° C. und tröpfelt alsdann unter fleissigem Umrühren Chamäleonlösung ein, bis die Flüssigkeit eben roth erscheint (vergl. S. 233). Da man festgestellt hat, wieviel Oxalsäure man mit 100 CC. Chamäleonlösung oxydiren kann, so lehrt eine einfache Rechnung auch die Oxalsäuremenge kennen, welche den zuletzt verbrauchten Cubikcentimetern Chamäleonlösung entspricht. — Resultate sehr genau.

c. Bestimmung aus dem reducirten Golde (H. Rose).

α. In Verbindungen, welche sich in Wasser lösen. — Man setzt zu der Auflösung der Oxalsäure oder des oxalsauren Salzes eine Lösung von Natrium- oder Ammoniumgoldchlorid und digerirt längere Zeit bei einer der Siedhitze nahen Temperatur bei Abschluss directen Sonnenlichtes. Das gefällte Gold sammelt man auf einem Filter, wäscht es aus, trocknet, glüht und wägt es. 1 Aeq. Gold (196) entspricht 3 Aeq. C_2O_3 ($3 \cdot 36 = 108$).

β. In Verbindungen, welche sich in Wasser nicht lösen. — Man löst in möglichst wenig Salzsäure, verdünnt in einem geräumigen, zuvor mit Natronlauge gereinigten Kolben mit sehr viel Wasser, setzt Goldlösung im Ueberschusse zu, kocht längere Zeit, lässt bei Abschluss des Sonnenlichtes absitzen und verfährt im Uebrigen nach α.

d. *Bestimmung als Kohlensäure.*

α. Dieselbe kann man entweder nach der §. 175 zu beschreibenden Methode der organischen Elementaranalyse, oder auch

β. in der Weise vornehmen, dass man die Oxalsäure oder das oxal-saure Salz mit einer überschüssigen Menge fein gepulverten Braunsteins und dann mit Schwefelsäure zusammenbringt, und zwar in einem Appa-rate, der die sich entwickelnde Kohlensäure nur getrocknet entweichen lässt. Die Theorie dieses Verfahrens ergibt sich aus folgender Gleichung:



Für je 1 Aeq. Oxalsäure erhält man sonach 2 Aeq. Kohlensäure. — Was den Apparat und die Ausführung des Versuches betrifft, so verweise ich auf die im speciellen Theile zu besprechende Prüfung des Braunsteins. — Hier bemerke ich nur, dass, im Falle man mit freier Oxalsäure zu thun hat, dieselbe erst durch Zusatz von Ammon schwach übersättigt werden muss, sowie dass man der Theorie nach auf 9 Thle. wasserfreie Kleesäure 11 Thle. reines Mangansuperoxyd braucht. Da ein Ueberschuss des letzteren nichts schadet, so ist es leicht, die zuzusetzende Menge durch Schätzung zu bestimmen. Der Braunstein braucht nicht rein zu sein, nur darf er kein kohlen-saures Salz enthalten. — Die Resultate sind, wenn man den Versuch in einem so leichten Apparat vornimmt, dass die Wä-gungen auf einer feinen Wage gemacht werden können, in hohem Grade genau, und ebenso sehr als hierdurch empfiehlt sich diese Methode durch die Kürze der Zeit, die sie erfordert. — Statt des Braunsteins lässt sich auch chromsaures Kali anwenden (vergl. §. 130. c.).

II. *Trennung der Oxalsäure von den Basen.*

Bei der Analyse oxalsaurer Salze ist es wohl in allen Fällen am be-quemsten, in einer Portion die Säure nach einer der in I. angegebenen Methoden, in einer anderen die Basis zu bestimmen, zumal letzteres ge-wöhnlich durch blosses Glühen an der Luft geschehen kann, wobei die Salze entweder Metall (z. B. das Silbersalz), reines Oxyd (z. B. das Blei-salz) oder kohlen-saures Salz (die Salze der Alkalien und alkalischen Er-den) hinterlassen.

Soll in einer Portion Säure und Basis bestimmt werden, so stehen folgende Methoden zu Gebote:

a. Man bestimmt die Oxalsäure nach I. c. und trennt im Filtrat

das Gold von den vorhandenen Basen nach den im fünften Abschnitte angegebenen Methoden.

b. In vielen löslichen Salzen kann die Oxalsäure nach I. a. bestimmt werden. Die Basen werden alsdann vom überschüssigen Kalksalze nach den Vorschriften des fünften Abschnittes getrennt.

c. Viele oxalsaure Salze, deren Basen durch kohlen-saures Kali oder Natron gefällt werden und im Ueberschusse derselben unlöslich sind, können durch Kochen mit überschüssiger kohlen-saurer Kali- oder Natron-lösung in Oxyd oder kohlen-saures Salz einerseits, und oxalsaures Alkali andererseits zerlegt werden.

d. Alle Salze der vierten, fünften und sechsten Gruppe kann man durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zersetzen.

§. 138.

4. Fluorwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Die Fluorwasserstoffsäure wird, wenn man sie in freiem Zustande in wässriger Lösung hat, am besten als *Fluorcalcium* bestimmt. Man setzt kohlen-saures Natron in mässigem Ueberschusse zu, dann eine Auflösung von Chlorcalcium, so lange noch eine weitere Fällung bewirkt wird, lässt absitzen und wäscht den aus Fluorcalcium und kohlen-saurem Kalk bestehenden Niederschlag erst durch Decantiren, dann auf dem Filter aus. Nach dem Trocknen glüht man denselben in einem Platintiegel (§. 53), übergiesst ihn in einer Platin- oder auch Porzellanschale mit Wasser, setzt Essigsäure im geringen Ueberschuss zu, verdampft im Wasserbade zur Trockne und erhitzt darin, bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden. Den aus Fluorcalcium und essigsäurem Kalk bestehenden Rückstand erhitzt man mit Wasser, filtrirt das Fluorcalcium ab, wäscht es aus, trocknet es, glüht nach §. 53 und wägt. — Behandelt man den aus Fluorcalcium und kohlen-saurem Kalk bestehenden Niederschlag mit Essigsäure, ohne ihn zuvor geglüht zu haben, so lässt sich das Fluorcalcium nur schwierig auswaschen. — Die Anwesenheit von Salpetersäure oder Salzsäure in der wässrigen Lösung der Fluorwasserstoffsäure beeinträchtigt diese Bestimmungsweise nicht (H. Rose).

II. Trennung des Fluors von den Metallen.

a. In löslichen Fluorverbindungen.

Reagiren die Lösungen derselben sauer, so fügt man kohlen-saures Natron im Ueberschuss zu. Entsteht hierdurch kein Niederschlag, so

verfährt man nach I. und trennt im Filtrat die zu bestimmenden Basen von dem überschüssig zugesetzten Kalk, sowie von dem Natron nach den im fünften Abschnitte enthaltenen Methoden. Entsteht dagegen durch kohlen-saures Natron ein Niederschlag, so erhitzt man zum Kochen, filtrirt ab und bestimmt im Filtrate das Fluor nach I., im Rückstande dagegen die Basis. Tritt der eben angegebene Fall ein, so hat man übrigens der Sicherheit halber zu untersuchen, ob der Rückstand auch wirklich frei von Fluor ist. — Reagiren die Lösungen der Fluormetalle neutral, so versetzt man sie mit einer genügenden Menge von Chlorcalcium, erhitzt in einer Platin-, weniger gut in einer Porzellanschale zum Kochen, lässt absitzen, wäscht den Niederschlag von Fluorcalcium durch Decantation mittelst siedenden Wassers aus, bringt den völlig ausgewaschenen aufs Filter, trocknet, glüht und wägt ihn. — Die Basen finden sich im Filtrat und sind von dem überschüssig zugesetzten Kalksalze zu trennen. — Dass die Basen in besonderen Portionen auch nach b. bestimmt werden können, ergibt sich von selbst.

b. *In unlöslichen Fluorverbindungen.*

α. *In wasserfreien.*

Man erwärmt die gewogene Substanz im fein gepulverten Zustande mit reiner concentrirter Schwefelsäure längere Zeit und glüht zuletzt, bis alle freie Schwefelsäure entwichen ist. Aus dem rückbleibenden schwefelsauren Salze berechnet man das Metall und findet so durch Verlust das Fluor. Hat man mit Metallen zu thun, deren schwefelsaures Salz beim Glühen Schwefelsäure verliert, oder enthält der Rückstand mehrere Metalle, so muss derselbe weiter analysirt werden, ehe man obige Rechnung anstellen kann.

β. *In wasserhaltigen.*

aa. *Eine Probe der Verbindung gibt, in einem Röhrchen erhitzt, einen Wasserbeslag, der Lackmus nicht röthet.* Man bestimmt alsdann durch Glühen zuerst das Wasser, sodann nach II. b. α. Fluor und Metall.

bb. *Eine Probe der Verbindung liefert beim Erhitzen sauer reagirendes Wasser.* Man bestimmt zuerst nach II. b. α. durch Behandeln mit Schwefelsäure Wasser + Fluor einerseits, das Metall andererseits. — Eine neue gewogene Portion mengt man sodann mit einem Ueberschuss (etwa 6 Thln.) frisch geglühten Bleioxyds in einem kleinen Retörtchen, bedeckt die Mischung mit einer Schicht Bleioxyd, wägt das Retörtchen, treibt durch allmählich bis zum Glühen gesteigertes Erhitzen das (jetzt von Flusssäure freie) Wasser aus und bestimmt sein Gewicht aus dem Verlust. Man kennt durch die erste Bestimmung Wasser + Fluor, durch die zweite das Wasser allein, die Differenz ist somit das Fluor.

Von einer weiteren Methode der Fluorbestimmung werden wir im fünften Abschnitte bei der Trennung des Fluors von Kieselsäure zu sprechen haben.

V i e r t e A b t h e i l u n g d e r e r s t e n G r u p p e d e r S ä u r e n .

Kohlensäure, Kieselsäure.

§. 139.

1. Kohlensäure.

I. Bestimmung.

a. In einem Gemenge von Gasen.

Man misst die Gase, nachdem man sie mittelst einer Chlorcalciumkugel vollständig getrocknet hat, in einer graduirten Röhre über Quecksilber genau ab, schiebt dann eine Kugel von Kalihydrat, welche man mit Hülfe einer Pistolenkugelform an einen Platindraht gegossen hat, im befeuchteten Zustande ein, lässt 24 Stunden oder überhaupt so lange darin, bis keine Verminderung des Gasvolumens mehr erfolgt, zieht dann die Kugel heraus, misst den Gasrückstand, schiebt dieselbe oder eine neue befeuchtete Kalikugel ein und setzt dies fort, bis weitere Absorption nicht erfolgt. Die Kohlensäure ergibt sich aus der Differenz, vorausgesetzt, dass neben der Kohlensäure kein sonstiges durch Kali absorbirbares Gas vorhanden gewesen ist (vergl. auch §. 12 bis 16).

Ist die Menge der Kohlensäure sehr gering, so gibt das beschriebene Verfahren keine hinlänglich genauen Resultate. Man wähle alsdann eine der Methoden, welche in dem Abschnitte „Analyse der atmosphärischen Luft“ zur Bestimmung der darin enthaltenen Kohlensäure empfohlen sind.

b. In wässriger Lösung.

α. Mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Ammon.

Man versetzt Chlorbaryum- oder Chlorcalciumlösung*) mit überschüssiger Ammonflüssigkeit, erhitzt die Mischung eine kurze Zeit lang zum Kochen, wobei sich ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt oder Kalk abzuscheiden pflegt, und filtrirt die klar abgesetzte noch heisse Flüssigkeit rasch und unter möglichster Abhaltung der Luft. Von dieser Lösung

*) Erstere ist vorzuziehen, wenn man später nach aa., letztere wenn man nach bb. verfahren will.

bringt man etwa 50 bis 80 CC. in eine etwa 300 CC. fassende Flasche mit gut verschliessbarer Mündung. Solcher Flaschen bereitet man mehrere vor. — Es handelt sich jetzt darum, bestimmte Mengen Kohlensäurelösung ohne Gasverlust in die Gefässe zu bringen.

Hat man das Wasser in einem Krüge, oder fliesst es aus einem Rohre aus, so wägt man die die ammoniakalische Lösung enthaltenden Flaschen sammt ihren Kautschukstopfen einzeln, lässt alsdann in jede vorsichtig Wasser einfliessen (bei Krügen — nach Abkühlung auf etwa 4° C. — mittelst eines Hebers*), bis die Flasche fast voll ist, verstopft sofort, wägt jetzt wieder und erfährt so die Menge des Wassers, welche in einer jeden Flasche enthalten ist; oder man misst die 50 bis 80 CC. der ammoniakalischen Lösung genau ab, bringt sie in einen Kolben, füllt dann das Wasser ein, wie angegeben, bezeichnet seinen Stand mittelst des Diamantes oder auch eines Papierstreifens, misst den Inhalt des Kolbens bis an die Marke später aus, zieht die 50 bis 80 CC. davon ab und erfährt so das Volumen des kohlen-sauren Wassers.

Lässt sich dagegen das kohlen-saure Wasser dadurch in einen Stechheber (oder eine grosse Pipette) bringen, dass man diesen in die Quelle einsenkt, so dass das Wasser von unten eindringt, so ist es bequemer, sein Volumen mit Hülfe eines solchen zu bestimmen. Man fülle den Stechheber nicht bis ganz oben, sondern bis an eine etwas unter der oberen Mündung befindliche Marke. Nachdem man ihn ganz gefüllt aus der Quelle genommen hat, wischt man ihn aussen rasch ab, lässt Wasser ausfliessen, bis der Stand desselben der Marke entspricht und entleert dann den Inhalt des Stechhebers in eine der nach Angabe vorbereiteten Flaschen, welche sogleich zu verstopfen ist. In gleicher Weise füllt man auch die anderen Flaschen. Ist das Wasservolumen noch nicht bekannt, welches der bis zur Marke gefüllte Stechheber ausfliessen lässt, so muss es durch Entleeren in einen Messcylinder später bestimmt werden. Beim Einfliessen des kohlen-sauren Wassers in die ammoniakalische Lösung trübt sich letztere in der Regel sofort, aber erst nach 1½- bis 2stündigem Erhitzen auf 100° C. (man stellt die Flaschen in einen eisernen mit Wasser gefüllten Topf und erhitzt dieses zum Sieden) scheidet sich alle Kohlensäure in Form von kohlen-saurem Baryt oder Kalk aus**). Ist dieser Punkt erreicht, so lässt man den Niederschlag bei Luftabschluss absitzen und verfährt alsdann nach einer der folgenden Methoden. — Das Verfahren, den Inhalt der Flaschen zum wallenden Kochen zu bringen, ist zu verwerfen. Es wirkt alsdann das Chlorammonium zersetzend auf die kohlen-sauren alkalischen Erden, kohlen-saures Ammoniak entweicht und

*) Giesst man aus dem Krüge direct in die Flasche, so kommt sehr leicht ausser dem kohlen-sauren Wasser auch noch kohlen-saures Gas in letztere.

**) Man erklärt diese Erscheinung bekanntlich in der Art, dass man annimmt, Kohlensäure und Ammoniak bildeten beim Zusammenkommen zunächst carbaminsaures Ammon, $2(\text{NH}_3, \text{CO}_2) = \text{NH}_4\text{O}, \text{CO}_2 \curvearrowright \text{C} \begin{cases} \text{O} \\ \text{NH}_2 \end{cases}$.

die Bestimmung wird ungenau. — Andererseits genügt ein blosses 1½- bis 2stündiges Hinstellen der Flaschen auf ein Wasserbad (wobei die Temperatur der Flüssigkeit nur auf etwa 87° C. steigt) nicht immer, um das carbaminsaure Ammon vollständig zu zersetzen.

aa. *Gewichtsanalytische Bestimmungsweise.* Man giesst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit rasch durch ein dem Luftzutritt möglichst abzuschliessendes Filter ab, füllt das Glas mit warmem Wasser, verstopft, schüttelt auf, lässt wieder absitzen, giesst aufs Neue ab, wiederholt dieses Auswaschen durch Decantation noch einmal, bringt sodann den Niederschlag aufs Filter, wäscht ihn aus, bis das zuletzt ablaufende Waschwasser mit Silberlösung klar bleibt, trocknet ihn, glüht gelinde und wägt (101. 2. a.). Aus der Menge des kohlen-sauren Baryts ergibt sich die der Kohlensäure, vorausgesetzt, dass in der Lösung von durch Ammon und Chlorbaryum fällbaren Substanzen nur Kohlensäure enthalten gewesen ist. War letzteres nicht der Fall, enthält somit der kohlen-saure Baryt kohlen-sauren Kalk, phosphorsauren Baryt, Eisenoxyd oder dergl., so bestimmt man in dem gelinde geglühten, aber nicht gewogenen Niederschlage die Kohlensäure nach einer der in II. angegebenen Methoden, z. B. nach II. c. (Schmelzen mit Boraxglas). Das vom Niederschlage so viel wie möglich getrennte Filter verbrennt man am besten zu Asche und fügt diese dem Niederschlage bei. Ist dessen Menge sehr bedeutend, so wägt man ihn besser erst im Ganzen und bestimmt dann die Kohlensäure in einem abgewogenen Theil des gleichförmig gemengten Pulvers.

Sollten aus dem Glase die letzten Theilchen des Niederschlages mechanisch nicht zu entfernen sein, so löst man sie — nachdem das Glas völlig ausgewaschen — in ein wenig verdünnter Salzsäure, fällt mit kohlen-saurem Natron und filtrirt den entstandenen geringen Niederschlag auf einem kleinen besonderen Filterchen ab, welches dann mit dem anderen grösseren zu verbrennen ist.

bb. *Maassanalytische Bestimmungsweise.* Man filtrirt ab wie in aa., doch braucht man den Niederschlag nicht ganz aufs Filter zu bringen, es können vielmehr die in der Kochflasche haftenden Theile in dieser durch Decantation ausgewaschen werden. Das Auswaschen ist fortzusetzen, bis das Filtrat mit Silberlösung völlig klar bleibt. Man stellt nun den das Filter enthaltenden Trichter auf die Kochflasche, in welcher der Niederschlag zuerst enthalten war, durchbohrt die Spitze des Filters und spritzt den wohl ausgewaschenen Niederschlag in die Flasche. Das Filter breitet man schliesslich auf einer Glasplatte aus und spritzt die noch anhaftenden Theilchen ebenfalls in die Flasche, was leicht und vollständig gelingt. Da auch der vollkommen ausgewaschene Niederschlag noch geringe Mengen Ammoniak zurückhält, so erhitze man, um dieses auszutreiben, den Inhalt der Flasche eine halbe Stunde lang zum gelinden Sieden. Jetzt fügt man etwas Lackmustinctur hinzu und lässt dann aus einer Quetschhahnbürette Normal- (oder nach Umständen Zehntel-Normal-) Salpetersäure oder Salzsäure zufließen, bis die Flüssigkeit deutlich roth

geworden, treibt die Kohlensäure durch Erhitzen aus und setzt dann titrirte Natronlauge zu, bis die Flüssigkeit eben blau erscheint. Nachdem die Cubikcentimeter der Säure und des Natrons notirt sind, lässt man wieder etwa 1 CC. Säure zufließen, erhitzt zum Kochen und setzt neuerdings Natronlauge zu bis blau. Dies kann man mehrmals wiederholen. Zieht man das der zugesetzten Natronlauge entsprechende Säurevolumen von dem überhaupt zugesetzten Säurevolumen bei jedem einzelnen Versuche ab, so erfährt man die Säuremenge, welche aus dem kohlensauren Kalk oder Baryt die Kohlensäure ausgetrieben hat und letzterer äquivalent ist. Die Einzelheiten dieses Verfahrens siehe §. 223. Da sich zuweilen der Lackmusfarbstoff mit aus dem Niederschlage abgeschiedener Kieselsäure niederschlägt, so ist man öfters genöthigt, nochmals etwas Lackmustinctur zuzufügen. Sollte man auch hierdurch nicht sicher zum Ziele kommen, so setzt man Natronlauge zu, bis die Endreaction fast erreicht ist, liest deren Stand in der Bürette ab, bringt die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt, nimmt die Hälfte des ganzen Volumens von dem klaren Filtrat, fügt ganz vorsichtig Natronlauge zu bis blau, verdoppelt die Menge der hierzu erforderlichen und zählt sie der zuerst verbrauchten zu. Dass man die eben eintretende alkalische Reaction anstatt mittelst Lackmus auch durch Curcumapapier nach der in γ . beschriebenen Weise ermitteln kann, versteht sich von selbst.

Die in α . angeführten Methoden liefern nur dann gute Resultate, wenn man mit grosser Sorgfalt die vielen Fehlerquellen vermeidet, welche die Genauigkeit beeinträchtigen. Häufig werden zu hohe Resultate erhalten, weil die klare Mischung von Chlorcalcium und Ammon noch oder wieder carbaminsaures Ammon enthält, weil beim Abfiltriren Kohlensäure aus der Luft angezogen wird, und bei $\beta\beta$. namentlich, wenn man versäumt, das dem Niederschlag innig anhaftende Ammoniak durch längeres Kochen oder Glühen zu entfernen. — Diese das Resultat erhöhenden Umstände werden theilweise dadurch compensirt, dass die kohlensauren alkalischen Erden in der Chlorammonium enthaltenden Flüssigkeit und dem Waschwasser nicht absolut unlöslich sind. — Erhitzt man die Mischung des kohlensauren Wassers mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum und Ammon nicht so wie angegeben, so können hierdurch, wie ich oben bereits bemerkt habe, die Resultate zu niedrig ausfallen, sei es, dass man durch ungenügendes Erhitzen das carbaminsaure Ammon nicht völlig zersetzt, sei es, dass man durch wallendes Kochen kohlensaures Ammoniak ausgetrieben hat.

β . Mit Kalkhydrat.

Man bringt in eine etwa 300 CC. fassende Kochflasche 2 bis 3 Grm. von kohlensaurem Kalk vollkommen freies Kalkhydrat*), versieht sie

*) Dasselbe bereitet man, indem man frisch gebrannten Kalk mit Wasser in der Art löscht, dass das erhaltene Hydrat trocken und pulverig erscheint. — Erweist es sich beim Eintragen in Salzsäure nicht als kohlensäurefrei, so glühe man es in

mit einem guten Kautschukstopfen, tarirt oder wägt genau, lässt dann das kohlensaure Wasser einfließen, verstopft sofort und wägt wieder. — Soll das Wasser mittelst eines Stechhebers abgemessen werden, so kann man natürlich das Tariren der Kochflasche ersparen. — Man erhitzt den Inhalt des Kolbens unter zeitweisem Lüften des Stopfens eine Zeit lang im Wasserbade, um den Uebergang des amorphen kohlensauren Kalks in krystallinischen zu beschleunigen, und filtrirt, ohne den Niederschlag aufzuschütteln, die klar abgesetzte Flüssigkeit bis auf einen geeigneten Rest durch ein kleines faltiges Filter ab, was in sehr kurzer Zeit beendigt ist. Man wirft darauf ohne irgend auszuwaschen das Filterchen in die Kochflasche, in welcher sich der Niederschlag und der Rest der Flüssigkeit befindet und bestimmt die Kohlensäure nach II. e. — Dieses Verfahren, welches ich erst seit neuester Zeit anwende, zeichnet sich den in α . beschriebenen gegenüber durch grössere Einfachheit, raschere Ausführbarkeit und genauere Resultate so vortheilhaft aus, dass ich überzeugt bin, man werde ihm bald allgemein den Vorzug einräumen. — Enthält das kohlensaure Wasser doppelt kohlensaures Alkali, so setzt man ausser dem Kalkhydrat zweckmässig eine zur Zersetzung des kohlensauren Alkalis genügende Menge Chlorcalcium zu.

γ . Nach Pettenkofer*).

Das Princip dieses einfachen und rasch ausführbaren Verfahrens besteht darin, dass man zu einer gemessenen Menge titriten Kalkwassers (oder unter Umständen Barytwassers) das kohlensaure Wasser in einem Verhältnisse bringt, dass Kalk vorwaltet. Nach vollständiger Abscheidung des kohlensauren Kalkes bestimmt man in einem aliquoten Theil der Flüssigkeit den Kalküberschuss durch Titriren mit Oxalsäure, berechnet denselben aufs Ganze, findet aus der Differenz den durch Kohlensäure gefällten Kalk und somit auch die ihm äquivalente Kohlensäure.

Enthält ein Wasser nur freie Kohlensäure, so hat man bei der Bestimmung bloss zu beachten, dass der sich bildende kohlensaure Kalk anfangs, so lange er amorph ist, in Wasser sehr merklich löslich ist und demselben alkalische Reaction ertheilt. Man kann daher erst dann den ungefällt gebliebenen Kalk titriren, wenn sich der entstandene kohlensaure Kalk krystallinisch ausgeschieden hat, was — wenn man nicht auf 70° bis 80° erwärmt — erst nach 8- bis 10stündigem Stehen der Fall ist.

Enthält dagegen ein Wasser kohlensaures Alkali oder ein anderes Alkalisalz, dessen Säure Kalk fällen würde, so muss zu deren Zersetzung zunächst eine neutral reagirende Chlorcalciumlösung zugefügt werden. Dieser Zusatz beseitigt auch die aus Anwesenheit von freiem Alkali im

einem Glasrohre von schwer schmelzbarem Glase unter Ueberleiten von kohlensäurefreier atmosphärischer Luft in einem Röhrenofen, wie er bei der Elementaranalyse organischer Körper angewandt wird.

*) Buchner's neues Repert. 10, 1.

Kalkwasser oder von kohlensaurer Magnesia im kohlensäurehaltigen Wasser hervorgehenden Uebelstände, welche darin bestehen, dass oxalsaures Alkali oder oxalsaure Magnesia mit kohlensaurem Kalk, welcher in der zu titirenden Flüssigkeit nie ganz fehlt, sich zu oxalsaurem Kalk und kohlensaurem Alkali oder kohlensaurer Magnesia umsetzen, welche letzteren natürlich wiederum Oxalsäure in Anspruch nehmen.

Bei Gegenwart von Magnesiasalzen in dem kohlensauren Wasser muss, um die Fällung der Magnesia zu verhüten, ausserdem etwas Salmiak zugesetzt werden, dann aber darf man das Krystallinischwerden des kohlensauren Kalks nicht durch Erwärmen beschleunigen, weil sich dabei Ammoniak verflüchtigt.

Man beginnt die Bestimmung damit, dass man die Relation zwischen dem Kalkwasser und der Oxalsäurelösung (welche Pettenkofer durch Auflösen von 2,8636 Grm. reiner, weder verwitterter noch feuchter krystallisirter Oxalsäure zu 1 Liter, also von der Stärke bereitet, dass 1 CC. 1 Milligr. Kohlensäure ausfällt) feststellt. Es geschieht, indem man von der Oxalsäurelösung zu 45 CC. Kalkwasser aus einer Quetschhahnbürette so lange zusetzt, bis die alkalische Reaction eben verschwunden ist. Der Versuch wird in einem Kölbchen vorgenommen, welches man beim Umschütteln mit dem Daumen verschliesst. Das Ende erkennt man mittelst empfindlichen Curcumapapiers. Man hört mit dem Zusatze der Oxalsäure auf, sobald ein Tropfen, mit dem Glasstabe auf das Curcumapapier gebracht, keinen braunen Ring mehr veranlasst. Durch den ersten Versuch erfährt man die Reaction fast, durch einen zweiten, bei dem man erst gegen Ende anfängt zu prüfen, ganz genau. — Soll nun ein kohlensaures Wasser, z. B. ein Brunnenwasser, geprüft werden, so bringt man 100 CC. in einen Glaskolben, versetzt mit 3 CC. einer neutralen, nahezu gesättigten Chlorcalcium- und mit 2 CC. einer gesättigten Salmiaklösung, fügt 45 CC. des titirten Kalkwassers zu, verschliesst den Kolben mit einem Kautschukstopfen, schüttelt und lässt 12 Stunden lang stehen. Der flüssige Inhalt des Kolbens beträgt somit 150 CC. Von der klar abgesetzten Flüssigkeit nimmt man mit einer Pipette zweimal je 50 CC. heraus und bestimmt in der ersten Portion den noch freien Kalk mittelst Oxalsäure annähernd, in der zweiten genau. Man multiplicirt die beim letzten Versuche verbrauchten Cubikcentimeter mit 3 und zieht das Product von den Cubikcentimetern Oxalsäurelösung ab, welche 45 CC. Kalkwasser entsprechen. Die Differenz ist äquivalent dem durch Kohlensäure gefällten Kalk und jeder Cubikcentimeter entspricht 1 Milligramm Kohlensäure.

Die Methode ist bequem, gut und namentlich für verdünnte kohlensaure Wasser sehr zu empfehlen. Bei concentrirteren ersetzt man das Kalkwasser zweckmässig durch Barytwasser, vergl. Bestimm. der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft.

II. Trennung der Kohlensäure von den Basen und Bestimmung derselben in Salzen.

a. *Von neutralen kohlen-sauren Alkalien und alkalischen Erden.*

Enthalten die Salze sicher 1 Aeq. Kohlensäure auf 1 Aeq. Basis, und ist kein weiteres alkalisch reagirendes Salz zugegen, so kann man die Menge der Basis alkalimetrisch bestimmen (§. 219. 220. 223) und für je 1 Aeq. derselben 1 Aeq. Kohlensäure in Rechnung bringen.

b. *Von Basen, welche beim Glühen ihre Kohlensäure leicht und vollständig verlieren.*

Z. B. kohlen-saures Zink-, Cadmium-, Blei-, Kupfer-Oxyd, kohlen-saure Magnesia etc.

α. Von wasserfreien. Man erhitzt die abgewogene Substanz in einem Platintiegel (bei Cadmium- und Bleioxyd in einem Porzellantiegel) zum Glühen und setzt dasselbe fort, bis der Rückstand constantes Gewicht zeigt. Man erhält begreiflicher Weise sehr genaue Resultate. — Bei Substanzen, welche an der Luft erhitzt Sauerstoff aufnehmen, nimmt man das Erhitzen in einer Kugelhöhre vor, durch welche trockne Kohlensäure geleitet wird. — Die Kohlensäure ergibt sich aus dem Verlust.

β. Von wasserhaltigen. Man glüht die Substanz in einer Kugelhöhre, durch welche man wohlgetrocknete Luft oder — sofern oxydable Substanzen vorhanden sind — Kohlensäure leitet und die man mittelst eines gut schliessenden getrockneten Korkes mit einer Chlorcalciumröhre in Verbindung setzt. — Während des Glühens erhält man das hintere Ende der Kugelhöhre mittelst einer kleinen Lampe so heiss, dass sich daselbst Wasser nicht verdichten kann, hütet sich aber wohl, den Kork zu verbrennen. — Der Gewichtsverlust der Röhre gibt Wasser + Kohlensäure, die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres das Wasser an; somit ist die Differenz gleich der Kohlensäure. Statt des Kugelrohres kann man auch eine etwas weitere Glasröhre nehmen und die Substanz in einem Schiffchen, welches vorher und nachher gewogen wird, in die Röhre schieben.

a. *Von allen Basen ohne Ausnahme, wenn die Verbindungen wasserfrei sind.*

Man schmelzt Boraxglas in einem gewogenen Platintiegel, lässt im Exsiccator erkalten, wägt, bringt dann die wohlgetrocknete Substanz in den Tiegel und wägt wieder. Man erfährt so sowohl das Gewicht der kohlen-sauren Verbindung, als das des Boraxglases. Man Sorge, das jenes zu diesem etwa im Verhältniss 1 : 4 steht. Man erhitzt jetzt bei allmählich gesteigerter Hitze zuletzt zum Rothglühen und erhält darin, bis der Inhalt des Tiegels ruhig fliesst. Nach dem Erkalten wägt man. Der Gewichtsverlust ist Kohlensäure. Resultate sehr genau (Schaffgotsch).

Man beachte, dass man Boraxglas sehr wohl, ohne dass Verflücht-

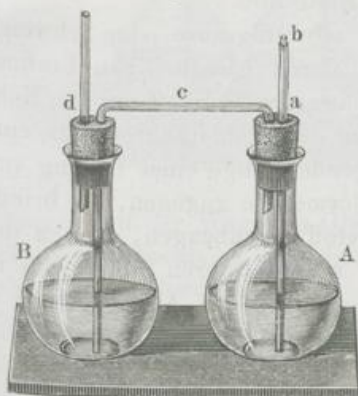
gung eintritt, $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde bei Rothglühhitze im Schmelzen erhalten kann, dass man aber bei Weissglühhitze (beim Glühen über dem Gasgebläse) schon in wenigen Minuten merklichen Verlust erleidet*). Ein Zurückbleiben von einigen Kohlensäurebläschen in der schmelzenden Masse ist auf das Resultat ohne Einfluss.

d. *Von allen Basen ohne Ausnahme (Bestimmung aus dem Gewichtsverluste).*

aa. Wenn die Basen, an welche die Kohlensäure gebunden ist, mit Schwefelsäure lösliche Salze bilden.

Man bedient sich alsdann zweckmässig des in Fig. 69 abgebildeten Apparates, dessen Einrichtung aus der Zeichnung ohne Weiteres verständlich ist. Die Grösse der Kölbchen richtet man nach der Tragkraft der zu Gebote stehenden Wage ein. *B* kann kleiner sein als *A*. Die Röhre *a* ist an ihrem Ende *b* durch ein Wachskügelchen oder durch ein ganz kleines Stückchen Kautschukschlauch, in dessen anderer Oeffnung ein kurzes Stückchen Glasstab steckt, verschlossen. Ihr anderes Ende, sowie die Enden der Röhren *c* und *d* sind offen. Das Kölbchen *B* ist mit concentrirter Schwefelsäure fast zur Hälfte angefüllt. Die Glasröhren müssen in den Kautschuk- oder Korkstopfen und diese in den Kölbchen völlig luftdicht

Fig. 69.



schliessen. Man bringt in das Kölbchen *A* die abgewogene Substanz, füllt das Kölbchen zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser an, drückt den Kork ein und bringt den Apparat auf der Wage ins Gleichgewicht. Man saugt nunmehr mittelst eines kleinen Kautschukschlauches aus *d* ein paar Blasen Luft aus. Hierdurch wird auch in *A* die Luft verdünnt, und die Schwefelsäure in *B* steigt in der Röhre *c* auf. Man beobachtet, ob ihr Höhestand sich längere Zeit gleich bleibt, und verschafft sich dadurch die Ueberzeugung, dass der Apparat luftdicht schliesst. Man saugt jetzt etwas mehr Luft aus *d*, und veranlasst hierdurch, dass ein Theilchen der Schwefelsäure nach *A* hinüberfließt. Das daselbst befindliche kohlensaure Salz wird durch dieselbe zersetzt, und die entbundene Kohlensäure entweicht, beim Durchstreichen durch die concentrirte Schwefelsäure in *B* vollkommen getrocknet, aus *d*. Wenn die Entwicklung nachlässt, veranlasst man durch vorsichtiges Aussaugen von Luft aus *d* ein erneuertes Hinüberfließen der Säure und fährt so fort, bis alles kohlensaure Salz zerlegt ist. Man lässt jetzt durch stärkeres Aussaugen eine grössere Menge Schwefelsäure nach *A* herüberfließen, so

schliessen. Man bringt in das Kölbchen *A* die abgewogene Substanz, füllt das Kölbchen zu $\frac{1}{3}$ mit Wasser an, drückt den Kork ein und bringt den Apparat auf der Wage ins Gleichgewicht. Man saugt nunmehr mittelst eines kleinen Kautschukschlauches aus *d* ein paar Blasen Luft aus. Hierdurch wird auch in *A* die Luft verdünnt, und die Schwefelsäure in *B* steigt in der Röhre *c* auf. Man beobachtet, ob ihr Höhestand sich längere Zeit gleich bleibt, und verschafft sich dadurch die Ueberzeugung, dass der Apparat luftdicht schliesst. Man saugt jetzt etwas mehr Luft aus *d*, und veranlasst hierdurch, dass ein Theilchen der Schwefelsäure nach *A* hinüberfließt. Das daselbst befindliche kohlensaure Salz wird durch dieselbe zersetzt, und die entbundene Kohlensäure entweicht, beim Durchstreichen durch die concentrirte Schwefelsäure in *B* vollkommen getrocknet, aus *d*. Wenn die Entwicklung nachlässt, veranlasst man durch vorsichtiges Aussaugen von Luft aus *d* ein erneuertes Hinüberfließen der Säure und fährt so fort, bis alles kohlensaure Salz zerlegt ist. Man lässt jetzt durch stärkeres Aussaugen eine grössere Menge Schwefelsäure nach *A* herüberfließen, so

*) Zeitschrift für analyt. Chem. 1. 65.

dass dessen Inhalt sich sehr stark erhitzt, öffnet, wenn keine Gasblase mehr kommt, den Verschluss auf *a*, und saugt an *d* so lange, bis die letztkommende Luft nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt*). Nach etwa 3 Stunden bringt man den Apparat wieder auf die Wage und stellt durch zu demselben gelegte Gewichte das Gleichgewicht her. Ihre Summe ist gleich der Menge der in der Substanz enthaltenen Kohlendensäure.

Nimmt man die Kölbchen *A* und *B* hinlänglich klein, so lässt sich der Apparat so herstellen, dass er sammt der Füllung nicht mehr als etwa 70 Gramm wiegt und somit auch auf feinen analytischen Wagen abgewogen werden kann. — Die mit diesem — von Will und mir zuerst angegebenen — Apparate zu erhaltenden Resultate sind, wenn die Menge der vorhandenen Kohlendensäure nicht allzu gering ist, recht genau. Der Apparat ist — namentlich um ihn leichter zu machen — vielfach abgeändert worden, vergl. die Anmerkung auf Seite 366.

Sind neben den kohlen-sauren Salzen schwefligsaure oder Schwefel-Verbindungen anwesend, so beseitigt man deren nachtheiligen Einfluss (Entbindung von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff mit der Kohlendensäure) am besten dadurch, dass man zu dem kohlen-sauren Salz eine zur Zersetzung jener etwas mehr als genügende Menge einer Lösung von gelbem chrom-sauren Kali fügt, — sind Chlormetalle zugegen, so bringt man, um dem Entweichen von Chlorwasserstoff vorzubeugen, eine zu deren Zersetzung genügende Menge gelösten schwefelsauren Silberoxyds in das Entwicklungskölbchen, oder man verbindet das Ausgangsrohr *d* mit einem kleinen U-förmigen Rohre, welches Anfangs mit dem Apparat tarirt und später mit ihm gewogen wird. Dasselbe ist nach dem zweckmässigen Vorschlage Stolba's mit Bimssteinstückchen zu füllen, welche mit einer überschüssigen, concentrirten Kupfervitriollösung bis zum Austreiben aller Luft gekocht, dann getrocknet und bis zur Entwässerung des Kupfervitriols erhitzt worden sind. Das nicht mit *d* verbundene Ende des U-förmigen Röhrchens, welches, auch wenn es nur 8 Cm. Schenkelhöhe bei 1 Cm. innerem Durchmesser hat, seinen Zweck vollkommen erfüllt, wird mit einem durchbohrten Stopfen versehen, in dem ein kurzes Glasröhrchen steckt. An diesem saugt man dann mittelst eines Kautschukschlauches statt an *d*.

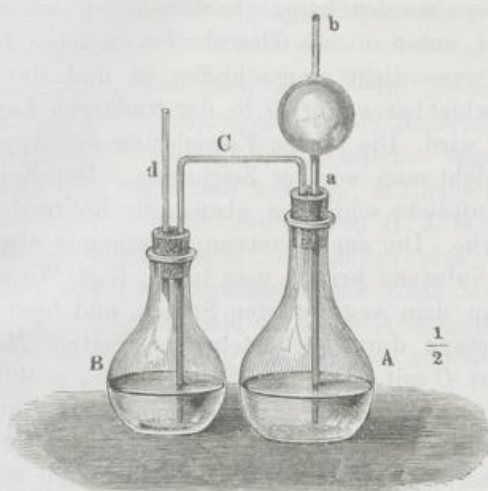
bb. Wenn die Basen mit Schwefelsäure unlösliche Salze bilden.

Man kann in dem Falle die Methode aa. nicht gut anwenden, weil das gebildete unlösliche schwefelsaure Salz, z. B. Gyps, die noch nicht zerlegte Portion der kohlen-sauren Verbindung theilweise vor der Zerlegung schützt; man ändert daher den Apparat so ab, wie ihn Fig. 70 darstellt.

*) Bei genauen Versuchen ist es zweckmässig, die Röhre *a* während des Durchsaugens bei *b* mit einem Chlorcalciumrohre zu verbinden.

Die Veränderung betrifft einzig und allein die Röhre *ab*, welche, wie die Figur zeigt, eine eingelöthete Glaskugel enthält und unten in eine feine Spitze ausgezogen ist.

Fig. 70.



Das Verfahren ist folgendes: In *A* bringt man die abgewogene Substanz nebst Wasser. Die Kugelhöhle *ab* enthält verdünnte Salpetersäure, und zwar mehr als das kohlen-saure Salz zur Zersetzung bedarf; sie wird durch ein bei *b* aufgedrücktes, gut geknetetes Wachskügelchen oder ein Stückchen Kautschukschlauch mit einem eingesteckten Glasstäbchen am Herausfließen aus der engen Oeffnung gehindert. Die Spitze der Röhre *a* taucht anfangs nicht in das Wasser in *A*. — Nachdem der Apparat auf der Wage ins Gleichgewicht gesetzt ist, dreht man die Röhre *a* vorsichtig herab, so dass die Spitze fast auf den Boden von *A* kommt, lässt alsdann durch momentanes Oeffnen des Wachsstöpfchens oder Herausziehen des Glasstäbchens ein wenig Salpetersäure ausfließen und fährt so fort, bis alles kohlen-saure Salz zersetzt ist. Man erhitzt nunmehr den Inhalt von *A* zum beginnenden Sieden, öffnet den Verschluss bei *b*, saugt die Kohlensäure aus dem Apparate, wie in *aa.* angegeben, und bestimmt nach dem Erkalten die Gewichtsabnahme.

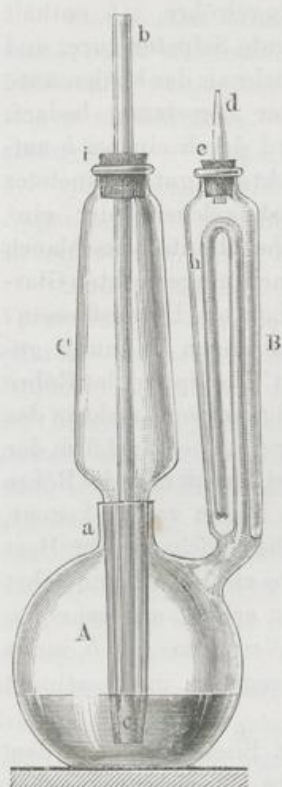
Fig. 71.



Man sieht auf den ersten Blick, dass man dem Apparate auch eine andere Einrichtung geben kann, dass man z. B. statt mit dem Kölbchen *B* die Röhre *C* mit einem Chlorcalciumrohre oder einer Röhre, die mit schwefelsäuregetränktem Bimsstein oder Asbest gefüllt ist, versehen kann, — dass man ferner die zur Zersetzung bestimmte Substanz in einem anfangs aufrecht stehenden oder an einem eingeklemmten Faden hängenden, nach dem Titiren umzuwerfenden oder einzusen-kenden Röhrechen in die im Kölbchen befindliche verdünnte Säure bringen kann, — dass man den Verschluss der Röhre *a* durch einen bei *b* anzubringenden kleinen Quetschhahn bewerkstelligen kann u. s. w. Diese Modificationen ändern, sofern sie mit Ueberlegung vorgenommen werden, die Resultate weniger oder nicht. Einen so von Fr. Mohr modificirten Apparat zeigt Fig. 71.

Von den verkäuflichen und künstlicheren, aber auch leichteren Apparaten erwähne ich noch den Geissler'schen*), Fig. 72. Derselbe besteht aus zwei Theilen, *AB* und *C*. — *C* ist bei *a* in *A* eingeschliffen, so dass er luftdicht schliesst und doch, zum Behufe der Füllung und Entleerung von *A*, leicht abgenommen werden kann. In *C* befindet sich ein

Fig. 72.



oben und unten offenes Glasrohr *bc*, welches bei *c* in *C* wasserdicht eingeschliffen ist und durch den verschiebbaren Kork *i* in der richtigen Lage erhalten wird. Die übrige Einrichtung des Apparates ersieht man aus der Zeichnung. Der Kork *e* muss luftdicht schliessen, ebenso die Röhre *d* in dem Korne. Die zur Zersetzung bestimmte abgewogene Substanz bringt man in *A*, fügt Wasser zu bis zu dem angedeuteten Stande, und bewegt die Substanz durch Schütteln zur Seite. Man füllt jetzt *C* mit verdünnter Salpetersäure mittelst einer Pipette fast voll, nachdem man zuvor *i* hinaufgedreht hat, ohne *b* zu heben, dreht den Kork wieder herab, setzt *C* in *A* ein, füllt *B* mit concentrirter Schwefelsäure stark zur Hälfte und verschliesst *b* oben mit einem kleinen Wackkugeln oder einem Stückchen Kautschukschlauch mit eingestecktem Glasstäbchen. Nach dem Wägen vollbringt man die Zersetzung, indem man *b* etwas lüftet und so Säure aus *C* in *A* fließen lässt. Die Kohlensäure entweicht durch *h* in die Schwefelsäure und verlässt, durch diese getrocknet, bei *d* den Apparat. Wenn die Zersetzung beendet ist, erhitzt man *A* vorsichtig, bis zum beginnenden Sieden seines Inhaltes, öffnet den Verschluss bei *b* und saugt bei *d* mittelst eines kleinen Schlauches die Kohlensäure aus. Nach dem Erkalten wägt man**).

Zieht man es vor, das kohlensaure Salz durch Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen, so wählt man zum Trocknen der entweichenden Kohlensäure mit wasserfreiem schwefelsauren Kupferoxyd überzogene und durchdrun-

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 35.

***) Kohlensäureapparate, welche denselben Zweck auf etwas abgeänderte Weise erreichen lassen, sind von H. Rose, Fritzsche, Rogers (s. H. Rose's Handbuch der analyt. Chem. II. 806 u. f.), Vohl (Annal. d. Chem. u. Pharm. 66. 247), M. Schaffner (Annal. d. Chem. u. Pharm. 82. 335), Werther (Modification des oben beschriebenen Geissler'schen Apparates, Journ. f. prakt. Chem. 61. 99), J. D. Smith (Chem. Gaz. 1855. 201), A. Mayer (Journ. f. prakt. Chem. 67. 63), Th. Simmler (Journ. f. prakt. Chem. 71. 158), Al. Bauer (Briefl. Mittheilung), P. Hart (Chem. Gaz. 1859. 174), C. D. Braun (Dingler's polyt. Journ. 155. 301), E. J. Reynolds (Chem. News 1862. 143) und Anderen beschrieben worden.

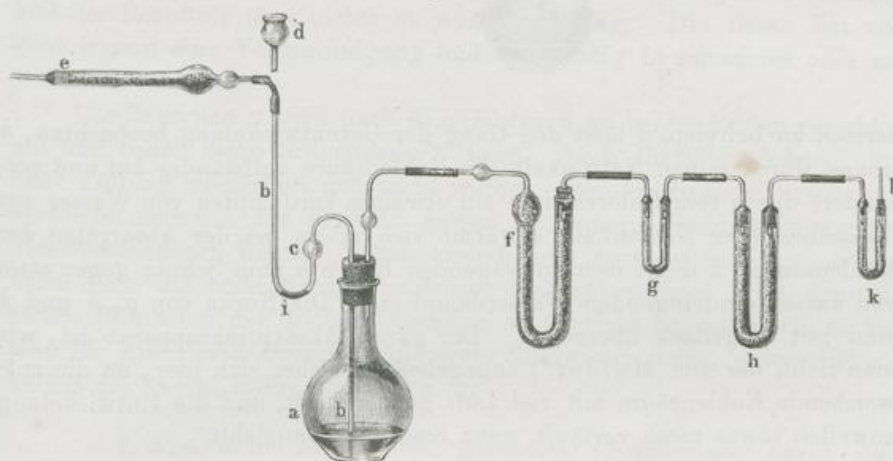
gene Bimssteinstückchen, welche nicht allein den Wasserdampf, sondern auch das Chlorwasserstoffgas zurückhalten (Stolba, Dingler's polyt. Journ. 164. 128). In Betreff ihrer Herstellung vergleiche aa. Man füllt damit zweckmässig die beiden Schenkel einer leichten U-förmigen Röhre, deren Grösse dem Zersetzungsapparate angepasst wird. Die Röhre kann dienen, so lange noch ein Drittel ihres Inhalts ungefärbt geblieben ist.

e. *Von allen Basen ohne Ausnahme (Bestimmung aus der Gewichtszunahme eines Absorptionsapparates).*

Dieses Verfahren, früher seltener angewandt, ist von Kolbe*) neuerdings sehr empfohlen worden. Ich habe mich bemüht, unter Benutzung aller in den letzten Jahren von G. J. Mulder, Stolba und Kolbe gemachten Erfahrungen, demselben eine möglichst praktische Form zu geben und bin überzeugt, dass diese Methode wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit bald vielfache Anwendung finden wird.

Die Einrichtung des von mir angewandten Apparates ist aus Fig. 73 ersichtlich.

Fig. 73.

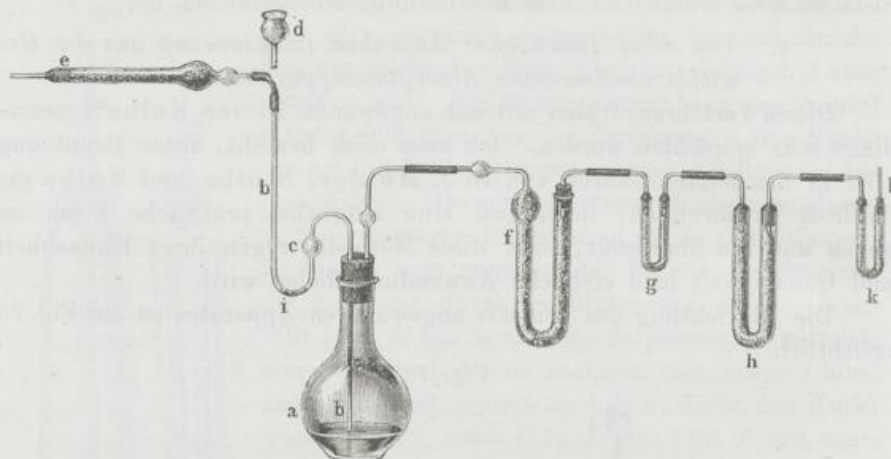


a ist der etwa 300 CC. fassende, mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossene Entwicklungskolben, *bb* eine zweimal gebogene, bei *c* zu einer kleinen Kugel erweiterte Röhre, welche mittelst eines kleinen Kautschukschlauches bald mit dem Trichterchen *d*, bald mit der Natronkalk oder Kalihydrat enthaltenden Röhre *e* verbunden wird. Das U-förmige Rohr *f* ist in dem mit einer Kugel versehenen Schenkel mit Stückchen geschmolzenen Chlorcalciums, in dem anderen Schenkel mit Bimssteinstückchen gefüllt, welche mit wasserfreiem Kupfervitriol durchdrungen und überzogen sind (vgl. oben Seite 364). Das U-förmige Röhrechen *g* enthält Glasstückchen, 6 bis 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure und oben in den Schenkeln kleine Asbestpfropfen, das Rohr *h* ist zu $\frac{7}{8}$ Theilen

*) Annal d. Chem. u. Pharm. 119, 130.

mit etwa 20 Grm. grobkörnigem Natronkalk und gegen das äussere Ende hin zu $\frac{1}{8}$ Theil mit grobkörnigem Chlorcalcium gefüllt, — *k* (Fig. 74) enthält im äusseren Schenkel Natronkalk, im inneren Chlorcalcium. — *f* dient dazu, die entweichende Kohlensäure von Wasserdampf und Chlorwas-

Fig. 74.



serstoff zu befreien, *g* lässt den Gang der Gasentwicklung beobachten, *h* nimmt durch seinen Natronkalk die Kohlensäure vollständig auf und verhindert durch sein Chlorcalcium ein etwaiges Verdampfen von Wasser aus demselben (der Natronkalk erwärmt sich etwas bei der Absorption der Kohlensäure), *k* dient dem zu wägenden Rohre *h* zum Schutz gegen etwa von aussen eindringenden Wasserdampf etc. Die Korke von *g*, *h* und *k* sind mit Siegellack überzogen. Der ganze Absorptionsapparat ist, wie man sieht, der von Mulder*) angegebene, welcher sich hier, da die entweichende Kohlensäure mit viel Luft gemischt ist, und die Entwicklung zuweilen etwas rasch verläuft, ganz besonders empfiehlt.

Nachdem die Substanz abgewogen und in *a* gebracht, auch etwas Wasser zugefügt worden ist, wägt man *h* und *g* zusammen, verbindet die Theile des Apparates (*a* kommt auf ein auf einem Dreifuss liegendes Drahtnetz zu stehen, *e* wird durch einen Halter befestigt, die U-förmigen Röhren werden in geeigneter Art aufgehängt), vereinigt *b* mit *d* und bringt in *d* einige Tropfen Quecksilber, so dass durch dasselbe die Röhre bei *i* eben geschlossen ist. Man giesst jetzt in *d* gewöhnliche, mit der gleichen Menge Wasser verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure und veranlasst durch gelindes Saugen mittelst eines Kautschuckschlauches bei *l* das Einfließen einer kleinen Menge Säure in den Kolben *b*. Sofort beginnt die Kohlensäureentwicklung, deren Stärke sich an den rascher oder langsamer die Schwefelsäure in *g* durch-

*) Zeitschrift für analytische Chemie 1. 2.

dringenden Blasen erkennen lässt, und die nöthigenfalls durch gelindes Erwärmen unterstützt werden kann. Wenn die Entwicklung anfängt nachzulassen, veranlasst man auf gleiche Weise weiteres Einfließen von Säure. Sobald das kohlen-saure Salz vollständig zersetzt ist, füllt man *d* mehrmals mit heissem Wasser und bewirkt dessen Einfließen in *a*. Es geschieht dies, um die kleine Menge Salzsäure, welche sich in *c* befindet und welche möglichenfalls etwas Kohlensäure aufgenommen haben könnte, nach *a* zu spülen. Nunmehr nimmt man *d* weg, verbindet dafür die Röhre *e* mit *b*, erhitzt den Inhalt von *a* zum gelinden Sieden, setzt dies fort, bis die vordere Kugel an *f* heiss geworden, und saugt bei *l* das sechsfache Volumen von Luft, welches *a* fasst, durch den Apparat. Es geschieht dies am bequemsten und gleichförmigsten mit Hülfe eines Aspirators, den man sich aus jeder Flasche mittelst eines Hebers leicht darstellen kann. Unmittelbar darauf trennt man *a* von *f*, lässt *h* vollständig erkalten, trennt dann die U-förmigen Röhren und wägt *h* sammt *g*. Die Gewichtszunahme derselben ist der genaue Ausdruck der im kohlen-sauren Salze enthaltenen Kohlensäure. — Die Uebereinstimmung und Genauigkeit der Resultate lässt nichts zu wünschen übrig. Die Basen hat man ohne irgend eine Verunreinigung und vollständig in salzsaurer oder salpetersaurer Lösung.

Das Röhrrchen *g* wird nach dem Gebrauch an beiden Enden verschlossen und behält seine Brauchbarkeit lange. Auch die Röhre *h* kann ohne neue Füllung wiederholt gebraucht werden. Bei der zweiten Verwendung verbindet man sie der Vorsicht halber mit einer besonders gewogenen gleichbeschaffenen Röhre. Selten nimmt diese an Gewicht zu, und man kann dann die erste Röhre ein drittes Mal gebrauchen. Hat dann die zweite Röhre bei der dritten Operation an Gewicht zugenommen, so legt man für die vierte Operation die erste Röhre zur Seite, gebraucht zunächst die zweite Röhre allein u. s. w.

f. Von allen Basen ohne Ausnahme (Bestimmung durch Austreiben, Absorption und maassanalytische Bestimmung der Kohlensäure).

Entwickelt man die Kohlensäure in dem in e. genannten Entbindungsapparate, welchen ich für den zweckmässigsten halte, oder in einem ähnlichen, so kann man die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure natürlich auch nach den Methoden ermitteln, welche wir oben als zur Bestimmung freier Kohlensäure dienlich kennen gelernt haben, d. h. man kann sie in einer kohlen-säurefreien Mischung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Ammon auffangen, so verfahren, wie es §. 139. I. b. *a* angegeben ist, und die Analyse nach §. 139. b. *a*. bb. vollenden. Aber diese Methode ist weit umständlicher und zeitraubender als die zuvor (in §. 139. II. e) angegebene und liefert nur bei Vermeidung aller der Fehlerquellen, auf welche ich oben aufmerksam gemacht habe, brauchbare Resultate.

Dagegen ist es, namentlich bei Bestimmung sehr kleiner Mengen Kohlensäure, zuweilen vortheilhaft, dieselbe von einem bestimmten Volumen titrirten Kalkwassers oder Barytwassers absorbiren zu lassen und die Analyse nach dem Pettenkofer'schen Principe (§. 139. I. b. γ .) zu beendigen. Da diese Methode bei der Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft Anwendung findet, so verweise ich hier auf diesen Abschnitt.

g. *Bestimmung der Kohlensäure durch volumetrische Messung*
(nach C. Scheibler).

Dieses Verfahren ist bei allen Salzen anwendbar, welche durch Salzsäure ohne Erwärmen zersetzt werden. Es zeichnet sich durch rasche und bequeme Ausführung und sehr befriedigende Resultate aus, erfordert aber einen eigens construirten Apparat. — Es findet namentlich zur Bestimmung des kohlensauren Kalks in der Knochenkohle vielfache Anwendung und soll daher bei Besprechung ihrer Analyse im speciellen Theile angegeben werden.

§. 140.

2. Kieselsäure.

I. Bestimmung.

Die directe Bestimmung der Kieselsäure geschieht immer auf eine und dieselbe Weise, indem man die lösliche Modification durch Abdampfen und scharfes Trocknen in die unlösliche Modification überführt und diese, nach Entfernung aller fremden Stoffe, glüht und wägt.

Ich mache gleich hier darauf aufmerksam, dass die gewogene Kieselsäure stets auf ihre Reinheit geprüft werden muss, wenn man sich gegen Irrthümer sicher stellen will. Die Methoden, nach welchen die Prüfung am besten vorgenommen wird, sollen an den betreffenden Stellen dieses Paragraphen mitgetheilt werden.

Hätte man freie Kieselsäure als Hydrat in einer von anderweitigen fixen Körpern freien wässerigen oder sauren Lösung, so würde man diese nur in einer Platinschale zu verdampfen und den Rückstand nach dem Glühen zu wägen haben.

II. Trennung der Kieselsäure von den Basen.

a. *In allen Verbindungen, die durch Salzsäure oder Salpetersäure bei Digestion in offenen Gefässen zerlegt werden.*

Hierhin gehören sowohl die in Wasser löslichen Silicate, als auch viele in Wasser unlösliche, z. B. fast alle Zeolithe.

Man übergießt die höchst fein gepulverte Verbindung, nachdem man sie bei 100° C. (nicht bei höherer Temperatur) getrocknet hat, in einer Schale von Platin oder echtem Porzellan (bei Silicaten, bei deren Auflö-

sung sich Chlor entwickeln könnte, ist Platin zu vermeiden) mit wenig Wasser und rührt das Pulver damit zu einem gleichförmigen Brei an, fügt dann mässig concentrirte Salzsäure oder (falls die Substanz Blei oder Silber enthält) Salpetersäure zu und digerirt bei sehr gelinder Wärme unter stetem Umrühren bis zur völligen Zersetzung der Substanz, das ist, bis man beim Umrühren mit dem rund geschmolzenen Glasstabe kein sandiges Pulver mehr fühlt und kein knirschendes Geräusch mehr wahrnimmt.

Die hierher gehörigen Silicate verhalten sich bei dieser Behandlung nicht alle gleich, sondern sie zeigen einige Verschiedenheiten; so schwellen die meisten zu einer gallertartigen Masse auf, während sich bei anderen die Kieselsäure als leichter, pulveriger Niederschlag abscheidet; so werden manche sehr leicht und schnell, andere erst bei längerer Digestion zerlegt.

Nach geschehener Zersetzung verdampft man das Ganze im Wasserbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand unter häufigem Umrühren, bis alle Klümpchen zertheilt und auch innen völlig trocken geworden sind, und bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. — Das Trocknen geschieht am sichersten bloss im Wasserbade. Es ist zuweilen zweckmässig, die trockne Masse mit Wasser zu befeuchten und wiederum abzudampfen. Will man — um das Trockenwerden zu beschleunigen — etwas stärker erhitzen, so bedient man sich am besten eines Luftbades, welches man einfach herstellt, indem man die Schale mit der Substanz mittelst eines Drahtgehänges so in eine etwas grössere Silber- oder Eisen- schale hängt, dass zwischen den Schalen überall ein geringer, gleich weiter Zwischenraum bleibt. Ein Erhitzen direct über der Lampe ist nicht anzurathen, weil an den am stärksten erhitzten Stellen die Kieselsäure leicht wieder mit den abgeschiedenen Basen zu Verbindungen sich vereinigt, welche durch Salzsäure nicht oder nur unvollständig zersetzt werden.

Nach dem Erkalten befeuchtet man die Masse gleichförmig mit Salzsäure, so dass sie halbflüssig erscheint, lässt eine halbe Stunde stehen, erwärmt alsdann auf dem Wasserbade, verdünnt mit heissem Wasser, rührt um, lässt absitzen, decantirt durch ein Filter, rührt die Kieselsäure wieder mit heissem Wasser an, decantirt nochmals, wiederholt dies ein drittes Mal und bringt nun auch den Niederschlag aufs Filter, wäscht denselben mit heissem Wasser vollständig aus, trocknet ihn gut und glüht, zuletzt möglichst stark, nach §. 52 oder 53. — Eigenschaften des Rückstandes §. 93. 9. — Die Resultate sind genau. Die Basen, welche man als Chlorverbindungen im Filtrat hat, bestimmt man nach den oben angegebenen Methoden. — Weicht man von dem bezeichneten Verfahren ab, bringt man z. B. die Masse nur fast, aber nicht völlig zur Trockne, so hat man Verlust, indem in solchem Falle ein nicht unbeträchtlicher Theil der Kieselsäure in die Auflösung übergeht, während bei Befolgung des beschriebenen Verfahrens nur Spuren aufgelöst werden, welche jedoch

bei genauen Analysen nicht vernachlässigt werden dürfen, sondern von den aus der Lösung gefällten Basen zu scheiden sind. Es geschieht dies leicht, indem man sie nach dem Glühen und Wägen in Salzsäure oder Schwefelsäure durch längeres Digeriren in der Hitze löst, wobei die Kieselsäurespuren zurückbleiben. — Trocknet man die Kieselsäure vor dem Glühen nicht vollkommen, so hat man ebenfalls leicht Verlust, indem der bei raschem Erhitzen entweichende Wasserdampf Theilchen der leichten und lockeren Kieselerde wegführt.

Die Prüfung der Kieselsäure auf ihre Reinheit (welche namentlich dann ganz unerlässlich ist, wenn sich die Kieselsäure nicht gallertartig, sondern pulverig ausgeschieden hat) geschieht zweckmässig so, dass man in einer Silber- oder Platinschale, wohl auch in einer echten Porzellschale, eine mässig concentrirte Lösung von reinem kohlen sauren Natron zum Kochen erhitzt und eine Probe der Kieselsäure einträgt. War sie rein, so löst sie sich ganz klar. Bleibt ein Rückstand, so wägt man den Rest der Kieselsäure und behandelt sie zur Bestimmung der Beimischungen nach b. Man vergesse nicht, den Theil aufs Ganze zu berechnen.

Hat man reine Fluorwasserstoffsäure vorrätzig, so lässt sich die Kieselsäure sehr leicht auch in der Art auf ihre Reinheit prüfen, dass man sie in einer Platinschale damit und mit etwas Schwefelsäure übergiesst; beim Verdampfen der Lösung verflüchtigt sich reine Kieselsäure vollständig (als Fluorkiesel). Bleibt ein Rückstand, so befeuchtet man denselben nochmals mit Flusssäure, setzt einige Tropfen Schwefelsäure zu, verdunstet und glüht; es bleiben alsdann in der Schale die schwefelsauren Salze der der Kieselsäure beigemischt gewesenen Basen, sowie etwa vorhandene Titansäure (Berzelius).

b. *In Verbindungen, welche durch Salzsäure oder Salpetersäure bei Digestion in offenen Gefässen nicht zerlegt werden.*

a. *Aufschliessung mit kohlen sauren Alkalien.* Man mengt die aufzuschliessende, höchst fein zerriebene und gebeutelte (§. 25) Substanz mit etwa der vierfachen Gewichtsmenge wasserfreien und reinen kohlen sauren Natrons oder kohlen sauren Natronkalis mittelst eines unten rund geschmolzenen Glasstabes in demselben Platintiegel, in welchem die Schmelzung vorgenommen werden soll, streicht den Glasstab an einer kleinen Menge auf einem Kartenblatte befindlichen kohlen sauren Natrons ab und gibt dieses ebenfalls in den Tiegel. Derselbe wird alsdann wohlbedeckt je nach seiner Grösse entweder über der Gas- oder Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug, über dem Gasgebläse, oder, eingesetzt in einen mit gebrannter Magnesia fest gefüllten hessischen Tiegel, im Kohlenfeuer erhitzt.

Man gibt hierbei anfangs längere Zeit eine nur mässige Hitze, so dass die Masse bloss zusammensintert. Es entweicht alsdann die Kohlen säure aus der porösen Masse leicht und ohne ein Spritzen zu verursachen.

Später gibt man eine stärkere und zuletzt eine recht starke Hitze, und beendet das Schmelzen erst, wenn die schmelzende Masse ruhig fliesst und keine Blasen mehr zeigt.

Der Platintiegel, in welchem man die Aufschliessung vornimmt, darf nicht zu klein sein; gut ist es, wenn die Mischung ihn nur halb füllt. Je grösser er ist, um so weniger leicht erleidet man Verlust. Damit man während des Schmelzens den Gang gehörig beobachten kann, muss der Deckel leicht abgenommen werden können, weshalb die concaven nur aufliegenden Deckel den übergreifenden weit vorzuziehen sind. Beabsichtigt man über der Weingeist- oder einfachen Gaslampe aufzuschliessen, so ist das kohlen saure Natronkali dem kohlen sauren Natron vorzuziehen, weil jenes weit leichter schmilzt. Der Platintiegel muss beim Glühen über der Lampe jedenfalls in ein Dreieck von Platin (Fig. 57 auf Seite 91) gehängt werden. Man beachte, dass die Oeffnung des Dreiecks so beschaffen sei, dass der Tiegel bis stark zum Drittel darin steht, aber auch dann nicht hindurchfallen kann, wenn der Draht zum heftigen Glühen kommt. — Bei Anwendung einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge oder einer einfachen Gaslampe ist es zu empfehlen, gegen Ende, wenn die Hitze möglichst gesteigert werden soll, einen Schornstein so über den Tiegel zu stülpen, dass sein unterer Rand auf den Enden des das Platindreieck haltenden Eisendreiecks ruht. Die Höhe dieses Schornsteins betrage 12 bis 14 Cm., seine obere Oeffnung kann etwa 4 Cm. Durchmesser haben. Noch bessere Dienste leisten die kleinen Thonessen, welche O. L. Erdmann empfohlen hat (Fig. 16 auf S. 24 der qualit. Anal. elfte Aufl.). — Den noch glühenden Tiegel stellt man mittelst einer Tiegelzange auf eine kalte, dicke, blanke Eisenplatte. Auf einer solchen kühlt er sich rasch ab, und es gelingt alsdann in der Regel, den geschmolzenen Kuchen als Ganzes aus dem Tiegel zu entfernen.

Man bringt denselben (oder auch den Tiegel sammt Inhalt) in ein Becherglas, übergiesst mit der 10- bis 15fachen Menge Wasser und setzt alsdann nach und nach Salzsäure, oder unter besonderen Umständen Salpetersäure, zu, indem man das Becherglas mit einer Glasplatte, weit besser mit einem grossen Uhrglase oder auch einem aussen ganz reinen Porzellanschälchen, bedeckt, damit die durch die entweichende Kohlensäure hinaufgerissenen Tropfen nicht verloren gehen, sondern zuletzt ins Glas gespült werden können. Den Tiegel spült man ebenfalls mit verdünnter Salzsäure aus und vereinigt die erhaltene Lösung mit der Hauptlösung.

Die Auflösung wird durch gelinde Wärme unterstützt. Auch wenn sie ganz erfolgt ist, setzt man das Erwärmen noch eine Zeitlang fort, damit die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird, im anderen Falle würde ihr Entweichen beim Abdampfen durch Spritzen Verlust veranlassen. — Setzt sich beim Behandeln mit Salzsäure ein Salzpulver (Chlornatrium oder Chlorkalium) ab, so ist dies ein Zeichen, dass man zu wenig Wasser genommen hat und demnach noch welches zusetzen muss.

Ist die Aufschliessung vollständig gewesen, so ist die durch Salzsäure erhaltene Lösung entweder ganz klar, oder es schwimmen darin leichte Flocken von Kieselsäure umher. Setzt sich am Boden ein schweres, beim Reiben mit einem Glasstabe sandig anzuführendes Pulver ab (unaufgeschlossenes Mineral), so rührt dies in der Regel davon her, dass dasselbe nicht fein genug gepulvert war. Man kann in dem Falle das Unaufgeschlossene noch einmal mit kohlensaurem Alkali schmelzen; einfacher ist es aber in der Regel, die ganze Aufschliessung mit feiner gepulvertem Mineralpulver noch einmal zu machen.

Die erhaltene salzsaure oder salpetersaure Lösung giesst man sammt dem gewöhnlich darin schwimmenden Kieselsäureniederschlag in eine Porzellau- besser Platinschale und behandelt sie nach §. 140. II. a. — Um die Flüssigkeit nicht zu sehr zu verdünnen, spült man das Becherglas nur einmal oder auch gar nicht nach, trocknet den darin bleibenden Rest im Glase aus und behandelt den so erhaltenen kleinen Rückstand eben so wie den grossen in der Abdampfschale erhaltenen. — Diese Methode durch Säuren unzersetzbare Silicate aufzuschliessen ist die gewöhnlichste, sie kann jedoch, wie leicht zu ersehen, nicht dazu dienen, Alkalien in Silicaten zu bestimmen.

β. Aufschliessung mit Fluorwasserstoffsäure.

- aa. *Mit wässriger Säure.* Man übergiesst das fein gepulverte Silicat mit einer ziemlich concentrirten, etwas rauchenden Fluorwasserstoffsäure in einer Platinschale, indem man die Säure nur allmählich zusetzt und mit einem dicken Platindraht umrührt. Die dünnbreiige Masse digerirt man auf einem gelinde erhitzten Wasserbade einige Zeit und setzt dann tropfenweise reines, mit gleichen Theilen Wasser verdünntes Schwefelsäurehydrat zu. Die Menge desselben sei mehr als hinlänglich, um alle Basen in schwefelsaure Salze zu verwandeln. Man verdampft jetzt im Wasserbade zur Trockne, wobei sich fortwährend Kieselfluor- und Fluorwasserstoffgas verflüchtigt; zuletzt erhitzt man stärker, etwas hoch über der Lampe, bis die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure fast vollständig entwichen ist. — Die erkaltete Masse befeuchtet man stark mit concentrirter Salzsäure, lässt eine Stunde stehen, fügt Wasser zu und erwärmt gelinde. Ist die Zersetzung gelungen, so muss sich Alles klar lösen. Bleibt ein Rückstand, so erhitzt man einige Zeit im Wasserbade, lässt absitzen, giesst die Flüssigkeit so weit als möglich klar ab, trocknet den Rückstand und behandelt ihn aufs Neue mit Fluorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und zuletzt mit Salzsäure, wodurch vollständige Lösung erfolgt, sofern die Substanz fein genug gepulvert und frei von Baryt, Strontian (und Blei) war. — In der Lösung (beziehungsweise den vereinigten Lösungen), welche die Basen als schwefelsaure Salze und ausserdem freie Salzsäure enthält, bestimmt man die Basen nach

den Verfahrungsweisen, welche im fünften Abschnitte angegeben sind.

Diese Methode, welche zur Zersetzung der Silicate jedenfalls eine der vorzüglichsten ist, rührt von Berzelius her. Sie ist bisher weniger zugänglich gewesen, da man die Fluorwasserstoffsäure nur mit Hilfe eines kleinen Destillationsapparates von Platin, wenigstens mit Platinhelm, zu bereiten und nur in Platingefässen aufzubewahren wusste. — Diese Schwierigkeit kann jetzt als überwunden betrachtet werden, vergl. §. 58. 2.

Die Fluorwasserstoffsäure kann auch in Verbindung mit Salzsäure angewandt werden; so löst sich 1 Grm. fein geschlämmter Feldspath mit 40 CC. Wasser, 7 CC. Salzsäure von 25 Proc. und $3\frac{1}{2}$ CC. Flusssäure versetzt und nahe bis zum Kochpunkte erhitzt, in drei Minuten vollständig. Man fügt alsdann 4 CC. Schwefelsäure zu, filtrirt den sich ausscheidenden schwefelsauren Baryt ab und verdampft das Filtrat, bis keine Flusssäure mehr entweicht (Al. Mitscherlich*).

Bei der Ausführung der beschriebenen Methode muss die grösste Vorsicht angewendet werden, weil sowohl die flüssige als die gasförmige Fluorwasserstoffsäure zu den schädlichsten Substanzen gehört; auch darf die Behandlung des Silicates mit der Säure und das Abdampfen nur im Freien geschehen, indem sonst die Fenster wie überhaupt alle Glasgeräthe stark angegriffen werden.

Da bei der genannten Methode die Kieselsäure sich nur aus dem Verluste ergibt, so verbindet man gern diese Methode mit der in α . angeführten.

- bb. *Mit gasförmigem Fluorwasserstoff.* Statt der in Wasser gelösten Fluorwasserstoffsäure lässt sich auch die gasförmige zur Zersetzung der Silicate benutzen. Diese vielfach angewandte Methode rührt von Brunner**) her. — Man bringt 1 bis 2 Grm. des höchst fein gepulverten Silicates in möglichst dünner Schicht in ein ganz flaches Platinschälchen, befeuchtet das Pulver mit verdünnter Schwefelsäure und stellt das Schälchen auf einen Dreifuss oder dergl. von Blei in eine Bleibüchse, welche 6 Zoll Durchmesser und 6 Zoll Höhe haben kann, und in der man unmittelbar zuvor eine $\frac{1}{2}$ Zoll hohe Schicht Flussspathpulver mit concentrirter Schwefelsäure zum Brei angerührt hat. (Man hüte sich vor den entweichenden Dämpfen. Das Vermischen des Flussspathpulvers mit der Schwefelsäure ist mit einem etwas langen Glas- oder besser Bleistabe auszuführen.) Sobald man das Schälchen mittelst einer Pincette oder Tiegelzange eingesetzt hat, bedeckt man die Büchse mit dem dazu gehörenden gut schliessenden Bleideckel, verstreicht die Fu-

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 108.

**) Pogg. Annal. 44. 134.

gen mit Gypsbrei und stellt das Ganze 6 bis 8 Tage an einen warmen Ort. — Will man den Process beschleunigen, so verstreicht man die Fugen nicht luftdicht und erhitzt den Apparat mittelst einer kleinen Gas- oder Weingeistlampe im Freien, es gelingt auf letztere Art in einigen Stunden, 1 bis 2 Gramm des Silicatpulvers zu zersetzen, vorausgesetzt, dass es in ganz dünner Schicht liegt oder von Zeit zu Zeit umgerührt wird, was mit Vorsicht geschehen muss.

Ist die Aufschliessung gut gelungen, so besteht der Rückstand in der Platinschale aus Kieselfluormetallen und schwefelsauren Salzen. Man stellt jetzt die flache Schale in eine grössere Platinschale, fügt tropfenweise reine Schwefelsäure zu, und zwar etwas mehr als zur Ueberführung der Basen in schwefelsaure Salze erforderlich ist, verdunstet im Luftbade, verdampft zuletzt das überschüssige Schwefelsäurehydrat direct über der Lampe fast aber nicht völlig und behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, wie es in aa. vorgeschrieben ist. Nur wenn vollständige Lösung erfolgt, darf die Zersetzung als gelungen betrachtet werden.

γ. Aufschliessung mit Barythydrat oder mit kohlen-saurem Baryt.

Um Silicate mit kohlen-saurem Baryt aufzuschliessen, bedarf es einer sehr hohen, nur mit einem Sefström'schen Ofen, einem guten Gasgebläse, einer Deville'schen Terpentinöllampe etc. zu erreichenden Temperatur; denn selbst in der stärksten Hitze, die ein Windofen zu geben im Stande ist, schmilzt der kohlen-saure Baryt nicht, und nur im schmelzenden Zustande bewirkt er vollständige Aufschliessung. Dieselbe ist jedoch alsdann auch so energisch, dass selbst die am schwierigsten zu zerlegenden Fossilien leicht und vollständig zersetzt werden. Auf 1 Theil des Minerals nimmt man 4 bis 6 Thle. kohlen-sauren Baryt. Die Schmelzung geschieht in einem Platintiegel, der — wenn man sich des Sefström'schen Ofens bedient — in einen anderen, mit Magnesia gefüllten von feuerfestem Thon eingesetzt wird. Den Tiegel lässt man mindestens eine Viertelstunde im Feuer.

Bei leichter zerlegbaren Mineralien erreicht man denselben Zweck auf eine bequemere Art durch Anwendung von Barythydrat, welches von seinem Krystallwasser befreit ist. Man nimmt auf 1 Theil des Minerals 4 bis 5 Theile desselben und überdeckt das recht innig zu machende Gemenge zweckmässig mit einer Lage von kohlen-saurem Baryt. Das Aufschliessen kann über der gewöhnlichen Gas- oder der Berzelius'schen Weingeistlampe ausgeführt werden. Am besten geschieht es in Silbertiegeln, Platintiegel werden ein wenig angegriffen. Die Masse kommt entweder ganz in Fluss, oder sie sintert wenigstens völlig zusammen.

aufge
Tieg
Wass
ange
mal z
löslic
eine
Auflö
stimm
thode
Weis
beträ
wurd
verdr
durch
den i

Verhä
sen a
ihm s
ryts l
Säure
lensa
ausge
Silica
ryum

erwäh
pulve
empfi
geling
6 Th
ten t
gehen
die w
Stund
Rück
wiede

*
**

Gleichgültig ob man mit kohlen saurem Baryt oder mit Barythydrat aufgeschlossen hat, nach dem Erkalten reinigt man die Aussenseite des Tiegels, übergiesst ihn dann in einem Becherglase mit 10 bis 15 Theilen Wasser, setzt Salzsäure oder Salpetersäure zu und verfährt wie in b. α . angegeben worden ist. Man hat sich zu hüten, dass man nicht auf einmal zu viel Salzsäure zusetzt, weil das gebildete Chlorbaryum darin schwer löslich ist und demnach, indem es die noch unangegriffenen Theile als eine in der vorhandenen Flüssigkeit unlösliche Hülle umgibt, die weitere Auflösung hemmt. — In der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung bestimmt man die Basen nach den im Abschnitt V. zu besprechenden Methoden. — Die gewonnene Kieselsäure ist nach der in a. angegebenen Weise auf ihre Reinheit zu prüfen, ehe man die Zersetzung als gelungen betrachten darf. — Diese Methoden, welche früher häufig angewendet wurden, um die Alkalien in Silicaten zu bestimmen, sind dadurch mehr verdrängt worden, dass die Aufschliessung mittelst Fluorwasserstoffes durch die in β . bb. beschriebene Methode Jedermann zugänglich geworden ist.

In neuerer Zeit hat Deville darauf aufmerksam gemacht, dass das Verhältniss des kohlen sauren Baryts, welches gewöhnlich zum Aufschliessen angewendet wird (4 bis 6 Theile), viel grösser als nöthig sei. Nach ihm schmilzt 1 Theil Orthoklas schon mit 0,8 Theilen kohlen sauren Baryts bei mässiger Glühhitze zu einer glasigen, durchsichtigen und durch Säuren zersetzbaren Masse. Bei Anwendung grösserer Mengen von kohlen saurem Baryt verflüchtigt sich, durch entstandenen kaustischen Baryt ausgetrieben, Kali in merklicher Menge. — Smith *) empfiehlt 1 Theil Silicat mit 3 bis 4 Theilen kohlen saurem Baryt und 2 Theilen Chlorbaryum zu schmelzen.

δ. Aufschliessung mit Kalk und Kalksalzen.

Um auch diese in neuerer Zeit vorgeschlagenen Methoden nicht unerwähnt zu lassen, bemerke ich, dass Deville (a. a. O.) 1 Theil Silicatpulver mit 0,3 bis 0,8 Theilen kohlen saurem Kalk zusammenzuschmelzen empfiehlt (was jedoch nach meinen Erfahrungen bei vielen Silicaten nicht gelingt), sowie dass L. Smith (a. a. O.) 1 Theil Silicatpulver mit 5 bis 6 Theilen kohlen saurem Kalk und 0,5 bis 0,75 Salmiak 30 bis 50 Minuten bei Hellrothglühhitze zusammenzuschmelzen rath. Nach letzterem gehen — wenn keine Borsäure vorhanden — die Alkalien vollständig in die wässrige Lösung über, wenn man die geschmolzene Masse 2 bis 3 Stunden mit Wasser, unter Erneuerung des verdampfenden, kocht, den Rückstand nochmals mit seinem halben Gewicht Salmiak schmelzt und wieder auskocht. — Bestätigt von J. Tipp**).

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 246.

***) Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm. IV, 68.

ε. Aufschliessung mit Salzsäure oder Schwefelsäure in geschlossenen Röhren (bei höherem Drucke), nach Al. Mitscherlich*).

Viele Silicate (auch Aluminate), welche bei Digestion mit Salzsäure oder Schwefelsäure in offenen Gefässen nicht oder kaum angegriffen werden, erfahren vollständige Zerlegung, wenn man sie mit Salzsäure von 25 Proc. HCl oder mit einer Mischung von 3 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren 2 Stunden lang auf 200 bis 210° C. erhitzt. Man bringt zu dem Behufe etwa 1 Grm. der höchst fein geschlämmten oder gebeutelten Substanz in ein auf einer Seite zugeschmolzenes, auf der andern bereits etwas ausgezogenes starkes Rohr von schwer schmelzbarem böhmischen Glase, giesst die Säure ein, schmelzt das Rohr sorgfältig zu und erhitzt es, eingeschoben in das Schmiedeeisenrohr eines Metallbades**), in angegebener Weise. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre vorsichtig, spült deren Inhalt in eine Platin- oder Porzellanschale und verfährt nach §. 140. II. a. — Diese Methode hat allen anderen gegenüber den Vorzug, dass vorhandenes Eisenoxydul als solches in Lösung kommt und somit genau bestimmt werden kann.

Zweite Gruppe.

Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure.

§. 141.

1. Chlorwasserstoffsäure.

1. Bestimmung.

Die Chlorwasserstoffsäure kann sowohl auf gewichtsanalytischem wie auf maassanalytischem Wege mit grosser Genauigkeit bestimmt werden***).

a. Gewichtsanalytische Bestimmungsmethode.

Bestimmung des Chlors als Chlorsilber. Man versetzt die Lösung mit salpetersaurer Silberoxydlösung, welcher man etwas Salpetersäure zugemischt hat, im Ueberschuss, wäscht den entstandenen, durch Erwär-

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 108 u. 83. 455.

**) Ein solches ist abgebildet und beschrieben im Journ. für prakt. Chem. 83, 489, auch in der Zeitschrift für Analytische Chemie 1. 55.

***) Ueber die acidimetrische Bestimmung freier Salzsäure vergleiche §. 215.

men und Schütteln vereinigten Niederschlag durch Decantation aus, trocknet und glüht das Chlorsilber. Die Einzelheiten des Verfahrens siehe §. 115. 1. a. α . — Man hüte sich, die mit Salpetersäure versetzte Lösung zu erhitzen, ehe man überschüssige Silberlösung zugesetzt hat. — Sobald letztere im Ueberschuss vorhanden ist, scheidet sich das Chlorsilber beim Schütteln sogleich vollständig ab, und die Flüssigkeit wird bei einigem Stehen in der Wärme ganz klar, daher die Bestimmung der Salzsäure mit Silber leichter auszuführen ist, als die des Silbers mit Salzsäure. — Bei kleineren Mengen von Chlorsilber sammelt man häufig den Niederschlag auf einem Filter, siehe §. 115. 1. a. β . — Auch lassen sich beide Methoden in der Art vereinigen, dass man zwar die Hauptmenge des Niederschlages durch Decantiren auswäscht, im Porzellantiegel trocknet und glüht, die abgegossene Flüssigkeit aber durch ein Filter giesst, um so sicher zu sein, kein Theilchen des Chlorsilbers zu verlieren. — Das Filter verbrennt man, nach dem Trocknen, auf dem umgekehrten Deckel des Porzellantiegels, behandelt die Asche mit einigen Tropfen Salpetersäure, fügt etwas Salzsäure zu, verdampft, glüht gelinde, legt den Deckel auf den Tiegel, in welchem das Chlorsilber bis zum beginnenden Schmelzen gebracht wurde, erhitzt nochmals gelinde, lässt unter dem Exsiccator erkalten und wägt.

b. Maassanalytische Bestimmungsmethoden.

a. Durch Silberlösung. Wie man mit Hilfe titrirter Chlornatriumlösung den Gehalt einer Flüssigkeit an Silber ermitteln kann, indem man von derselben so lange zusetzt, bis keine Fällung mehr eintritt (§. 115. 5.), so kann man auch umgekehrt mit einer Silberlösung von bekanntem Gehalt Chlorwasserstoffsäure, beziehungsweise an Metalle gebundenes Chlor, bestimmen. Pelouze hat diese Methode zur Feststellung mehrerer Aequivalentzahlen benutzt. — Levol*) schlug zuerst eine Modification des Verfahrens vor, welche den Punkt der Ausfällung leichter erkennen lässt. Er setzte nämlich zu der neutralen Flüssigkeit $\frac{1}{10}$ Vol. einer gesättigten Lösung von phosphorsaurem Natron. Sobald alles Chlor vom Silber gefällt ist, bildet sich beim Zusatz weiterer Silberlösung ein gelber Niederschlag, der beim Schütteln nicht wieder verschwindet. Fr. Mohr ersetzte später das phosphorsaure Natron mit bestem Erfolge durch chromsaures Kali.

Um diese bequeme und dabei genaue Methode ausführen zu können, bedarf man einer von Säureüberschuss völlig freien Lösung von salpetersaurem Silberoxyd von bekanntem Wirkungswerthe; am bequemsten ist eine solche, von der 1 Liter $\frac{1}{10}$ Aeq. Chlorwasserstoff, Chlornatrium etc. entspricht.

Ich rathe die Lösung in folgender Weise anzufertigen, in Betreff ihres Wirkungswerthes zu stellen und anzuwenden.

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 384.

Man löse 18,75 bis 18,80 Grm. reines geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in 1100 CC. reinem destillirten Wasser, filtrire die Lösung, wenn nöthig, und mische sie durch Schütteln gleichmässig.

Man wäge vier Mal hinter einander Portionen von 0,10 bis 0,18 Grm. reinen Kochsalzes genau ab. Dasselbe wird mässig geglüht, nicht geschmolzen, noch warm zerrieben und in ein trocknes, wohl zu verschliessendes Röhrchen gebracht. Das Abwägen geschieht in der Art, dass man zuerst das gefüllte Röhrchen wägt, eine passend scheinende Menge in ein trocknes Becherglas schüttet, wieder wägt, eine zweite Portion in ein anderes Becherglas bringt, wieder wägt etc. — Jede Portion löse man in etwa 20 bis 30 CC. Wasser und füge etwa 3 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von reinem einfach chromsauren Kali zu.

Man fülle jetzt eine Quetschhahnbürette (am besten eine solche mit Erdmann'schem Schwimmer) mit der nach Angabe bereiteten, annähernd richtigen, aber noch etwas zu concentrirten Silberlösung bis zum Nullpunkt und lasse sie langsam und unter gutem Umrühren in die in einem der Bechergläser enthaltene rein hellgelbe Lösung tröpfeln. Jeder Tropfen erzeugt da, wo er einfällt, einen rothen Fleck, der aber, da sich das dort entstandene chromsaure Silberoxyd mit dem Chlormetall sogleich wieder umsetzt, beim Umrühren verschwindet. Endlich aber ist die schwache Röthung bleibend. Jetzt ist alles Chlor an Silber gebunden und ein wenig chromsaures Silberoxyd entstanden. Man liest den Stand in der Bürette ab und berechnet, wieviel Silberlösung man zu einem $\frac{1}{10}$ Aeq., d. i. zu 5,846 Chlornatrium, gebraucht haben würde. Hätte man z. B. zu 0,110 Chlornatrium gebraucht 18,7 CC. Silberlösung, so würde also die Rechnung

$$0,110 : 18,7 = 5,846 : x$$

als x ergeben 993,8 CC.

Man stellt jetzt, ohne die Flüssigkeit von der ersten Probe wegzu-giessen, in gleicher Art einen zweiten und dann einen dritten Versuch an und hat natürlich dabei stets zu berücksichtigen, dass man dieselbe röthliche Nüance als Ende der Reaction gelten lässt. Die Resultate berechnet man in gleicher Weise. Wir nehmen den Fall, die beiden anderen Versuche hätten für 5,846 NaCl ergeben 995,0 und 993,0, so nimmt man von den drei Zahlen das Mittel, also 993,9, und weiss jetzt, dass man diese Zahl der CC. Silberlösung nur mit 6,1 CC. Wasser zu 1000 CC. zu ergänzen braucht, um die Lösung so zu stellen, dass 1000 CC. $\frac{1}{10}$ Aeq. Kochsalz entsprechen. Braucht man aber zu 993,9 CC. Silberlösung 6,1 CC. Wasser, so muss man, um den gleichen Verdünnungsgrad zu erzielen, zu 1000 CC. von jener 6,14 CC. Wasser setzen. — Man fülle daher mit der Silberlösung einen trocknen oder mit einem kleinen Theilchen der Silberlösung ausgespülten Literkolben genau bis zu der auf Einguss berechneten Marke, füge 6,14 CC. Wasser hinzu und mische nach Aufsetzung eines Kautschukstopfens.

Die Lösung muss jetzt der Natur der Sache nach richtig sein; es ge-

währ
über
der
noch
Silber
Koch

Ueber
man
ser L
beach
freie
sein
derli
Natr
Trop
Büre
Die
wass
1000
NaCl

ist d
welch
ist, l
ding
von

sie u
keite
nach
so si
nicht
forde
so st
zu d
in de
für s
so is
schie
nur
Meng
Ung
treff
ist, s

währt aber Beruhigung, sich hiervon durch einen besonderen Versuch zu überzeugen. Man spüle zu dem Ende die entleerte Bürette zunächst mit der richtigen Silberlösung aus, fülle sie damit und lasse letztere auf die noch abgewogene vierte Kochsalzmengung wirken. Die verbrauchten CC. Silberlösung müssen jetzt, multiplicirt mit 0,005846, das abgewogene Kochsalz genau angeben.

Ist man so im Besitze richtig gestellter Silberlösung und geübt, den Uebergangspunkt aus gelb in die rothe Nüance genau zu treffen, so ist man in der Lage, Chlorwasserstoffsäure oder Chlor in Form von in Wasser löslichen Chlormetallen genau zu bestimmen. Man hat dabei nur zu beachten, dass die Flüssigkeit nicht im geringsten sauer sein darf, denn freie Säuren lösen das chromsaure Silberoxyd, sondern dass sie neutral sein muss. Man macht daher die Lösung der abgewogenen Probe erforderlichen Falles durch Zusatz von Salpetersäure oder von kohlensaurem Natron neutral (eher ins Alkalische als ins Saure spielend), fügt etwa 3 Tropfen der Lösung von neutralem chromsauren Kali und dann aus der Bürette Silberlösung zu, bis die röthliche Färbung eben eingetreten ist. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter lässt die gesuchte Chlorwasserstoffsäure oder das gesuchte Chlor des Chlormetalles finden, denn 1000 CC. der Silberlösung entsprechen 3,646 HCl, — 3,546 Chlor, — 5,846 NaCl etc., d. i. immer den Zehnteläquivalenten der gesuchten Körper.

Fürchtet man etwas zu viel Silberlösung zugesetzt zu haben, d. h. ist die Rothfärbung zu stark, so kann man von einer Kochsalzlösung, welche 5,846 im Liter enthält, welche also der Silberlösung gleichwerthig ist, 1 CC. zusetzen und dann mit dem Zufügen der Silberlösung neuerdings und recht vorsichtig bis zum Ende vorgehen. Man hat alsdann von der verbrauchten Silberlösung natürlich 1 CC. abzuziehen.

Die Resultate sind in hohem Grade befriedigend. Man beachte, dass sie um so genauer werden müssen, je mehr man darauf achtet, die Flüssigkeiten bei Titrestellung und Versuch einander ziemlich gleich zu machen nach Volumen und Gehalt; denn sind ihre Mengen wesentlich verschieden, so sind natürlich die kleinen Quantitäten von salpetersaurem Silberoxyd nicht ganz gleich, welche zur Hervorbringung der röthlichen Nüance erfordert werden, und sind die Gehalte an Chlormetallen sehr abweichend, so steht die kleine Menge Silberlösung, welche die Färbung hervorruft, zu der grossen, welche das Chlormetall ausfällt, im einen Falle nicht ganz in demselben Verhältnisse wie im anderen. Da aber jene Menge an und für sich höchst gering ist und nur zwischen 0,05 und 0,10 CC. schwankt, so ist die hierdurch bedingte Ungenauigkeit selbst bei wesentlich verschiedenem Chlorgehalt der Flüssigkeiten bei Titrestellung und Gebrauch nur sehr unbedeutend. — Blicke sich die zur Färbung erforderliche Menge Silberlösung ganz gleich, so würde man, um die besprochene kleine Ungenauigkeit ganz zu vermeiden, bei Titrestellung wie Versuch die betreffende Menge einfach abzuziehen haben; da dies aber nicht der Fall ist, sondern viel Chlorsilber etwas mehr chromsaures Silberoxyd zur sicht-

baren Färbung erfordert, als wenig Chlorsilber, so wird durch diese Art des Operirens die Genauigkeit des Resultates nicht gesteigert.

β. *Durch Silberlösung und Jodstärke*, nach Pisani*). Man setzt zu der durch Salpetersäure angesäuerten Lösung des Chlormetalle Silberlösung von bekanntem Gehalte, bis letztere ein wenig vorwaltet, erwärmt und filtrirt. Im Filtrate bestimmt man den Ueberschuss des zugesetzten Silbers mit Jodstärkelösung (siehe S. 256), findet aus der Differenz die mit dem Chlor verbundene Menge Silber und berechnet hieraus die des Chlors. Resultate gut.

δ. *Durch Quecksilberoxydlösung*, nach Liebig**) (hauptsächlich zur Bestimmung des Chlors der im Harn enthaltenen Chlormetalle empfohlen).

aa. Princip: Salpetersaures Quecksilberoxyd bringt in einer Harnstofflösung sogleich einen dicken weissen Niederschlag hervor; diese Fällung findet nicht statt durch eine Quecksilberchloridlösung. — Mischt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Chloralkalimetall, so bildet sich Quecksilberchlorid und salpetersaures Alkali. — Versetzt man daher eine Harnstofflösung mit Chlornatrium und tröpfelt eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu, so entsteht an den Berührungspunkten eine weisse Trübung, die aber beim Umschütteln sogleich verschwindet, so lange das salpetersaure Quecksilberoxyd sich noch mit dem Chlornatrium in obiger Weise umsetzt; über diese Grenze hinaus bringt ein einziger Tropfen des Quecksilbersalzes eine bleibende weisse Trübung hervor. Kennt man daher Maass und Gehalt der Quecksilberlösung, welche bis zur Erreichung dieses Punktes zugesetzt werden muss, so kennt man auch den Chlorgehalt der Lösung; denn 1 Aeq. Quecksilber in der verbrauchten Quecksilberlösung entspricht 1 Aeq. Chlor.

bb. *Bereitung der salpetersauren Quecksilberoxydlösung.* Da dieselbe ganz frei sein muss von anderen Metallen, so löst man zweckmässig aus krystallisirtem Quecksilberchlorid durch Natronlauge gefälltes und gut ausgewaschenes Oxyd in Salpetersäure. Man nehme 10,8 Grm. des getrockneten Oxyds, verdampfe die Lösung zur Syrupconsistenz und verdünne sie sodann mit Wasser auf 550 CC. — Auch aus mehrmals umkrystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul lässt sich die Lösung bereiten. Man löst es in Wasser unter Zusatz von Salpetersäure, erhitzt zum Kochen, fügt starke Salpetersäure hinzu, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln, verdampft zur Syrupconsistenz und verdünnt mit soviel Wasser, dass man eine Lösung von einer einigermaßen richtigen Concentration erhält.

*) Annal. d. mines. X. 83. — Jahresber. von Liebig und Kopp für 1856. 751.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 85. 297.

cc. Diese Lösung titrirt man jetzt mit Hülfe einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalte, welche Liebig in der Art bereitet, dass er 20 CC. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von reinem Steinsalz oder chemisch reinem Chlornatrium mit 298,4 CC. Wasser mischt. Jeder CC. der so erhaltenen Lösung enthält 20 Milligr. Kochsalz.

Von dieser Kochsalzlösung misst man 10 CC. ab, bringt dieselben in ein kleines Becherglas und setzt 3 CC. einer Harnstofflösung zu, die in 100 CC. 4 Grm. Harnstoff enthält.

Man tröpfelt nun unter Umschütteln von der zu titrirenden Quecksilberlösung aus der Ausguss- oder Quetschhahnbürette so lange zu, bis eben ein deutlicher, auch beim Umschütteln bleibender Niederschlag entsteht*).

dd. Hat man so festgestellt, wie viel CC. der Quecksilberlösung 10 CC. Kochsalzlösung = 0,2 Grm. Chlornatrium entsprechen, so ist sie zur Anwendung direct geeignet, wenn man eine kleine Rechnung nicht scheut. Will man diese umgehen, so verdünnt man die Quecksilberlösung in der Art, dass jeder Cubikcentimeter einer ganzen Zahl von Milligrammen Kochsalz oder Chlor entspricht. Liebig verdünnt sie so, dass 1 CC. 0,010 Chlornatrium entspricht.

ee. Soll die genannte Probeflüssigkeit zur Prüfung von Lösungen angewendet werden, welche viel fremde Salze oder Harnstoff im Ueberschuss enthalten, so versetzt man die abgemessenen 10 CC. Chlornatriumlösung nicht nur mit 3 CC. Harnstofflösung, sondern auch mit 5 CC. kalt gesättigter Glaubersalzlösung**), ehe man die Quecksilberlösung zutröpfelt. Resultate genau.

Hat man Kochsalzlösung vorrätzig, welche $\frac{1}{10}$ Aeq. = 5,846 Grm. im Liter enthält, so kann man natürlicher Weise den Gehalt der Quecksilberlösung auch auf diese Weise feststellen.

Von den angeführten maassanalytischen Bestimmungsweisen des Chlors verdient die erste in allen gewöhnlichen Fällen den Vorzug, bei Harnanalysen ist sie jedoch nicht anwendbar, weil mit dem Chlorsilber

*) Ein blosses Opalisiren der Flüssigkeit darf man nicht berücksichtigen, es rührt von einer Spur von fremden Metallen her und wird als nicht zur Probe gehörig leicht daran erkannt, dass sich die Trübung bei weiterem Zusatz der Quecksilberlösung nicht vermehrt.

**) Der Grund dieses Zusatzes ist der, dass der salpetersaure Quecksilberoxyd-Harnstoff in reinem Wasser leichter löslich ist, als in salzhaltigem, und dass man daher das Lösungsvermögen der Flüssigkeiten beim Titriren und bei der Anwendung möglichst gleich machen muss, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen.

Verbindungen des Silberoxyds mit Farbstoffen etc. niedergeschlagen werden (C. Neubauer). Die unter b. β . mitgetheilte Methode von Pisani ist namentlich zur Bestimmung sehr kleiner Chlormengen vorgeschlagen und geeignet, aber dann nicht anwendbar, wenn — wie bei Salpeteruntersuchungen — grosse Mengen salpetersaurer Alkalien zugegen sind (S. 252).

II. Trennung des Chlors von den Metallen.

a. In löslichen Chlormetallen.

Man verfährt genau wie in I. a. Im Filtrat trennt man die zu bestimmenden Metalle vom überschüssigen Silbersalz nach den im fünften Abschnitte anzugebenden Methoden.

Dieses Verfahren erleidet beim Zinnchlorid und Quecksilberchlorid, bei den Chlorverbindungen des Antimons und beim grünen Chromchlorid Ausnahmen.

α . Aus Zinnchloridlösung würde salpetersaures Silberoxyd neben Chlorsilber Zinnoxid-Silberoxyd niederschlagen. Man versetzt daher eine solche zur Ausfällung des Zinns mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon, lässt absitzen, decantirt, filtrirt (vergl. §. 126. I. b.) und fällt im Filtrat das Chlor durch Silberlösung. Löwenthal, von welchem diese Methode herrührt, hat ihre Genauigkeit bewiesen*).

β . Aus Quecksilberchloridlösung schlägt sich bei Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd quecksilberhaltiges Chlorsilber nieder. Man fällt daher zunächst das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff, der in gehörigem Ueberschuss anzuwenden ist, und bestimmt das Chlor im Filtrate nach §. 169.

γ . Auf die in β . angegebene Art zerlegt man auch die Chlorverbindungen des Antimons. Die Ausscheidung basischen Salzes beim Verdünnen mit Wasser muss durch Zusatz von Weinsäure vermieden werden. Das Schwefelantimon ist der Sicherheit halber auf Chlorgehalt zu prüfen.

δ . Aus der Lösung des grünen Chromchlorids wird durch Silberlösung nicht alles Chlor ausgefällt (Péligot). Man schlägt daher zuerst das Chrom durch Ammon nieder, filtrirt und fällt im Filtrat das Chlor nach I. a.

b. In unlöslichen Chlormetallen.

α . In solchen, welche sich in Salpetersäure lösen. Man bringt durch die genannte Säure ohne Anwendung von Wärme in Lösung und verfährt nach I. a.

β . In solchen, welche sich in Salpetersäure nicht lösen (Chlorblei, Chlorsilber, Quecksilberchlorür).

aa. Chlorblei zerlegt man durch Digestion mit doppelt kohlensauren Alkalien und Wasser. Verfahren genau wie bei der Zerlegung des schwefelsauren Bleioxyds (§. 132. II. b. β).

*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 371.

- bb. Chlorsilber glüht man in einem Porzellantiegel mit 3 Thln. kohlen-sauren Natron-Kalis bis zum Zusammensintern. Beim Behandeln mit Wasser bleibt das metallische Silber ungelöst, in Lösung hat man Chloralkalimetall, mit welchem nach I. a. zu verfahren ist.

Auch durch Digestion mit reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure kann man Chlorsilber leicht zerlegen. Das ausgeschiedene metallische Silber lässt sich als solches wägen (man prüfe später, ob es sich klar in Salpetersäure löst), in der entstandenen Chlorzinklösung bestimmt man das Chlor nach I. a.

- cc. Quecksilberchlorür zerlegt man durch Digestion mit Natron- oder Kalilauge. Im Filtrat bestimmt man das Chlor nach I. a. Das Oxydul löst man in Salpetersäure oder Königswasser und bestimmt das Quecksilber nach §. 117 oder §. 118.

c. *Die löslichen Chlorverbindungen der Metalle der vierten, fünften und sechsten Gruppe* können meist auch durch Schwefelwasserstoff, beziehungsweise Schwefelammonium zerlegt werden. Das Chlor bestimmt man alsdann im Filtrate nach §. 169. Man unterlasse nicht, die Schwefelmetalle auf Chlorgehalt zu prüfen.

d. In vielen Chlormetallen (z. B. denen der ersten und zweiten Gruppe) kann das Chlor auch aus dem Verluste bestimmt werden, indem man die Basis durch Abdampfen mit Schwefelsäure und Glühen in schwefelsaures Salz verwandelt und als solches wägt. (Diese Methode ist unzuverlässig bei Chlorsilber und Chlorblei, welche nur schwierig und unvollkommen, sowie bei Quecksilberchlorid und Zinnchlorid, welche nicht oder fast nicht durch Schwefelsäure zerlegt werden.)

Anhang: Bestimmung des Chlors im freien Zustande.

§. 142.

Die Bestimmung des Chlors im freien Zustande kann nach gewichtsanalytischen wie nach maassanalytischen Methoden ausgeführt werden. Die letzteren verdienen in den meisten Fällen den Vorzug. Von den zahlreichen maassanalytischen Methoden, welche in Vorschlag gekommen sind, führe ich hier nur die an, welche unzweifelhaft die genaueste und dabei auch die bequemste ist*).

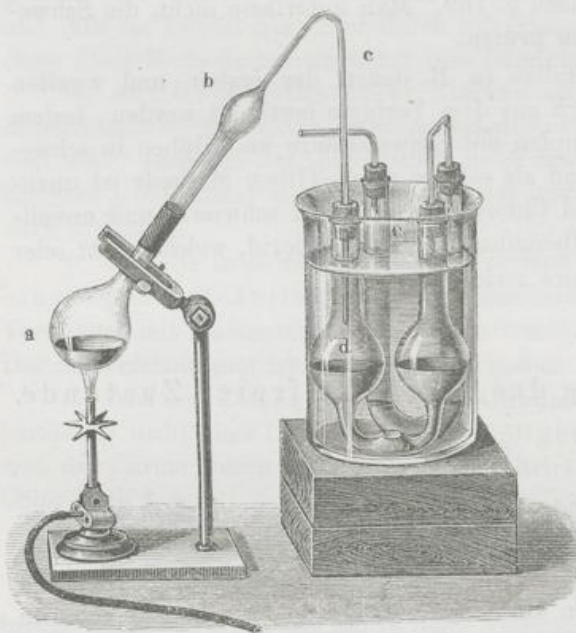
1. Maassanalytische Methode.

Mit Jodkalium (nach Bunsen). Man bringt das Chlor — gasförmig oder in Wasser gelöst — mit einer überschüssigen Lösung

*) Vergl. auch im speciellen Theile den Abschnitt über Chlorimetrie §. 224—228. Fresenius, quantitative Analyse.

von Jodkalium in Wasser zusammen. Jedes Aequivalent Chlor setzt 1 Aeq. Jod in Freiheit. Bestimmt man dieses mittelst unterschwefligsauren Natrons oder nach einer andern von den in §. 146 beschriebenen Methoden, so kennt man somit auch die Menge des Chlors und zwar mit der grössten Genauigkeit. — Handelt es sich darum, das Chlor in Chlorwasser zu bestimmen, so misst man dies am besten mit einer Saugpipette ab. Man verbindet deren oberes Ende zu dem Behufe mit einem Rohre, welches zwischen Baumwolle gelagertes feuchtes Kalkhydrat enthält, auf dass man beim Saugen nicht belästigt wird. Nachdem die Pipette richtig gefüllt ist, lässt man ihren Inhalt unter Umrühren in überschüssige Jodkaliumlösung (1 Jodkalium auf 10 Wasser) fliessen. Ob die Jodkaliumlösung genügend vorwaltet, erkennt man daran, dass die braune Flüssigkeit klar bleibt. — Entwickelt sich das Chlor gasförmig, so bedient man sich entweder des in §. 130. d. β . angegebenen Apparates, oder des folgenden, welcher sich namentlich auch dann gut eignet, wenn das Chlor nicht rein, sondern mit anderen Gasen gemengt ist.

Fig. 75.



a ist das Kolbchen, aus welchem man das Chlor durch Kochen der Substanz mit Salzsäure entwickelt; es ist mit der Röhre *b* durch einen schwefelfreien oder durch Auskochen mit verdünnter Kalilauge und gutes Auswaschen entschwefelten Kautschukschlauch verbunden. Die an die Kugel von *b* angelöthete dünnere Röhre *c* führt durch den entschwefelten Kautschukstopfen der U-förmigen Kugelhöhre *d*, welche Jodkaliumlösung enthält und die der Sicherheit halber noch mit der gleichfalls Jodkaliumlösung enthaltenden U-förmigen Röhre *e* verbunden.

ist. — Beide Röhren stehen in einem mit Wasser gefüllten Becherglase. Der Apparat bietet die Annehmlichkeit, dass ein Zurücksteigen unmöglich ist, — dass die Jodkaliumlösung kalt bleibt, und die Absorption eine ganz vollständige ist. — Nachdem durch längeres Kochen alles Chlor ausgetrieben, spült man *d* und *e* in ein Becherglas aus und titirt mit unterschwefligsaurem Natron (§. 146. 3.).

Sch
über
in e
Zeit
hitz
zers
im l
ensp

fr e
frei
The
vorv
sam
zwei
mitt

mit
dass
Chlo
cent

von
Silb
Eig

*
des
Wel
Am
saur
zerfä
bei

2. Gewichtsanalytische Methode.

Man bringt die auf Chlor zu prüfende Flüssigkeit, welche frei von Schwefelsäure sein muss, z. B. 30 Grm. Chlorwasser, mit einer etwas überschüssigen Menge von unterschwefligsaurem Natron, z. B. 0,5 Grm., in einem Stöpselglase zusammen, verschliesst letzteres und stellt es kurze Zeit warm. Der Geruch des Chlors ist alsdann verschwunden. Man erhitzt jetzt mit etwas überschüssiger Salzsäure zum Sieden, um das unzersetzte unterschwefligsaure Natron zu zerstören, filtrirt und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure mit Baryt (§. 132). 1 Aeq. Schwefelsäure entspricht 2 Aeq. Chlor (Wicke*).

Ist in einer Flüssigkeit Salzsäure oder ein Chlormetall und freies Chlor enthalten, so lässt sich das gebundene Chlor neben dem freien in folgender Weise bestimmen: Man versetzt einen gewogenen Theil der Flüssigkeit mit wässriger schwefliger Säure, so dass letztere vorwaltet, säuert nach einiger Zeit mit Salpetersäure an und fällt die Gesamtmenge des Chlors als Chlorsilber. Bestimmt man jetzt in einer zweiten gewogenen Portion der Flüssigkeit die Menge des freien Chlors mittelst Jodkaliums, so ergibt die Differenz die Quantität des gebundenen**).

Nachdem wir gesehen haben, wie einfach und genau sich freies Chlor mit Hilfe der Bunsen'schen Methode bestimmen lässt, ergibt sich leicht, dass alle Oxyde und Superoxyde, welche beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor liefern, in der Art analysirt werden können, dass man sie mit concentrirter Salzsäure erhitzt und das entwickelte Chlor bestimmt.

In Betreff der Ausführung vergleiche §. 142. 1.

§. 143.

2. Bromwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

a. Als Bromsilber. Hat man freie Bromwasserstoffsäure in einer von Chlorwasserstoff oder Chlormetallen freien Lösung, so fällt man mit Silberlösung und verfährt in allen Stücken wie bei Chlorwasserstoff, §. 141. Eigenschaften des Bromsilbers §. 94. 2. — Resultate völlig genau.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 99. 99.

***) Versetzt man Chlorwasser geradezu mit Silberlösung, so erhält man nur $\frac{5}{6}$ des Chlors als Chlorsilber: $6 \text{ Cl} + 6 \text{ AgO} = 5 \text{ AgCl} + \text{AgO} + \text{ClO}_5$ (H. Rose, Weltzien, Annal d. Chem. u. Pharm. 91. 45). — Versetzt man Chlorwasser mit Ammon im Ueberschuss, so bildet sich anfangs Chlorammonium und unterchlorigsaures Ammon, welches letztere dann allmählich in Stickgas und Chlorammonium zerfällt; es bildet sich aber ausserdem auch etwas chlorsaures Ammon (Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 84. 386), Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 59.

Die folgenden Methoden dienen namentlich zur Bestimmung kleiner Brommengen; sie sind auch bei Anwesenheit von Chlormetallen anwendbar.

b. Mit Chlorwasser und Chloroform nach A. Reimann*). Die Methode beruht darauf, dass Chlor das Brom aus Brommetallen erst in Freiheit setzt und dann zu Chlorbrom bindet, so wie auf dem Umstande, dass Brom Chloroform gelb bis orange färbt, während Chlorbrom demselben nur eine weissgelbe Färbung mittheilt. — Man versetzt die ein alkalisches Brommetall in neutraler Lösung enthaltende Flüssigkeit in einem Stöpselglase mit einem haselnussgrossen Tropfen reinen Chloroforms und fügt alsdann Chlorwasser von bestimmtem Gehalte aus einer durch Umhüllung mit schwarzem Papier gegen Lichteinwirkung geschützten Bürette zu. Beim Umschütteln wird das Chloroform gelb, bei weiterem Zusatz von Chlorwasser orange, darauf wieder gelb und endlich, in dem Augenblicke, wo auf 1 Aeq. Brom 2 Aeq. Chlor verbraucht sind, gelblichweiss ($KBr + 2 Cl = KCl + BrCl$). Die Erkennung der Endreaction erfordert grosse Uebung und Gewandtheit. Man erleichtert sich das Erkennen dadurch, dass man die Flasche auf weisses Papier stellt und die Farbe des Chloroforms mit der einer verdünnten Lösung von neutralem chromsauren Kali von der geforderten Färbung vergleicht. Die Concentration des Chlorwassers richtet sich nach der Menge des zu bestimmenden Broms. Man wähle sie so, dass man etwa 100 CC. im Ganzen verbraucht. Den Gehalt des Chlorwassers bestimmt man mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron (§. 142. 1.). — Die Methode eignet sich namentlich zur Bestimmung kleiner Brommengen in Mutterlaugen, Kelp. etc. — Die Resultate sind sehr annähernd, z. B. 0,0180 statt 0,0185, — 0,055 statt 0,059, — 0,0112 statt 0,0100 etc. — Enthalten die Flüssigkeiten organische Substanzen, so verdampfe man die mit Aetznatron alkalisch gemachte Flüssigkeit, glühe den erhaltenen Rückstand in einer Silber- schale, lauge aus, neutralisire genau mit Salzsäure und prüfe dann.

c. Mit Chlorwasser unter Erhitzen nach Figuier**). Die Grundlage dieses Verfahrens ist die, dass in einer Auflösung von Brommetall 1 Aeq. Brom durch 1 Aeq. Chlor in Freiheit gesetzt wird, sowie dass Brom eine wässrige Lösung gelb färbt und beim Kochen leicht entweicht, so dass die erst gelbe Lösung wieder farblos wird.

Das Chlor wird in verdünnter wässriger Lösung angewandt. Man titirt sie unmittelbar vor der Anwendung, indem man sie auf eine mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte Bromnatriumlösung von bekanntem Gehalte wirken lässt (oder einfacher mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron nach §. 142. 1.), und wendet sie alsdann auf die Mutterlauge an. Man erhitzt diese in einem Kolben bis fast zum Kochen, setzt dann das Chlorwasser aus der mit schwarzem Papier umhüllten Bürette

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 115. 140.

**) Annal. de Chim. et de Phys. 33. 303. — Journ. f. prakt. Chem. 54. 293. Zur Bestimmung des Broms in Mutterlaugen vorgeschlagen und anzuwenden.

zu, erhitzt etwa 3 Minuten, wodurch die Flüssigkeit sich wieder entfärbt, lässt 2 Minuten abkühlen, tröpfelt wieder Chlorwasser zu und fährt so fort, bis sich die Flüssigkeit bei weiterem Zusatz von Chlorwasser nicht mehr färbt. — Dauern die Versuche mehrere Stunden, so titirt man das Chlorwasser zuletzt nochmals und legt den mittleren Gehalt der Berechnung zu Grunde. — Alkalische Flüssigkeiten sind mit Salzsäure etwas anzusäuern. Eisenoxydul, Manganoxydul, Jod und organische Materien dürfen nicht zugegen sein. Mutterlaugen, welche durch letztere gelb gefärbt sind, verdampft man am besten zur Trockne, glüht gelinde, behandelt den Rückstand mit Wasser und filtrirt. Beim Abdampfen der Lösungen zur Trockne muss kohlen-saures Natron zugesetzt werden, weil Chlor- und Brommagnesium dabei Chlor- und Bromwasserstoff entweichen lassen.

d. Colorimetrische Methode nach Heine*). Man macht das Brom durch Chlor frei, nimmt es in Aether auf, vergleicht die Lösung mit einer ätherischen Bromlösung von bekanntem Gehalte in Betreff ihrer Farbe und findet so die Brommenge. Fehling**) prüfte dies Verfahren und erhielt befriedigende Resultate. Man ersieht, dass man den Bromgehalt der Flüssigkeit einigermaassen kennen muss, ehe man es anwenden kann. Da die von Fehling geprüfte Soole in 60 Grm. höchstens 0,02 Grm. Brom enthalten konnte, so stellte er sich, indem er zu je 60 Grm. gesättigter Kochsalzlösung steigende Mengen von Bromkalium setzte, 10 Probelösungen dar von 0,002 Grm. bis 0,020 Grm. Bromgehalt. Zu den Probeflüssigkeiten ward ein gleiches Volumen Aether gesetzt, und dann Chlorwasser, bis die Farbe des Aethers nicht mehr dunkler wurde. (Da es von grösster Wichtigkeit ist, diesen Punkt genau zu treffen, indem zu wenig wie zu viel Chlor die Farbe heller erscheinen lässt, so stellte Fehling jede Probeflüssigkeit dreimal dar und wählte die dunkelste zum Vergleich). — Von der zu untersuchenden Mutterlauge nimmt man jetzt ebenfalls 60 Grm. (am besten durch Abmessen zu bestimmen), setzt dieselbe Menge Aether zu, wie bei den Probeflüssigkeiten, und dann Chlorwasser. Jeder Versuch wird mehrmals wiederholt. Directes Sonnenlicht ist zu vermeiden, rasches Operiren erforderlich. — Nach meiner Ansicht wird bei dieser Methode der Aether sehr zweckmässig durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ersetzt werden.

II. Trennung des Broms von den Metallen.

Die Brommetalle werden genau so wie die entsprechenden Chlor-metalle analysirt, und zwar lassen sich sämmtliche bei Chlor unter a. bis d

*) Journ. f. prakt. Chem. 36. 184, zur Bestimmung des Broms in Mutterlaugen vorgeschlagen und dienlich.

**) Journ. f. prakt. Chem. 45. 269.

angeführte Methoden anwenden. Bei Zerlegung von Bromverbindungen durch Schwefelsäure (vergl. §. 141. II. d.) nehme man keine Platintiegel, indem diese durch das freiwerdende Brom angegriffen würden, sondern Porzellantiegel.

Anhang: Bestimmung des freien Broms.

§. 144.

Hat man Brom in wässriger Lösung, oder entwickelt es sich gasförmig, so lässt man jene oder dieses auf überschüssige Jodkaliumlösung wirken. Jedes Aequivalent Brom setzt 1 Aeq. Jod in Freiheit, welches man am bequemsten mittelst unterschwefligsauren Natrons (§. 146. 3.) bestimmt. In Betreff der Art, in welcher man Brom am besten auf Jodkalium einwirken lässt, vergl. §. 142. 1. — Diese Methode ist einfach und genau und macht die Methode von Williams*), welche sich darauf gründet, dass 1 Aeq. Terpentinöl 1 Aeq. Brom aufnimmt und entfärbt, entbehrlich.

Die Bestimmung freien Broms neben Bromwasserstoff oder Brommetall geschieht in ganz derselben Weise, in welcher man Chlor neben Chlorwasserstoff bestimmt, vergl. §. 142 am Ende.

§. 145.

3. Jodwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

a. Als Jodsilber, gewichtsanalytisch. Hat man Jodwasserstoffsäure in einer von Chlor- und Bromwasserstoff freien Lösung, so fällt man mit salpetersaurem Silberoxyd und verfährt genau wie bei Chlorwasserstoffsäure (§. 141). Eigenschaften des Jodsilbers §. 94. 3. Resultate völlig genau.

b. Als Palladiumjodür, gewichtsanalytisch. Diese zuerst von Lassaigne angegebene Methode kommt lediglich bei Separationen der Jodwasserstoffsäure von Chlor- und Bromwasserstoffsäure in Anwen-

*) Chem. Gaz. 1854, 432; auch Journ. f. prakt. Chem. 64. 440.

ding und hat für diesen Zweck hohen Werth. Man versetzt die mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung mit Palladiumchlorürlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt 24 bis 48 Stunden an einem warmen Orte stehen, filtrirt den braunschwarzen Niederschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit warmem Wasser aus und trocknet bei einer Temperatur von etwa 70 bis 80° C., bis der Niederschlag constantes Gewicht zeigt. Man kann das Trocknen sehr beschleunigen, wenn man nach dem Auswaschen das Wasser mit etwas Alkohol und diesen mit ein wenig Aether verdrängt. — Eigenschaften des Niederschlages §. 94. 3. Die Methode gibt bei behutsamem Trocknen sehr befriedigende Resultate; trocknet man hingegen nahe bei 100° C., so riecht der Niederschlag nach Jod, und man erleidet einen geringen Verlust.

Statt das Palladiumjodür zu trocknen und als solches zu wägen, kann man dasselbe auch in einem Porzellan- oder Platintiegel (letzterer wird durch die Operation nicht angegriffen) glühen und aus dem rückbleibenden metallischen Palladium das Jod berechnen (H. Rose).

c. Mit Palladiumchlorür, maassanalytisch. Kersting*) hat auf die Fällbarkeit des in Jodiden enthaltenen Jods durch Palladiumchlorür eine maassanalytische Bestimmung des Jods gegründet. Dieselbe erfordert:

α. Reine Jodkaliumlösung von genau $\frac{1}{1000}$ Jodgehalt. Um sie zu bereiten, löst man 1,308 Grm. geprühtes Jodkalium mit Wasser zu 1 Liter auf.

β. Saure Palladiumchlorürlösung von $\frac{1}{2370}$ Palladiumgehalt. Man löst 1 Theil Palladium in Königswasser unter Erwärmen auf, verdampft bei 100° C. zur Trockne, fügt 50 Thle. concentrirte Salzsäure und 2000 Thle. Wasser zu und lässt klar absitzen. Die genauere Gehaltsbestimmung geschieht mittelst der Jodkaliumlösung auf die sogleich zu beschreibende Weise.

γ. Die zu prüfende Jodidlösung. — Man löst die Jodverbindung, wenn möglich, in Wasser, bestimmt auf die sogleich zu schildernde Weise den Jodgehalt annähernd, verdünnt danach die übrige Lösung bis zu einem ungefähren Jodgehalt von $\frac{1}{1000}$ und bestimmt sodann den Gehalt genau (siehe unten).

Ist die Jodverbindung in Wasser unlöslich oder in Folge fremder Beimengungen zur directen Auflösung nicht geeignet, so destillirt man sie mit concentrirter Schwefelsäure in einer Retorte mit aufwärts gerichtetem Hals und setzt das Erhitzen fort, bis sich Schwefelsäurehydratdämpfe zu entwickeln beginnen. Man trägt Sorge, dass man anfangs zu 20 bis 100 CC. Flüssigkeit etwa 20 CC. (jodfreie) englische Schwefelsäure setzt. Enthält das Destillat freies Jod neben Jodwasserstoff, so setzt man

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 25.

1 bis 2 Tropfen dünnen Stärkekleister*) zu, dann soviel wässrige schweflige Säure, bis die Blaufärbung eben verschwindet. Enthält es schweflige Säure (wie dies z. B. bei der Destillation jodhaltigen Urins mit Schwefelsäure der Fall ist), so fügt man ebenfalls 1 bis 2 Tropfen Stärkekleister, dann vorsichtig Chlorkalklösung zu, bis die Flüssigkeit eben blau erscheint, und vertreibt die blaue Färbung wieder durch 1 oder 2 Tropfen schwaches schwefligsaures Wasser. — Enthält die Lösung eine sehr grosse Menge freier Säuren, so sättigt man diese zum Theil mit Natronlauge.

Ausführung.

Man bringt 10 CC. der Palladiumlösung in ein weisses Medicinglas von 100 bis 200 CC. Inhalt, verdünnt etwas mit Wasser, verkorkt leicht und stellt das Glas in einen Topf mit Wasser von 60 bis 100° C. — Nun giesst man aus der Bürette von der Jodkaliumlösung zu, schüttelt und erwärmt einige Secunden. Von der bald klar abgesetzten Flüssigkeit giesst man etwas in zwei Proberöhrchen ab, so dass beide etwa 2 Zoll hoch gefüllt sind. Wenn man nun in das eine noch etwas Jodkaliumlösung tröpfelt, so kann man durch Vergleichung mit dem anderen gut sehen, ob dieselbe noch Bräunung hervorbringt. Man bringt nun in das Medicinglas neuerdings Jodkaliumlösung, schüttelt die Proben wieder hinzu, verfährt nach dem Schütteln und Klären wie zuvor und setzt dies fort, bis eine neue Menge Jodkalium keine Färbung mehr erzeugt. Zuletzt prüft man eine filtrirte Probe, und wenn diese weder von Palladium noch von Jodkalium merklich gebräunt wird, so ist der Versuch beendet. — Man ersieht leicht, dass man, sofern einmal zuviel Jodkaliumlösung sollte zugegossen worden sein, wieder 1 CC. Palladiumlösung zusetzen muss.

Zur anfänglichen genauen Gehaltsbestimmung der Palladiumlösung verfährt man ganz auf dieselbe Weise. — Je 100 CC. der verbrauchten Jodkaliumlösung (enthaltend 0,100 Jod) entsprechen 0,0417 Grm. Palladium.

Nach Kersting's Versuchen sind auf diese Methode folgende Körper ohne nachtheiligen Einfluss: Verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Essigsäure, ferner die neutralen Kali-, Natron-, Ammonsalze dieser Säuren, ebenso Chlorcalcium, Chlorzink, Bleizucker, Zucker, Harnsäure, das Destillat von Urin mit Schwefelsäure, Alkohol, Aether, Stärkekleister, Citronenöl. Auch Bromnatrium bei Gegenwart freier Essigsäure. — Störend wirken Bromnatrium bei Gegenwart freier Mineralsäuren, besonders beim Erhitzen, freie Alkalien, freies Chlor, Brom, Jod, Cyan, viel Salpetersäure in der Hitze, schweflige Säure. Diese Substanzen lösen Jodpalladium auf, verhindern also die Fällung.

Die angeführte Methode ist in meinem Laboratorium geprüft worden und hat gute Resultate geliefert**).

*) Kersting bereitet denselben durch Aufkochen von 1 Thl. Stärke, $\frac{1}{10}$ Thl. engl. Schwefelsäure und 24 Thln. Wasser.

**) Ueber Herapath's auf der Palladiumreaction beruhende colorimetrische Methode siehe Journ. f. prakt. Chem. 60. 318.

d. Mit Chlorwasser und Chloroform nach A. u. F. Dupré*). Das Princip dieser Methode ist dasselbe, welches bereits von Golfier-Besseyre**) angewandt worden ist; es besteht darin, dass, wenn man zu einem Jodmetalle Chlorwasser (oder Chlornatriumlösung) fügt, durch das erste Aequivalent Chlor Jod in Freiheit gesetzt wird, welches dann durch fünf weitere Aequivalente Chlor in Fünffach-Chlorjod übergeht. Während Golfier-Besseyre Stärkekleister zufügt, um den Uebergang zu erkennen, bedienen sich A. u. F. Dupré mit weit besserem Erfolge des Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs, welche sowohl durch freies Jod, wie durch alle Verbindungen des Jods mit Chlor, welche weniger als 5 Aeq. Chlor enthalten, intensiv violett gefärbt werden. — Um den Zweck zu erreichen, kann man zwei verschiedene Wege wählen.

α. Man versetzt einige Liter Wasser mit etwas Chlorwasser und bestimmt den Chlorgehalt der so entstandenen Flüssigkeit nach §. 142.

Man bringt jetzt die auf ihren Jodgehalt zu prüfende Flüssigkeit (und zwar eine Quantität, welche nicht mehr als etwa 10 Milligrm. Jod enthält) in ein Stöpselglas, fügt einige Grammen reines Chloroform oder reinen (schwefel- und schwefelwasserstofffreien) Schwefelkohlenstoff zu und lässt unter abwechselndem heftigen Schütteln so viel von der titrirten Chlorklösung allmählich eintröpfeln, bis die violette Farbe des Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs eben verschwunden ist, welcher Punkt mit grosser Schärfe getroffen werden kann. 6 Aeq. verbrauchten Chlors entsprechen 1 Aeq. Jod. — Einfacher noch gestaltet sich die Methode, wenn man den Wirkungswerth des verdünnten Chlorwassers in der Art feststellt, dass man es erst auf eine bekannte Menge Jodkalium (etwa 10 CC. einer Lösung, welche in 1 CC. 0,001 Grm. Jod enthält), dann auf die auf ihren Gehalt an Jodmetall zu prüfende Flüssigkeit wirken lässt. Die erstverbrauchte Menge Chlorwasser verhält sich alsdann zu der bekannten Menge Jod wie die zuletzt verbrauchte zu der unbekanntem.

Sind die Jodmengen, welche vorhanden sind, so erheblich, dass man die durch ausgeschiedenes Jod bedingte Färbung der Flüssigkeit schon so deutlich erkennen kann, so ist es fördernder, wenn man Chloroform oder Schwefelkohlenstoff erst dann zusetzt, wenn die entstandene Färbung durch weiteren Zusatz des Chlorwassers schon fast wieder verschwunden ist.

Dass bei dieser Methode alle Substanzen ausgeschlossen sein müssen, auf welche freies Chlor oder Jod wirken kann, versteht sich von selbst; es dürfen somit namentlich auch organische Materien nicht zugegen sein. Sind letztere — wie dies in Mutterlaugen gewöhnlich der Fall ist — anwesend, so wendet man am besten das Verfahren β. an.

β. Man versetzt die auf ihren Jodgehalt zu prüfende Flüssigkeit so lange mit verdünntem Chlorwasser von unbekanntem Gehalt, bis die Ent-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 94. 365.

**) Schwarz, Anleitung zu Maassanalysen, 1853. S. 114.

färbung des gleich anfangs zugesetzten Chloroforms oder Schwefelkohlenstoffs eben eingetreten ist. Bei diesem Punkte ist alles Jod in JCl_5 übergegangen. Jetzt fügt man Jodkaliumlösung in mässigem Ueberschuss hinzu und erhält hierdurch für je 1 Aeq. JCl_5 6 Aeq. freies Jod, welches in der Jodkalium enthaltenden Flüssigkeit gelöst bleibt. Man bestimmt nunmehr dieses in Freiheit gesetzte Jod mit unterschwefligsaurem Natron oder schwefliger Säure nach §. 146, dividirt die gefundene Menge mit 6 und erfährt so den gesuchten Jodgehalt.

Ueber die Modificationen des Dupré'schen Verfahrens, welche durch die Anwesenheit von Brommetallen bedingt werden, siehe §. 169.

Das Verfahren eignet sich namentlich zur Bestimmung sehr kleiner Jodmengen. Die Controlanalysen, welche A. u. F. Dupré mitgetheilt haben, entsprechen den strengsten Anforderungen.

e. Durch Destillation mit Eisenchlorid nach Duflos. Erhitzt man Jodwasserstoffsäure oder ein Jodmetall mit reiner Eisenchloridlösung in einem Destillirkolben, so entweicht alles Jod mit den Wasserdämpfen, während Eisenchlorür entsteht ($Fe_2Cl_3 + HJ = Fe_2Cl_2 + HCl + J$). Man fängt das übergehende Jod in Jodkaliumlösung auf (Apparat Fig. 75 auf Seite 386) und bestimmt seine Menge mittelst unterschwefligsauren Natrons oder schwefliger Säure nach §. 146. Bei Anwendung dieser Methode ist zu beachten, dass das Eisenchlorid frei von Chlor und Salpetersäure sein muss. Man bereitet es am besten aus Eisenoxyd und Salzsäure.

f. Durch Abscheidung mit Untersalpetersäure, siehe bei Trennung des Jods von Chlor §. 169.

II. Trennung des Jods von den Metallen.

Die Jodmetalle werden in ähnlicher Weise wie die entsprechenden Chlormetalle analysirt. Will man in Jodalkalimetallen, welche freies Alkali enthalten, das Jod als Jodsilber fällen, so sättigt man zuerst das freie Alkali beinahe ganz mit Salpetersäure, füge dann überschüssige Silberlösung und endlich Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction zu. Fügt man von Anfang überschüssige Säure zu, so kann sich freies Jod ausscheiden, welches von Silberlösung nicht vollständig in Jodsilber verwandelt wird.

In Bezug auf die in Wasser unlöslichen Salze ist zu erwähnen, dass man viele zweckmässiger durch Kochen mit Natron- oder Kalilauge zersetzt, als in verdünnter Salpetersäure löst, weil sich bei letzterem Verfahren leicht Jod ausscheidet. Dies gilt namentlich von Kupfer- und Palladiumjodür. — Bei den in Wasser löslichen Verbindungen kann man das Jod auch als Palladiumjodür fällen. Endlich steht es fast in allen Fällen frei, in einer Portion der Verbindung die Basis zu bestimmen, indem man jene mit concentrirter Schwefelsäure durch Erhitzen zerlegt, in

einer
silber
Theil
freie
füllt

lytis
geze
welc
Men
koch
oxyd
erhä

in V
besp
Com
ist
ger

ser
+
was
HO
Gel
gen
von
mel
die
1 A

löst
bek

2. A

einer zweiten das Jod, indem man die Methode I. e. anwendet. — Quecksilberjodid lässt sich am besten zerlegen durch Destillation mit 8 bis 10 Theilen eines Gemenges von 1 Thl. Cyankalium mit 2 Theilen wasserfreiem Kalk. Apparat Fig. 65 auf Seite 268; *ab* wird mit Magnesit gefüllt (H. Rose*).

Anhang: Bestimmung des freien Jods.

§. 146.

Die Bestimmung freien Jods ist eine Operation, welche für die analytische Chemie von grosser Bedeutung ist, weil sie, wie Bunsen zuerst gezeigt hat, ein Mittel zur Bestimmung aller der Substanzen abgibt, welche, mit Jodkalium in Berührung gebracht, aus diesem eine bestimmte Menge Jod abscheiden (z. B. Chlor, Brom etc.) oder, mit Salzsäure gekocht, eine bestimmte Menge Chlor liefern (z. B. Chromsäure, Hyperoxyde etc.). Indem man das erzeugte Chlor auf Jodkalium wirken lässt, erhält man die ihm äquivalente Menge Jod.

Von den verschiedenen Methoden, welche zur Bestimmung des Jods in Vorschlag gekommen sind, sollen im Folgenden die drei vorzüglichsten besprochen werden. Ich gebe mit Fr. Mohr**) der letzteren — einer Combination der beiden ersten — den Vorzug, nicht weil sie genauer ist als die Bunsen'sche, sondern weil sie bei gleicher Genauigkeit weniger Zeit erfordert und bequemer ist.

1. Bunsen's Verfahren***).

a. Princip.

α. Jod und schweflige Säure zersetzen sich bei Gegenwart von Wasser zu Jodwasserstoffsäure und Schwefelsäure ($J + HO + SO_2 = HJ + SO_3$), andererseits zersetzen sich aber auch Schwefelsäure und Jodwasserstoff in Jod, schweflige Säure und Wasser ($HJ + SO_3 = J + HO + SO_2$). Welche von diesen Reactionen eintritt oder vorwaltend zur Geltung kommt, ist abhängig von den Concentrationsverhältnissen. Durch genaue Versuche hat nun Bunsen festgestellt, dass beim Zusammentreffen von Jod mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure, welche nicht mehr als 0,04 bis 0,05 Gewichtsprocente wasserfreie Säure enthält, nur die erste Reaction eintritt; es oxydirt demnach unter diesen Verhältnissen 1 Aeq. Jod 1 Aeq. schweflige Säure zu Schwefelsäure.

β. Bringt man somit eine unbekannt Menge Jod, in Jodkalium gelöst, mit einer überschüssigen Menge so verdünnter schwefliger Säure von bekanntem Gehalte zusammen und ermittelt die nicht unoxydirte Portion,

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 1. — **) Dessen Lehrbuch der Titrimethode, 2. Auflage. 243. — ***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 265.

so erfährt man aus der Differenz den vom Jod zu Schwefelsäure oxydirten Antheil und somit auch die Menge des Jods.

γ. Den Gehalt der verdünnten Lösung von schwefliger Säure bestimmt man aber, indem man ermittelt, wieviel Jodlösung von bekanntem Gehalte man braucht, um die darin enthaltene schweflige Säure zu oxydiren.

b. Erfordernisse.

Aus a. ergibt sich, dass man zu dieser Bestimmung folgende Flüssigkeiten gebraucht.

α. *Jodlösung* von bekanntem Gehalt. — Man bereitet dieselbe, indem man 5 Grm. möglichst reines, unter dem Exsiccator über Schwefelsäure oder Chlorcalcium längere Zeit hindurch getrocknetes Jod mit Hülfe einer concentrirten Lösung von reinem Jodkalium (dieselbe muss farblos sein und darf unmittelbar nach Zusatz von [eisenfreier] Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure keine braune Färbung zeigen) in einem 1 Liter fassenden Messkolben auflöst, Wasser zusetzt bis zu der Marke und umschüttelt bis zu gleichmässiger Mischung. — Da somit 1000 CC. dieser Lösung 5 Grm. Jod enthalten, so enthält 1 CC. 0,005 Grm. Jod. — Da aber das Jod meist kleine Spuren von Chlor enthält, und dieses zwar ebenso auf schweflige Säure wirkt, wie Jod, aber ein anderes Aequivalent hat, so muss die Jodlösung noch geprüft werden, wie viel völlig reinem Jod ein Cubikcentimeter in seiner Wirkung entspricht. Ich komme auf diese Prüfung unter c. β. zurück.

β. *Lösung von schwefliger Säure*. — Man sättigt Wasser völlig mit schwefliger Säure bei gewöhnlicher Temperatur, füllt die Lösung in Medicinläser, verstopft diese wohl und stürzt sie in Wasser um. — Von dieser gesättigten Lösung setzt man 35 bis 40 CC. zu 5000 CC. Wasser.

γ. *Lösung von Jodkalium*. Man löst 1 Gewichtstheil reines (jodsäurefreies) Jodkalium in etwa 10 Gewichtstheilen Wasser. Die Lösung darf unmittelbar nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure eine Bräunung nicht zeigen.

δ. *Stärkekleister*. Derselbe wird jedesmal aus recht reinem Stärkemehl frisch bereitet; er sei sehr verdünnt (1 Stärke zu etwa 100 Wasser) und fast ganz klar.

c. Vorbereitende Bestimmungen.

α. *Feststellung der Beziehung zwischen der Jodlösung und der Lösung der schwefligen Säure.*

Man misst mittelst der Pipette 50 CC. der verdünnten Lösung von schwefliger Säure ab, bringt sie in einen Kolben, setzt 3 bis 4 CC. Stärkekleister zu und lässt dann unter Umrühren aus der Quetschhahnbürette

oder
ben

CC.

Jod

so g

eine

eine

die

und

ben

im

ihr

sch

lige

läss

Luf

zu

aus

des

ge

ged

men

Met

falt

die

no

wir

Jod

Geh

wec

ode

Jod

pfo

sten

bers

stüc

von

f. a

oder einer anderen so lange von der Jodlösung zutröpfeln, bis eben bleibende Blaufärbung eintritt.

Gesetzt, wir hätten zu den 50 CC. schweflige Säure gebraucht 12,5 CC. Jodlösung, so drücken die Zahlen 50 : 12,5 das Verhältniss zwischen Jodlösung und schwefliger Säure zwar annähernd, aber bei weitem nicht so genau aus, als es sich feststellen lässt. Man lasse daher jetzt bei einem zweiten Versuche zuerst etwa 24 CC. Jodlösung aus der Pipette in einen Kolben ab, bringe 100 CC. der schwefligen Säure hinzu, wodurch die gelbe Färbung verschwindet, füge nunmehr 3 bis 4 CC. Stärkekleister und dann mit grosser Behutsamkeit noch so viel Jodlösung zu, dass bleibende Blaufärbung eben eintritt. Liest man jetzt ab, wie viel Jodlösung im Ganzen verbraucht worden, so erfährt man die Beziehung zwischen ihr und der schwefligen Säure mit grösster Genauigkeit. — Der Unterschied dieses Verfahrens von dem ersten liegt darin, dass man der schwefligen Säure dadurch, dass man sie sogleich in die Jodlösung einfliessen lässt, die Möglichkeit benimmt, ihren Gehalt durch Verdunstung oder Luftenwirkung irgendwie zu ändern.

Setzen wir den Fall, die gefundene Beziehung sei 26 CC. Jodlösung zu 100 CC. schwefliger Säure.

Die Feststellung dieses Verhältnisses muss jeder Versuchsreihe vorausgehen, da sich die schweflige Säure in ihrem Gehalte ändert, in Folge des oxydirten Einflusses der Luft *).

β. Genaue Feststellung des Jodgehalts der Jodlösung (oder richtiger: Feststellung ihres Wirkungswerthes auf schweflige Säure etc., ausgedrückt in Gewichtstheilen reinen Jods).

Die genaue Feststellung des Gehaltes der Jodlösung ist das Fundament, auf welchem sowohl diese wie auch die in §. 146. 3. anzuführende Methode beruht. Man hat daher bei Lösung der Aufgabe mit aller Sorgfalt zu verfahren. Von den verschiedenen möglichen Methoden sind die die directesten, bei welchen die Wirkung der in Betreff ihres Gehaltes noch unbekanntes Jodlösung auf wässrigeschweflige Säure verglichen wird mit der Wirkung einer in Jodkaliumlösung aufgelösten bekannten Jodmenge auf dieselbe schweflige Säure. — Eine Jodlösung von bekanntem Gehalte lässt sich nun in verschiedener Weise beschaffen; namentlich entweder dadurch, dass man eine genau gewogene Menge reinen Jods abwägt, oder dadurch, dass man eine bekannte Menge Chlor in überschüssige Jodkaliumlösung leitet. Letzteres Verfahren hat Bunsen besonders empfohlen; dem ersteren gebe ich den Vorzug, weil es leicht und sicher ge-

*) Zum Aufbewahren der wässrigen schwefligen Säure empfiehlt sich am meisten eine Flasche, in welche die Luft, wenn man die Flüssigkeit mittelst eines Hebers entleert, durch zwei U-förmige Röhren einströmt; die erste enthält Phosphorstücke zwischen Asbest, die andere Bimssteinstückchen, welche durch eine Auflösung von Pyrogallussäure in concentrirter Kalilauge feucht erhalten werden. Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. S. 57.

lingt, sehr genaue und übereinstimmende Resultate liefert und frei ist von allen Fehlern, welche aus der Annahme ungenauer Aequivalentzahlen anderer Elemente herrühren können. Die erstere Methode beschreibe ich hier, die andere in §. 146. 3.

Bunsen empfiehlt, die bekannte Menge Chlor, welche in Jodkaliumlösung geleitet werden soll, dadurch zu gewinnen, dass man eine abgewogene Menge sauren chromsauren Kalis mit Salzsäure kocht.

Man wägt etwa 0,35 Grm. reinsten sauren chromsauren Kalis, nachdem man es bei gelinder Hitze geschmolzen und hierdurch vollständig entwässert hat, ab und behandelt es genau nach der §. 130. d. β . angegebenen Weise mit reiner rauchender Salzsäure. Ich ziehe den Seite 386 Fig. 75 abgebildeten Apparat zur Absorption vor, weil dabei die Erhitzung der Jodlösung und die Möglichkeit des Zurücksteigens vermieden und eine ganz vollständige Absorption erreicht wird.

Die Menge der vorgeschlagenen Jodkaliumlösung muss genügen, um alles ausgeschiedene Jod gelöst zu erhalten. Man spült die klare braune Flüssigkeit nach vollständigem Erkalten in ein Becherglas und hat jetzt darin eine bekannte Menge freien Jods, denn 1 Aeq. KO, 2 CrO₃ (147,59) entspricht 3 Aeq. Jod (381). Gesetzt, wir hätten 0,3874 Grm. saures chromsaures Kali abgewogen, so haben wir somit in Lösung 0,100 Grm. Jod. — Man bringt jetzt von der wässerigen schwefligen Säure eine 50 CC. Pipette nach der andern hinzu, bis durch die letzte die Flüssigkeit vollkommen farblos wird. Setzen wir den Fall, wir hätten 2 Pipetten, also 100 CC. gebraucht. Man fügt jetzt 3 bis 4 CC. Stärkelösung und dann von der in der Bürette befindlichen Jodlösung (deren Gehalt festgestellt werden soll und deren Beziehung zu der schwefligen Säure bekannt ist) hinzu, bis bleibende Bläuung eben eingetreten ist. Nehmen wir den Fall, wir hätten gebraucht 6 CC. Jodlösung.

Die Berechnung ist nun ungemein einfach; sie lässt sich am kürzesten angeben, wenn ich die beispielsweise angenommenen Zahlen beibehalte.

100 CC. schweflige Säure entsprechen 26 CC. Jodlösung. Ziehen wir von 26 CC. die Zahl der Cubikcentimeter Jodlösung ab, welche wir zuletzt noch zusetzen mussten, um den Ueberschuss der schwefligen Säure zu vernichten, nämlich 6, so erfahren wir, dass 20 CC. in ihrer Wirkung gleichwerthig sind mit der bekannten (mit Hülfe von chromsaurem Kali und Salzsäure ausgeschiedenen) Menge reinen Jods, d. i. hier mit 0,100 Grm. Entsprechen aber 20 CC. 0,100 Grm. Jod, so entspricht 1 CC. 0,005 Grm. Die Methode gelingt, richtig ausgeführt, gut. Sie hat das Unangenehme, dass das Resultat abhängig ist vom Aequivalent des Chroms, welches bekanntlich nicht von allen Chemikern gleich angenommen wird.

d. Ausführung der Jodbestimmung.

Man wägt das Jod, am besten in einem kleinen Kölbchen ab, und löst es in der nach b. γ . bereiteten Jodkaliumlösung (auf 0,1 Grm. Jod

nimmt man etwa 5 CC. Jodkaliumlösung), fügt von der verdünnten schwefligen Säure eine Pipette nach der anderen zu, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, dann Stärkelösung, endlich aus der Bürette Jodlösung von bekanntem Gehalt, bis die Endreaction eintritt.

Man berechne jetzt die Cubikcentimeter Jodlösung, welche der verwandten schwefligen Säure entsprechen und ziehe davon die ab, welche man zum Vernichten der überschüssigen schwefligen Säure gebraucht hat. Die Differenz gibt alsdann die Cubikcentimeter Jodlösung an, in welcher genau eben so viel Jod enthalten ist, als in der der Prüfung unterzogenen Probe. Man braucht daher nur die Zahl der Cubikcentimeter mit dem bekannten Jodgehalt eines Cubikcentimeters zu multipliciren, um das gewünschte Ziel zu erreichen.

2. Methode von Schwarz*).

Diese Bestimmungsweise beruht auf folgender Reaction: $2(\text{NaO}, \text{S}_2\text{O}_2) + \text{J} = \text{NaJ} + \text{NaO}, \text{S}_4\text{O}_5$. Um sie auszuführen, löst man 24,8 Grm. reinen krystallisirten unterschwefligsauren Natrons zu 1 Liter auf. 1000 CC. dieser Lösung entsprechen alsdann 12,7, d. i. $\frac{1}{10}$ Aeq. Jod. — Man fügt von dieser Lösung zur Auflösung des zu suchenden Jods in Jodkalium, bis die Flüssigkeit hellgelb geworden, setzt dann 3 bis 4 CC. dünne, möglichst klare Stärkelösung zu, wodurch Blaufärbung eintreten muss, und endlich wieder unterschwefligsaures Natron, bis die blaue Flüssigkeit eben entfärbt ist.

Dieser an und für sich vortrefflichen Methode kann man nur vorwerfen, dass es schwierig ist, durch Abwägen von unterschwefligsaurem Natron eine Lösung von absolut genauem Wirkungswerth zu erhalten, weil die Beschaffung des Salzes in ganz reinem und trockenem Zustande nicht eben leicht ist, — sowie dass sich der Gehalt der Lösung, wenn auch nicht rasch und bedeutend, doch allmählich etwas (namentlich bei Lichteinfluss) ändert.

3. Combinirte Methode.

Dieselbe ist im Wesentlichen übereinstimmend mit dem Bunsen'schen Verfahren; nur wird anstatt der wässerigen schwefligen Säure, welche durch Verdunstung und Oxydation so rasch ihren Gehalt ändert, eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron angewandt, bei welcher dies nicht oder doch nur in sehr geringem Maasse der Fall ist.

a. Erfordernisse.

Zur Ausführung dieser Methode gebraucht man:

a. *Jodlösung* von bekanntem Gehalt. — Man löse 6,2 bis 6,3 Grm.

*) Anleitung zu Maassanalysen, Nachträge 1853. S. 22.

Jod mit Hilfe von etwa 9 Grm. jodsäurefreien Jodkaliums und Wasser zu annähernd 1200 CC. auf.

β. Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Man löse 12,2 bis 12,3 Grm. reines und trocknes unterschwefligsaures Natron mit Wasser zu annähernd 1200 CC. auf.

γ. Lösung von Jodkalium in Wasser. Man löst 1 Gewichtstheil jodsäurefreies Jodkalium in etwa 10 Gewichtstheilen Wasser. Die Lösung muss farblos sein und auch unmittelbar nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (welche beide eisenfrei sein müssen) so bleiben.

δ. Stärkelösung. Man rühre reinstes Stärkemehl allmählich mit etwa 100 Theilen kalten Wassers an und erhitze unter stetem Umrühren zum Kochen. Man lässt ruhig erkalten und giesst die Flüssigkeit von einem etwaigen Bodensatze ab. Die Lösung sei fast klar und frei von allen Klümpchen. — Die Stärkelösung wird am besten vor jeder Versuchsreihe frisch bereitet.

b. Vorbereitende Bestimmungen.

α. Feststellung der Beziehung zwischen der Jodlösung und der Auflösung des unterschwefligsauren Natrons.

Man lasse aus der Quetschhahnbürette 20 CC. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons in ein Becherglas fließen, füge etwas Wasser und 3 bis 4 CC. Stärkelösung zu und setze nun aus einer zweiten Quetschhahnbürette von der Jodlösung zu, bis eben Blaufärbung eingetreten. Sollte man einen Tropfen zu viel zugesetzt haben, so lässt man wieder einen oder zwei Tropfen unterschwefligsaures Natron eintröpfeln und dann recht vorsichtig einen Tropfen Jodlösung nach dem andern. Nach einigen Minuten liest man den Flüssigkeitsstand in beiden Büretten ab. Setzen wir, da wir in *β.* auf einer Zahlen-Grundlage fassen müssen, den Fall, wir hätten zu 20 CC. NaO, S₂O₂ gebraucht 20,2 CC. Jodlösung.

β. Genaue Feststellung des Jodgehalts der Lösung.

Dieselbe geschieht nach dem §. 146. 1. c. *β.* (Seite 397) entwickelten Princip und wird nach meinen Erfahrungen folgendermaassen am besten ausgeführt:

Man wähle drei Uhrgläser *a*, *b* und *c*, welche alle auf einander passen; *b* und *c* sind zusammen genau gewogen worden. Man bringe in *a* etwa 0,5 Grm. des nach §. 65. 5. bereiteten reinen trocknen Jods, stelle es auf ein Stückchen Eisenblech und erhitze es gelinde, bis dicke Joddämpfe entweichen. Man bedecke jetzt *a* mit *b* und regulire die Erwärmung so, dass das Jod ganz oder fast ganz in *b* sublimirt. Man nehme *b* weg, so lange es noch etwas heiss ist, schwenke es einmal ein wenig durch die Luft, um die noch unverdichteten Joddämpfe und etwaige Spuren von Wasserdampf zu entfernen, bedecke *b* mit *c*, lasse unter dem Exsiccator erkalten, wäge und lasse dann die beiden Uhrgläser sammt dem

abgewogenen Jod in ein geräumiges Becherglas gleiten, in welchem sich eine genügende Menge Jodkaliumlösung befindet, so dass alles Jod klar gelöst wird. Man lasse jetzt von der in einer Quetschhahnbürette befindlichen Lösung des unterschwefligsauren Natrons zufließen, bis die Flüssigkeit eben entfärbt ist, setze 3 bis 4 CC. Stärkekleister und dann aus der zweiten Bürette Jodlösung zu bis zu eintretender Bläuung. Nachdem der Stand beider Büretten notirt ist, liefert folgende einfache Berechnung den Jodgehalt der Lösung.

Gesetzt wir hätten 0,150 Grm. Jod abgewogen und 29,5 CC. Lösung von unterschwefligsaurem Natron sowie 0,3 CC. Jodlösung gebraucht.

Nach α . entsprechen 20 CC. unterschwefligsaures Natron 20,2 CC. Jodlösung; 29,5 CC. von jenem entsprechen somit 29,8 CC. Jodlösung. Diese wären in ihrer Wirkung auf unterschwefligsaures Natron gleich der abgewogenen Jodmenge, wenn wir keinen Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron zugesetzt hätten. Dies ist aber geschehen, und somit muss zuerst die zum Zurücktitriren verwandte Jodmenge, d. i. 0,3 CC., von der dem verbrauchten unterschwefligsauren Natron entsprechenden Menge, d. i. 29,8 CC., abgezogen werden, um zum richtigen Resultat zu gelangen. $29,8 - 0,3 = 29,5$ CC. Diese enthalten also 0,150 Grm. Jod. 1000 CC. enthalten somit 5,0847 Grm., oder 1 CC. enthält 0,0050847 Grm.

Die beschriebene Bestimmung wird wiederholt und aus den beiden Resultaten, sofern sie genügende Uebereinstimmung zeigen, das Mittel genommen.

γ . Verdünnung der titrirten Flüssigkeiten auf bequemere Werthe.

Mit Hülfe der Jodlösung von jetzt genau bekanntem Gehalt und der dazu in bekannter Beziehung stehenden Lösung von unterschwefligsaurem Natron können nun alle Jodbestimmungen ausgeführt werden. — Die Berechnung, obgleich im Princip höchst einfach, wird doch wegen des den Jodgehalt in 1 CC. Jodlösung ausdrückenden vielstelligen Bruches etwas erschwert. — Kommt es daher bei Bestimmungen auf rasche Ausführung an, so ist es bequem, die Jodlösung so zu verdünnen, dass sie in 1 CC. genau 0,005 Grm. Jod enthält. Es geschieht dies, indem man damit den Literkolben bis zur Marke füllt und soviel Wasser zusetzt, als erforderlich. In unserem Falle 16,94 CC., denn

$$5 \cdot 1000 = 5,0847 : 1016,94.$$

Fasst der Literkolben über der Marke noch die zuzusetzende Menge Wasser, so bringt man sie einfach hinzu, andernfalls gibt man sie in die zur Aufbewahrung der Jodlösung bestimmte trockne Flasche, schüttet die Jodlösung ebenfalls in diese, mischt, giesst einen Theil in den Literkolben zurück, schüttelt, giesst wieder in die Flasche und mischt nochmals.

In ganz entsprechender Weise kann man nun auch die Lösung des unterschwefligsauren Natrons verdünnen. In unserem Falle müssten zu 1000 CC. derselben 27,11 CC. Wasser gesetzt werden und zwar nach folgender Betrachtung:

20,2 Jodlösung entsprechen 20 unterschwefligsaurem Natron, 1000 CC. Jodlösung (welche durch Wasserzusatz auf 1016,94 gebracht wurden) somit 990,1 CC. — Erhöhen wir diese 990,1 CC. durch Zusatz von 26,84 CC. Wasser auf 1016,94 CC., so sind die Lösungen natürlich gleichwerthig. Erfordern aber 990,1 CC. 26,84 CC. Wasser, so erfordern 1000 CC. 27,11 CC. — Ich ziehe es, wenn einmal verdünnt werden soll, stets vor, genau 1 Liter und keine ungerade Zahl von Cubikcentimetern, bei deren Abmessung leicht Fehler und Ungenauigkeiten unterlaufen, zu verwenden, und habe deshalb oben die Anfertigung von je 1200 CC. Flüssigkeit angerathen, damit man nach den Feststellungen noch mehr als je 1000 CC. übrig hat.

c. Ausführung der Jodbestimmung.

Man wägt und löst das zu bestimmende Jod wie in §. 146. 1. d. (S. 398), setzt aus der Bürette von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons zu bis eben zur Entfärbung, fügt 3 bis 4 CC. Stärkelösung, dann aus der zweiten Bürette Jodlösung zu, bis eben Bläuung eintritt. Die dem verbrauchten unterschwefligsauren Natron entsprechende Menge von Cubikcentimetern Jodlösung, abzüglich der zum Vernichten des Ueberschusses von jenem verwandten Menge Jodlösung, enthält so viel Jod als die der Prüfung unterworfenen Substanz. — Man erkennt, dass bei gleichem Werthe der Lösungen und einem Gehalte von 0,005 Jod in 1 CC. diese Rechnung höchst einfach wird; denn hätte man 21 CC. $\text{NaO, S}_2\text{O}_2$ und 1 CC. Jod verbraucht, so ist die Jodmenge = 0,100:

$$21 - 1 = 20 \text{ und } 20 \times 0,005 = 0,100.$$

d. Aufbewahrung der Lösungen.

Die Jodlösung und die Auflösung des unterschwefligsauren Natrons sind in Flaschen mit Glasstopfen an einem kühlen dunklen Orte aufzubewahren. Erstere verändert sich alsdann nicht und auch letztere ist beständig oder doch nur wenig veränderlich. Die Vorsicht erheischt, jede neue Versuchsreihe damit zu beginnen, dass man die Beziehung zwischen unterschwefligsaurem Natron und Jod wiederum prüft. — Der bekannte Jodgehalt der letzteren ist und bleibt immer die Grundlage des Verfahrens.

Enthält eine Flüssigkeit freies Jod neben gebundenem, so bestimmt man in einer Probe jenes nach 1, 2 oder 3, in einer zweiten aber die Gesamtmenge des Jods. Man fügt zu dem Ende entweder schweflige Säure zu bis zur Entfärbung, fällt dann mit Silberlösung (145. I. a.), digerirt die Fällung mit Salpetersäure, um möglichenfalls mit niedergefallenes schwefligsaures Silberoxyd zu entfernen, filtrirt dann ab etc., — oder man destillirt mit Eisenchlorid, wie in §. 145. I. e. angegeben.

zier
sch
und
auf
ode
me
sch
kei
Sol
was
lös
ges
sich
Flü
säu
sch
kall

Bl
Lös
ben
Tro
silb
erst
blei
lös
Ag
sich
ents
zur
anw
cent

Farb

§. 147.

4. Cyanwasserstoffsäure*).

I. Bestimmung.

a. Hat man freie Blausäure in Lösung, so versetzt man dieselbe in ziemlich verdünntem Zustande mit salpetersaurer Silberlösung im Ueberschuss, fügt ein wenig Salpetersäure zu, lässt ohne Erwärmung absitzen, und bestimmt das niedergeschlagene Cyansilber entweder, indem man es auf einem gewogenen Filter sammelt, bei 100° trocknet und wägt (§. 115. 3.), oder indem man es auf einem nicht gewogenen Filter sammelt und in metallisches Silber überführt. Letzteres geschieht, indem man den Niederschlag in einem Porzellantiegel $\frac{1}{4}$ Stunde, oder überhaupt so lange bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt, der Rothglühhitze aussetzt (H. Rose). Soll auf diese Weise die Blausäure in Bittermandel- oder Kirschchlorbeerwasser bestimmt werden, so fügt man nach Zusatz überschüssiger Silberlösung Ammon zu, bis die Flüssigkeit klar geworden, und setzt dann ungesäuert Salpetersäure zu, bis die Flüssigkeit sauer reagirt. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, filtrirt man. Nur so wird aus diesen Flüssigkeiten alle Blausäure in Cyansilber übergeführt. — Soll eine blausäurehaltige Flüssigkeit mittelst einer Saugpipette abgemessen werden, so schalte man zwischen Pipette und Saugschlauch ein mit körnigem Natronkalk gefülltes Röhrchen ein.

b. *Maassanalytische Bestimmung*, nach Liebig**). — Fügt man zu Blausäure Kali bis zur stark alkalischen Reaction, dann eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht erst dann eine bleibende Trübung von Cyansilber, oder — wenn man der Lösung einige Tropfen Kochsalzsolution zugefügt hat, was anzurathen ist — von Chlorsilber, wenn alles Cyan in Cyansilber-Cyankalium übergeführt ist. Der erste Tropfen Silberlösung, welcher weiter hinzukommt, erzeugt einen bleibenden Niederschlag. 1 Aeq. des verbrauchten Silbers in der Silberlösung entspricht somit genau 2 Aeq. Cyanwasserstoffsäure ($2 \text{KCy} + \text{AgO}, \text{NO}_5 = \text{AgCy}, \text{KCy} + \text{KO}, \text{NO}_5$). — Zur Prüfung bedient man sich der Zehntellösung, welche im Liter 10,797 Grm. Silber enthält; 1 CC. entspricht alsdann 0,0054 Blausäure. Von officineller Blausäure mag man zur Prüfung 5 bis 10 Grm., von Bittermandelwasser dagegen etwa 50 Grm. anwenden. Nimmt man genau 5,4 oder 54 Grm., so drücken die Cubikcentimeter der Silberlösung, dividirt durch 10, beziehungsweise 100, un-

*) Ueber Herapath's colorimetrische Methode, welche auf der Intensität der Farbe einer Eisenrhodanidlösung beruht, vergl. Journ. f. prakt. Chem. 60. 242.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 76. 102.

mittelbar die Procente an Blausäure aus. Bei officineller Blausäure bewirkt man durch Zusatz von Wasser (5 bis 8 Volumina) angemessene Verdünnung, auch das Bittermandelwasser verdünnt man etwas; ist es trübe, so setzt man Alkohol zu, bis die Trübung verschwindet.

Liebig hat mit dieser Methode bei Prüfung von Blausäure von verschiedener Verdünnung Resultate erzielt, welche mit den nach a. erhaltenen ganz übereinstimmen. — Ein Gehalt der Blausäure an Chlorwasserstoffsäure oder Ameisensäure beeinträchtigt diese Bestimmungsweise nicht. Ein grosser Ueberschuss an Kali ist zu vermeiden.

Soll die Methode zur Bestimmung des Cyankaliums dienen, so macht man sich eine Lösung desselben von bekanntem Gehalt und verwendet eine abgemessene Menge, welche etwa 0,1 Grm. des Salzes enthält. Ist dasselbe durch Schwefelkalium verunreinigt, so setze man vor der Bestimmung eine geringe Menge frisch gefälltes kohlen-saures Bleioxyd zu und filtrire das niedergefallene Schwefelblei ab.

c. *Maassanalytische Bestimmung*, nach Fordos und Gelis*). Dieselbe beruht auf der von Serullas und Wöhler angegebenen Reaction freien Jods auf Cyankalium: $KCy + 2J = KJ + JCy$. Es entsprechen somit 2 Aeq. Jod = 254, 1 Aeq. Cyan = 26, oder 1 Aeq. Cyanwasserstoff = 27 oder 1 Aeq. Cyankalium = 65,11. Als Jodlösung bedient man sich am bequemsten der in §. 146 beschriebenen. Hat man freie Blausäure zu untersuchen, so versetzt man zunächst die Flüssigkeit vorsichtig mit Natronlauge, bis alkalische Reaction eintritt, fügt dann Selterser (kohlen-säurehaltiges) Wasser zu, um einen etwaigen Ueberschuss von Alkali in Bicarbonat zu verwandeln (die Flüssigkeit darf Curcumpapier nicht mehr bräunen), endlich Jodlösung, bis sich die zuvor farblose Flüssigkeit bleibend gelblich färbt. — Soll Cyankalium untersucht werden, so stellt man eine Flüssigkeit von bekanntem Gehalt dar und verwendet ein Volumen, in dem etwa 0,05 Cyankalium enthalten ist. Ein Zusatz von kohlen-saurem Wasser ist auch hierbei erforderlich. Enthält das Cyankalium Schwefelkalium, so entsteht hieraus eine Unrichtigkeit. — Im Uebrigen liefert die Methode gute Resultate.

II. Trennung des Cyans von den Metallen.

a. *In Cyanalkalimetallen.*

Man versetzt dieselben, wenn sie fest sind ohne sie vorher in Wasser zu lösen, mit überschüssiger Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, fügt alsdann Wasser, schliesslich Salpetersäure in geringem Ueberschuss zu, lässt ohne Erwärmen absitzen und bestimmt das Cyansilber wie in I. a. Die Basen bestimmt man im Filtrat nach Abscheidung des Silberüberschusses.

*) Journ. de Chim. et de Pharm. 23. 48. — Journ. f. prakt. Chem. 59. 255.

- b. *In Cyanmetallen, welche durch Salpetersäure leicht zersetzbar und darin leicht löslich sind.*

Man digerirt mit salpetersaurem Silberoxyd einige Zeit unter öfterem Umrühren (Doppelcyanüre wie Cyannickel-Cyankalium liefern hierbei ein Gemenge von Cyansilber mit Cyannickel), fügt dann Salpetersäure in mäßigem Ueberschuss zu und digerirt in gelinder Wärme, bis das fremde Cyanmetall vollkommen gelöst und das Cyansilber rein und ganz weiss geworden ist. Dann erst filtrirt man ab. — Der Vorsicht halber prüfe man das aus dem Cyansilber durch längeres Glühen erhaltene Silber, ob es rein und frei von den Metallen ist, welche mit dem Cyan verbunden waren.

- c. *Im Cyanquecksilber.*

Man fällt die wässerige Lösung mit Schwefelwasserstoff, und bestimmt das Quecksilbersulfid, welches sich, wenn man etwas Ammon oder Salzsäure zusetzt, ohne Schwierigkeit filtriren lässt, nach §. 118. 3. Das Cyan lässt sich, wenn die Verbindung in festem Zustande vorliegt, in einer andern Portion durch Glühen mit Kupferoxyd, Auffangen und Trennen des Stickgases und der Kohlensäure genau bestimmen (vergl. Elementaranalyse organischer Körper).

Den ausdauernden Bemühungen von H. Rose und Finkener *) ist es gelungen, eine Methode zu ermitteln, welche auch in Lösungen von Cyanquecksilber eine genaue Bestimmung des Cyans ermöglicht. Man versetzt die Lösung des Cyanquecksilbers mit in wässrigem Ammon gelöstem salpetersauren Zinkoxyd. Auf 1 Theil des Quecksilbersalzes mögen etwa 2 Thle. des Zinksalzes zugesetzt werden. Zu der klaren Lösung fügt man nach und nach Schwefelwasserstoffwasser und zwar so lange, bis durch ferneren Zusatz eine ganz weisse Fällung von Schwefelzink entsteht. Der Niederschlag, ein Gemenge von Schwefelquecksilber und Schwefelzink, setzt sich gut ab. Nach einer Viertelstunde filtrirt man ihn ab und wäscht ihn mit sehr verdünntem Ammon aus. — Das Filtrat enthält Cyanzink in Ammon gelöst neben salpetersaurem Ammon. Es riecht nicht nach Blausäure, lässt solche also nicht abdunsten. Man versetzt es mit salpetersaurem Silberoxyd und darauf mit verdünnter Schwefelsäure, bis dieselbe vorwaltet. Das Cyansilber wird zunächst durch Decantiren etwas ausgewaschen, dann, um es von etwa mit niedergefallenem Cyanzink zu befreien, mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, schliesslich abfiltrirt, ausgewaschen und nach §. 147. I. a. bestimmt. Die gefällten Schwefelmetalle kann man in Königswasser lösen und das Quecksilber nach §. 118. 2. a. als Chlorür fällen. — Die von H. Rose mitgetheilten Beleganalysen haben sehr befriedigende Resultate geliefert.

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. I. 288.

d. *In Verbindungen, welche sich durch Quecksilberoxyd auf nassem Wege zerlegen lassen.*

Viele einfache Cyanverbindungen und auch viele Doppelcyanüre, seien es solche von dem Charakter des Cyannickel-Cyankaliums, seien es Ferro- oder Ferridcyan-Verbindungen (nicht aber die Kobaltidcyan-Verbindungen), lassen sich bekanntlich durch Kochen mit überschüssigem Quecksilberoxyd und Wasser vollständig in der Art zerlegen, dass alles Cyan als Cyanquecksilber erhalten wird, während die Metalle in Oxyde übergehen.

H. Rose (a. a. O.) hat gezeigt, dass auf diese Weise namentlich Berlinerblau, Ferrocyankalium und Ferridcyankalium leicht analysirt werden können.

Man kocht mit Wasser und überschüssigem Quecksilberoxyd einige Minuten bis zur vollständigen Zersetzung, fügt (um das Eisenoxyd und Quecksilberoxyd abfiltrirbar zu machen) Salpetersäure in kleinen Portionen zu, bis die alkalische Reaction beinahe verschwunden ist, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, trocknet den Niederschlag, glüht ihn bei ganz allmählich gesteigerter Hitze unter einem guten Dunstabzuge und wägt das zurückbleibende Eisenoxyd. Im Filtrate wird nach der in c. angegebenen Weise das Cyan, und in der vom Cyansilber abfiltrirten Flüssigkeit etwa anwesendes Kali bestimmt.

e. *Bestimmung der in Cyanverbindungen enthaltenen Metalle unter Zersetzung und Verflüchtigung des Cyans.*

Von den verschiedenen Mitteln zur vollständigen Zersetzung der Cyanverbindungen, namentlich auch der Doppelcyanüre, empfehlen sich nach H. Rose (a. a. O.) vorzüglich drei: die concentrirte Schwefelsäure, das schwefelsaure Quecksilberoxyd und das Chlorammonium. Als weniger geeignet bewährten sich wegen zu heftiger Einwirkung die salpetersauren Salze.

α. Zersetzung durch Schwefelsäure. Alle Cyanverbindungen, einfache wie Doppelcyanüre, werden vollständig zersetzt und in schwefelsaure Salze, beziehungsweise Oxyde, verwandelt, wenn man sie im gepulverten Zustande in einer Platinschale oder einem geräumigen Platintiegel mit einer Mischung von etwa 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser übergiesst und damit so lange und so stark erhitzt, bis fast alle Schwefelsäure verjagt worden ist. Die rückständige Masse ist alsdann frei von Cyan. Man löst sie in Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von Salzsäure, und bestimmt die Metalloxyde nach den üblichen Methoden.

β. Zersetzung durch schwefelsaures Quecksilberoxyd. Von den Verbindungen des Quecksilberoxyds mit Schwefelsäure eignet sich das neutrale und das basische (der mineralische Turpeth). Man mischt die Verbindung mit 6 Thln. des letzteren, erhitzt in einem Pla-

tin
Q
ver
Glü
sch
ma
ana
Kal
ten

den
in
mä
wä
tho
des
erh

den
Ver
sch

ku
cy
un

Ver
säu
(in
vor
ver
Flü
CC
der
der

nä

tintiegel allmählich, zuletzt andauernd bei Rothglühhitze, bis sich alles Quecksilber verflüchtigt hat, und das Gewicht des Tiegels sich nicht mehr vermindert. Sind Alkalien zugegen, so setzt man während des letzten Glühens von Zeit zu Zeit etwas kohlen-saures Ammon zu, um die doppelt-schwefelsauren Salze in neutrale zu verwandeln. Den Rückstand kann man häufig, z. B. bei Zersetzung des Blutlaugensalzes, einfach in der Art analysiren, dass man ihn mit Wasser behandelt, welches das schwefelsaure Kali löst und reines (alkalifreies) Eisenoxyd zurücklässt. Die mitgetheilten Beleganalysen lieferten sehr genaue Resultate.

γ. Zersetzung durch Chlorammonium. — Man mischt mit der doppelten oder dreifachen Menge desselben und glüht die Mischung in einem Strome von Wasserstoffgas (Apparat siehe Seite 215, Fig. 61) mässig. Aus der erkalteten Masse zieht Wasser Chloralkalimetall aus, während die reducirbaren Metalle regulinisch zurückbleiben. Die Methode eignet sich namentlich zur Analyse des Kaliumnickelcyanürs und des Kobaltidcyankaliums, weniger gut für Eisenverbindungen, weil das erhaltene Eisen nicht rein, sondern kohlehaltig ist.

Wendet man eine der in e. genannten Methoden an, so muss man den Stickstoff und Kohlenstoff (das Cyan), wenn eine Ermittlung aus dem Verluste nicht genügt, nach den Methoden der Elementaranalyse organischer Körper bestimmen.

f. *Bestimmung der Alkalien, namentlich auch des Ammons, in löslichen Ferrocyanmetallen.*

Man versetzt die kochende Lösung mit einer Auflösung von Chlor-kupfer in mässigem Ueberschuss, filtrirt das niedergeschlagene Ferrocyan-kupfer ab, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Kupfer und bestimmt dann die Alkalien (Reindel*).

g. *Maassanalytische Bestimmungsmethoden des Ferro- und Ferridcyans.*

α. Nach E. de Haen. Dieses in meinem Laboratorium ermittelte Verfahren beruht auf der einfachen Thatsache, dass eine mit Schwefel-säure oder auch mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Ferrocyan-kalium (in der somit freie Ferrocyanwasserstoffsäure anzunehmen ist) bei Zusatz von übermangansaurem Kali übergeht in die entsprechende Ferridcyan-verbinding. Nimmt man diese Ueberführung in einer ganz verdünnten Flüssigkeit vor, welche etwa 0,2 Grm. Ferrocyankalium in 200 bis 300 CC. enthält, so gibt sich das Ende der Reaction durch den Uebergang der rein gelben Lösung in eine entschieden rothgelbe scharf und unzwei-deutig zu erkennen.

Die Methode erfordert zwei Flüssigkeiten von bekanntem Gehalt, nämlich:

*) Journ. f. prakt. Chem. 65. 452.

1) eine Lösung von reinem Ferrocyankalium;

2) eine Lösung von übermangansaurem Kali.

Erstere bereitet man durch Auflösen von 20 Grm. vollkommen reinem und trockenem krystallisirten Ferrocyankalium in Wasser, so dass das Volumen der Lösung 1 Liter beträgt. Jeder CC. enthält somit 20 Milligramm; — letztere verdünnt man so, dass man zu 10 CC. der Blutlaugensalzlösung den Inhalt einer Bürette nicht ganz verbraucht.

Um nun zunächst den Wirkungswerth der Chamäleonlösung auf Ferrocyankalium festzustellen, misst man mittelst einer kleinen Pipette 10 CC. der Blutlaugensalzlösung (enthaltend 0,200 Grm.) ab, verdünnt mit etwa 250 CC. Wasser, säuert mit Salzsäure an, stellt auf ein Blatt weissen Papiers und tröpfelt unter Umrühren die Chamäleonlösung ein, bis die eintretende rothgelbe Färbung der Flüssigkeit die vollendete Ueberführung zu erkennen gibt *). Wiederholt man den Versuch mehrmals, so erhält man stets sehr genau übereinstimmende Resultate. Diese rasch auszuführende Prüfung muss, sofern man auf eine Veränderung der Chamäleonlösung zu schliessen Grund hat, jeder neuen Versuchsreihe vorangehen.

Soll nun etwa ein käufliches Blutlaugensalz auf seinen Gehalt an Ferrocyankalium geprüft werden, so löst man 5 Grm. zu 250 CC. auf, nimmt 10 CC. der Lösung und prüft wie angegeben. Hat man bei der Feststellung des Wirkungswerthes der Chamäleonlösung 20 CC. gebraucht und genügen jetzt 19 CC., so belehrt der Ansatz: $20 : 0,200 = 19 : x$ über den Gehalt von 0,200 Grm. des geprüften Blutlaugensalzes an reinem Ferrocyankalium. — Dass man diese kleine Rechnung noch ersparen kann, wenn man die Chamäleonlösung so verdünnt, dass genau 50 CC. 0,200 Ferrocyankalium entsprechen, liegt auf der Hand; denn in dem Falle bezeichnen die halben Cubikcentimeter direct die Procente.

Anstatt den Wirkungswerth der Chamäleonlösung mit reinem Ferrocyankalium festzustellen, was ich jedoch entschieden vorziehe, kann man ihn auch nach einer der in §. 112. 2. angegebenen Methoden bestimmen, und hat in dem Falle zu beachten, dass 2 Aeq. mit seinem Krystallwasser berechneten Blutlaugensalzes = 422,44, 2 Aeq. zu Oxydul gelösten Eisens = 56 und 1 Aeq. mit Hydrat- und Krystallwasser berechnete Oxalsäure = 63, in ihrem Verhalten zu Chamäleonlösung einander gleichwerthig sind.

Soll das besprochene Verfahren auf lösliche Ferridcyanverbindungen angewendet werden, so reducirt man solche zu Ferrocyanmetallen, säuert an und bestimmt nach a. Am besten gelingt die Reduction auf folgende Weise. Man versetzt die abgewogene Menge Ferridcyanmetall mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge, kocht und fügt eine concentrirte Eisenvitriollösung allmählich und in kleinen Portionen zu, bis die Farbe des

*) Um sich am Anfang, wenn man sich auf die Farbenänderung allein nicht verlassen will, die Ueberzeugung zu verschaffen, ob die Ueberführung wirklich vollendet ist, kann man wohl auch einen Tropfen auf einem Teller mit einem Tropfen Eisenchloridlösung zusammenbringen, der dadurch nicht mehr blau werden darf.

Niede
Oxy
filtrir
Der E
den d
den k
den S
in der
so ko
lauge,
und v
/)
sich z
Labor
sache,
trirte
kaliun
2 (H₂,
so er
erhiel
dünn
finden
dung
lösung
Jod g
sung
walter
stump
gem l

S
zuglei
salzfa
da au
Man
durch
techni
reinen
nes Fe
der le
von d

*)
**)

Niederschlag schwarz erscheint, ein Zeichen, dass sich Eisenoxydul-Oxyd niedergeschlagen hat. Man verdünne nunmehr auf 300 CC., mische, filtrire und nehme die Bestimmung in Proben zu 50 oder 100 CC. vor. Der Fehler, den man hierbei durch Nichtbeachtung des Raumes macht, den der Niederschlag einnimmt, ist so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

Sind die Ferro- oder Ferridcyanverbindungen unlöslich, aber — wie in den meisten Fällen — durch kochende Kalilauge vollständig zerlegbar, so kocht man die abgewogene Menge andauernd mit überschüssiger Kalilauge, fügt, falls Ferridcyanmetalle mit im Spiele sind, Eisenvitriol zu und verfährt genau wie zuvor angegeben.

β. Nach E. Lenssen. Statt des beschriebenen Verfahrens lässt sich zur Bestimmung des Ferridcyans auch folgende, ebenfalls in meinem Laboratorium ermittelte Methode anwenden. Sie beruht auf der Thatsache, dass, wenn man Ferridcyankalium, Jodkaliumlösung und concentrirte Salzsäure zusammenbringt, sich für jedes Aequivalent Ferridcyankalium (329,5) 1 Aeq. Jod (127) ausscheidet: $(H_3, Cfdy) + HJ = 2(H_2, Cfy) + J$. Bestimmt man nun das freigewordene Jod nach §. 146, so erfährt man die Menge des Ferridcyankaliums. In vier Versuchen erhielt Lenssen 99,22, — 101,7, — 102,1, — 100,5 statt 100. — Verdünnung der Flüssigkeit darf erst nach dem Zusatz der Salzsäure stattfinden. — C. Mohr*) erhielt noch genauere Resultate, als er die Bildung der Ferrocyanwasserstoffsäure dadurch vermied, dass er Zinkvitriollösung zusetzte und somit statt jener Ferrocyanzink erhielt, welches von Jod gar nicht zersetzt wird. Man versetzt nach ihm die verdünnte Lösung des Ferridcyankaliums mit Jodkalium und Salzsäure bis zum Vorwalten, fügt einen Ueberschuss von eisenfreier Zinkvitriollösung zu, stumpft dann die freie Säure mit zweifach kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss ab und bestimmt das ausgeschiedene Jod nach §. 146. 3.

γ. Nach E. Bohlig**).

Soll Ferrocyankalium in einer Flüssigkeit bestimmt werden, welche zugleich Rhodankalium enthält, z. B. in der rohen Lauge der Blutlaugensalzfabriken, so lässt sich die in α. angegebene Methode nicht anwenden, da auch die Rhodanwasserstoffsäure die Uebermangansäure reducirt. — Man kann sich alsdann der folgenden, auf Ausfällung des Ferrocyan durch Kupfervitriollösung beruhenden Methode bedienen, welche eine für technische Zwecke noch genügende Genauigkeit zulässt. Man löse 10 Grm. reinen Kupfervitriol zu 1 Liter, — andererseits 4 Grm. reines und trockenes Ferrocyankalium ebenfalls zu 1 Liter. — Man setze nun zu 50 CC. der letzteren Lösung, worin 0,2 Grm. Ferrocyankalium enthalten sind, von der in einer Bürette befindlichen Kupfervitriollösung bis zur vollstän-

*) Annal. d. Chem u. Pharm. 105. 62.

**) Polytechn. Notizblatt. 16. 81.

digen Ausfällung des Ferrocyan. Um diesen Punkt genau zu erkennen, taucht man von Zeit zu Zeit einen Streifen Filtrirpapier in die braunrothe Flüssigkeit, welcher, den Niederschlag von Ferrocyan Kupfer zurückhaltend, das helle Filtrat einsaugt. Anfangs wird der feuchte Papierstreifen, mit Eisenchlorid benetzt, tief dunkelblau, allmählich nimmt die Reaction ab und endlich verschwindet sie. Man kennt jetzt den Wirkungswerth der Kupfervitriollösung auf Ferrocyan kalium und kann daher mittelst derselben Lösungen von unbekanntem Ferrocyan gehalt in gleicher Weise prüfen. — Sind Schwefelalkalimetalle zugegen, so werden dieselben erst durch Kochen mit kohlen saurem Bleioxyd entfernt. Nach dem Abfiltriren des Schwefelbleies säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und titirt dann.

§. 148.

5. Schwefelwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Den Schwefelwasserstoff bestimmt man im freien Zustande am leichtesten und mit grosser Genauigkeit mittelst Jods durch Maassanalyse; auch kann man den darin enthaltenen Schwefel in ein zur Gewichtsbestimmung sich eignendes Schwefelmetall oder in schwefelsauren Baryt überführen und deren Gewicht bestimmen.

a. Die maassanalytische Bestimmung des freien Schwefelwasserstoffs durch eine Lösung von Jod ist zuerst von Dupasquier angewendet worden. Derselbe bediente sich alkoholischer Jodlösung. Da aber solche, in Folge der Einwirkung des Jods auf den Alkohol, nach und nach ihren Gehalt ändert, so wendet man besser eine Auflösung von Jod in Jodkalium an. — Die Zersetzung erfolgt nach der Formel:



1 Aeq. J = 127 entspricht 1 Aeq. HS = 17. Es ist dies aber, nach Bunsen, nur dann sicher der Fall, wenn der Gehalt einer Flüssigkeit an Schwefelwasserstoff 0,04 Procent nicht übersteigt, weshalb jede, die einen grösseren Gehalt hat, erst mit ausgekochtem und bei Luftabschluss erkaltetem Wasser so zu verdünnen ist, dass sie den angegebenen Concentrationsgrad nicht übersteigt.

Bei Bestimmung grösserer Schwefelwasserstoffmengen kann man die nach §. 146 bereitete Jodlösung geradezu anwenden, bei Prüfung schwacher Lösungen, z. B. schwefelwasserstoffhaltiger Mineralwasser, wendet man dagegen besser eine fünfmal verdünntere Lösung an, welche im Cubikcentimeter ungefähr 0,001 Grm. Jod enthält.

Die Ausführung des Versuchs erfordert, wenn genaue Resultate erzielt werden sollen, einige Aufmerksamkeit. Man messe oder wäge zu-

erst e
dünn
ster u
der J
die B
annäh
brauc
sung,
die M
in ge
bestim
jetzt
Bläu
der d
erfor
220 C
empfe
dünn
endig
forde
gleich
Wass
heit f
gelte
Versu
letzt
abgez
übere

wasse
von s
(§. 12
lich s
nes F
ser, d

*)
Wasse
**

†
stoffh
probe
weil c
Endre

erst eine gewisse Menge des schwefelwasserstoffhaltigen Wassers ab, ver-
 dünne erforderlichen Falls nach Angabe, setze etwas dünnen Stärkeklei-
 ster und dann unter stetem Umrühren oder Umschwenken so lange von
 der Jodlösung zu, bis eben bleibende Bläuung eintritt. Man erfährt so
 die Beziehung zwischen dem Schwefelwasserstoffwasser und der Jodlösung
 annähernd, aber noch nicht genau. Setzen wir den Fall, wir hätten ge-
 braucht zu 220 CC. des Schwefelwasserstoffwassers 12,0 CC. einer Jodlö-
 sung, welche im CC. 0,000918 Grm. Jod enthält*). Man bringe jetzt fast
 die Menge Jodlösung in den Kolben, welche erforderlich ist, lasse dann das
 in geeigneter Weise nach Gewicht oder Maass bestimmte oder später zu
 bestimmende Quantum Schwefelwasserstoffwasser einfließen**), füge zu der
 jetzt farblosen Flüssigkeit dünnen Stärkekleister, dann Jodlösung bis zur
 Bläuung. Hierdurch vermeidet man den Verlust an Schwefelwasserstoff,
 der durch Verdunstung und Oxydation stattfindet. — In obigem Falle
 erforderten 256 CC. Wasser 16,26 CC. Jodlösung, d. i. berechnet auf
 220 CC. Wasser 13,9 CC., somit 1,9 CC. mehr, als ohne Anwendung der
 empfohlenen Vorsicht. — Aber auch jetzt darf man, wenn mit so ver-
 dünnter Jodlösung gearbeitet worden ist, den Versuch noch nicht als be-
 endet ansehen; man muss vielmehr untersuchen, wie viel Jodlösung er-
 forderlich ist, um einem dem angewandten Schwefelwasserstoffwasser
 gleichen Quantum mit Stärkekleister versetztem schwefelwasserstofffreien
 Wasser von gleicher Temperatur***) und möglichst ähnlicher Beschaffen-
 heit†) dieselbe Bläuung zu ertheilen, welche man bei dem Versuch hat
 gelten lassen, und dieses Quantum von dem abziehen, welches bei dem
 Versuche verbraucht worden ist. So mussten aus diesem Grunde im zu-
 letzt erwähnten Falle von den verbrauchten 16,26 CC. Jodlösung 0,5 CC.
 abgezogen werden. Operirt man auf diese Weise, so sind die Resultate
 übereinstimmend und richtig (Analytische Belege Nro. 99).

b. Nach Fr. Mohr, etwas modificirt. Man bringt die Schwefel-
 wasserstoff enthaltende Flüssigkeit mit einer etwas überschüssigen Lösung
 von arsenigsaurem Natron, deren Gehalt mit Jodlösung festgestellt ist
 (§. 127. 6. a.), zusammen und fügt Salzsäure zu, bis die Flüssigkeit deut-
 lich sauer reagirt. Man verdünnt auf 300 CC., filtrirt durch ein trocke-
 nes Filter, überzeugt sich in einer Probe durch Schwefelwasserstoffwas-
 ser, dass die Lösung noch arsenige Säure enthält und bestimmt dann in

*) Ich führe hier die Zahlen an, welche ich bei Untersuchung des Weilbacher
 Wassers erhielt.

**) Vergl. Analyt. Belege Nr. 99.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 102. 186.

†) In dieser Beziehung empfehle ich für den Fall, dass das schwefelwasser-
 stoffhaltige Wasser doppelt kohlensaures Natron enthält, auch dem zur Gegen-
 probe dienenden Wasser eine etwa gleiche Menge des Bicarbonates zuzusetzen,
 weil die Anwesenheit dieses Salzes einen geringen Einfluss auf das Eintreten der
 Endreaction hat.

100 CC., nach Zusatz gepulverten doppelt kohlensauren Natrons, den Rest der arsenigen Säure. Zieht man die zuletzt verbrauchte Jodlösung, nachdem man sie mit 3 multiplicirt hat (weil von den 300 CC. nur 100 dem Versuche unterworfen wurden), von der ab, welche der angewandten arsenigen Säure entspricht, so erhält man die dem vorhandenen Schwefelwasserstoff entsprechende Menge Jodlösung. Bei der Berechnung hat man zu bedenken, dass jetzt 2 Aeq. Jod 3 Aeq. HS entsprechen, denn 1 Aeq. AsO_3 zersetzt einestheils 3 HS zu AsS_3 und 3 HO, anderentheils verlangt es 2 Aeq. Jod, um in Arsensäure überzugehen.

Sehr verdünnte Schwefelwasserstofflösungen können nach diesem Verfahren nicht geprüft werden, da aus solchen das ausgeschiedene Schwefelarsen sich erst nach langer Zeit absetzt, und ein sehr kleiner Theil immer gelöst bleibt*).

c. Man bringt das Schwefelwasserstoffwasser mit einer überschüssigen Lösung von arsenigsaurem Natron zusammen, fügt Salzsäure zu, lässt absitzen und bestimmt das Schwefelarsen nach §. 127. Resultate bei irgend gehaltreicherem Schwefelwasserstoffwasser genau (Analytische Belege Nro. 99), bei sehr verdünntem dagegen zu niedrig, weil etwas Arsensulfür gelöst bleibt. Bei Analyse des Weilbacher Wassers lieferte mir daher diese Methode nur 0,006621 und 0,006604 pro M., während zu derselben Zeit der Quelle entnommenes Wasser mit Jod titirt 0,007025 pro M. HS ergeben hatte. — Statt der arsenigen Säure kann man sich zum Fällen auch des Kupferchlorids oder einer Silberlösung bedienen und in dem abfiltrirten Schwefelkupfer den Schwefel als schwefelsauren Baryt (nach §. 148. II.), oder in dem Schwefelsilber das Silber als Chlorsilber bestimmen. Bei Anwendung von Kupferchlorid fallen bei sehr verdünnten Flüssigkeiten die Resultate ebenfalls etwas zu niedrig aus, — ob dies auch bei Silberlösung der Fall, darüber fehlen mir specielle Erfahrungen. Als geeignetste Silberlösung empfiehlt Lyte**) eine Auflösung von Chlorsilber in unterschwefligsaurem Natron, die man mit einigen Tropfen Ammon versetzt hat.

Bei Mineralwassern ist die Methode a. immer vorzuziehen, wenn ihre Genauigkeit nicht durch Anwesenheit unterschwefligsaurer Salze beeinträchtigt wird.

d. Entwickelt sich Schwefelwasserstoff in gasförmigem Zustande, so leitet man ihn, wenn es sich um Bestimmung grösserer Mengen handelt, am besten erst durch mehrere U-förmige in den Schenkeln kugelförmig aufgeblasene Röhren (Fig. 75 auf S. 386), welche eine alkalische Auflösung von arsenigsaurem Natron enthalten, dann durch ein auf dem Ausgang der letzten Röhre befestigtes Rohr, welches mit Natronlauge

*) Schwefelwasserstoffwasser, welches im Liter 0,003 HS enthielt, gab mit einer Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure erst nach 12 Stunden einen abfiltrirbaren Niederschlag.

**) Compt. rend. 43. 765.

befeuchtete Glasscherben enthält, mischt zuletzt die Flüssigkeiten und verfährt nach b. oder c. — Sollen dagegen kleine Quantitäten Schwefelwasserstoff bestimmt werden, welche in einer grossen Menge von Luft etc. enthalten sind, so lässt man zweckmässig das fragliche Gasgemenge in einzelnen kleinen Blasen eine sehr verdünnte Lösung von Jod in Jodkalium passiren, deren Volumen und Jodgehalt bekannt ist und welche sich in einer langen, in schräger Lage befestigten, gegen Sonnenlicht geschützten Glasröhre befindet. Bestimmt man schliesslich das noch vorhandene Jod mittelst einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (§. 146), so erfährt man aus der Differenz die Jodmenge, welche durch Schwefelwasserstoff in Jodwasserstoff verwandelt worden ist, also jenem entspricht. Das Volumen des Gasgemenges erfährt man, indem man das Wasser misst, welches aus dem das Gas ansaugenden Aspirator ausgeflossen ist. Die Anordnung der Absorptionsröhre ist dieselbe, welche bei der Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft abgebildet werden wird. Die das Gas in das Absorptionsrohr einführende dünne Glasröhre darf jedoch bei Schwefelwasserstoffbestimmungen nicht mit einer Kautschukverlängerung versehen werden.

II. Abscheidung und Bestimmung des Schwefels in seinen Verbindungen mit Metallen.

A. Methoden, welche auf der Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure beruhen.

1. Methoden auf trockenem Wege.

a. *Oxydation durch salpetersaure Alkalien* (anwendbar bei allen Schwefelverbindungen). Verlieren die Schwefelverbindungen beim Erhitzen keinen Schwefel, so mengt man die abgewogene, gepulverte Substanz mit 3 Thln. wasserfreiem kohlen-sauren Natron und 4 Thln. Salpeter mit Hülfe eines alsdann mit kohlen-saurem Natron abzuspülenden runden Glasstabes, erhitzt das Gemenge in einem Platin- oder auch Porzellantiegel (der aber etwas angegriffen wird) bei allmählich gesteigerter Hitze bis zum Schmelzen, erhält es eine Zeit lang darin, lässt erkalten, erwärmt den Rückstand mit Wasser, filtrirt und bestimmt im Filtrat, welches allen Schwefel als schwefelsaures Alkali enthält, die Schwefelsäure nach §. 132. Das ungelöst gebliebene Metall, Metalloxyd oder kohlen-saure Salz bestimmt man je nach Umständen entweder durch directe Wägung oder auf eine sonstige geeignete Weise. — Bei Anwesenheit von Blei leitet man, um die in die alkalische Lösung übergegangene kleine Menge Bleioxyd zu fällen, Kohlensäure in die Lösung der Schmelze, bevor man abfiltrirt. — Verlieren dagegen die Schwefelverbindungen beim Erhitzen Schwefel, so mengt man die fein gepulverte Verbindung mit 4 Thln.

kohlensaurem Natron, 8 Thln. Salpeter und 24 Thln. reinem, völlig trockenem Kochsalz und verfährt wie zuvor angegeben.

b. *Oxydation durch chlorsaures Kali.* Die Oxydation von Schwefelmetallen durch ein Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron ist wiederholt empfohlen worden. Sie hat das Angenehme, dass die in der Schmelze befindliche Schwefelsäure sich leichter in reinen schwefelsauren Baryt überführen lässt, als wenn salpetersaure Salze zugegen sind, dagegen das Gefährliche, dass — wenigstens bei den gewöhnlich empfohlenen Verhältnissen: 1 Thl. Schwefelmetall, 3 Thle. chlorsaures Kali und 3 Thle. kohlensaures Natron (oder 4 Thle. kohlensaures Natronkali) — manche Schwefelmetalle, z. B. Fahlerz, Schwefelantimon, äusserst heftige Explosionen veranlassen*), während dies bei anderen nicht der Fall ist. Auch gelingt bei manchen Schwefelverbindungen, z. B. Eisenkies, Kupferkies (Fr. Mohr), die Aufschliessung nicht vollständig. — Man muss daher mit Anwendung des chlorsauren Kalis in einer wie in der anderen Beziehung sehr vorsichtig sein.

c. *Oxydation durch Chlorgas* (nach Berzelius und H. Rose, namentlich empfehlenswerth für Sulfosalze von complicirterer Zusammensetzung). Man bedient sich des folgenden oder eines ähnlich construirten Apparates:

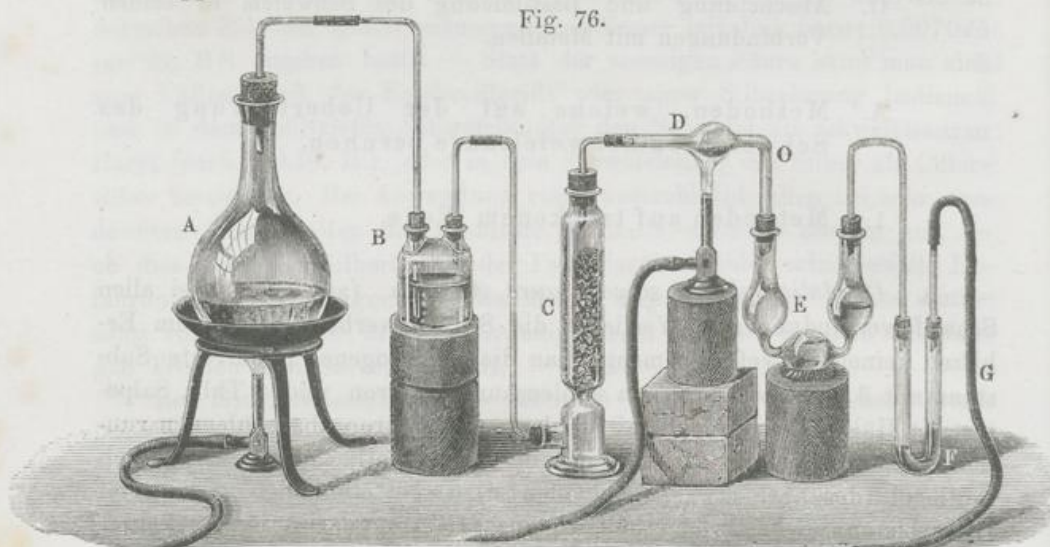


Fig. 76.

A ist der Chlorentwicklungsapparat**), B enthält concentrirte Schwefelsäure, C Chlorcalcium. In der Kugelröhre D befindet sich die zu

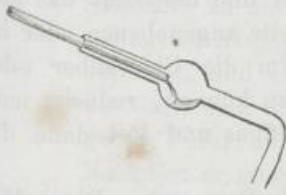
*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 107. 128.

**) 18 Thle. Kochsalz mit 15 Thln. fein gepulvertem Braunstein vermischt, werden mit einer völlig erkalteten Mischung von 45 Thln. englischer Schwefelsäure und 21 Thln. Wasser auf einmal übergossen. Nach dem Umschütteln beginnt eine gleichmässige Chlorentwicklung, die — wenn sie abnimmt — durch gelindes Erhitzen beschleunigt wird.

zersetzende abgewogene Schwefelverbindung, *E* ist der Wasser (oder — bei Anwesenheit von Antimon — eine Auflösung von Weinsäure in verdünnter Salzsäure) enthaltende Recipient, *F* ein gleichfalls etwas Wasser enthaltendes U-förmiges Rohr, *G* führt das entweichende Chlor in einen feuchten Kalkhydrat enthaltenden Schwefelsäureballon.

Sobald der Apparat zugerichtet ist, wägt man die Substanz in einem engen, an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen und bringt sie aus diesem mit der Vorsicht in die Kugel *D*, dass die Röhrenansätze rein bleiben (siehe Fig. 77). Wenn der Apparat mit Chlor gefüllt ist, verbindet man *D* mit *C* und lässt nun das Chlor

Fig. 77.



erst in der Kälte auf das Schwefelmetall einwirken. Sobald keine Veränderung mehr stattfindet, und der Recipient *E* ganz mit Chlorgas gefüllt ist, erhitzt man die Kugel *D* ganz gelinde und sorgt auch, indem man die Röhre *O* warm hält, dass sie sich nicht etwa durch den Sublimat eines flüchtigen Chlormetalls ver-

stopft. — Die Schwefelverbindung wird durch das Chlor völlig zerlegt, die Metalle gehen in Chlormetalle über, welche theils in der Kugel zurückbleiben, theils — sofern sie flüchtig sind, wie Chlorantimon, Chlorarsen, Quecksilberchlorid — in die Vorlage übergehen; der Schwefel verbindet sich mit dem Chlor zu Chlorschwefel, welcher in den Recipienten *E* fließt. Mit dem Wasser in Berührung kommend, zerlegt er sich anfänglich in Salzsäure und unterschweflige Säure, unter Abscheidung von Schwefel. Die unterschweflige Säure zerfällt ihrerseits in Schwefel und in schweflige Säure, und diese geht durch Einwirkung des Chlorwassers in *E* in Schwefelsäure über. Das Endresultat der Zersetzung ist demnach Schwefelsäure und mehr oder weniger abgeschiedener Schwefel. Die Operation ist beendet, wenn aus der Kugel nichts mehr — als etwa Eisenchlorid, dessen vollständige Verflüchtigung man nicht abzuwarten braucht — abdestillirt. Man erwärmt alsdann die Kugelhöhre von *D* nach *O* hin und bewirkt so, dass aller Chlorschwefel und die flüchtigen Chlormetalle nach *E*, mindestens aber an das Ende des Kugelrohres gelangen. Man lässt den Apparat noch eine kurze Weile zusammen, schneidet alsdann die Röhre unter der Biegung bei *O* ab und verschliesst das abgeschnittene, meist einen Theil der flüchtigen Chlorverbindungen enthaltende Ende mit einer hinten zugeschmolzenen, innen befeuchteten Glasröhre, indem man diese darüber stülpt. Man lässt Alles 24 Stunden stehen, damit während dieser Zeit die flüchtigen Chlormetalle Feuchtigkeit anziehen und sich dann in Wasser ohne Erhitzung lösen, löst die in dem abgeschnittenen Röhrenende enthaltenen Chlormetalle in verdünnter Salzsäure, spült es aus, vereinigt diese Lösung mit dem Inhalte der Röhren *E* und *F*, erwärmt sehr gelinde, bis das freie Chlor verjagt ist, und lässt noch so lange stehen, bis der abgeschiedene Schwefel, welcher anfangs flüssig erscheint, erhärtet ist. Man filtrirt denselben auf einem gewogenen

Filter ab, wäscht ihn aus, trocknet und wägt ihn. Das Filtrat fällt man mit Chlorbaryum (§. 132) und erfährt so auch die Menge des zu Schwefelsäure oxydirten Schwefels. — In der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit, welche ausser dem Chlorbaryumüberschuss die flüchtigen Chlormetalle enthält, scheidet und bestimmt man diese nach den im fünften Abschnitte angegebenen Methoden.

Die in der Kugelhöhre zurückgebliebene Chlorverbindung wird entweder als solche gewogen (Chlorsilber, Chlorblei) oder man löst sie, im Falle dies nicht zulässig ist (wie bei Kupfer, welches zum Theil als Chlorür, zum Theil als Chlorid zurückbleibt), in Wasser, Salzsäure, Königswasser oder einem anderen geeigneten Mittel und bestimmt das Metall, beziehungsweise die Metalle, nach den bereits angegebenen oder im fünften Abschnitte enthaltenen Methoden. Um die Chlorsilber oder Chlorblei enthaltende Kugelhöhre zurückwägen zu können, reducirt man die Chlormetalle zweckmässig durch Wasserstoffgas und löst dann die Metalle in Salpetersäure.

d. *Oxydation durch Quecksilberoxyd* (nach Bunsen). Diese Methode, deren Details bei der Bestimmung des Schwefels in organischen Körpern (§. 188. a. 4.) angegeben werden sollen, eignet sich namentlich zur Bestimmung des Schwefels in flüchtigen Verbindungen, oder in solchen, welche beim Erhitzen Schwefel entweichen lassen.

2. Methoden auf nassem Wege.

a. *Oxydation des Schwefels durch Sauerstoff abgebende Säuren**).

α. Man wägt die Schwefelmetalle im fein gepulverten Zustande in einem kleinen auf einer Seite zugeschmolzenen Glasröhrchen ab und wirft dasselbe in eine starke, ziemlich geräumige, mit einem Glasstopfen verschliessbare Flasche, welche eine zur Zersetzung mehr als hinreichende Menge von rother, rauchender (von Schwefelsäure vollkommen freier) Salpetersäure enthält. Unmittelbar nach dem Hineinwerfen verschliesst man die Flasche. Wenn die am Anfang stürmische Einwirkung nachgelassen hat, schüttelt man ein wenig um, und wenn hierdurch keine neue Reaction entsteht, und die Dämpfe in der Flasche sich verdichtet haben, nimmt man den Stopfen weg, spült ihn mit etwas Salpetersäure in die Flasche ab und erwärmt diese gelinde.

aa. Aller Schwefel ist oxydirt worden. Man verdünnt mit viel Wasser und bestimmt in der klaren**) Flüssigkeit die gebildete Schwefelsäure nach §. 132. (Man versäume nicht, den Nie-

*) Bei Anwesenheit von Blei, Baryt, Strontian, Kalk, Zinn und Antimon ist die Methode b. der Methode a. vorzuziehen.

**) Klar kann die Flüssigkeit natürlich nur dann sein, wenn die Metalle abwesend sind, welche mit Schwefelsäure unlösliche Salze bilden. Sind solche zugegen, so verfähre man nach bb., weil sich dann die vollständige Oxydation des Schwefels weniger sicher erkennen lässt.

derschlag vollständig mit heissem Wasser auszuwaschen und nach dem Wägen zu prüfen, ob durch verdünnte Salzsäure nichts aus dem Niederschlag aufgenommen wird). Die im Filtrat befindlichen Basen trennt man vom überschüssigen Barytsalz nach den im fünften Abschnitte anzugebenden Methoden. Hat man irgend viel Salpetersäure angewandt, so verdampfe man deren Ueberschuss nach Zusatz von etwas salpetersaurem Kali, bevor man die Schwefelsäure fällt.

- bb. Es schwimmt noch ungelöster Schwefel in der Flüssigkeit herum. Man fügt in kleinen Portionen chloresaures Kali oder auch starke Salzsäure zu und digerirt längere Zeit im Wasserbade. Hierdurch gelingt es häufig, den Schwefel ganz zu lösen. Sollte dies nicht eintreten, und zeigt sich der abgeschiedene Schwefel rein gelb, so verdünnt man mit Wasser, sammelt den Schwefel auf einem gewogenen Filter, wäscht ihn sorgfältig aus, trocknet und wägt ihn. Nachdem er gewogen, glüht man die ganze Menge desselben oder eine Probe, um beurtheilen zu können, ob derselbe rein war. Bleibt ein fixer Rückstand (gewöhnlich eingesprengter Quarz, Gangart etc., aber möglichenfalls auch schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaurer Baryt etc.), so ist dessen Gewicht von dem des unreinen Schwefels abzuziehen. In der von dem Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man die gebildete Schwefelsäure wie in aa. und addirt die daraus berechnete Schwefelmenge zu der direct gewogenen. Enthält der beim Glühen des Schwefels gebliebene Rückstand ein unlösliches schwefelsaures Salz, so ist dies nach §. 132 zu zerlegen und auch der darin enthaltene Schwefel zuzuzählen.

Bei Anwesenheit von Wismuth ist das Zufügen von chloresaurem Kali oder von Chlorwasserstoffsäure nicht rathlich, da Gegenwart von Chlor dessen Bestimmung erschwert.

β. Man mengt das fein gepulverte Schwefelmetall durch Umschüteln in einem trockenen Kolben mit gepulvertem schwefelsäurefreien chloresauren Kali und fügt mässig concentrirte Salzsäure in kleinen Portionen zu. Den Kolben bedeckt man mit einem Uhrglase oder umgestülpten Kölbchen. Wenn alles chloresaure Kali zersetzt ist, erwärmt man gelinde, zuletzt auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht. Je nachdem aller Schwefel gelöst ist oder nicht, verfährt man sodann nach α. aa. oder bb. Dass man im letzten Falle sogleich verdünnt und abfiltrirt, bedarf kaum besonderer Erwähnung. — Auch durch Erwärmen mit gewöhnlicher Salpetersäure und chloresaurem Kali lässt sich die Oxydation des Schwefels bewirken.

γ. Statt der in α. und β. genannten Oxydationsmittel wendet man öfters auch nur starkes Königswasser an, doch gelingt dann eine vollständige Ueberführung des Schwefels in Schwefelsäure seltener.

b. *Oxydation des Schwefels durch Chlor in alkalischer Lösung, nach Rivot, Bendant und Daguin* *).

Man erhitzt das sehr fein gepulverte Schwefelmetall oder den Rohschwefel (denn auch zur Schwefelbestimmung in solchem eignet sich die Methode) mehrere Stunden lang mit schwefelsäurefreier Kalilauge (wodurch freier Schwefel, sowie die Schwefelverbindungen des Arsens und Antimons gelöst werden), und leitet dann Chlor in die Flüssigkeit. Der Schwefel oxydirt sich schnell zu Schwefelsäure, welche in Form schwefelsauren Kalis gelöst wird, während die in Oxyde verwandelten Metalle ungelöst bleiben. Die abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird angesäuert und daraus die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt (§. 132). Arsen und Antimon gehen als Säuren mit dem Schwefel in die alkalische Lösung über; nicht so vorhandenes Blei, es geht in Hyperoxyd über und bleibt vollständig ungelöst, daher die beschriebene Methode bei Anwesenheit von Schwefelblei besonders zu empfehlen ist. Bei Gegenwart von Schwefeleisen bildet sich erst schwefelsaures Kali und Eisenoxydhydrat, welches bei weiterer Einwirkung des Chlors in eisensaures Kali überzugehen beginnt. Sobald sich daher die Flüssigkeit roth zu färben anfängt, unterbricht man den Chlorstrom und erwärmt — um die Eisensäure zu zerstören — einige Augenblicke mit etwas Quarzpulver.

Bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens tritt zuweilen, namentlich bei Anwesenheit von Quarzsand, Eisenkies, Kupferoxyd etc. eine heftige Entwicklung von Sauerstoff ein. Wenn diese Zersetzung beginnt, widersetzt sie sich fast vollständig der oxydirenden Wirkung des Chlors. Man kann sie jedoch bei der Analyse dadurch verhindern, dass man die zu untersuchenden Substanzen aufs Feinste pulvert.

B. Methoden, welche auf der Ueberführung des Schwefels in Schwefelwasserstoff, beziehungsweise Schwefelmetall beruhen.

a. Zur Bestimmung des Schwefels in den in Wasser löslichen Schwefelverbindungen der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden verfährt man, sofern sie überschüssigen Schwefel nicht enthalten, am besten nach §. 148. I. b. oder c. — Die Basen bestimmt man zweckmässig in einer besonderen Portion, die man durch Abdampfen mit Salzsäure oder Schwefelsäure oder — wenn nur Alkalimetalle zugegen sind — auch wohl durch Glühen mit 5 Thln. Chlorammonium in einem Porzellantiegel zerlegt. — (Enthalten die genannten Verbindungen überschüssigen Schwefel, so oxydirt man zum Behufe der Schwefelbestimmung entweder durch Chlor in alkalischer Lösung oder man verfährt nach B. c. oder nach C.; — enthalten sie unterschwefligsaures oder schwefligsaures Salz, so verfährt man nach §. 168.

b. Auch direct kann man den in alkalischen Flüssigkeiten als Einfach-Schwefelmetall oder Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall enthaltenen

*) Compt. rend. 1835. 855. — Journ. f. prakt. Chem. 61. 134.

Schwefel titriren, und zwar entweder mittelst einer ammoniakalischen Zinklösung oder mit einer ammoniakalischen Silberlösung von bekanntem Titre. Man setzt von jener so lange zu der Schwefelalkalimetalllösung, bis ein Tropfen alkalischer Bleilösung *) und ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit, neben einander auf Filtrirpapier gebracht, an der Durchdringungsstelle keine schwarze Linie mehr erzeugen (Fr. Mohr **); oder von dieser zu der mit Ammon versetzten und erhitzten Flüssigkeit, bis weitere Silberlösung in einer abfiltrirten Probe nur noch eine schwache Trübung erzeugt (Lestelle). Die Methoden eignen sich namentlich für technische Zwecke, z. B. zur Bestimmung des Schwefelnatriums in Soda-lauge etc.

c. Lässt sich aus Schwefelmetallen durch Erhitzen mit Salzsäure aller Schwefel als Schwefelwasserstoff austreiben, so kann man die Substanz in einem kleinen Kölbchen mit concentrirter Salzsäure bis zur gänzlichen Zersetzung und zur vollständigen Austreibung des Schwefelwasserstoffs erhitzen und letzteren nach §. 148. I. d. mittelst einer Auflösung von arsenigsauerm Natron bestimmen. — Ist die zu untersuchende Substanz eine Flüssigkeit, so empfiehlt sich zur Entbindung des Schwefelwasserstoffs der Apparat, welcher auf Seite 368, als zur Austreibung der Kohlensäure dienlich, abgebildet und beschrieben ist. — Bei Polysulfureten ist der in dem Entwicklungskolben abgeschiedene Schwefel abzufiltriren und zu wägen.

C. Methode, welche auf der Abscheidung und Wägung des Schwefels beruht.

Zur Bestimmung des Schwefels in Schwefellebern (alkalischen Polysulfureten) bedient man sich nach M. Mortreux ***) zweckmässig des folgenden Verfahrens. Man extrahirt 10 Grm. mit ausgekochtem Wasser, erhöht das Filtrat durch Auswaschen auf 100 Grm. oder CC. und bringt 10 Grm. oder CC., welche alsdann den löslichen Theil von 1 Grm. Substanz enthalten, in eine mit einem Glashahn versehene, 40 bis 45 CC. fassende Bürette, deren unterer Auslauf schräg abgeschnitten und eng ist. Man fügt jetzt, unter zeitweisem Umschütteln der verstopften Bürette, eine Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung (1 Thl. Jod, 1 Thl. Jodkalium, 5 Thle. Wasser) zu, bis die Flüssigkeit eben ganz entfärbt ist, und eine Probe ein mit Eisenvitriollösung getränktes und getrocknetes Papier nicht mehr bräunt. Nachdem man nun 8 bis 10 CC. Schwefelkohlenstoff zugesetzt hat, verstopft man, drückt mit dem Finger auf den Stopfen und schüttelt. Man hält jetzt die Bürette eine Zeit lang verkehrt, dreht sie dann um, lässt die Lösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff fast ganz in ein gewogenes Schälchen abfließen, bringt eine neue

*) Aus Bleizucker, weinsteinsauerm Natronkali und Natronlauge durch Erhitzen zu bereiten. — **) Lehrbuch der Titrimethode, 2te Aufl. 379.

***) Zeitschrift für analyt. Chem. 1. 390.

Portion Schwefelkohlenstoff in die Bürette, mischt, lässt den Schwefelkohlenstoff wieder in das Schälchen ablaufen und wiederholt endlich diese Operation noch einmal. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs wägt man den zurückbleibenden Schwefel.

Dritte Gruppe.

Salpetersäure, Chlorsäure.

§. 149.

1. Salpetersäure.

I. Bestimmung.

Wenn man freie Salpetersäure in einer Lösung hat, welche keine andere Säure enthält, so bestimmt man dieselbe am einfachsten maassanalytisch, indem man sie mit einer verdünnten Natronlauge von bekanntem Gehalt neutralisirt (vergl. den speciellen Theil, Abschnitt Acidimetrie). — Auch folgende Methode führt zum Ziel. Man versetzt die Lösung mit Barytwasser, bis die Reaction eben alkalisch geworden ist, verdampft die Lösung langsam an der Luft bis fast zur Trockne, verdünnt den Rückstand mit Wasser, filtrirt die nicht mehr alkalische Lösung, wäscht den durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure auf den Ueberschuss des Barytwassers gebildeten kohlensauren Baryt aus, bestimmt in dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrat den Baryt nach §. 101 und berechnet für je 1 Aeq. Baryt 1 Aeq. Salpetersäure. — Endlich lässt sich freie Salpetersäure auch in der Art auf einfache Weise bestimmen, dass man sie mit Ammon übersättigt, die Flüssigkeit in einem gewogenen Platinschälchen zur Trockne verdampft und den bei 110 bis 120° C. getrockneten Rückstand ($\text{NH}_4\text{O}, \text{NO}_5$) wägt (Schaffgotsch).

II. Trennung der Salpetersäure von den Basen und Bestimmung der gebundenen Salpetersäure.

Die Bestimmung der gebundenen Salpetersäure ist eine wichtige und zuweilen schwierige Aufgabe. Mit ihrer Lösung haben sich in neuerer Zeit viele Chemiker beschäftigt. Ich muss von vornherein rathen, die Methode, welche man bei einer Untersuchung zu wählen gedenkt, vorerst an abgewogenen Mengen eines reinen salpetersauren Salzes wiederholt zu prüfen, auf dass man das Verfahren genau kennen lerne und sich zunächst die Geschicklichkeit erwerbe, ohne welche bei den zum Theil complicirten Methoden ein Gelingen nicht erwartet werden kann. Bei der grossen Zahl von Methoden, welche in Vorschlag gekommen sind, muss ich mich darauf beschränken, die einfachsten und besten anzuführen.

a. *Methoden, welche auf der Verflüchtigung der Salpetersäure auf trockenem Wege beruhen.*

α. In Salzen, welche schwere Metalloxyde oder Erden enthalten, kann die Bestimmung der Salpetersäure durch blosses Glühen der wasserfreien Verbindungen bewerkstelligt werden. Ist man sicher, dass die Oxyde in dem Zustande zurückbleiben, in welchem sie in dem zersetzten Salze enthalten waren, so giebt der Gewichtsverlust geradezu den Gehalt an Salpetersäure an.

β. Liegen salpetersaure Salze vor, deren Glührückstände keine constante Zusammensetzung haben, oder bei deren Glühen die Tiegel stark angegriffen werden (salpetersaure Alkalien, salpetersaure alkalische Erden), so schmelzt man die wasserfreie, auch von organischen und sonstigen flüchtigen Körpern freie Substanz mit einem nicht flüchtigen Schmelzmittel und bestimmt die Salpetersäure aus dem Gewichtsverlust. Als Schmelzmittel sind vorgeschlagen worden: Boraxglas von v. Schaffgotsch *) (auf 1 Nitrat 3 Thle. Boraxglas), saures chromsaures Kali von Persoz **) (auf 1 Nitrat etwa 2 Thle. saures chromsaures Kali) und Kieselsäure von Reich ***). Alle drei liefern befriedigende Resultate, wenn die Versuche mit genauer Kenntniss und sorgfältiger Berücksichtigung der Eigenthümlichkeiten der einzelnen Schmelzmittel angestellt werden †). Am meisten empfiehlt sich (weil sich das Schmelzmittel leicht beschaffen lässt, und die Ausführung am leichtesten und sichersten gelingt) die Kieselsäure. — Ich beschreibe die Methode im Folgenden in ihrer Anwendung auf Kali- oder Natron-Salpeter.

Man schmelzt denselben bei niederer Temperatur, giesst ihn in ein erwärmtes Porzellanschälchen aus, pulvert und trocknet das Pulver vor dem Abwägen nochmals scharf. Man bringt jetzt in einen Platintiegel 2 bis 3 Grm. Quarzpulver, glüht gut und bestimmt das Gewicht nach dem Erkalten. Dazu bringt man etwa 0,5 Grm. des nach Angabe vorbereiteten Salpeterpulvers, mengt gut und überzeugt sich durch die Wage, dass beim Mengen nichts verloren gegangen ist. — Der bedeckte Tiegel wird einer schwachen, bei Tage eben sichtbaren Rothglühhitze eine halbe Stunde lang ausgesetzt und nach dem Abkühlen mit dem Deckel gewogen. Der Gewichtsverlust ist gleich der gesuchten Menge Salpetersäure. — Schwefelsaure Salze oder Chloralkalimetalle werden bei der angegebenen Temperatur nicht zersetzt; erhitzt man aber stärker, so können sich letztere verflüchtigen. Die Einwirkung reducirender Gase ist zu vermeiden. Die Beleganalysen, welche Reich a. a. O. mittheilt, sowie in meinem

*) Poggend. Annal. 57. 260.

**) Répertoire de Chim. appliqué 1861. 253. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 85.

***) Berg- und Hüttenmännische Zeitschrift 1861. Nr. 21. — Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 86.

†) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 181.

Laboratorium ausgeführte Analysen *) gaben sehr befriedigende Resultate.

b. *Methode, welche auf dem Abdestilliren des Salpetersäurehydrats beruht.*

Durch Destillation salpetersaurer Salze mit mässig verdünnter Schwefelsäure lassen sich alle salpetersauren Salze zersetzen. Das in die Vorlage übergehende Salpetersäurehydrat lässt sich dann nach I. maassanalytisch oder gewichtsanalytisch bestimmen. Dieses schon von Gladstone**) empfohlene Verfahren ist neuerdings von H. Rose und Finkener***) sorgfältig studirt worden. Um genaue Resultate zu erhalten, destillirt man 1 bis 2 Grm. des salpetersauren Salzes mit einem erkalteten Gemisch von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser. Auf 1 Grm. Salpeter nehme man 5 CC. Schwefelsäure und 10 CC. Wasser. Die Destillation geschieht entweder unter Anwendung eines Thermometers bei 160° bis 170° C. im Paraffin- oder Sandbad (Zeitdauer der Destillation bei 1 bis 2 Grm. Salpeter 3 bis 4 Stunden) oder im luftverdünnten Raum unter Anwendung eines Wasserbades. Letzteres Verfahren ist das bessere. — Zu ersterem verbindet man den ausgezogenen und abwärts gebogenen Hals der tubulirten Retorte mit einer U-förmigen Röhre mit kugelförmigen Erweiterungen, so unten wie an den Schenkeln. Diese Vorlage enthält eine abgemessene Menge Normal-Natron- oder Kalilauge (§. 215). — Die Destillation im luftleeren Raum lässt sich, ohne Anwendung einer Luftpumpe, nach Finkener also ausführen: Man bringt die abgemessene Menge von Wasser und concentrirter Schwefelsäure in die tubulirte Retorte und die erforderliche Menge titrirter Kali- oder Natronlösung, die man bis zu 30 CC. verdünnt, in einen Kolben mit engem Halse von ungefähr 200 CC. Inhalt. Darauf verbindet man mittelst einer Kautschukröhre den Kolben mit der Retorte luftdicht, so dass die ausgezogene Spitze der Retorte bis nahe in den Bauch des Kolbens reicht, und erhitzt bei geöffnetem Tubus sowohl den Inhalt der Retorte als auch den des Kolbens bis zum Kochen. Wenn durch längeres Kochen die Luft aus dem Apparate entfernt worden ist, bringt man das in einem kleinen Glasröhrchen abgewogene Salz durch den Tubus in die Retorte, verschliesst dieselbe dann sofort luftdicht und entfernt zugleich die Lampen. Man destillirt dann im Wasserbade die Salpetersäure ab, während der Kolben abgekühlt wird. Die Menge der übergegangenen Salpetersäure wird schliesslich durch Rücktitrirung des noch freien Alkalis gefunden. Fürchtet man, durch einmalige Destillation nicht alle Salpetersäure in die Vorlage getrieben zu haben, so kann man durch Erhitzung des Kolbens und Abkühlung der Retorte Wasser in diese destilliren, worauf

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 184.

**) Journ. f. prakt. Chem. 64. 442.

***) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 309.

dann
so er
tate
Bei
zur
Silbe
oxyd

Alka
dass
anal
Lösu
Nach
sitze
dari
Gan
wur
früh
saur
von
gute

hyd
dure
gros
Aus
lich
filtr
dess

von
Um
4 H

sch
der

dann die Destillation aus der Retorte noch einmal wiederholt wird. Das so erhaltene Destillat ist stets frei von Schwefelsäure, daher die Resultate sehr genau. Die Base bleibt als schwefelsaures Salz in der Retorte. Bei Anwesenheit von Chlormetall setzt man dem Inhalte der Retorte eine zur Zersetzung des Chlormetalles genügende Menge gelösten schwefelsauren Silberoxyds oder — wenn viel Chlormetall zugegen ist — feuchten Silberoxydes zu. Man erhält alsdann die Salpetersäure gänzlich frei von Chlor.

c. *Methoden, welche auf der Zersetzung salpetersaurer Salze durch Alkalien und alkalische Erden beruhen.*

α. Salpetersaure Salze, deren Basen durch ätzende oder kohlen-saure Alkalien vollständig abgeschieden werden, kann man — vorausgesetzt, dass sich basische Salze nicht mit niederschlagen — einfach in der Weise analysiren, dass man sie mit einer überschüssigen Menge einer titrirten Lösung von Kali oder Natron oder auch von kohlen-saurem Alkali kocht. Nach dem Erkalten verdünnt man auf $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Liter, mischt, lässt ab-sitzen, zieht einen Theil der überstehenden klaren Flüssigkeit ab, bestimmt darin das noch freie Alkali und erfährt, nach Berechnung vom Theil aufs Ganze, die Menge des durch Salpetersäure gebundenen. Dieses Verfahren wurde von Langer und Wawnikiewicz *) angewandt, war aber schon früher genau bekannt **). Hayes erhielt mittelst desselben bei salpeter-saurem Silberoxyd und salpetersaurem Wismuthoxyd gute, bei Zersetzung von salpetersaurem Quecksilberoxydul durch kohlen-saures Natron minder gute Resultate ***).

β. In salpetersauren Salzen, deren Basen durch Baryt- oder Kalk-hydrat oder durch die kohlen-sauren Salze der genannten Basen (oder auch durch Schwefelbaryum) gefällt werden, kann man die Salpetersäure mit grosser Genauigkeit in der Art bestimmen, dass man nach geschehener Ausfällung in der Kälte oder Hitze filtrirt, durch das Filtrat erforder-lichen Falles Kohlensäure leitet, bis aller Baryt ausgefällt ist, erhitzt, filtrirt und im Filtrat den Baryt mittelst Schwefelsäure bestimmt. 1 Aeq. desselben entspricht 1 Aeq. Salpetersäure.

d. *Methoden, welche auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür beruhen.*

α. Die Einwirkung freier Salpetersäure auf Eisenchlorür ist zuerst von Pelouze †) zur Bestimmung der Salpetersäure benutzt worden. Die Umsetzung erfolgt nach dem Schema: $6 \text{FeCl} + \text{KO,NO}_5 + 4 \text{HCl} = 4 \text{HO} + \text{KCl} + 3 \text{Fe}_2\text{Cl}_3 + \text{NO}_2$.

Pelouze benutzt diese Grundlage in der Art, dass er eine über-schüssige bekannte Menge Eisenchlorür anwendet und den noch vorhan-denen Rest mit Chamäleon bestimmt. Seine die Ausführung betreffende

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 117. 230.

**) Vergl. meine Anleit. zur quant. Analyse, 4te Aufl. §. 149. II. e.

***) H. Rose, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 306.

†) Journ. f. prakt. Chem. 40. 324.

Vorschrift, welche ich in der Anmerkung mittheile*), gibt zuweilen gute, zuweilen unrichtige, nie ganz zuverlässige Resultate. Hierin stimmen Alle überein, die sich kritisch mit der Methode beschäftigt haben, vergl. Fr. Mohr**), Abel und Bloxam***). Auch die vielfachen in meinem Laboratorium angestellten Versuche bestätigten es mir.

Als Gründe der mangelhaften Genauigkeit sind folgende zu nennen:

a. Vor Allem Einwirkung von Luft auf das in dem Kolben neben Wasserdampf vorhandene Stickoxydgas, wodurch Salpetersäure regenerirt wird.

b. Nicht vollständiges Austreiben des Stickoxyds aus der Flüssigkeit, wodurch sie mehr Chamäleonlösung reducirt, als ihrem Eisenoxydgelhalte entspricht; nur bei verdünnten Lösungen zu befürchten.

c. Entweichen von Salpetersäure, bevor sie auf das Eisenchlorür eingewirkt hat; bei sehr raschem Kochen der Flüssigkeit nach Zusatz des salpetersauren Salzes und bei relativ geringem Ueberschuss an Eisenchlorür zu besorgen.

d. Wohl auch dann und wann Verlust an Eisen bei unvorsichtigem Kochen; namentlich dann zu befürchten, wenn ein Theil des Eisenchlorürs sich oberhalb der Flüssigkeit in fester Gestalt absetzt.

Es ist mir gelungen, die Ausführung so zu modificiren, dass alle diese Fehlerquellen vermieden und Resultate erlangt werden, die in Betreff ihrer Zuverlässigkeit und Genauigkeit vollkommen befriedigend sind.

Man nehme eine tubulirte Retorte von etwa 200 CC. Inhalt mit langem Halse und spanne sie so ein, dass letzterer ein wenig schräg aufwärts gerichtet ist. Man bringe in ihren Bauch etwa 1,5 Grm. feinen Clavierdraht (genau abgewogen) und setze etwa 30 bis 40 CC. reine rauchende Salzsäure zu. Man leite jetzt durch den Tubulus, mittelst einer nur etwa 2 Centimeter in die Retorte reichenden Glasröhre, durch Kalilauge gewaschenes Wasserstoffgas oder reines kohlen-saures Gas ein und verbinde den Hals der Retorte mit einem U-förmigen, etwas Wasser enthaltenden Rohre. Den Bauch der Retorte setze man auf ein Wasserbad und erhitze gelinde bis zu erfolgter Lösung des Eisens. Man lasse jetzt im Wasserstoffstrome, beziehungsweise Kohlensäurestrome, erkalten,

*) Man löst 2 Grm. Clavierdraht in 80 bis 100 CC. reiner concentrirter Salzsäure unter Erwärmen in einem etwa 150 CC. fassenden Kolben auf, der durch einen eingepasste Glasröhre enthaltenden Stopfen verschlossen ist, bringt dann 1,2 Grm. des zu prüfenden salpetersauren Kalis oder eine äquivalente Menge eines anderen salpetersauren Salzes hinzu und erhitzt, nach wieder aufgesetztem Kork, rasch zum Sieden. Nach 5 bis 6 Minuten giesst man die wieder hell gewordene Flüssigkeit in einen grösseren Kolben, verdünnt mit Wasser stark und verfährt nach §. 112. 2. a.

**) Lehrbuch der Titrimethode I. 216.

***) Quart. Journ. of the Chem. Soc. IX. p. 97, — auch Journ. f. prakt. Chem. 69. 262.

verstärke den Gasstrom und werfe durch den Hals der Retorte das in einem kleinen Röhrchen abgewogene salpetersaure Salz (dessen Menge so zu berechnen ist, dass darin nicht mehr als etwa 0,200 Grm. Salpetersäure enthalten ist) sammt dem Röhrchen in den Bauch der Retorte. Nachdem die Verbindung des Halses mit dem U-förmigen Rohre hergestellt ist, erhitze man den Inhalt der Retorte im Wasserbade etwa $\frac{1}{4}$ Stunde, entferne alsdann das Wasserbad, erhitze nunmehr mit der Lampe zum wallenden Kochen, bis die durch das absorbirte Stickoxydgas dunkel gefärbte Lösung die Farbe des Eisenchlorids angenommen hat, und setze auch nach Erreichung dieses Punktes das Kochen noch einige Minuten fort. Hierbei ist zu beachten, dass man durch jeweiliges Umschütteln Sorge tragen muss, dass sich an der Retortenwandung nirgends trockenes Salz absetze. Bevor man mit dem Kochen aufhört, verstärke man den Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom, auf dass nicht beim Wegnehmen der Lampe durch das U-förmige Rohr Luft eintrete. Man lässt im Gasstrome erkalten, verdünnt mit Wasser stark und bestimmt endlich das noch als Oxydul vorhandene Eisen mit Chamäleonlösung. — 168 Eisen, welche durch die Salpetersäure aus Chlorür in Chlorid verwandelt worden sind, entsprechen 54 Salpetersäure. Meine, Annal. der Chem. u. Pharm. 106. 217, mitgetheilten Versuche lieferten, bei Bestimmung der Salpetersäure in reinem Salpeter, 100,1 — 100,03 — 100,03 und 100,5 statt 100.

Bei Titrirung einer Salzsäure enthaltenden Eisenoxydullösung mit Chamäleonlösung erhält man nur dann richtige Resultate, wenn bei der Feststellung des Wirkungswerthes und beim Gebrauch der Chamäleonlösung dieselben Verhältnisse in Betreff des Salzsäuregehaltes, des Verdünnungsgrades und der Temperatur obwalten, und zwar deshalb, weil neben der eigentlichen Reaction ($10 \text{ FeO} + \text{Mn}_2 \text{O}_7 = 5 \text{ Fe}_2 \text{O}_3 + 2 \text{ MnO}$) eine Nebenreaction ($7 \text{ HCl} + \text{Mn}_2 \text{O}_7 = 5 \text{ Cl} + 2 \text{ MnCl} + 7 \text{ HO}$) hergeht, eine Einwirkung der Uebermangansäure auf Salzsäure, in Folge welcher etwas Chlor frei wird. Dieses Chlor wirkt bei grosser Verdünnung nicht mehr oxydirend auf Eisenoxydul, sondern es tritt ein Zustand des Gleichgewichts in der Eisenoxydul, Chlor und Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit ein, welcher sich ändert durch Hinzubringen einer weiteren Menge jedes einzelnen Körpers, der sich also auch in verschiedener Weise geltend macht, wenn von Anfang an die Menge der Salzsäure eine verschiedene war (Löwenthal und Lenssen*). — Da es aber schwierig ist, die obige Bedingung richtiger Resultate einzuhalten, so verfährt man bei Titrirung salzsäurehaltiger Lösungen (bei salzsäurefreien, schwefelsäurehaltigen braucht man an dem gewöhnlichen Verfahren [S. 229] nichts zu ändern) nach der folgenden Methode:

Man stellt den Titre der Chamäleonlösung mittelst in verdünnter Schwefelsäure gelösten Eisens fest, bringt die zu prüfende, das Eisen als

*) Zeitschrift für analyt. Chem. 1. 329.

Oxydul enthaltende Flüssigkeit auf $\frac{1}{4}$ Liter, fügt zu einer grösseren Menge mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers 50 CC. der Eisenoxydul-lösung, titirt mit Chamäleon, gibt wieder 50 CC. der Eisenlösung zu, titirt neuerdings, setzt wieder 50 CC. zu etc. und lässt erst die bei der dritten und vierten Titirung erhaltenen Zahlen, welche constant sind (während die bei der ersten und zuweilen auch noch bei der zweiten Portion erhaltenen Zahlen differiren), gelten. Vom Theil aufs Ganze berechnet geben sie die dem Eisenoxydulgehalt proportionale Menge Chamäleon-lösung genau an.

β. Seit man das Eisenoxyd mit Genauigkeit direct zu titiren gelernt hat, ist es in der Regel bequemer und genauer, nicht (wie bei α.) das nach Einwirkung der Salpetersäure unoxydirt gebliebene Eisenoxydul, sondern, wie dies zuerst C. D. Braun *) vorgeschlagen und ausgeführt hat, das entstandene Eisenchlorid zu bestimmen.

Die folgende Art der Ausführung empfehle ich als die beste: Man gebraucht ausser den Erfordernissen zur Titirung des Eisenchlorids mittelst Zinnchlorürs **) (S. 242) eine saure Eisenoxydullösung, welche man zweckmässig bereitet, indem man 100 Grm. möglichst oxydfreien Eisenvitriol in Salzsäure von 1,10 bis 1,12 specif. Gewicht zu 500 CC. löst. Da jedoch diese Lösung nicht leicht ganz oxydfrei zu erhalten ist, so bestimme man in 50 CC. den geringen Gehalt an Oxyd mit Zinnchlorür (S. 242).

Man bringt das abgewogene salpetersaure Salz sammt 50 CC. der sauren Eisenoxydullösung (oder je nach Umständen mehr oder weniger) in einen langhalsigen Kolben, auf welchen ein doppelt durchbohrter Pfropf passt. Derselbe trägt zwei Glasröhren, von denen die eine fast in den Bauch des Kolbens reicht, während die andere nur wenig einragt. Man leitet Kohlensäure durch erstere ein, erhitzt sodann, und zwar anfangs gelinde, allmählich zum Sieden, bis die Flüssigkeit die schwärzliche Farbe verloren und die reine Farbe des Eisenchlorids angenommen hat, und bis das austretende Gas einen frisch mit Jodkaliumstärkekleister bestrichenen (ungetrockneten) Papierstreifen nicht mehr bläut. Man nimmt jetzt den Pfropf mit den Röhren weg, spült die längere nöthigenfalls ab und bestimmt nach Verdünnen des Rückstandes mit dem gleichen oder doppelten Volum Wasser das Eisenchlorid nach Seite 242. Das Erkalten zum Behufe der Titirung des kleinen Zinnchlorürüberschusses mit Jodlösung lässt man zweckmässig im Kohlensäurestrom geschehen. — Von der verbrauchten Zinnchlorürlösung zieht man erstens den kleinen Ueberschuss ab, den man mit Jodlösung ermittelt hat, zweitens die kleine Menge, welche dem in den 50 CC. verwendeter Eisenoxydullösung ent-

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 421.

**) Bewahrt man das Zinnchlorür in der Seite 397 in der Anmerkung beschriebenen Flasche auf, so ändert sich der Titre desselben nicht (Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 57).

halte
entf
peter
(168

Eisen
ridlö
Eisen
tirt.

stim
und
nisch
eine

ausg
enge
10 C
zes,
ges
und
Eise
Zurü

62. 1

haltenen Oxyd entspricht. Der Rest giebt das im entstandenen Eisenoxyd enthaltene Eisen und, wenn man dies mit 0,32143 multiplicirt, die Salpetersäure an. Die genannte Zahl folgt aus der Gleichung $6 \text{ Aeq. Fe (168)} : 1 \text{ Aeq. NO}_3 (54) = \text{das als Oxyd vorhandene Eisen} : x$.

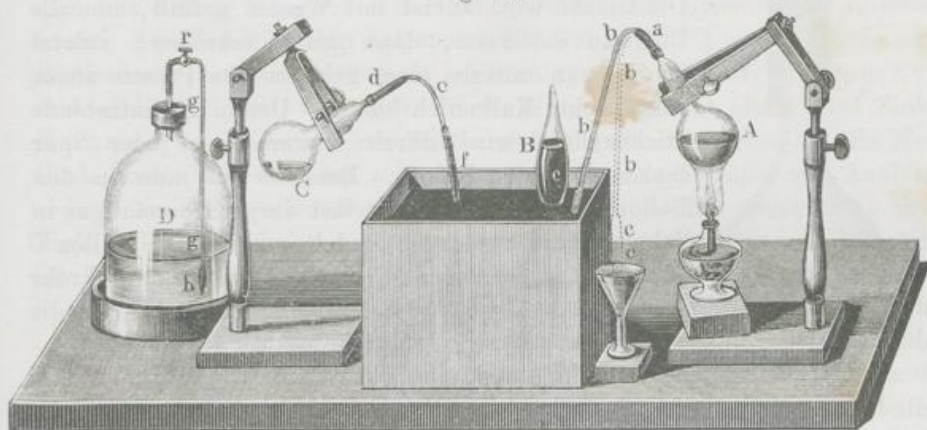
Man erkennt, dass man am besten ein für alle Mal den bekannten Eisengehalt der zur Titrestellung des Zinnchlorürs dienenden Eisenchloridlösung mit obiger Zahl multiplicirt und das Product als die 10 CC. Eisenchloridlösung entsprechende Salpetersäure-Zahl auf der Flasche notirt. — Resultate durchaus befriedigend*).

γ . Nach Schlösing**).

Die folgende Methode, welche von Schlösing namentlich zur Bestimmung der Salpetersäure im Taback gebraucht worden ist, kann — und dies ist ein sehr wichtiger Umstand — auch bei Anwesenheit organischer Stoffe angewandt werden. Dieselbe ist kein Vorschlag, sondern eine durch vielfältige Versuche bewährte Methode.

Sie erfordert den in Fig. 78 dargestellten Apparat.

Fig. 78.



Man bringt das gelöste salpetersaure Salz in den Ballon A, dessen ausgezogener Hals durch eine vulkanisirte Kautschukröhre *a* mit einer engen Glasröhre *b* verbunden wird, *c* ist eine zweite mit *b* verbundene, 10 Cm. lange enge Kautschukröhre. — Man kocht die Lösung des Salzes, welche neutral oder alkalisch sein muss, bis sie nur noch ein geringes Volumen einnimmt, treibt durch die Wasserdämpfe alle Luft aus A und den Röhren, taucht zuletzt *c* in ein Glas, welches eine Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure enthält, entfernt die Lampe, regulirt das Zurücksteigen durch Zusammendrücken des Schlauches *c* mit den Fingern

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 38.

***) Annal. de Chim. 3. sér. Tom. 40. 479, — auch Journ. f. prakt. Chem. 62. 142.

und lässt, wenn die Eisenlösung fast absorbirt ist, noch drei- bis viermal Salzsäure in getrennten Portionen zurücksteigen, um die Röhre, was unerlässlich nothwendig ist, ganz von Eisenchlorür zu befreien. Noch ehe Luft in die Röhre dringen konnte, schliesst man *c* mit einem eisernen Quetschhahn, taucht *c* unter das Quecksilber der Wanne und führt ihr Ende unter die Glocke *B*. — Man setzt jetzt die Lampe wieder unter *A*, um die Reaction vor sich gehen zu lassen, ersetzt unmittelbar darauf den Quetschhahn durch den Druck der Finger und hebt diesen wieder auf, sobald sich ein Druck von innen nach aussen geltend macht. In etwa 8 Minuten ist die Reaction gewöhnlich beendet; ist dies der Fall, so nimmt man *c* unter *B* weg. — *B* ist eine aus einem Vorstoss gemachte kleine Glocke. Sie muss das drei- bis vierfache Volumen des aufzufangenden Gases fassen; bei stürmischer Gasentwicklung wird es zuweilen nöthig,

Fig. 79.



die zur besseren Abkühlung der Dämpfe in der Wanne unterzutauchen. Der obere Theil von *B* ist so ausgezogen, wie es Fig. 79 darstellt, auf dass ihr Hals später bequem in einen Kautschukschlauch geschoben und auch die Spitze leicht abgebrochen werden kann. Die Glocke wird zuerst mit Wasser gefüllt, um alle Luft zu entfernen, dann mit Quecksilber; zuletzt bringt man mittelst einer gekrümmten Pipette zuvor ausgekochte Kalkmilch hinein. Das in *B* eintretende Stickoxydgas wird durch letztere von jeder Spur sauren Dampfes befreit. Dasselbe soll nun in den Ballon *C* gebracht und daselbst durch Sauerstoffgas in Salpetersäure zurückverwandelt werden. Der Ballon *C* enthält etwas Wasser; er ist durch das Kautschukrohr *d* mit dem Glasrohr *e* verbunden, welches an seinem anderen Ende die dünne, 10 Cm. lange Kautschukröhre *f* trägt.

Man erhitzt jetzt das in *C* enthaltene Wasser zum Kochen, bis durch die Wasserdämpfe alle Luft aus dem Ballon und den Röhren ausgetrieben ist, verbindet *f* mit der Spitze der Glocke *B*, welche man mit dem Diamant zuvor ein wenig geritzt hat, und bricht dann das Ende dieser Spitze ab. Anfangs schlägt sich der Dampf in der Glocke nieder, wobei gleichzeitig die kleine Menge in der Spitze haftender Kalkmilch herausgetrieben wird. Nimmt man aber jetzt die Lampe weg, so beginnt bald ein entgegengesetzter Strom, der das Stickoxydgas in den Ballon treibt. Geht dies zu schnell, so drückt man *f* mit den Fingern zusammen. Sobald die Kalkmilch in der Glocke fast bis an den Rand der Röhre *f* tritt, schliesst man *f* mit einem Quetschhahn. Man lässt jetzt, um auch den letzten Rest des Stickoxydgases nach *C* zu bringen, 20 bis 30 CC. reines Wasserstoffgas in die Glocke treten und auch dieses wie zuvor absorbiren. Jetzt schliesst man *f* mit dem Quetschhahn, entfernt sein Ende von der Spitze der Glocke, verbindet es dafür mit der Glasröhre *h* des Sauerstoffbehälters *D*, öffnet dessen Hahn *r*, dann auch den Quetschhahn und

lässt
reich
stin
ter

ges
als
Prüf
fried
Men
sehr
Sch
auf

in w
so g
man
kan
Best
und
Ha
thoc
orge
Zink
im
Sie

dess
das
tur
dun
fließ
tal
fließ
sam
auf

L. C

lässt auf diese Weise Sauerstoff nach *C* treten. Sobald der Zweck erreicht, schliesst man *r*, trennt *h* und *f*, wartet eine Viertelstunde und bestimmt alsdann die regenerirte freie Salpetersäure mittelst ganz verdünnter Natronlauge (§. 215).

Das Gelingen der Methode ist wesentlich bedingt durch vollständiges Austreiben der Luft aus *A* und *C*. Die Versuche, welche Schlösing als Belege ausgeführt hat (und ebenso die in meinem Laboratorium bei Prüfung der Methode erhaltenen Resultate *) sind in hohem Grade befriedigend. Bei kleinen Salpetersäuremengen ist es vortheilhaft, die Menge des Eisenchlorürs beträchtlich zu vermehren. Zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Salpetersäure (unter 0,010 Grm.) wendet Schlösing einen etwas abweichenden Apparat an, in Betreff dessen ich auf die Originalabhandlung verweisen muss.

e. *Methoden, welche auf der Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak beruhen.*

Erhitzt man ein salpetersaures Salz in einer alkalischen Flüssigkeit, in welcher Wasserstoff im status nascens in genügender Menge auftritt, so gelingt es, alle Salpetersäure in Ammoniak überzuführen**), so dass man aus dessen Menge die der Salpetersäure mit Genauigkeit ableiten kann. Auf dieses Princip hat zuerst Fr. Schulze***) eine Methode zur Bestimmung der Salpetersäure gegründet, bald darauf Harcourt †) und gleichzeitig Siewert ††). Schulze reducirt mit platinirtem Zink, Harcourt und Siewert mit Zink und Eisenfeile. Letzterer hat die Methode auch (aber bis jetzt noch ohne befriedigende Erfolge) zur Analyse organischer Nitroproducte zu benutzen versucht. — Die Anwendung von Zink und Eisen scheint die günstigsten Resultate zu geben, weshalb ich im Folgenden zuerst das Verfahren von Harcourt, dann das von Siewert beschreibe.

Harcourt bedient sich des in Fig. 80 (a. f. S.) dargestellten Apparates, dessen Einrichtung ohne Weiteres verständlich ist. Man beginnt damit, das Rohr *e* in verticale Lage zu bringen, indem man es in der Tubulatur um einen Halbkreis dreht, lässt alsdann aus der Bürette eine zur Bindung des Ammoniaks mehr als genügende Menge titrirter Säure nach *d* fließen, bringt etwas Lackmustinctur hinzu, dreht die Röhre *e* horizontal und lässt auch in ihre Kugeln aus der Bürette etwas titrirte Säure fließen. Nunmehr nimmt man die Flasche *a* weg, während ihre Röhre sammt Pfropf sowie die etwas Wasser enthaltende kleine Kochflasche *b* auf dem Sandbade in unveränderter Stellung bleiben, und bringt in *a* un-

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 39.

**) In saurer Lösung gelingt die Ueberführung auch, aber nicht vollständig. L. Gmelin, Martin.

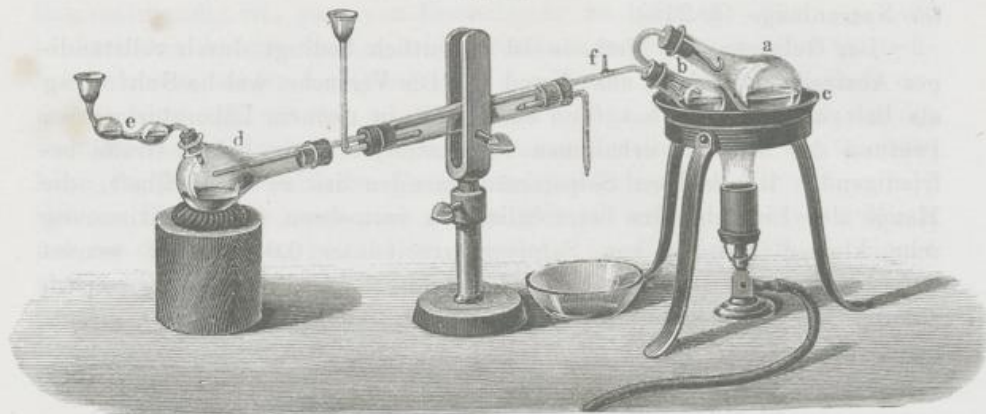
***) Chem. Centralblatt 1861. 657 u. 833.

†) Journ. of the Chem. Soc. XV. 385 u. Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 14.

††) Annal. d. Chem. u. Pharm. 125. 293.

gefähr 50 Grm. fein granulirtes Zink und etwa 25 Grm. Eisenfeile, welche durch Sieben und darauf folgendes Glühen in einem verschlossenen Tie-

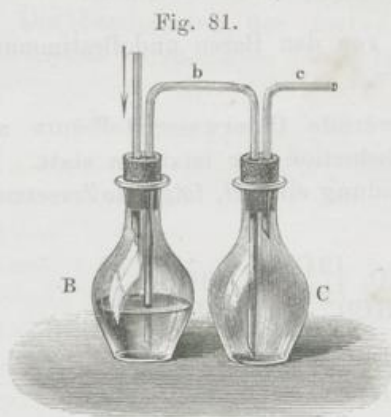
Fig. 80.



gel gereinigt worden ist, dann fügt man das abgewogene salpetersaure Salz (z. B. 0,5 Salpeter) 20 CC. Wasser und 20 CC. Kalilauge von 1,3 specif. Gewicht zu. — Jetzt wird der Theil des Sandbades *c*, welcher sich unter *a* befindet, erhitzt, bis der Inhalt von *a* ins Kochen kommt. Wenn die Luft- und Wasserstoffblasen die Flüssigkeit in *e* ruhig passiren, ist ein Ammoniakverlust nicht zu befürchten. Sobald die Destillation begonnen hat, stellt man die Lampe so, dass auch das Wasser in dem Kölbchen *b* gelinde siedet. Die Flüssigkeit wird so in einer Operation zweimal destillirt, und die Spuren Kali, welche aus *a* übergehen, werden in *b* vollständig zurückgehalten. Das Ende der beiden Ausgangsröhren ist zur weiteren Sicherheit ausgezogen und zu einem Haken aufgebogen. Die Destillation erfordert 1 bis 2 Stunden. Dieselbe kann beendigt werden, wenn Wasserstoff, welcher beim Concentrirterwerden der Kalilauge in grösserer Menge entbunden wird, die Kugelröhre *e* 5 bis 10 Minuten lang gleichmässig passirt hat. Sobald die Flüssigkeit in *e* beim Erkalten des Apparates nach *d* zurückgestiegen ist, nimmt man den Kautschuckstopfen von dem kleinen Tubulus *f* weg und lässt einen Strahl Wasser durch das Kühlrohr fließen, um aus diesem die letzten Spuren Ammoniak sicher in die Vorlage zu bringen. Man gibt jetzt der Röhre *e* durch Umdrehen eine verticale Lage, spült sie mit Wasser aus, nimmt sie weg und verschliesst den Tubus der Vorlage durch einen Pfropf. Nachdem schliesslich die Vorlage abgenommen und der untere Theil des Kühlrohrs äusserlich abgospült worden, schreitet man zum Titriren der noch freien Säure. — Die in *a* zurückbleibenden Metalle brauchen nur mit Wasser, verdünnter Säure und wiederum mit Wasser abgospült zu werden, um für eine zweite Bestimmung anwendbar zu sein. Die einmal gebrauchten Metalle entwickeln zwar weit langsamer Wasserstoff, als blankes Zink und frisch geglühtes Eisen, aber die Ammoniakentwicklung erfolgt so

gut mit jenen als mit diesen. Chlormetalle und schwefelsaure Salze sind ohne Einfluss. Bei Anwesenheit von Bleioxyd scheint Zusatz von schwefelsaurem Kali rätlich. Die von Harcourt wie auch die in meinem Laboratorium bei Analyse von salpetersaurem Kali erhaltenen Resultate sind sehr gut.

Siewert wendet auf etwa 1 Grm. Salpeter 4 Grm. Eisen und 8 bis 10 Grm. Zinkfeile an, ferner 16 Grm. festes Kalihydrat und 100 CC. Alkohol von 0,825 specif. Gewicht. Durch die Anwendung des Alkohols wird die Gefahr des Uebersteigens der siedenden Flüssigkeit beseitigt. Der von ihm benutzte Apparat besteht aus einer 300 bis 350 CC. fassenden Kochflasche mit Entwicklungsrohr, welches zu den in Fig. 81 dargestellten, mit einander verbundenen, die titrirte Säure enthaltenden



Kölbchen führt. Letztere fassen je 150 bis 200 CC. Die Verbindungsröhre *b* ist an den beiden Enden schief abgeschliffen, *c* dient während der Operation zum Einführen eines Lackmuspapier-Streifens, nach derselben dazu, um die Flüssigkeiten in *B* und *C* beliebig aus einem Kölbchen in das andere überführen zu können. — Nach Zusammenfügung des Apparates kann man die Gasentwicklung sich erst in der Kälte vollenden lassen, oder dieselbe gleich von Anfang durch eine kleine Flamme verstärken. Nach

Verlauf einer halben Stunde beginnt das gebildete Ammoniak in dem Maasse überzugehen, als der Alkohol abdestillirt. Sobald der letztere völlig aus dem Entwicklungskolben entfernt ist, erhitzt man — um die letzten Spuren Ammoniak auszutreiben — sehr vorsichtig, bis sich Wasserdämpfe im Entwicklungsrohre zeigen, oder man giesst schnell noch ein- oder zweimal 10 bis 15 CC. Alkohol in den Entwicklungskolben nach und destillirt dieselben wieder ab. — Beleganalysen gut.

f. *Methoden, bei welchen der Stickstoff der Salpetersäure gasförmig abgeschieden und gemessen wird.*

Sie sind namentlich bei solchen salpetersauren Salzen anwendbar, welche beim Glühen in Oxyd oder Metall und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zerfallen, und kommen auf die Methoden heraus, nach welchen man den Stickstoff organischer Körper als solchen abscheidet und misst, §. 185. Marignac analysirte so die Verbindungen der Salpetersäure mit Quecksilberoxydul, — Bromeis nach einer von Bunsen angegebenen Methode das salpetrigsaure etc. Bleioxyd. Sie sind namentlich dann kaum zu entbehren, wenn der Wassergehalt salpetersaurer Salze direct bestimmt werden soll.

§. 150.

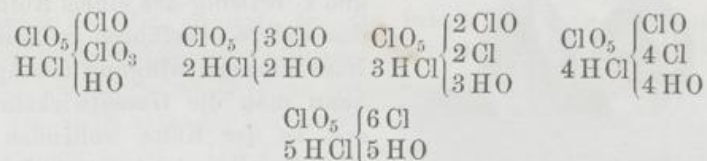
2. Chlorsäure.

I. Bestimmung.

Freie Chlorsäure, sofern man solche in wässriger Lösung hätte, liesse sich bestimmen, indem man sie durch nascirenden Wasserstoff in Chlorwasserstoffsäure verwandelt (§. 150. II. c.) und diese nach §. 141 bestimmt, — oder indem man sie mit Natronlauge sättigt, die Flüssigkeit verdampft und mit dem Rückstande nach II. a. oder b. verfährt.

II. Trennung der Chlorsäure von den Basen und Bestimmung der gebundenen Chlorsäure.

a. Nach Bunsen *). Wirkt erwärmte Chlorwasserstoffsäure auf chlorsaure Salze ein, so findet eine Reduction der letzteren statt. Es können dabei, da keine Sauerstoffabscheidung eintritt, folgende Zersetzungen stattfinden:



Welche von diesen Zersetzungsproducten, ob nur einzelne oder alle, wirklich auftreten, lässt sich nicht voraussehen. Welche von ihnen aber auch neben einander gebildet werden mögen, — immer stimmen sie darin mit einander überein, dass sie, mit Jodkaliumlösung in Berührung, auf 1 Aeq. Chlorsäure im chlorsauren Salze 6 Aeq. Jod in Freiheit setzen. 762 in Freiheit gesetztes Jod entsprechen somit 75,46 Chlorsäure. — Die Ausführung des Versuchs geschieht so, wie dies in §. 142. 1. beschrieben wurde.

b. Man erhitzt das abgewogene chlorsaure Salz mit einer überschüssigen Lösung von Eisenvitriol in Salzsäure und bestimmt das erzeugte Eisenchlorid. Das Verfahren wird nach den §. 149 II. d. β. (Seite 426) gegebenen Regeln ausgeführt. 12 Aeq. Eisen, welche aus dem Zustande des Chlorürs in den des Chlorids übergeführt worden sind, entsprechen 1 Aeq. Chlorsäure.

c. Nach F. Sestini **). Man bringt zu der concentrirten wässrigen Lösung des abgewogenen chlorsauren Salzes ein Stückchen Zink und dann etwas reine verdünnte Schwefelsäure und lässt längere Zeit in Berührung

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 282.

**) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 500.

(bei 0,1 Grm. chlorsaurem Kali genügt eine halbe Stunde). Durch den Wasserstoff im status nascens wird die Chlorsäure in Chlorwasserstoff verwandelt, welchen man, nachdem das ungelöste Zink herausgenommen und abgespült ist, nach §. 141. bestimmt. — Will man dabei das maassanalytische Verfahren (§. 141. b. a.) anwenden, so fällt man zuerst die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt, dann das Zink und den Barytüberschuss mit kohlensaurem Natron, filtrirt und neutralisirt, fügt dann chromsaures Kali und endlich Silberlösung zu.

d. Die Basen bestimmt man zweckmässig in einer besonderen Portion, indem man das chlorsaure Salz entweder durch sehr vorsichtiges Glühen oder durch Erwärmen mit Salzsäure in Chlormetall überführt.

Die Bestimmung der unterchlorigen Säure wird im Artikel Chlorimetrie im speciellen Theile besprochen werden.

Fünfter Abschnitt.

Die Trennung der Körper.

§. 151.

Wir haben im vierten Abschnitte die Methoden betrachtet, nach welchen Basen und Säuren bestimmt werden, wenn nur eine Base oder eine Säure in einer Verbindung enthalten ist. Dieser Abschnitt war die Vorbereitung zu dem gegenwärtigen, in welchem wir von der Trennung der Körper handeln, d. h. von der Gewichtsbestimmung der Basen und Säuren in Verbindungen, in welchen mehrere oder viele Basen oder Säuren neben einander enthalten sind.

Der genannte Zweck kann auf dreierlei Weise erreicht werden, nämlich a. durch directe Analyse, — b. durch indirecte Analyse, — c. durch Differenzbestimmung. — Unter directer Analyse versteht man eine solche, bei welcher die Basen oder Säuren wirklich von einander geschieden werden. So trennen wir Kali und Natron durch Platinchlorid, — Kupfer und Zinn durch Salpetersäure, — Arsen und Eisen durch Schwefelwasserstoff, — Jod und Chlor durch salpetersaures Palladiumoxydul, — Phosphorsäure und Schwefelsäure durch Baryt, — Kohle und Salpeter durch Wasser etc. etc. In allen diesen Fällen bringt man demnach einen der Körper in unlöslichen Zustand unter Umständen, bei denen der andere in Lösung kommt, oder umgekehrt; — zuweilen lässt sich auch ein Körper verflüchtigen, während der andere zurückbleibt, oder auf sonstige Art eine wirkliche Trennung herbeiführen. Diese Art der Analyse ist die am häufigsten angewandte. Sie verdient bei freigestellter Wahl meist den Vorzug.

Indirect hingegen nennt man eine Analyse dann, wenn bei derselben keine wirkliche Scheidung erzielt wird, sondern wenn anderweitige Umstände herbeigeführt werden, aus denen man die Quantität der neben

§. 151.]

einan
sich
den V
wand
Diffe
zusam
Gewic
ander
stimm
und d
lyse u
Fällen
gel n
fehlt.
sind,
den m
bei i
ich d
nung
ist gl

J
vor A
Arbei
einen
Folge
und r
Trenn
deren
oder v
in ein
glaub
sich v
einer
dung
der an
ciellen
meine
muss
bleibe
auf d
denen
zweck
als ob
ciellen
Scharf

einander befindlichen Basen oder Säuren berechnen kann. — So lässt sich die Quantität des Kalis oder Natrons in einer beide Basen enthaltenden Verbindung bestimmen, wenn man sie in schwefelsaure Salze verwandelt, diese wägt und die Schwefelsäure darin bestimmt (§. 152. 3.). — Differenzbestimmung endlich findet Statt, wenn man zwei Körper zusammen wägt, dann den einen in geeigneter Weise bestimmt, dessen Gewicht von dem Gewicht der Summe abzieht und so das Gewicht des anderen Körpers findet. — So lässt sich Thonerde neben Eisenoxyd bestimmen, indem man beide wägt, dann das Eisen maassanalytisch bestimmt und die Thonerde aus der Differenz berechnet etc. — Die indirecte Analyse und die Bestimmung aus der Differenz lassen sich in überaus vielen Fällen anwenden; mit wahrem Vortheil werden sie übrigens in der Regel nur da gebraucht, wo es an guten eigentlichen Scheidungsmethoden fehlt. Die speciellen Fälle, in denen sie directer Analyse vorzuziehen sind, lassen sich unmöglich alle vorhersehen; ich habe daher im Folgenden nur diejenigen bezeichnet, welche häufiger vorkommen. — Was die bei indirecten Analysen anzustellenden Berechnungen betrifft, so habe ich dieselben im Allgemeinen in der zweiten Unterabtheilung „Berechnung der Analysen“ angegeben; wo es übrigens zweckmässiger erschien, ist gleich bei der Methode das Nöthige angeführt.

Ich hatte bei der Bearbeitung des folgenden Abschnittes zwei Zwecke vor Augen; erstens sollte derselbe ein sicherer Führer bei praktischen Arbeiten sein, zweitens sollte er eine möglichst übersichtliche Belehrung, einen möglichst klaren Blick in das ganze Gebiet verschaffen. — In Folge dessen habe ich die uns bekannte Gruppeneintheilung beibehalten und nach systematischer Weise, so weit es durchführbar war, erst die Trennung aller in eine Gruppe gehörenden Körper von denen der anderen (vorhergehenden), sodann die Trennung einzelner Körper von allen oder von einzelnen der früheren Gruppen, und endlich die Trennung der in eine Gruppe gehörenden Körper von einander behandelt; denn so glaubte ich meine Absicht am sichersten zu erreichen. — Es versteht sich von selbst, dass die Methoden, welche zur Scheidung aller Körper einer Gruppe von denen einer anderen angeführt sind, auch zur Scheidung eines in die Gruppe gehörenden Körpers von einem oder mehreren der anderen Gruppe anwendbar sind. Auch soll durch Anführung speciellerer Methoden keineswegs gesagt sein, dass diese immer den allgemeineren vorzuziehen sind. Die Entscheidung, welche die bessere sei, muss in der Regel bei jedem speciellen Falle dem Einzelnen überlassen bleiben, indem sie von mannigfachen Umständen abhängt. — In Bezug auf die allgemeinen Scheidungsmethoden der Körper einer Gruppe von denen einer anderen bemerke ich, dass die angeführten mir vor anderen zweckmässig erschienen sind. Ich möchte aber der Meinung vorbeugen, als ob andere passend und rationell angeordnete nicht ebenfalls, in speciellen Fällen vielleicht noch besser, zum Ziele führen könnten. Dem Scharfsinn des Analytikers bleibt hier ein weites Feld eingeräumt.

Bei den Basen wie auch bei den Säuren liegt im Allgemeinen die Annahme zu Grunde, dass man sie im freien Zustande oder in Form eines in Wasser löslichen Salzes habe. Wo von dieser Annahme abgewichen werden musste, ist jedesmal speciell darauf aufmerksam gemacht.

Von der Masse von Methoden, welche zu allgemeinen oder speciellen Separationen empfohlen worden sind, habe ich — soweit dies thunlich war — die ausgewählt, welche durch die Erfahrung bestätigt und durch genaue Resultate ausgezeichnet sind. — Fanden sich zwei, welche in Bezug auf die beiden genannten Punkte sich gleich stehen, so führte ich entweder beide an, oder ich gab der einfacheren den Vorzug. — Methoden, die in Vorschlag gekommen sind, aber später begründete Widerlegung erfahren oder sich bei eigenen Versuchen als unhaltbar bewiesen haben, wurden geradezu weggelassen. — Soweit es möglich war, habe ich mich bemüht, die Fälle genau zu charakterisiren, in denen von mehreren Methoden die eine oder die andere vorzugsweise anwendbar ist.

Wo die Genauigkeit der Separation sich bereits aus dem im vierten Abschnitte Gesagten ergibt, sind nähere desfallsige Angaben weggelassen. — Wo Paragraphe früherer Abschnitte besondere Berücksichtigung verdienen, sind dieselben in Parenthese beigefügt.

Da bei der gegenwärtigen Ausbreitung der Chemie fast jeden Tag neue Separationsmethoden aller Art angewandt oder vorgeschlagen und bald mit Recht bald mit Unrecht älteren Methoden vorgezogen werden, so erscheint die jetzige Zeit auch in dieser Hinsicht, wie in so mancher anderen, als eine Uebergangsperiode, in der das Neue mit dem Alten, mehr als sonst, kämpft und ringt. Ich führe dies hier an einmal um die Unmöglichkeit darzuthun, der Angabe dieser Methoden immer schon ein Urtheil über ihre Brauchbarkeit und Genauigkeit beifügen zu können, sodann um darauf aufmerksam zu machen, wie wichtig es gerade in solchen Perioden ist, den Ueberblick nicht zu verlieren. Um letzteren zu erleichtern, habe ich im folgenden Abschnitte die Trennungsmethoden meistens nach ihren wissenschaftlichen Grundlagen geordnet, in der festen Ueberzeugung, dass hierdurch das Studium der Trennungsmethoden wesentlich erleichtert und manche Anregung gegeben werden wird, bereits bekannte Principien auch auf andere Körper anzuwenden oder neue Grundlagen zu erforschen, wo aus den alten nur mangelhafte Methoden hervorgegangen sind. — Um nun durch diese Darstellungsweise den praktischen Gesichtspunkt nicht zu beeinträchtigen, welcher verlangt, dass man leicht und schnell sämmtliche Methoden zu finden vermag, die sich zur Trennung zweier Körper darbieten, habe ich den einzelnen Paragraphen, wo es mir nöthig schien, Uebersichten vorausgeschickt, welche diesem Bedürfnisse, wie ich glaube, vollkommen entsprechen werden, — und um ein möglichst rasches Nachschlagen zu ermöglichen, habe ich in diesem Abschnitte, wie ich es auch in den neueren Auflagen der qualitativen Analyse gethan habe, Randzahlen eingeführt. Auf diese bezie-

hen si
vork
steht

I
eine
man
und
solte

I.

Ueber

1.

E
den Al
so müs
den m
säure
Abdam
der gel
Schwef
säure g

*)
deren A

hen sich die in den Uebersichten angeführten Zahlen, auch die im Text vorkommenden eingeklammerten, bei denen ein Paragraphenzeichen nicht steht.

Ich schliesse diese Einleitung mit dem wichtigen Satze, dass man eine Trennung niemals als gelungen betrachten darf, bevor man sich überzeugt hat, dass die gewogenen Substanzen rein und frei von denen sind, von welchen sie getrennt werden sollten.

I. Die Scheidung der Basen von einander.

Erste Gruppe.

Kali, Natron, Ammon, (Lithion*).

§. 152.

Uebersicht: Kali von Natron 1. 6. — von Ammon 4. 5.
 Natron von Kali 1. 6. — von Ammon 3. 4. 5.
 Ammon von Kali 4. 5. — von Natron 3. 4. 5.
 (Lithion von den anderen Alkalien 7. 8. 9).

1. Methoden, welche auf der verschiedenen Löslichkeit der Platinchlorid-Chloralkalimetalle in Weingeist beruhen.

a. Kali von Natron.

Eine unerlässliche Bedingung dieser Methode ist, dass man die beiden Alkalien als Chlormetalle habe. — Sind sie nicht in diesem Zustande, so müssen sie demzufolge erst in denselben übergeführt werden. — In den meisten Fällen reicht ein blosses Abdampfen mit überschüssiger Salzsäure hin, diesen Zweck zu erreichen. Bei salpetersauren Salzen muss das Abdampfen mit Salzsäure 4 bis 6 Mal wiederholt werden, bis das Gewicht der gelinde geglühten Salzmasse nicht mehr abnimmt; bei Gegenwart von Schwefelsäure, Phosphorsäure und Borsäure führt Abdampfen mit Salzsäure gar nicht zum Ziele. Die Methoden, welche dazu dienen, die Al-

*) In Betreff der Trennung des Cäsiumoxyds und Rubidiumoxyds von den anderen Alkalien verweise ich auf „Analyse der Mineralwasser“ im speciellen Theile.

kalien von den beiden letzten Säuren zu trennen und in Chlormetalle überzuführen, siehe §§. 135 und 136. — Wie man bei Gegenwart von Schwefelsäure verfährt, soll — weil dieser Fall oft vorkommt — unten (2) besprochen werden.

Man bestimmt die Summe des Chlornatriums und Chlorkaliums*) (§§. 97. 98), löst in möglichst wenig Wasser auf, setzt eine wässrige, möglichst neutrale, concentrirte Lösung von Platinchlorid im Ueberschusse zu, verdampft im Wasserbade bis fast zur Trockne (das Natrium-Platinchlorid darf sein Krystallwasser nicht verlieren), übergiesst den Rückstand mit Weingeist von 76 bis 80 Proc., bedeckt das Becherglas oder die Schale mit einer Glasplatte und lässt einige Stunden stehen, während welchen man von Zeit zu Zeit umrührt. Erscheint die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit tief gelb, so war die Menge des Platinchlorids genügend, um alles Kali auszufällen. Man giesst nach dem Absitzen die klare Flüssigkeit durch das betreffende gewogene Filter ab und betrachtet nun den Niederschlag aufs Genaueste, nöthigenfalls unter dem Mikroskope. Erscheint er als ein schweres, gelbes Pulver (bei genügender Vergrößerung als kleine octaëdrische Krystalle), so ist er reines Kalium-Platinchlorid**). Man bringt dasselbe alsdann, am besten mit Hülfe der davon abfiltrirten Flüssigkeit, aufs Filter, wäscht es mit Weingeist von 76 bis 80 Vol.-Proc. und behandelt überhaupt nach §. 97. — Sieht man dagegen zwischen dem gelben Krystallpulver weisse Salztheilchen (Kochsalz), so hat es an Platinchlorid gefehlt, um das Chlornatrium vollständig in Natrium-Platinchlorid überzuführen. Man versetzt daher den in der Schale befindlichen Niederschlag mit etwas Wasser, bis sich das Chlornatrium gelöst hat, fügt eine neue Portion Platinchlorid hinzu, verdampft fast zur Trockne und verfährt wiederum wie oben. Die Quantität des Natrons bestimmt man in der Regel, indem man von der Summe des Chlornatriums und Chlorkaliums die aus dem Kalium-Platinchlorid gefundene Menge des letzteren abzieht.

Um sicher zu sein, dass wirklich alles Kali abgeschieden worden ist, verdampft man zweckmässig das Filtrat unter Zusatz von Wasser, von etwas weiterem Platinchlorid und, wenn wenig Natron vorhanden, von etwas Chlornatrium, bei einer 75° C. nicht übersteigenden Temperatur (G. Bischof) fast zur Trockne und behandelt den Rückstand wie eben angegeben. Dem Weingeist kann man jetzt, um seine lösende Wirkung

*) Ich will hier nicht versäumen, auf eine Sache aufmerksam zu machen, die sich zwar ganz von selbst versteht, aber doch oft nicht hinlänglich beachtet wird; es ist die, dass man Chloralkalimetalle nie als rein und zum Wägen geeignet betrachten darf, wenn man sich nicht überzeugt hat, dass sie sich in Wasser klar lösen, und dass ihre Lösung durch Ammon und kohlen-saures Ammon nicht gefällt wird.

**) Zeigen sich dunkel orangegelbe, relativ grosse, tesserale, bei durchfallendem Lichte stets hell erscheinende Kryställchen, so ist das Kalium-Platinchlorid durch Lithium-Platinchlorid verunreinigt (Jenzsch).

auf Kalium-Platinchlorid noch zu verringern, $\frac{1}{5}$ Aether zusetzen. Bleibt hierbei nochmals Kalium-Platinchlorid ungelöst, so filtrirt man die kleine Menge am besten durch ein besonderes Filterchen ab, bestimmt sie für sich und addirt sie schliesslich zu der Hauptmenge.

Ich halte mehr darauf, das Filtrat dieser Prüfung zu unterwerfen, als es zur Trockne zu bringen, den Rückstand unter Zusatz von etwas Oxalsäure oder im Wasserstoffstrom zu glühen, mit Wasser auszuziehen und das in Lösung übergegangene Chlornatrium zu bestimmen, denn diese Bestimmung des Natrons ist doch nur scheinbar eine directe; war das Chlorkalium nicht gehörig abgeschieden, so erhält man die nicht abgeschiedene Menge jetzt natürlicher Weise bei dem Chlornatrium. Letzteres Verfahren liefert daher nur eine Controle darüber, ob bei der Arbeit kein Verlust stattgefunden hat. — Anstatt des angegebenen Verfahrens der directen Natronbestimmung kann man das Natrium-Platinchlorid enthaltende Filtrat auch unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne verdampfen, den Rückstand glühen, das schwefelsaure Natron mit Wasser ausziehen und nach §. 98. 1. bestimmen (A. Mitscherlich).

Enthält die Lösung Schwefelsäure, etwa neben Chlorwasserstoff oder überhaupt neben flüchtigen Säuren, so führt man die Alkalien zuerst vollständig in neutrale schwefelsaure Salze über (§§. 97. 98.) und wägt sie als solche. Dann löst man sie in wenig Wasser und fügt eine alkoholische Lösung von Chlorstrontium mit der Vorsicht zu, das letzteres nur wenig vorwaltet. (Der Weingeistgehalt der Flüssigkeit darf nicht so hoch steigen, dass sich Chlornatrium oder Chlorkalium ausscheiden könnten.) Man lässt absitzen, filtrirt, wäscht den schwefelsauren Strontian (der gewogen werden kann und dann eine genaue Controle der Analyse liefert, vergl. §. 152. 3.) mit schwachem Weingeist aus, so lange dieser, auf einem Uhrglase verdampft, noch einen Rückstand lässt, verdampft das Filtrat bis aller Weingeist verjagt ist, löst den Rückstand in ganz wenig Wasser, fügt Platinchlorid zu und verfährt wie eben angegeben. Die kleine Menge überschüssig zugesetzten Chlorstrontiums löst sich so oder als Strontium-Platinchlorid mit dem Natrium-Platinchlorid in Weingeist.

Statt dieser Methode, welche ich gewöhnlich gebrauche, lassen sich auch folgende anwenden: Man löst die schwefelsauren Alkalien in Wasser, fügt alkalifreies Barytwasser zu, so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt denselben nach dem Absitzen ab, wäscht ihn aus, leitet in das Filtrat Kohlensäure, um den Barytüberschuss zu fällen, erhitzt zum Kochen, filtrirt den kohlen-sauren Baryt ab, wäscht ihn aus und verdampft endlich das Filtrat nach Zusatz von Salzsäure zur Trockne. — Oder man fügt eine Auflösung von zweifach kohlen-saurem Baryt im Ueberschuss, dann Ammon zu und filtrirt ohne zu erwärmen; — oder man löst die gewogenen schwefelsauren Alkalien in Wasser, fügt gelösten essig-sauren Baryt in möglichst geringem Ueberschuss zu, lässt absitzen, filtrirt den schwefelsauren Baryt ab, verdampft das Filtrat zur Trockne, glüht den Rückstand, zieht ihn mit Wasser aus, sättigt vorsichtig mit Salzsäure und

verfährt mit der so erhaltenen Lösung der Chloralkalimetalle nach obiger Angabe. Statt des essigsäuren Baryts kann man auch essigsäures Bleioxyd, oder Chlorblei unter Anwendung von Siedhitze nehmen, den Bleiüberschuss durch Schwefelwasserstoff entfernen und das Filtrat, bei Anwendung des essigsäuren Bleioxyds unter Zusatz von Salzsäure, zur Trockne verdampfen (L. Smith). — Oder man mengt die schwefelsauren Salze mit Salmiakpulver in einem Tiegel, glüht, fügt einige Tropfen Wasser und neuerdings Salmiak zu, glüht wieder und wiederholt dies, bis keine Gewichtsänderung mehr stattfindet (H. Rose). Diese letztere Methode empfehle ich nur für den Fall, dass man mit Chlormetallen zu thun hat, denen verhältnissmässig wenig schwefelsaures Salz beigemischt ist. Sie ist alsdann die bequemste; ein Verlust an Chloralkalimetall ist nicht zu befürchten, sofern man den Rückstand nicht stärker als nöthig erhitzt.

Das Verfahren zur Trennung des Kalis und Natrons, wie ich es oben angegeben habe, liefert nach öfters wiederholten Versuchen immer etwas weniger Kali als wirklich vorhanden ist. Der Verlust beträgt bei gut ausgeführter Trennung höchstens ein Procent des Kalis. Versetzt man die concentrirte Lösung der Chlormetalle mit Platinchlorid und dann mit ziemlich viel Alkohol, so ist der Verlust nach meinen Erfahrungen gewöhnlich grösser.

b. Ammon von Natron.

Man verfährt genau wie in a. Siehe auch §. 99. 2. Ist auch Kali 3 zugegen, so ist der durch Platinchlorid erhaltene Niederschlag Ammonium-Platinchlorid + Kalium-Platinchlorid. In dem Falle glüht man den gewogenen Niederschlag vorsichtig und hinlänglich lange, aber nicht zu stark, bis das Chlorammonium verflüchtigt ist, setzt das gelinde Glühen im Wasserstoffstrom oder nach Zusatz von etwas Oxalsäure fort, zieht den Rückstand mit Wasser aus, fügt, wenn man Oxalsäure angewandt hat, einige Tropfen Salzsäure zu und bestimmt das in die Lösung übergegangene Chlorkalium nach §. 97. 3. Berechnet man es auf Kalium-Platinchlorid und zieht dies von dem Gesamtniederschlag ab, so bleibt das Ammonium-Platinchlorid. Die Wägung des abgeschiedenen Platins liefert eine gute Controle. — Die Methode kommt, weil die in 2. angegebene genauere Resultate liefert, selten zur Anwendung.

2. Methoden, welche auf der Flüchtigkeit der Ammonsalze oder des Ammoniaks beruhen.

Ammon von Natron und Kali.

- a. Die Salze der zu trennenden Alkalien enthalten die nämliche 1 und zwar eine flüchtige Säure und lassen sich durch Trocknen bei 100° C. von allem Wasser befreien, ohne Ammoniak zu verlieren (z. B. die Chlormetalle).

Man wägt die Totalmenge der Salze in einem Platintiegel ab, erhitzt bei aufgelegtem Deckel anfangs gelinde, zuletzt längere Zeit zum schwachen Glühen, lässt erkalten und wägt. Die Abnahme des Gewichts gibt die Menge des Ammonsalzes an. — Ist die vorhandene Säure Schwefelsäure, so ist erstens zu berücksichtigen, dass das Erhitzen sehr allmählich geschehen muss, indem sonst durch Decrepitiren des schwefelsauren Ammons Verlust entsteht, — und zweitens, dass bei den fixen schwefelsauren Alkalien ein Theil der Schwefelsäure [des schwefelsauren Ammons zurückbleibt, so dass sie zuvor durch Glühen in einer Atmosphäre von kohlen-saurem Ammon in neutrale Salze verwandelt werden müssen, ehe ihr Gewicht bestimmt werden kann (vergl. §. 97. 98). (Chlorammonium kann nach dieser Methode nicht von schwefelsauren fixen Alkalien getrennt werden, indem es — mit letzteren geglüht — diese theilweise oder ganz in Chlormetalle verwandelt.

- b. *Bei den zu trennenden Salzen ist eine oder die andere der in 5 a. angegebenen Bedingungen nicht erfüllt.*

Lassen sich die Umstände nicht in einfacher Weise in der Art ändern, dass die Methode a. anwendbar wird, so müssen die fixen Alkalien und das Ammon in verschiedenen Portionen der zu untersuchenden Verbindung bestimmt werden. — Die zur Bestimmung des Natrons und Kalis zu verwendende wird gelinde geglüht, bis alles Ammon entfernt ist. Die fixen Alkalien werden je nach Umständen in Chlormetalle oder schwefelsaure Salze verwandelt und nach (1) oder (6) behandelt. — Die Bestimmung des Ammons geschieht in einer anderen Portion nach §. 99. 3.

3. *Indirecte Methoden.*

Solcher lassen sich natürlicher Weise viele denken; man wendet aber 6 in der Regel nur folgende an.

Kali von Natron.

Man verwandelt beide Alkalien in neutrale schwefelsaure Salze oder in Chlormetalle (§§. 97. 98.), wägt sie als solche, bestimmt ihren Gehalt an Schwefelsäure (§. 132.) oder Chlor (§. 141.) und berechnet aus diesen Daten die Quantitäten des Kalis und Natrons (siehe unten „Berechnung der Analysen“ §. 200).

Die indirecte Bestimmung des Kalis und Natrons ist nur dann anwendbar, wenn Gemenge vorliegen, welche von beiden Basen ziemliche Quantitäten enthalten. In diesem Falle ist sie aber auch sehr empfehlenswerth und namentlich zugleich durch Kürze ausgezeichnet, wenn man in den gewogenen Chlormetallen das Chlor maassanalytisch bestimmt (§. 141. I. b.).

Anhang zur ersten Gruppe: Trennung des Lithions von den übrigen Alkalien.

Um das Lithion von Kali und Natron zu trennen, kann man 7
ausser indirecten Methoden zwei wirkliche Trennungsmethoden anwenden.

- a. Man behandelt die salpetersauren Salze oder die Chlormetalle, nachdem man sie bei 120° C. getrocknet hat, mit einer Mischung von gleichen Raumtheilen absoluten Alkohols und wasserfreien Aethers, digerirt unter Umschütteln mindestens 24 Stunden lang (die Salze müssen vollständig zerfallen sein), giesst durch ein Filter ab und zieht den Rückstand noch mehrmals mit kleineren Mengen der Mischung aus. Man bestimmt alsdann einerseits die ungelöst gebliebenen Nitrate oder Chlormetalle des Kaliums und Natriums, — andererseits die Menge des gelösten salpetersauren Lithions oder Chlorlithiums, indem man die Flüssigkeit abdestillirt und den Rückstand in schwefelsaures Salz verwandelt. — Dieses Verfahren lässt leicht einen Ueberschuss an Lithium finden, da auch die Kali- und Natronsalze, namentlich die Chlormetalle, in Aether-Alkohol nicht absolut unlöslich sind. — Gilt es die Analyse recht genau zu machen, so behandelt man das durch Abdestilliren des Aether-Alkohols erhaltene unreine salpetersaure Lithion oder Chlorlithium unter Zusatz von einem Tropfen Salpetersäure, beziehungsweise Salzsäure, nochmals mit Aether-Alkohol, fügt den Rückstand zum ersten Hauptrückstand und führt dann erst das salpetersaure Lithion oder Chlorlithium in schwefelsaures Salz über. Sind die Salze, welche mit Aether-Alkohol behandelt werden sollen, geglüht worden, und wäre es auch noch so gelinde, so bildet sich — bei Chlorlithium durch Wassereinwirkung — Aetzlithion und durch Anziehen von Kohlensäure kohlen-saures Lithion, daher man alsdann bei der Digestion einige Tropfen Salpetersäure, beziehungsweise Salzsäure zusetzen muss. Die Trennung der Chloralkalimetalle durch Aether-Weingeist ist zuerst von Rammelsberg*) empfohlen worden.

Liegen schwefelsaure Salze zur Trennung vor, so muss man solche, um sie mit Aether-Alkohol trennen zu können, in Nitrate oder Chlormetalle überführen. Es geschieht dies nach einer der oben (2) empfohlenen Methoden. Anstatt der alkoholischen Lösung von Chlorstrontium kann eine wässrige Lösung von salpetersaurem Strontian unter Zusatz von Alkohol und anstatt des Chlorbleies salpetersaures Bleioxyd angewandt werden. Glühen mit Chlorammonium führt bei schwefelsaurem Lithion nicht zum Ziel.

- b. Man wägt die Alkalien zunächst zusammen, am besten in Form 8
schwefelsaurer Salze, und bestimmt alsdann das Lithion als phos-

*) Pogg. Annal. 66. 79.

phorsaures Lithion nach §. 100. Ist die Menge des Lithiums relativ sehr gering, so verwandelt man die gewogenen schwefelsauren Salze erst in Chlormetalle (7), scheidet nach der in §. 100 angegebenen Methode zunächst die Hauptmasse des Kalis und Natrons durch Alkohol ab und bestimmt dann erst das Lithion (Mayer*).

Die Trennung des Lithions von Ammon ist wie die des Kalis und Natrons von Ammon (4) und (5) vorzunehmen.

Zweite Gruppe.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

I. Trennung der Öxyde der zweiten Gruppe von denen der ersten.

§. 153.

Uebersicht: Baryt von Kali und Natron	10.	12.	—	von Ammon	11.
Strontian von Kali und Natron	10.	13.	—	von Ammon	11.
Kalk von Kali und Natron	10.	14.	—	von Ammon	11.
Magnesia von Kali und Natron	15.—24.	—	—	von Ammon	11.

A. Allgemeine Methode.

I. Sämmtliche alkalische Erden von Kali und Natron.

Grundlage: Kohlensaures Ammon fällt aus einer Chlorammonium 10 enthaltenden Lösung nur Baryt, Strontian und Kalk sofort.

Man versetzt die Lösung, in welcher die Basen als Chlormetalle gedacht werden, mit soviel Chlorammonium, als nöthig ist, um die Magnesia durch Ammon unfällbar zu machen, verdünnt ziemlich stark, fügt etwas Ammon, dann kohlensaures Ammon in geringem Ueberschuss zu, lässt 2 Stunden an einem gelinde warmen Orte bedeckt stehen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man einige Tropfen Ammon zugefügt hat.

Der Niederschlag enthält den *Baryt*, *Strontian* und *Kalk*, die Lösung die *Magnesia* und die *Alkalien*. So kann man in Fällen, in denen es nicht auf den höchsten Grad der Genauigkeit ankommt, annehmen. Bei feineren Analysen dagegen hat man zu erwägen, dass die Lösung noch höchst geringe Spuren von Kalk und etwas grössere von Baryt enthält, weil deren kohlensaure Salze in einer Chlorammonium enthalten-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 98. 193.

den Flüssigkeit nicht ganz unlöslich sind, sowie dass der Niederschlag möglichenfalls etwas kohlen saure Ammon-Magnesia enthalten kann.

Mit dem Niederschlage verfährt man nach §. 154, das Filtrat aber versetzt man — bei genauen Analysen — mit 3 oder 4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (aber nicht mit viel mehr), später mit oxalsaurem Ammon und lässt wiederum 12 Stunden in gelinder Wärme stehen. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so sammelt man denselben auf einem kleinen Filter, wäscht ihn aus und behandelt ihn auf dem Filter mit etwas verdünnter Salzsäure, welche den schwefelsauren Baryt ungelöst lässt, während sich die kleine Menge oxalsauren Kalks löst. Da sich mit letzterem auch etwas oxalsaure Magnesia ausgeschieden haben kann, so versetzt man die salzsaure Lösung mit Ammon, filtrirt nach dem Absitzen ab und vereinigt die abfiltrirte Flüssigkeit mit dem Hauptfiltrate.

Die die *Magnesia* und die *Alkalien* enthaltende Flüssigkeit verdampft man zur Trockne und entfernt die Ammonsalze durch gelindes Glühen in einem bedeckten Tiegel oder einer bedeckten kleinen Schale von Platin oder Porzellan*). — Im Rückstande trennt man die *Magnesia* von den Alkalien nach einer der in (15) bis (24) angegebenen Methoden.

2. Sämmtliche alkalische Erden von Ammon; — Grundlage 11 und Ausführung wie bei Trennung des Kalis und Natrons von Ammon (4) und (5).

B. Speciellere Methoden.

Einzelne alkalische Erden von Kali und Natron.

1. Baryt von Kali und Natron.

Man fällt den Baryt durch verdünnte Schwefelsäure (§. 101. 1. a.), 12 verdampft das Filtrat zur Trockne und glüht den Rückstand, zuletzt unter Zusatz von kohlen saurem Ammon (§§. 97. 1. bis 98. 1.). Man trage Sorge, dass die Quantität der zugesetzten Schwefelsäure hinreiche, um auch die Alkalien vollständig in schwefelsaure Salze zu verwandeln.

Diese Methode ist ihrer grösseren Genauigkeit halber der in a. angegebenen vorzuziehen, sobald man Baryt nur von einem der beiden fixen Alkalien zu trennen hat; sind hingegen beide zugegen, so ist die andere insofern bequemer, als man dabei die Alkalien als Chlormetalle erhält.

2. Strontian von Kali und Natron.

Der Strontian kann, ebenso wie der Baryt, von den Alkalien durch 13 Schwefelsäure geschieden werden. Die Methode, denselben als schwefel-

*) Hierbei wird auch die kleine Menge Schwefelsäure wieder entfernt, welche beim Ausfällen der Barytspuren zugesetzt wurde, indem schwefelsaures Alkali beim Glühen mit viel Salmiak in Chloralkalimetall übergeht.

sauren Strontian zu fällen, ist jedoch bei freigegebener Wahl der in (10) beschriebenen nicht vorzuziehen (vergl. §. 102.).

3. Kalk von Kali und Natron.

Man fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammon (§. 103. 2. b. $\alpha.$), verdampft das Filtrat zur Trockne und bestimmt die Alkalien im geglühten Rückstande. Man beachte bei der Bestimmung der Alkalien, dass man den durch Glühen von den Ammonsalzen befreiten Rückstand in Wasser lösen, von dem unlöslichen Rückstande abfiltriren, das Filtrat je nach Umständen mit Salzsäure oder Schwefelsäure ansäuern und erst dann zur Trockne verdampfen muss, indem oxalsaures Ammon beim Glühen Chloralkalimetalle theilweise zersetzt und die Basen in kohlen-saure Salze verwandelt, sofern nicht viel Salmiak zugegen ist. Resultate noch genauer als nach a. (wenn nicht nach Ausfällung mit kohlen-saurem Ammon noch oxalsaures Ammon angewandt worden ist).

4. Magnesia von Kali und Natron *).

a. Methoden, welche sich auf die Schwerlöslichkeit der Magnesia in Wasser gründen.

$\alpha.$ Man stellt eine möglichst neutrale, von Ammonsalzen freie Lösung der Basen dar (ob die Säure Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure ist, kommt nicht in Betracht), fügt Barytwasser zu, so lange ein Niederschlag entsteht, erhitzt zum Kochen, filtrirt ab und wäscht mit siedendem Wasser aus. Der Niederschlag enthält die Magnesia als Hydrat. Man bestimmt sie entweder nach §. 104. 1. b., oder man löst sie in Salzsäure, fällt den Baryt mit Schwefelsäure aus und schlägt sie als phosphorsaure Ammon-Magnesia nieder (§. 104. 2.). Die Alkalien, welche sich je nach Umständen als Chlormetalle, salpetersaure Salze oder Aetz-Alkalien in Lösung befinden, trennt man vom Baryt nach (10) oder (12). Liebig, welcher diese Methode zuerst anwandte, schlug zur Fällung krystallisirtes Schwefelbaryum vor. — Die Methode liefert gute Resultate, ist aber etwas umständlich.

$\beta.$ Man fällt die Lösung mit ein wenig reiner Kalkmilch, kocht, filtrirt, wäscht aus. Im Niederschlage trennt man Kalk und Magnesia nach (32), im Filtrat Kalk und Alkalien nach (10) oder (14). — Diese Methode wende ich sehr gern an, wenn es sich darum handelt, aus einer Kalk und Alkalien enthaltenden Flüssigkeit die Magnesia zu entfernen, sofern nur die Alkalien bestimmt werden sollen.

$\gamma.$ Man verdampft die Lösung der Chlormetalle (andere Säuren dürfen nicht zugegen sein) zur Trockne, glüht, sofern Chlorammonium

*) Die Methoden a. $\alpha.$ und $\beta.$ sind auch zur Trennung der Magnesia von Lithion anwendbar.

zugegen ist, erwärmt den Rückstand mit wenig Wasser (worin er sich bis auf etwas ausgeschiedene Mangnesia löst), setzt in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd zu, verdampft unter häufigem Umrühren im Wasserbade zur Trockne und verfährt genau nach §. 104. 3. b. — Das Glühen braucht nicht gerade so lange fortgesetzt zu werden, bis auch alles Quecksilberoxyd verjagt ist; man kann vielmehr einen Rest desselben mit der Mangnesia abfiltriren und erst beim Glühen dieser verflüchtigen. In der Lösung hat man die Alkalien als Chlormetalle. — Diese von Berzelius angegebene Methode liefert befriedigende Resultate. Man erschwere sich die Arbeit nicht dadurch, dass man mehr Quecksilberoxyd zusetzt als nöthig, und prüfe zuletzt der Vorsicht halber immer die Chloralkalimetalle auf einen Gehalt an Magnesia, von welcher sie in der Regel noch eine Spur enthalten.

δ. Hat man die Basen im Zustande von Chlormetallen, so setzt man 18 dazu so viel reine Oxalsäure als nothwendig ist, um mit der Summe der Basen, wenn man diese als Kali betrachtet, vierfach oxalsaures Salz zu bilden, fügt etwas Wasser hinzu, verdampft in einer Platinschale zur Trockne und glüht. Durch diese Operation wird das Chlormagnesium vollständig, die Chloralkalimetalle werden theilweise zunächst in oxalsaure Salze verwandelt, welche beim Glühen kohlen saure Alkalien und Magnesia liefern. Man behandelt den Glührückstand wiederholt mit kleinen Mengen siedenden Wassers, wobei es gleichgültig ist, ob der Niederschlag auf das Filter kommt oder in der Platinschale bleibt. Ist alles Alkalisalz ausgewaschen, so trocknet man das Filter, verbrennt es in der Schale, glüht stark und wägt die Magnesia. Sollte die erhaltene Lösung etwas trübe sein, so verdampft man sie zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und filtrirt den dann noch bleibenden kleinen Rest der Magnesia ab; schliesslich setzt man zum Filtrat Salzsäure und bestimmt die Alkalien als Chlormetalle.

Hat man die Basen als schwefelsaure Salze, so fügt man der kochen- 19 den Lösung so lange Chlorbaryum zu, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, dampft das Filtrat mit überschüssiger Oxalsäure ein und verfährt wie in (18). Es bleibt alsdann mit der Magnesia etwas kohlen saurer Baryt ungelöst, welcher nach (27) von ihr zu trennen ist.

Diese Methoden sind von Mitscherlich ermittelt und von Lasch *) 20 beschrieben. Die Resultate sind auch nach meinen Erfahrungen gut, doch prüfe man das gewogene Alkalisalz stets mit phosphorsaurem Natron und Ammon auf Magnesia. Häufig entsteht dadurch ein noch wägbarer Niederschlag, welchen man nicht vernachlässigen darf**).

Die in (18) beschriebene Methode lässt sich mit bestem Erfolge

*) Journ. f. prakt. Chem. 63. 343.

***) Die Methode von Sonnenschein (Kochen der Chlormetalle mit kohlen saurem Silberoxyd) kann ich nicht empfehlen, das Filtrat enthält immer Magnesia, und zwar nicht bloss Spuren.

auch bei den salpetersauren Salzen anwenden und ist für diesen Fall namentlich von Deville*) empfohlen worden. Es entwickelt sich beim Abdampfen kohlen-saures und salpetrig-saures Gas.

b. *Methoden, welche sich auf die Ausfällung der Magnesia durch phosphorsaures (beziehungsweise arsensaures) Ammon gründen.*

Man setzt zu der Lösung, welche Magnesia, Kali und Natron enthält, überschüssiges Ammon und, wenn solches nicht schon vorhanden ist, etwas Salmiak und fällt die Magnesia mit reinem phosphorsauren Ammon, von dem nur ein geringer Ueberschuss zugesetzt wird. Aus dem durch Verdampfen von freiem Ammon befreiten Filtrat schlägt man die Phosphorsäure mit essigsauerm Bleioxyd als eine Verbindung von phosphorsauerm Bleioxyd und Chlorblei nieder. Das überschüssige Bleioxyd entfernt man mit Ammon und kohlen-saurem Ammon aus der noch heissen Flüssigkeit und bestimmt im Filtrat Kali und Natron nach §. 97. 89. (O. L. Erdmann**) — Heintz***). — Etwas umständliche aber sehr genaue Methode. Enthält die Lösung viel Salmiak, so ist dieser erst durch Verflüchtigung zu entfernen.

Statt mit Bleioxyd kann die überschüssige Phosphorsäure auch mit Silberoxyd entfernt werden. Man verdampft das von der phosphorsauren Ammon-Magnesia getrennte Filtrat zur Trockne, glüht vorsichtig, löst in Wasser und mischt mit salpetersaurem und wenig überschüssigem kohlen-saurem Silberoxyd. Nach dem Abfiltriren entfernt man aus dem Filtrat den Silberüberschuss durch Salzsäure und verdampft die Lösung mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne (Chancel †). Etwas kürzer, aber weniger genau und auch weniger angenehm als durch phosphorsaures Ammon ist die Trennung, wenn man die Magnesia mit arsensaurem Ammon fällt (§. 127. 2.), das Filtrat unter Salmiakzusatz zur Trockne verdampft und den Rückstand unter einem guten Dunstabzuge glüht. Hierbei verflüchtigt sich die überschüssig zugesetzte Arsensäure, während die Alkalien als Chlormetalle (aber stets noch etwas Chlormagnesium enthaltend) zurückbleiben. Eine ähnliche Methode hat auch C. v. Hauer empfohlen ††).

c. *Methode, welche sich auf die Ausfällung der Magnesia als kohlen-saure Ammon-Magnesia gründet.*

Man versetzt die ganz concentrirte Lösung der schwefelsauren oder salpetersauren Salze oder der Chlormetalle mit einer überschüssigen concentrirten Lösung von 1½fach kohlen-saurem Ammon in Wasser und Ammonflüssigkeit (etwa 230 Grm. des Salzes mit 180 CC. Ammonflüssigkeit von 0,92 specif. Gew. und Wasser zu 1 Liter gelöst). Nach 24 Stun-

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 17. **) Journ. f. prakt. Chem. 39. 278.

***) Pogg. Annal. 73. 119. †) Compt. rend. 50. 94. ††) Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt IV. 863.

den filtrirt man die ausgeschiedene kohlensaure Ammon-Magnesia ($MgO, CO_2 + NH_4O, CO_2 + 4 aq.$) ab, wäscht sie mit der auch zur Fällung benutzten Lösung von ätzendem und kohlensaurem Ammon aus, trocknet, glüht stark und genügend lange und wägt die Magnesia. Das Filtrat verdunstet man, anfangs bei einer unter $100^\circ C.$ liegenden Temperatur zur Trockne, verjagt die Ammonsalze und bestimmt die Alkalien als Chlormetalle oder schwefelsaure Salze. Resultate bei blosser Anwesenheit von Natron befriedigend. Bei Anwesenheit von Kali muss die geglühte Magnesia mit Wasser ausgewaschen werden, weil sie eine sehr wägbare Menge kohlensauren Kalis enthält, bevor sie gewogen werden kann. Das Waschwasser ist dem Hauptfiltrate zuzufügen. Bei Anwesenheit von Natron allein ist das Auswaschen der geglühten Magnesia nicht nothwendig, weil sie keine wägbare Menge kohlensaures Natron enthält. Resultate befriedigend, die Menge der Magnesia wird etwas zu niedrig gefunden. Mittlerer Fehler $\frac{9}{1000}$. (F. G. Schaffgotsch*), (H. Weber**).

d. *Indirecte Methode, wobei man gleichzeitig die Menge des Kalis und Natrons erfährt, wenn beide zugegen sind.*

Man verwandelt mit aller Vorsicht die Basen in reine neutrale 24 schwefelsaure Salze, wägt dieselben, löst sie in Wasser, bestimmt den Gehalt an Schwefelsäure mit Chlorbaryum (§. 132.), fällt im Filtrat den Barytüberschuss durch Schwefelsäure und bestimmt in der wiederum abfiltrirten und durch Eindampfen concentrirten Lösung die Magnesia nach §. 104. 2. (K. List***).

Zieht man die aus der Magnesia zu berechnende schwefelsaure Magnesia ab von der Summe der schwefelsauren Salze, so erfährt man die Menge der schwefelsauren Alkalien, — zieht man ferner die an Magnesia gebundene Schwefelsäure ab von der Gesamtschwefelsäure, so ergibt sich die Menge der an Alkalien gebundenen. Somit ist der Fall zurückgeführt auf den in §. 152. 3. (6) besprochenen.

II. Trennung der Oxyde der zweiten Gruppe von einander.

§. 154.

Uebersicht:

Baryt von Strontian 26. 29. 36. — von Kalk 26. 28. 29. 36. — von Magnesia 25. 27.
Strontian von Baryt 26. 29. 36. — von Kalk 31. 34. 35. — von Magnesia 25. 27.
Kalk von Baryt 26. 28. 29. 36. — v. Strontian 31. 34. 35. — v. Magnesia 25. 30. 32. 33.
Magnesia von Baryt 25. 27. — von Strontian 25. 27. — von Kalk 25. 30. 32. 33.

A. Allgemeine Methode.

Sämmtliche Glieder der Gruppe von einander. Man ver- 25 fährt wie in (10). Die Magnesia fällt man aus dem Filtrate durch

*) Pogg. Annal. 104. 482. **) Vierteljahrsschrift f. prakt. Pharm. 8. 161.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 81. 117.

phosphorsaures Natron. Die gefällten kohlensauren Salze des Baryts, Strontians und Kalks löst man in Salzsäure und trennt die Basen nach (26). Die Spuren von Magnesia, welche in dem durch kohlensaures Ammon erhaltenen Niederschlag sich befinden können, erhält man, wenn man die vom schwefelsauren Strontian oder Kalk abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Wasser aufnimmt und die Lösung mit phosphorsaurem Natron und Ammon fällt.

B. Specielle Methoden.

1. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des Kieselfluorbaryums gründen.*

Baryt von Strontian und von Kalk. Man versetzt die neutrale oder schwach saure Lösung mit frisch bereiteter oder in einer Guttapercha-Flasche aufbewahrt gewesener Kieselfluorwasserstoffsäure im Ueberschuss, fügt ein dem Volumen der Flüssigkeit gleiches oder auch etwas geringeres Volumen Weingeist zu (H. Rose), lässt 12 Stunden stehen, filtrirt den bei 100°C. zu trocknenden Niederschlag von Kieselfluorbaryum auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Weingeist aus, bis die zuletzt ablaufende Flüssigkeit nicht im mindesten mehr sauer reagirt (aber nicht länger), und fällt aus dem Filtrate den Strontian oder Kalk durch verdünnte Schwefelsäure (§. 102. 1. a. und §. 103. 1.). Resultate befriedigend. — Eigenschaften des Kieselfluorbaryums §. 71. — Ist Strontian und Kalk gleichzeitig vorhanden, so wägt man erst die schwefelsauren Salze, führt diese in kohlensaure über (§. 132. II. b.) und trennt nach (34) oder (35).

2. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts, beziehungsweise schwefelsauren Strontians, in Wasser so wie in einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron gründen.*

a. Baryt und Strontian von Magnesia. Man fällt den Baryt und Strontian durch Schwefelsäure (§. 101. 1. a. und §. 102. 1. a.), im Filtrat die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammon (§. 104. 2.).

b. Baryt von Kalk. Man versetzt die Lösung mit etwas Salzsäure, dann mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 : 300), so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt absitzen und bestimmt den schwefelsauren Baryt nach §. 101. 1. a. Das Filtrat mischt man mit den durch Abdampfen concentrirten Waschwassern und fällt, nach Abstumpfung der Säure mit Ammon, den Kalk als kleesauren Kalk (§. 103. 2. b. α.). — Die Methode ist hauptsächlich dann zu empfehlen, wenn es sich darum handelt, kleine Barytmengen von viel Kalk zu trennen. — Gilt es schwefelsauren Kalk von schwefelsaurem Baryt zu trennen, so kann man die Salze (bei Abwesenheit freier Säure) mit einer Auflösung von unterschwefligsaurem

Natron in gelinder Wärme wiederholt behandeln. Der schwefelsaure Baryt bleibt ungelöst, der schwefelsaure Kalk löst sich. Man fällt den Kalk aus dem Filtrate durch oxalsaures Ammon (Diehl*).

3. *Solche, welche auf dem verschiedenen Verhalten des schwefelsauren Baryts einerseits, des schwefelsauren Strontians und Kalkes andererseits zu kohlen-sauren Alkalien beruhen.*

Baryt von Strontian und Kalk.

Man digerirt die durch Fällung erhaltenen schwefelsauren Salze der drei Basen bei gewöhnlicher Temperatur (15 bis 20° C.) unter häufigem Umrühren mit einer Lösung von kohlen-saurem Ammon 12 Stunden lang, giesst die Flüssigkeit durch ein Filter ab, behandelt den Rückstand auf gleiche Weise noch mehrmals, wäscht endlich mit Wasser aus und trennt in dem noch feuchten Niederschlage den unzersetzt gebliebenen schwefelsauren Baryt durch kalte verdünnte Salzsäure von dem entstandenen kohlen-sauren Strontian und Kalk. — Will man die Trennung beeilen, so kann man die Sulfate mit einer Lösung von kohlen-saurem Kali (nicht Natron), der man $\frac{1}{3}$ des Kalicarbonates oder mehr schwefelsaures Kali zugesetzt hat, einige Zeit kochen. Auch hierdurch wird nur der schwefelsaure Strontian und Kalk, nicht aber der schwefelsaure Baryt zersetzt. — Hat man die Basen in Lösung, so kocht man diese geradezu mit einem Ueberschuss der genannten Auflösung von kohlen-saurem und schwefelsaurem Kali. Der abfiltrirte Niederschlag besteht alsdann aus schwefelsaurem Baryt und kohlen-saurem Strontian und Kalk, welche, wie oben angegeben, durch kalte Salzsäure zu trennen sind (H. Rose**).

4. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Kalkes in Weingeist gründet.*

Kleine Mengen Kalk von viel Magnesia.

Man verwandelt die Basen in neutrale schwefelsaure Salze, löst die Masse in Wasser und fügt unter stetem Umrühren Alkohol hinzu, bis eine schwache Trübung entsteht, die nicht wieder verschwindet. Nach einigen Stunden filtrirt man, wäscht den gefällten schwefelsauren Kalk mit Alkohol, den man ungefähr mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt hat, aus und bestimmt ihn nach §. 103. 1. a. (in welchem Falle man aber den gewogenen jedenfalls auf einen Magnesiagehalt zu prüfen hat), oder man löst den gefällten Gyps in salzsäurehaltigem Wasser und trennt den Kalk von der etwa mit niedergefallenen kleinen Menge Magnesia nunmehr nach (32) (Scheerer***).

*) Journ. f. prakt. Chem. 79. 30. **) Poggend. Annal. XCV. 286. 299. 427.
 ***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 110. 237.

5. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Strontians in einer Auflösung von schwefelsaurem Ammon gründet.*

Strontian von Kalk. Man löst, sofern lösliche Salze vorliegen, in 31 möglichst wenig Wasser, fügt eine Lösung von 1 Thl. schwefelsaurem Ammon in 4 Thln. Wasser hinzu, welche ungefähr 50mal so viel festes Salz enthält, als das zu untersuchende Salzgemenge beträgt, und kocht entweder einige Zeit hindurch unter Erneuerung des verdampften Wassers und unter Hinzufügung von sehr wenigem Ammon (weil durchs Kochen die Lösung des schwefelsauren Ammons etwas sauer wird); oder man lässt 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Man filtrirt darauf und wäscht den aus schwefelsaurem Strontian und etwas schwefelsaurem Strontian-Ammon bestehenden Niederschlag mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammon so lange aus, bis das Waschwasser durch oxalsaures Ammon klar bleibt. Der Niederschlag wird vorsichtig geglüht, mit etwas verdünnter Schwefelsäure befeuchtet (um eine geringe Menge gebildeten Schwefelstrontiums in Sulfat überzuführen) und gewogen. Das stark verdünnte Filtrat wird mit oxalsaurem Ammon gefällt, und der Kalk nach (§. 103. 2. b. a.) bestimmt. — Liegen feste schwefelsaure Salze vor, so kocht man die sehr fein gepulverten mit der concentrirten Lösung des schwefelsauren Ammons unter Erneuerung des verdampften Wassers und Zufügen von etwas Ammon. Resultate sehr annähernd, z. B.: 1,048 SrO, NO₅ statt 1,053 und 0,497 CaO, CO₂ statt 0,504 (H. Rose*).

6. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des oxalsauren Kalkes in Chlorammonium und Essigsäure gründen.*

Kalk von Magnesia.

a. Man versetzt die hinlänglich verdünnte Lösung mit soviel Chlor- 32 ammonium, dass durch Ammon, welches man in geringem Ueberschuss zufügt, kein Niederschlag entsteht, fügt oxalsaures Ammon zu, so lange ein Niederschlag entsteht, dann noch eine weitere Menge, welche etwa hinreichend ist, auch die vorhandene Magnesia in (gelöst bleibende) oxalsaure Magnesia zu verwandeln. Dieser Ueberschuss ist zur vollständigen Ausfällung des Kalkes schlechterdings erforderlich, denn eine nicht mit oxalsaurem Ammon versetzte Chlormagnesiumlösung löst oxalsauren Kalk (Anal. Belege Nr. 100). Man lässt jetzt die Flüssigkeit an einem mässig warmen Orte 12 Stunden stehen, giesst die klare Lösung durch ein Filter so weit als möglich von dem aus oxalsaurem Kalke und etwas oxalsaurer Magnesia bestehenden Niederschlage ab, wäscht wohl auch den Niederschlag nochmals durch Decantation auf gleiche Weise aus, löst ihn sodann in Salzsäure, setzt Wasser, dann Ammon in einigem Ueberschuss und etwas

*) Poggend. Annal. 110. 29'.

oxalsaures Ammon zu. Man lässt nunmehr die Flüssigkeit stehen, bis sich der Niederschlag klar abgesetzt hat, giesst die Flüssigkeit durch das zuerst benutzte Filter, bringt dann auch den Niederschlag darauf und verfährt damit nach §. 103. 2. b. *α*. Der grössere Theil der Magnesia findet sich im ersten, der kleinere im zweiten Filtrat. Man verdampft daher das letztere unter Zusatz von etwas Salzsäure, so dass die Reaction sauer wird, bis zu einem kleinen Volumen, mischt beide Flüssigkeiten und fällt die Magnesia mit phosphorsaurem Natron nach §. 104. 2. Sind sehr viel Ammonsalze zugegen, so fällt die Magnesiabestimmung genauer aus, wenn man die Flüssigkeiten in einer grösseren Platin- oder Silberschale (weniger gut in einer Porzellanschale, Anal. Belege Nr. 3) zur Trockne verdampft und die Salzmasse portionenweise in einer kleineren Platinschale glüht bis die Ammonsalze verjagt sind. Man behandelt sodann den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, erwärmt, filtrirt (wenn man in Silber abgedampft hat, scheidet sich öfters etwas Chlorsilber aus) und fällt endlich mit Ammon und phosphorsaurem Natron.

Einzig und allein auf diese Art erhält man bei dieser so ausserordentlich häufig angewandten Methode, meinen ausführlichen Versuchen zu Folge, wirklich gute Resultate. Ein einmaliges Fällern mit oxalsaurem Ammon kann nur dann genügen, wenn relativ kleine Magnesiamengen zugegen sind, vergl. Analyt. Belege Nr. 101.

b. Wenn Kalk und Magnesia an Phosphorsäure gebunden sind, 33 löst man in möglichst wenig Salzsäure, fügt Ammon zu, bis ein starker Niederschlag entsteht, löst diesen durch Zusatz von Essigsäure und fällt aus dieser Lösung den Kalk durch überschüssiges oxalsaures Ammon. Da die freie Essigsäure dem Niederfallen kleiner Mengen von oxalsaurer Magnesia keineswegs vorbeugt, so enthält auch hier der Niederschlag etwas Magnesia, — und, da der essigsaurer Kalk in Essigsäure nicht ganz unlöslich ist, das (zur Magnesiabestimmung mit Ammon und phosphorsaurem Natron zu fällende) Filtrat etwas Kalk, welche beiden Fehler sich einigermassen compensiren. Bei genaueren Analysen scheidet man am besten die kleinen Reste der Magnesia und des Kalkes aus den gewogenen Niederschlägen von kohlen-saurem Kalk und pyrophosphorsaurer Magnesia nachträglich ab.

7. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des salpetersauren Strontians in Alkohol gründen.*

Strontian von Kalk (nach Stromeyer). Man behandelt die 34 salpetersauren Salze mit absolutem Alkohol, dem man sehr zweckmässig ein gleiches Volumen Aether zufügt (H. Rose). Der ungelöst bleibende salpetersaure Strontian wird abfiltrirt, mit der Mischung von Alkohol und Aether ausgewaschen, in Wasser gelöst und als schwefelsaurer Strontian bestimmt (§. 102. 1.). Den Kalk fällt man aus dem Filtrat durch Schwefelsäure. Resultate befriedigend.

8. *Indirecte Methoden.*

Strontian von Kalk. Man bestimmt beide Basen als kohlensaure Salze, sei es, dass man sie mit kohlensaurem oder mit oxalsaurem Ammon fällt (§§. 102. 103.), ermittelt alsdann die Menge der darin enthaltenen Kohlensäure und berechnet daraus die Quantität des Strontians und Kalkes nach der §. 200 angegebenen Methode. Zur Bestimmung der Kohlensäure kann man mit Boraxglas schmelzen (§. 139. II. c.), nothwendig ist es aber nicht, weil die mässige Weissglühhitze, welche ein gutes Gasgebläse ohne Anwendung eines Thonmantels gibt, genügt, aus dem kohlensauren Kalk wie aus dem kohlensauren Strontian alle Kohlensäure auszutreiben (F. G. Schaffgotsch*). Man fälle, wenn man diesen empfehlenswerthen Weg einschlagen will, die kohlensauren Salze heiss, drücke sie vorsichtig im Platintiegel fest und wende dann und wann den gesinterten Kuchen, bis nach wiederholtem Glühen das Gewicht constant geworden. — Das Verfahren liefert, wenn nicht eine der Basen in zu geringer Menge vorhanden ist, gute Resultate.

Dass man die indirecte Scheidung auch mit Hülfe anderer Salze vornehmen und sie auch zur Bestimmung des Kalkes neben Baryt oder des Baryts neben Strontian benutzen kann, versteht sich von selbst. Beim Austreiben der Kohlensäure aus kohlensaurem Baryt wende man Boraxglas an (§. 139. II. c.).

Dritte Gruppe.

Thonerde, Chromoxyd.

I. Trennung der Oxyde der dritten Gruppe von den Alkalien.

§. 155.

1. Von Ammon.

a. Von Ammonsalzen kann man Chromoxyd- und Thonerdesalze durch Glühen trennen. Diese Methode ist jedoch bei Thonerde nur dann anwendbar, wenn kein Chlor vorhanden ist (Verflüchtigung von Chloraluminium). Man geht daher am sichersten, wenn man die Verbindung mit kohlensaurem Natron mengt und dann glüht.

b. Man bestimmt das Ammon nach einer der in §. 99. 3. angeführten Methoden, indem man zum Austreiben des Ammoniaks Kali- oder

*) Poggend. Annal. 113. 615.

Natronlauge anwendet. Im Rückstande ermittelt man alsdann Chromoxyd und Thonerde nach (39).

2. Von Kali und Natron.

a. Man fällt und bestimmt Chromoxyd und Thonerde mit Ammon 39 unter den in §. 105. a. und §. 106. a. angegebenen Vorsichtsmaassregeln. In Auflösung bleiben die Alkalien, welche durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes von dem entstandenen Ammonsalze befreit werden.

b. Thonerde lässt sich auch sehr gut in der Art von Kali und 40 Natron trennen, dass man die salpetersauren Salze erhitzt, siehe (42).

II. Trennung der Oxyde der dritten Gruppe von den alkalischen Erden.

§. 156.

Uebersicht:

Thonerde von Baryt:	41. 46 u. 47.
„ „ Strontian:	41. 46 u. 47.
„ „ Kalk:	41. 46. 48. 49. 50.
„ „ Magnesia:	41. 46. 49. 50.
Chromoxyd von den alkalischen Erden:	51. 52.

Trennung der Thonerde von den alkalischen Erden.

A. Allgemeine Methoden.

Sämmtliche alkalischen Erden von Thonerde.

1. Methode, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch Ammon und auf ihrer Auflöslichkeit in Natronlauge beruht.

Man versetzt die in einer Platinschale, auch wohl in einem Becherglase 41 oder einer Porzellanschale befindliche heisse, mässig verdünnte Lösung mit Salmiak, sofern solcher noch nicht zugegen, in ziemlicher Menge, fügt Ammon in mässigem Ueberschuss zu, erhitzt zum gelinden Sieden und erhält darin, bis kein freies Ammoniak mehr zu bemerken ist. Bekanntlich fällt unter diesen Umständen anfangs etwas Magnesia, auch wohl eine kleine Menge von kohlen-saurem Kalk, Baryt oder Strontian, mit der Thonerde nieder; durch das Kochen mit Salmiak lösen sich aber die mitgefällten alkalischen Erden wieder, so dass der Thonerdeniederschlag schliesslich nur eine nicht oder kaum wägbare Spur von Magnesia zurückhält. Man lässt absitzen und verfährt zur Bestimmung der Thonerde genau nach §. 105. a. Nachdem sie gewogen, schmelze man sie mit saurem schwefelsauren Kali andauernd, löse die Schmelze in Wasser und

bestimme etwa zurückbleibende Kieselsäure (welche, wenn in Glas- oder Porzellengefässen gekocht wurde, nie fehlt). Die Lösung, mit Kalilauge im Ueberschuss versetzt, wird nicht vollkommen klar erscheinen, sondern einige Flöckchen von Magnesia erkennen lassen. Sind dieselben irgend erheblich, so filtrire man sie ab, löse sie in Salpetersäure, fälle mit Ammon, koche bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammon riecht, filtrire, verdampfe die kleine Menge Flüssigkeit in einem Platinschälchen, glühe, wäge die geringe Menge zurückbleibender Magnesia, ziehe sie von der Thonerde ab und zähle sie andererseits der Hauptmenge der Magnesia zu. — Zur weiteren Trennung der alkalischen Erden dampft man zunächst die sie enthaltende Flüssigkeit, nachdem man sie mit Salzsäure angesäuert hat, am besten in einer Platinschale, sonst auch wohl in einem Glaskolben oder einer Porzellanschale, ab und fügt der eingeengten und warmen Flüssigkeit Ammon zu, bis es eben vorwaltet. Hierdurch entsteht zuweilen noch ein kleiner Niederschlag von Thonerde, welchen man abfiltrirt, auswäscht und zugleich mit dem Hauptniederschlag wägt. Im Filtrate bestimmt man die alkalischen Erden nach §. 154.

2. *Methode, welche auf der ungleichen Zersetzbarkeit der salpetersauren Salze in mässiger Hitze beruht, nach Deville*).*

Diese einfache und empfehlenswerthe Methode setzt voraus, dass die Basen als reine salpetersaure Salze vorhanden sind. Man verdampft in einer mit einem Deckel versehenen Platinschale zur Trockne und erhitzt gradweise im Sand- oder Luftbade, am besten aber auf einer dicken Eisenscheibe, die eine der Platinschale entsprechende Vertiefung und eine zweite mit Messingspänen gefüllte hat, in welche letztere das Thermometer eingesenkt wird (vergl. Seite 60 Fig. 39.), bis ungefähr zu 200 bis 250° C. so lange, bis ein mit Ammon befeuchtetes Stäbchen keine Entwicklung von Salpetersäuredämpfen mehr anzeigt. Man kann auch ohne Gefahr so lange erhitzen, bis sich einige Dämpfe von salpetriger Säure bilden. — Der Rückstand besteht aus Thonerde, salpetersaurem Baryt, Strontian und Kalk, salpetersaurer und basisch salpetersaurer Magnesia.

Man befeuchtet die Masse mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon und erhitzt gelinde (nicht bis zum völligen Verdampfen des Wassers). Diese Operation wiederholt man, bis keine Ammoniakentwicklung mehr wahrnehmbar ist. (Die in Wasser unlösliche basisch salpetersaure Magnesia löst sich in salpetersaurem Ammon unter Ammoniakentwicklung als neutrale salpetersaure Magnesia). Man setzt Wasser zu und lässt bei gelinder Wärme digeriren.

Wenn das salpetersaure Ammon nur unmerkliche Mengen von Ammoniak erzeugte, muss man heisses Wasser in die Schale giessen, umrühren und einen Tropfen verdünntes Ammon zusetzen. Hierdurch darf keine Trübung in der Flüssigkeit entstehen. Entstände

*) Journ. f. prakt. Chem. 1853. 60. 9.

eine, so wäre dies ein Beweis, dass das Erhitzen der Nitate nicht lange genug fortgesetzt worden ist. Man müsste in letzterem Falle den Inhalt der Schale wieder verdampfen und aufs Neue erhitzen.

Die Thonerde bleibt ungelöst in Form einer körnigen dichten Substanz. Man decantirt nach der Digestion und wäscht mit siedendem Wasser aus, glüht stark in dem nämlichen Gefässe, worin die Trennung geschah, und wägt. Die alkalischen Erden trennt man nach §. 154. — Auf dieselbe Art lässt sich die Thonerde auch von Kali und Natron scheiden.

3. *Methode, bei welcher die in 1. und 2. beschriebenen Verfahrensweisen gemeinsam zur Anwendung kommen.*

Man fällt die Thonerde wie in (41), wäscht sie auf gleiche Weise 43 aus, behandelt sie noch feucht mit Salpetersäure und verfährt nach (42), um die kleine Menge mit gefälltter Magnesia etc. zu entfernen, vereinigt die so erhaltene Lösung mit der Hauptlösung der alkalischen Erden und behandelt die Flüssigkeit nach (41). — Dieses Verfahren ist, wie man sieht, auch bei Chlormetallen anwendbar und zuweilen empfehlenswerth.

4. *Methode, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch essigsaures oder ameisensaures Natron in Siedhitze beruht.*

Verfahren wie bei Trennung des Eisenoxyds von den alkalischen 44 Erden. Die Methode wird namentlich angewandt, wenn Thonerde und Eisenoxyd zugleich von alkalischen Erden getrennt werden sollen.

5. *Methode, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch bernsteinsaures Ammon beruht.*

Verfahren wie bei Fällung des Eisenoxyds durch bernsteinsaures 45 Ammon (§. 113. I. c.); ist namentlich anwendbar, wenn Thonerde und Eisenoxyd zugleich von alkalischen Erden zu trennen sind.

6. *Methode, welche auf der Bildung löslichen Thonerde-Alkalis auf trockenem Wege beruht.*

Verfahren siehe §. 161 (116).

46

B. Specielle Methoden.

Einzelne alkalische Erden von Thonerde.

1. *Solche, welche auf der Fällbarkeit einzelner Salze der alkalischen Erden beruhen.*

a. Baryt und Strontian von Thonerde. Man fällt mit Schwe- 47 felsäure den Baryt und Strontian (§§. 101 und 102), im Filtrat die Thonerde nach §. 105. a. Diese Methode ist bei Baryt besonders empfehlenswerth.

b. Kalk von Thonerde. Man setzt zur Auflösung Ammon, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, fügt Essigsäure zu, bis er sich wieder gelöst hat, dann etwas essigsäures Ammon und zuletzt *oxalsaures Ammon* im geringen Ueberschuss (§. 103. 2. b. $\beta.$), filtrirt, nach dem Absetzen in der Kälte, den kleesauren Kalk ab und fällt die Thonerde nach §. 105. a., vergl. auch (115).

c. Magnesia und kleine Mengen von Kalk von Thonerde. Man versetzt mit etwas Weinsteinsäure, übersättigt mit Ammon und fällt aus der klaren Flüssigkeit (bei Anwesenheit einer genügenden Menge Thonerde wird kein weinsteinsaurer Kalk gefällt) zuerst den Kalk durch *oxalsaures Ammon*, dann die Magnesia durch phosphorsaures Natron. Soll im Filtrate die Thonerde bestimmt werden, so muss man es unter Zusatz von kohlsaurem Natron und Salpeter zur Trockne verdampfen, den Rückstand glühen, mit Wasser aufweichen, in Salzsäure lösen (nicht in der Platinschale) und die Thonerde durch Ammon fällen. — Die phosphorsaure Ammon-Magnesia, welche basisch weinsaure Magnesia enthalten kann, ist in Salzsäure zu lösen, wieder mit Ammon zu fällen, dann erst zu trocknen und zu wägen.

2. *Solche, welche auf der Fällbarkeit der Thonerde durch kohlsauren Baryt beruht.*

Thonerde von Magnesia und kleineren Mengen von Kalk. Man versetzt die in einem Kolben befindliche schwach saure, verdünnte Flüssigkeit mit aufgeschlammtem kohlsauren Baryt im mässigen Ueberschuss, lässt den verstopften Kolben in der Kälte so lange stehen, bis sich das Thonerdehydrat abgesetzt hat, decantirt drei Mal, filtrirt dann und bestimmt im Niederschlag die Thonerde nach (47), im Filtrat scheidet man zunächst den Baryt durch Schwefelsäure ab (28), und trennt dann Kalk und Magnesia nach §. 154.

Trennung des Chromoxyds von den alkalischen Erden.

Handelt es sich darum, die sämtlichen alkalischen Erden gleichzeitig von dem Chromoxyd zu trennen, so führt man am besten das Chromoxyd in Chromsäure über. Man vermischt zu dem Behuf die gepulverte Substanz mit $2\frac{1}{2}$ Theilen reinem *kohlsauren Natron* und $2\frac{1}{2}$ Theilen *Salpeter* und erhitzt in einem Platintiegel zum Schmelzen. Beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit heissem Wasser löst sich das Chrom als chromsaures Alkali (in dem es nach §. 130. zu bestimmen ist), im Rückstande bleiben die alkalischen Erden im kohlsauren oder auch (Magnesia) kaustischen Zustande.

Dass Baryt und, wengleich minder genau, Strontian von Chromoxyd auch durch *Schwefelsäure*, welche man zur sauren Lösung setzt, getrennt werden können, braucht kaum erwähnt zu werden. Durch Ammon lässt sich Chromoxyd nicht von den alkalischen Erden trennen, indem —

auch bei Abschluss aller Kohlensäure — Antheile der letzteren, mit dem Chromoxyd verbunden, niederfallen. — Kalk kann aus Lösungen, welche Chromoxydsalz enthalten, durch oxalsaures Ammon nicht vollständig gefällt werden, wohl aber durch Schwefelsäure und Alkohol (§. 103. 1.).

III. Trennung des Chromoxyds von der Thonerde.

§. 157.

a. Man schmelzt die Oxyde mit dem doppelten Gewichte salpeter- 53
sauren Kalis und dem vierfachen an kohlen saurem Natron in einem Platintiegel, behandelt die geschmolzene Masse mit siedendem Wasser, spült Alles aus dem Platintiegel in eine Porzellanschale oder ein Becherglas, setzt ziemlich viel chlorsaures Kali hinzu, übersättigt schwach mit Chlorwasserstoffsäure, dampft zur Syrupconsistenz ein und fügt während des Eindampfens portionenweise noch mehr chlorsaures Kali zu, um die freie Salzsäure wegzuschaffen. Man verdünnt jetzt mit Wasser und fällt die Thonerde durch kohlen saures Ammon oder Ammon nach §. 105. a. Sie fällt frei von Chromoxyd nieder. Im Filtrate bestimmt man das Chrom nach §. 130. — Unterlässt man das Eindampfen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so wird durch die in der Flüssigkeit enthaltene salpetrige Säure ein Theil der Chromsäure reducirt, und es fällt somit bei Zusatz von Ammon mit der Thonerde Chromoxyd nieder (Dexter*).

b. Man bringt die Oxyde in salzsaure Lösung, versetzt mit Natron- 54
lauge oder Kalilauge in genügendem Ueberschuss und sättigt die klare grüne Lösung mit Chlorgas. Hierdurch wird das Chromoxyd in chromsaures Alkali verwandelt und die Thonerde theilweise abgeschieden. Wenn die Flüssigkeit rein gelb geworden ist, erwärmt man zur Entfernung des überschüssigen Chlors, versetzt und digerirt alsdann zur Zerstörung der unterchlorigen Säure und zur Ausfällung noch gelöster Thonerde mit kohlen saurem Ammon, filtrirt die Thonerde und bestimmt sie nach §. 105. a. — In der Flüssigkeit bestimmt man das Chrom nach §. 130. I. a. (Wöhler**).

*) Poggend. Annal. 89. 142. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 121.

Man
von
der v
ten.
verw
balto
bei L
wenig
ist in

Natr
Salmi
dann
lichen
Kolbe
felmet
halter
treffen
wohl
so säu
des si
ander
Schwe
der R
nach

1

mit Sc

*)
man di

Vierte Gruppe.

Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul,
Eisenoxydul, Eisenoxyd, (Uranoxyd).

I. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von den Alkalien.

§. 158.

A. Allgemeine Methoden.

1. Sämmtliche Oxyde der vierten Gruppe von Ammon. 55
Man verfährt wie bei der Trennung des Chromoxyds und der Thonerde von Ammon, §. 155 (37). Man hat dabei zu beachten, dass die Oxyde der vierten Gruppe, mit Salmiak geglüht, sich folgendermaassen verhalten. Eisenoxyd wird zum Theil als Chlorid verflüchtigt, Manganoxyde verwandeln sich in oxydoxydulhaltiges Manganchlorür, Nickel- und Kobaltoxyde gehen in regulinische Metalle über, Zinkoxyd verflüchtigt sich bei Luftzutritt als Chlormetall (H. Rose). — Man wird daher am besten, wenigstens in der Regel, kohlensaures Natron zusetzen. — Das Ammon ist in einer besonderen Portion zu bestimmen.

2. Sämmtliche Oxyde der vierten Gruppe von Kali und 56
Natron. Man versetzt die in einem Kolben befindliche Lösung mit Salmiak, sofern solcher noch nicht in geeigneter Menge vorhanden ist, dann mit Ammon bis neutral oder schwach alkalisch, endlich mit gelblichem, mit Schwefelammonium gesättigten Schwefelammopium, füllt den Kolben fast ganz mit Wasser voll, verstopft ihn, lässt die gefällten Schwefelmetalle sich absetzen und filtrirt sie alsdann von der die Alkalien enthaltenden Flüssigkeit ab. Bei der Ausführung hat man die bei den betreffenden Metallen (§. 108 bis §. 113) angegebenen Vorsichtsmaassregeln wohl zu beachten*). Sollte das Filtrat dessen ungeachtet bräunlich sein, so säuere man es mit Essigsäure an, koche und filtrire die geringe Menge des sich dann noch abscheidenden Schwefelnickels ab. Im einen wie im anderen Falle wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, eingedampft, der Schwefel erforderlichen Falles abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne gebracht, der Rückstand zur Entfernung der Ammonsalze geglüht und die Alkalien nach den §. 152 angeführten Methoden bestimmt.

B. Specielle Methoden.

1. Zinkoxyd von Kali und Natron, durch Ausfällen des Zinks 57
mit Schwefelwasserstoff aus der Lösung der essigsauren Salze siehe (82).

*) Zum Behufe der Trennung des Nickels und Kobalts von den Alkalien kann man die Metalle auch in der (83) angegebenen Weise fällen.

2. Nickeloxydul und Kobaltoxydul von den Alkalien, durch Glühen der Chlormetalle im Wasserstoffstrom (siehe 88).
3. Eisenoxyd von Kali und Natron, durch Ausfällen des Eisenoxys mit Ammon oder Erhitzen der salpetersauren Salze (vergl. 42).
4. Manganoxydul von den Alkalien. 58
 - a. Man sättigt die Lösung mit *Chlor* und fällt das Mangan — als Oxydhydrat — mit kohlen-saurem Baryt oder Ammon. Bei Anwendung des letzteren bleibt leicht etwas Mangan in Lösung.
 - b. Man fällt das Mangan mit Bleihyperoxyd (Gibbs) (siehe 63). Die Säure, an welche die Basen gebunden sind, kann Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure sein. Bei frei gegebener Wahl wähle man erstere.
 - c. Man erhitzt die salpetersauren Salze (Deville) (siehe 66).

II. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von den alkalischen Erden.

§. 159.

Uebersicht:

- Zinkoxyd von Baryt, Strontian und Kalk: 59. 60. 61. 68.
 von Magnesia: 59. 61.
 Manganoxydul von Baryt, Strontian und Kalk: 59. 60. 63 — 67.
 von Magnesia: 59. 63 — 67.
 Nickel- und Kobaltoxydul von Baryt, Strontian und Kalk: 59. 60. 68. 70.
 von Magnesia: 59. 69.
 Eisenoxyd von Baryt, Strontian und Kalk: 59. 60. 62.
 von Magnesia: 59. 62.

A. Allgemeine Methode.

Sämmtliche Oxyde der vierten Gruppe von den alkalischen Erden. Man fällt nach Zusatz von Salmiak (und, wenn sauer, Ammon) mit Schwefelammonium wie in (56). Man sehe darauf, dass das Schwefelammonium völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigt, frei von kohlen-saurem und schwefelsaurem Ammon und etwas gelb sei, und wende es in genügendem Ueberschuss an. Der Niederschlag ist nach längerem Absitzen im verstopften Kolben mit Wasser, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, rasch und, so weit thunlich, bei Luftabschluss auszuwaschen. — Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an, erhitzt, filtrirt den Schwefel ab und trennt die alkalischen Erden nach §. 154. — Sollte das Filtrat durch etwas gelöstes Schwefelnickel bräunlich sein, so säuert man es statt mit Salzsäure mit Essigsäure an, kocht und filtrirt.

Sind die alkalischen Erden in grösserer Menge zugegen, so ist es rathsam, den etwas ausgewaschenen Niederschlag nochmals mit Salzsäure zu behandeln (völliges Lösen ist bei Anwesenheit von Nickel oder Kobalt nicht erforderlich), die Lösung längere Zeit zu erwärmen und sie noch-

mals auf gleiche Art zu fällen. Handelt es sich nur um Abscheidung von Nickel und Kobalt, so kann man auch nach Zusatz des Schwefelammoniums mit Essigsäure ansäuern und filtriren. — Kobalt allein kann in der Art abgeschieden werden, dass man nach dem Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelammonium das Ganze bis zur Verflüchtigung des freien Ammoniaks kocht, einige Tropfen Schwefelammonium und Ammoniak zufügt und filtrirt (H. Rose *).

B. Specielle Methoden.

1. Baryt, Strontian und Kalk von sämmtlichen Oxyden 60
der vierten Gruppe. Man fällt aus der sauren Lösung den Baryt und Strontian mit Schwefelsäure (§. 101 und 102), den Kalk unter Zusatz von $\frac{1}{6}$ bis $\frac{1}{8}$ Volum starkem Alkohol (§. 103). (Bei Baryt jeder anderen Methode vorzuziehen.)
2. Zinkoxyd von den alkalischen Erden. Man verwandelt 61
die Basen in essigsaure Salze und fällt aus der Lösung das Zink nach §. 108. 1. b.
3. Eisenoxyd von den alkalischen Erden. 62
 - a. Man versetzt die etwas saure Lösung mit einer nicht zu geringen Menge Salmiak, erhitzt zum Sieden, fügt Ammon im geringen Ueberschusse zu, kocht, bis dessen Ueberschuss verjagt ist, und filtrirt. Die Lösung ist frei von Eisen, der Niederschlag ist frei von Kalk, Baryt und Strontian, enthält aber eine sehr kleine Spur von Magnesia (H. Rose **).
 - b. Man fällt das Eisenoxyd als basisch essigsaures oder ameisensaures Salz (§. 113. 1. d.). Gute und häufig anwendbare Methode.
 - c. Man fällt das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Ammon (§. 113. 1. c.).
 - d. Man zersetzt die salpetersauren Salze durch Hitze (42).
 - e. Man fällt die verdünnte, schwach saure Lösung mit kohlen-saurem Baryt und filtrirt nach kurzem Digeriren in der Kälte ab (50); nur bei Trennung des Eisenoxyds von Kalk und Magnesia anwendbar.
4. Manganoxydul von den alkalischen Erden.
 - a. *Methoden, welche sich auf die Abscheidung des Mangans als Oxyd oder Hyperoxyd gründen.*
 - α. Nach Gibbs ***). Man setzt der vollkommen neutralen Lösung 63
der Basen, welche an Salzsäure, Salpetersäure oder — bei Magnesia —

*) Poggend. Annal. 110. 416. **) Poggend. Annal. 110. 300.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 54.

auch Schwefelsäure gebunden sein können (sind neben den alkalischen Erden Alkalien zugegen, so ist Salzsäure, andernfalls Salpetersäure vorzuziehen), reines Bleihyperoxyd*) zu (auf 1 Grm. Substanz 5 Grm. Hyperoxyd) und digerirt bei etwa 85° C. unter öfterem Umrühren eine Stunde lang, filtrirt den Niederschlag, der alles Mangan — wahrscheinlich als Oxyd — enthält, ab und wäscht ihn mit siedendem Wasser aus. (Ist Magnesia zugegen, so setzt man vor dem Filtriren der erkalteten Lösung einige Tropfen Salpetersäure zu.) Im Filtrate bestimmt man die alkalischen Erden (und Alkalien) nach §. 152 und §. 154. Der Niederschlag wird geglüht, in starker Salpetersäure gelöst und Mangan und Blei nach §. 162 getrennt. (Einigermaassen umständlich, aber genau. — Gegenwart von etwas freier Salzsäure schadet nicht, wohl aber freie Salpetersäure und Schwefelsäure; vergl. Will, Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 62. und H. Rose, Poggend. Annal. 110. 413.)

β. Nach Schiel**). Man leitet in die salzsaure Lösung, nachdem 64 man sie mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt, mit essigsaurem Natron versetzt und hinreichend verdünnt hat, *Chlorgas*. Hierdurch zersetzt sich das essigsaure Manganoxydul, und alles Mangan scheidet sich als Hyperoxyd aus. Die alkalischen Erden bleiben gelöst. Nach den hier, wie nach den von Rivot, Beudant und Daguin gemachten Erfahrungen ist es besser, eine essigsaure oder salpetersaure Lösung anzuwenden. Dieselbe wird auf 50 bis 60° C. erwärmt, während man das Chlor durchleitet. Den Strom des letzteren unterbricht man, sobald sich das Hyperoxyd ausgeschieden hat. Das so erhaltene Manganhyperoxyd lieferte mir, direct geglüht, alkalihaltiges Oxyduloxyd. Es ist in Salzsäure zu lösen und nach §. 109. 1. a. zu fällen. — Anstatt des Chlorgases lässt sich auch wässerige unterchlorige Säure oder eine Auflösung von unterchlorigsaurem Natron anwenden. Man beachte bei Anwendung des letzteren, dass die Flüssigkeit immer durch Essigsäure schwach sauer bleiben muss. Die Methode ist gut.

γ. H. Rose***) empfiehlt, die verdünnte, mit essigsaurem Natron 65 versetzte und erhitzte Lösung mit Chlorgas zu sättigen, dann der durch Uebermangansäure rothen Flüssigkeit Ammon im Ueberschuss (bei Anwesenheit von viel Magnesia auch noch Salmiak) zuzusetzen, zu kochen, bis alles freie Ammoniak verjagt ist, und das gefällte Manganoxyd abzufiltriren. — Auch durch kohlensauren Baryt kann man das Mangan aus einer verdünnten, kalten, mit Chlor gesättigten Flüssigkeit vollständig fällen.

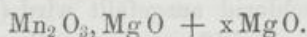
*) Das aus Mennige bereitete Bleihyperoxyd ist — wegen beigemischter Verunreinigungen — nicht brauchbar. Reines ist zu erhalten durch Behandlung von in Wasser suspendirtem Bleioxydhydrat mit Chlor, Waschen des Productes mit siedendem Wasser, Digeriren mit Salpetersäure und nochmaliges Auswaschen.

***) Sillim. Journ. 15. 275. **) Poggend. Annal. 110. 305.

δ. Nach Deville*). Die Basen müssen als Nitate vorhanden sein. 66
 Man erhitzt in einer bedeckten Platinschale auf 200 bis 250° C., bis alle
 Bildung von Dämpfen aufhört und die Masse schwarz geworden, und
 verfährt im Uebrigen nach (42). — Unter dem Einflusse einer kleinen
 Menge organischer Substanz oder auch einer zu starken Hitze können sich
 Spuren von Manganhyperoxyd reduciren und in salpetersaurem Ammon
 lösen; man findet sie dann bei der Magnesia.

b. *Methoden, welche sich auf die volumetrische Bestimmung des
 Mangans gründen, nach Bunsen und Krieger**).*

α. Mangan von Magnesia. Man fällt mit Natronlauge (§. 109. 67
 1. b.). Der wohl ausgewaschene Niederschlag wird geglüht und gewogen.
 Wenn die Menge der Magnesia genügend ist, hat der Rückstand die
 Formel



Man behandelt eine gewogene Probe nach S. 387, findet so die Menge
 des Mangans (1 Aeq. Chlor, beziehungsweise 1 Aeq. in Freiheit ge-
 setztes Jod, entspricht 1 Aeq. Mn_2O_3) und aus der Differenz die der
 Magnesia.

β. Von Baryt und Strontian. Man fällt mit kohlsaurem Natron (§. 109. 1. a.). Der geglühte Niederschlag hat die Formel



Man behandelt eine Probe wie in α. und findet so die Menge des Man-
 gans. Die des kohlsauren Baryts ergibt sich, wenn man das Mangan-
 oxyd abzieht von dem gewogenen Niederschlag und zu der Differenz so
 viel Kohlensäure zuzählt, als durch das Manganoxyd ausgetrieben worden
 ist, d. h. für je 1 Aeq. Mn_2O_3 1 Aeq. CO_2 .

γ. Von Kalk. Man verfährt wie bei Baryt und Strontian ange-
 geben, befeuchtet aber nach dem Glühen wiederholt mit kohlsaurem
 Ammon, trocknet ein und glüht gelinde, bis das Gewicht constant bleibt.
 Bei Kalk ist es mehr zu empfehlen, den Niederschlag über dem Gebläse
 zu glühen, bis der Kalk kaustisch ist.

NB. Diese Art der volumetrischen Bestimmung des Mangans setzt
 voraus, dass mehr als 1 Aeq. MgO , CaO , etc. auf je 1 Aeq. Mn_2O_3 vor-
 handen ist, denn im anderen Falle enthält der Rückstand neben Mn_2O_3
 auch Mn_2O_3 , MnO . — Um auch in diesem Falle die Methode anwen-
 den zu können, löst man, nach Krieger, eine Probe des gewogenen
 Niederschlages auf, setzt die Hälfte ihres Gewichtes Zinkoxyd zu, fällt
 mit kohlsaurem Natron, bestimmt die Menge des Niederschlages nach
 längerem Glühen an der Luft und wendet den so erhaltenen Rückstand
 oder einen aliquoten Theil desselben zur volumetrischen Bestimmung an.
 In diesem ist nun alles Mangan als Mn_2O_3 enthalten.

*) Journ. f. prakt. Chem. 60. 11. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 268.

5. Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Zinkoxyd von Baryt, 68 Strontian und Kalk. Man versetzt mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss, fügt Cyankalium zu, erwärmt sehr gelinde, bis alles gefällte kohlensaure Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Zinkoxyd wieder in Lösung ist, und filtrirt die kohlensauren alkalischen Erden von der Lösung der Cyanmetalle in Cyankalium ab. Erstere werden in verdünnter Salzsäure gelöst und nach §. 154 getrennt, letztere scheidet man nach §. 160.

6. Kobalt- und Nickeloxydul von Magnesia. Man fällt die 69 Lösung durch eine Mischung von unterchlorigsaurer Kali- und Aetzkali-Lösung. Den Niederschlag, welcher aus Nickelhyperoxyd, Kobaltoxyd und Magnesiahydrat besteht, digerirt man nach völligem Auswaschen noch feucht bei 30 bis 40° C. mit einer überschüssigen Lösung von Quecksilberchlorid. Dabei bildet sich ein Doppelsalz von $MgCl + 3HgCl$ und die Talkerde wird aufgelöst, während eine entsprechende Quantität von basischem Quecksilberchlorid ausgefällt wird (Ullgren*). Die Lösung und das Waschwasser dampft man unter Zusatz von reinem Quecksilberoxyd ein und bestimmt die Magnesia nach §. 104. 3. b. — Die Oxyde des Nickels und Kobalts werden zur Abscheidung des Quecksilbers geglüht und auf unten anzugebende Weise geschieden.

7. Kobalt- und Nickeloxydul von Baryt, Strontian, Kalk. 70 Man glüht die Chlormetalle in Wasserstoffgas (88).

III. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von denen der dritten Gruppe und von einander.

§. 160.

Uebersicht:

Thonerde von . . .	Zinkoxyd:	71. 72. 79. 80. 82. 99.
" "	Manganoxydul:	71. 72. 73. 75. 79. 80. 92. 94. 108.
" "	Nickeloxydul und Kobaltoxydul:	71. 72. 74. 79. 80. 99.
" "	Eisenoxydul:	71. 72. 73. 74.
" "	Eisenoxyd:	72. 73. 74. 85. 106. 108.
Chromoxyd von . .	Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickel-, Kobalt- und Eisenoxydul:	71. 72. 89.
" "	Eisenoxyd:	72. 85. 89.
Analyse des Chromeisensteins:		86. 90. 91.
Zinkoxyd von . .	Thonerde:	71. 72. 79. 80. 82. 99.
" "	Chromoxyd:	71. 72. 89.
" "	Manganoxydul:	82. 92. 94. 109.
" "	Nickeloxydul:	82. 84. 87. 103. 104.
" "	Kobaltoxydul:	82. 84. 87. 93. 97. 101. 104.
" "	Eisenoxyd:	71. 77. 79. 80. 82. 105. 107.

*) Berzelius' Jahresber. 21. 146.

Manganoxydul	von Thonerde:	71. 72. 73. 75. 79. 80. 92. 94. 108.
"	" Chromoxyd:	71. 72. 89.
"	" Zinkoxyd:	82. 92. 94. 109.
"	" Nickeloxydul:	83. 84. 88. 92. 94. 95. 98.
"	" Kobaltoxydul:	83. 84. 88. 97. 98. 102.
"	" Eisenoxyd:	71. 75. 77. 79. 80. 81. 108.
Nickeloxydul	von Thonerde:	71. 72. 74. 79. 80. 99.
"	" Chromoxyd:	71. 72. 89.
"	" Zinkoxyd:	82. 84. 87. 103. 104.
"	" Manganoxydul:	83. 84. 88. 92. 94. 95. 98.
"	" Kobaltoxydul:	93. 95. 97. 100.
"	" Eisenoxyd:	71. 76. 77. 79. 80. 81. 83. 96. 107.
Kobaltoxydul	von Thonerde:	71. 72. 74. 79. 80. 99.
"	" Chromoxyd:	71. 72. 89.
"	" Zinkoxyd:	82. 84. 87. 93. 97. 101. 104.
"	" Manganoxydul:	83. 84. 88. 97. 98. 102.
"	" Nickeloxydul:	93. 95. 97. 100.
"	" Eisenoxyd:	71. 76. 77. 79. 80. 81. 83. 96.
Eisenoxydul	von Thonerde:	71. 72. 73. 74.
"	" Chromoxyd:	71. 72. 89.
"	" Eisenoxyd:	71. 78. 107. 110.
Eisenoxyd	von Thonerde:	73. 74. 85. 106.
"	" Chromoxyd:	72. 85. 89.
"	" Zinkoxyd:	71. 77. 79. 80. 82. 105. 107.
"	" Manganoxydul:	71. 75. 77. 79. 80. 81.
"	" Nickeloxydul:	71. 76. 77. 79. 80. 81. 83. 96. 107.
"	" Kobaltoxydul:	71. 76. 77. 79. 80. 81. 83. 96.
"	" Eisenoxydul:	71. 78. 107. 110.

A. Allgemeine Methoden.

1. *Methode, welche auf der Fällbarkeit einiger Oxyde durch kohlen-sauren Baryt beruht.*

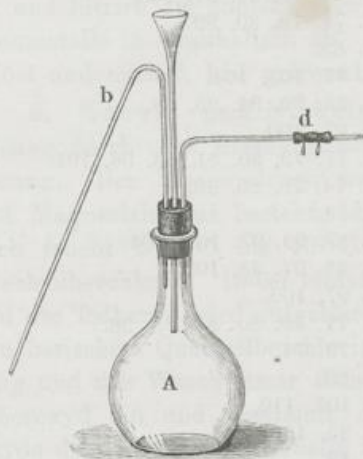
Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd von allen übrigen Basen der vierten Gruppe.

Man versetzt die in einem Kolben befindliche, etwas freie Säure enthaltende, hinlänglich verdünnte Lösung der Chlormetalle oder Nitrate, nicht aber der Sulfate (ist viel freie Säure zugegen, sättigt man den grössten Theil derselben mit kohlen-saurem Natron) mit in Wasser fein geschlammtem kohlen-sauren Baryt in mässigem Ueberschuss, verstopft und lässt in der Kälte unter öfterem Umschütteln längere Zeit stehen. Hierdurch wird Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd vollständig abgeschieden (die Abscheidung des Chromoxyds erfordert am meisten Zeit), während die anderen Basen gelöst bleiben; nur von Kobalt- und Nickeloxydul schlagen sich meist Spuren mit nieder, welchem Uebelstande sich aber, wenigstens was Nickel betrifft, durch Zusatz von Salmiak zu der zu fallenden Flüssigkeit vorbeugen lässt (Schwarzenberg*). Man decantirt, rührt mit kaltem Wasser auf,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 97. 216.

lässt absitzen, decantirt nochmals, filtrirt und wäscht mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag enthält ausser den gefällten Oxyden kohlensauren Baryt, das Filtrat ausser den nicht gefällten Oxyden ein Barytsalz.

Fig. 103.



Heber (b), welche beide, mit Talg bestrichen, luftdicht im Stopfen eingepasst sind.

2. *Methode, welche auf der Ausfällung der Oxyde der vierten Gruppe durch Schwefelnatrium, beziehungsweise Schwefelammonium, aus durch Weinsteinsäure vermittelter alkalischer Lösung beruht.*

Thonerde und Chromoxyd von den Oxyden der vierten 72 Gruppe. Man versetzt die Lösung mit Weinsteinsäure, dann mit reiner Natron- oder Kalilauge, bis die Flüssigkeit wieder klar ist*), fügt Schwefelnatrium zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt absitzen, bis die überstehende Flüssigkeit nicht mehr grünlich oder bräunlich gefärbt erscheint, decantirt, rührt den Niederschlag mit schwefelnatriumhaltigem Wasser auf, decantirt nochmals, bringt nun den alle Metalle der vierten Gruppe enthaltenden Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit schwefelnatriumhaltigem Wasser aus und trennt im Niederschlage die Metalle nach B. — Das Filtrat verdampft man unter Zusatz von salpetersaurem Kali zur Trockne, schmelzt den Rückstand und trennt die Thonerde von der erzeugten Chromsäure nach §. 157. — Handelt es sich nur um die Trennung der Thonerde von den Oxyden der vierten Gruppe, so ist es vorzuziehen, die Flüssigkeit nach Zusatz von Weinsteinsäure mit Ammon zu übersättigen und die in einem Kolben befindliche Lösung nach Zusatz

*) Chromoxyd und Zinkoxyd können zusammen nicht in alkalische Lösung gebracht werden (Chance!, Compt. rend. 43. 927; Journ. f. prakt. Chem. 70. 378).

von Salmiak mit Schwefelammonium zu fällen. Nach vollständigem Absitzen wird filtrirt und der Niederschlag mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat dampft man unter Zusatz von kohlensaurem Natron und etwas salpetersaurem Kali zur Trockne, schmelzt und bestimmt im Rückstand die Thonerde.

B. Specielle Methoden.

1. Methoden, welche auf der Löslichkeit der Thonerde in ätzenden Alkalien*) beruhen.

a. Thonerde von Eisenoxyd und -Oxydul und kleinen 73
Mengen von Manganoxydul (nicht aber von Nickel- und Kobaltoxydul). Man erhitzt die saure ziemlich concentrirte Lösung in einem Kolben zum Sieden, nimmt vom Feuer und reducirt das vorhandene Eisenoxyd durch schwefligsaures Natron. Die noch einige Zeit im Sieden erhaltene Flüssigkeit neutralisirt man mit kohlensaurem Natron, fügt dann reine Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss zu und kocht längere Zeit. Bei Anwesenheit von viel Eisen muss der Niederschlag schwarz und körnig werden, zum Zeichen, dass er in Oxyduloxyd übergegangen ist. (Das anfängliche, dem Kochen vorausgehende Stossen wird sowohl durch einen eingelegten, spiralförmigen Platindraht, als durch beständiges Hin- und Herbewegen der Flüssigkeit vermieden. Sobald dieselbe wirklich kocht, hört das Stossen von selbst auf.) Man lässt jetzt absitzen, indem man vom Feuer nimmt, giesst die klare Flüssigkeit durch ein nicht zu poröses Filter, kocht den Niederschlag nochmals mit neu zugefügter Aetzlauge und wäscht ihn erst durch Decantiren, dann auf dem Filter mit heissem Wasser aus. Das alkalische Filtrat säuert man mit Salzsäure an, kocht mit etwas chlorsaurem Kali (um Spuren von organischen Materien zu zerstören), concentrirt durch Abdampfen und fällt daraus die Thonerde nach §. 105. a. (Journ. für prakt. Chem. 45. 261.). Das Kochen der gefällten Oxyde mit Natronlauge geschieht — wenn man eine etwas grosse Silber- oder Platinschale hat — besser in einer solchen. — Man vermeide wohl Thon- und Kieselerde enthaltende Kali- oder Natronlauge.

Ist Chromoxyd zugegen gewesen, so findet sich dies zwar der Hauptmasse nach bei dem Eisenoxyd, eine kleine Menge ist aber zu Chromsäure oxydirt worden und findet sich daher in der von der Thonerde abfiltrirten Flüssigkeit.

b. Die in a. beschriebene Methode wird oft auch ausgeführt ohne Reduction des Eisenoxyds. Man fällt zuerst mit Ammon, decantirt, filtrirt, wäscht aus, bringt den Niederschlag noch feucht ohne Wasser anzuwenden in eine Platinschale und entfernt die Reste, welche noch am Filter haften, durch erwärmte Salzsäure, welche man in die Platinschale ablaufen

*) Statt Kali- oder Natronlauge kann zur Trennung der Thonerde von Eisen auch Aethylamin genommen werden (Sonnenschein, Journ. f. prakt. Chem. 67. 148).

lässt. Das durch Auswaschen des Filters entstehende Washwasser hebt man gesondert auf. Nachdem sich der Niederschlag in der Platinschale gelöst hat, fügt man sehr vorsichtig Aetzkali, auch wohl kohlen-saures Natron in concentrirter Lösung zu, bis die freie Säure fast abgestumpft ist, erhitzt, zuletzt zum Kochen, entfernt die Lampe und bringt nun ein Stück reines Kalihydrat hinzu, gross genug, um den entstehenden Thonerdeniederschlag wieder aufzulösen, während das Eisenoxydhydrat ausgeschieden bleibt. Man spült jetzt die Platinschale in das das Washwasser enthaltende Becherglas, wäscht endlich das Eisenoxyd erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit siedendem Wasser aus und verföhrt mit dem Filtrate nach a.

Enthält die Flüssigkeit, in welcher Eisenoxyd und Thonerde durch Aetzkali getrennt werden sollen, Kalk oder Magnesia, so bleibt sehr leicht etwas Thonerde ungelöst.

c. Thonerde von Eisenoxyd und -Oxydul, Kobalt- und 74
Nickeloxydul. Man schmelzt die Oxyde mit Kalihydrat im Silber-tiegel, kocht die Masse mit Wasser und filtrirt die alkalische, die Thonerde enthaltende Flüssigkeit von den thonerdefreien, aber kalihaltigen, Oxyden ab (H. Rose).

2. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Oxyde zu Ammon bei Gegenwart von Chlorammonium beruhen.*

a. Thonerde und Eisenoxyd von Manganoxydul. Man er- 75
hitzt die hinlänglich verdünnte, mit Salmiak versetzte, etwas saure Lösung zum Kochen, fügt Ammon in mässigem Ueberschuss zu und lässt ohne Unterbrechung gelinde sieden, bis alles freie Ammoniak ausgetrieben ist, dann filtrirt man den das Eisenoxyd und die Thonerde enthaltenden Niederschlag (bei welchem sich, wenn wenig Mangan vorhanden war, nur unwägbare Spuren desselben befinden) von der das Mangan enthaltenden Flüssigkeit ab. Ist die Menge des letzteren bedeutend, so löst man nach unvollständigem Auswaschen den Niederschlag wieder in Salzsäure und wiederholt die beschriebene Fällung. Resultate gut (H. Rose *).

b. Eisenoxyd von Kobaltoxydul und Nickeloxydul. Kleine 76
Mengen Eisenoxyd lassen sich von Kobalt- und Nickeloxydul fast vollständig trennen, wenn man die Lösung mit Chlorammonium, dann mit überschüssigem Ammon versetzt, den Niederschlag oberflächlich auswäscht, wieder in Salzsäure löst, nochmals mit Ammon fällt, und diese Operation noch ein drittes Mal wiederholt. Aus dem Filtrat sind Nickel und Kobalt durch Schwefelammonium und nachfolgendes Neutralisiren mit Essigsäure zu fällen.

*) Pogg. Annal. 110. 304 u. 307.

3. *Methoden, die auf dem verschiedenen Verhalten neutralisirter Lösungen in der Kochhitze beruhen.*

a. Eisenoxyd von Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobalt- 77
oxydul, Zinkoxyd und anderen starken Basen.

Man versetzt die verdünnte Lösung mit viel Salmiak (auf 1 Oxyd mindestens 20 NH₄Cl), fügt kohlen-saures Ammon in kleinen Mengen, zuletzt tropfenweise und in sehr verdünnter Lösung zu, so lange sich der entstehende Eisenniederschlag wieder löst, was anfangs rasch, zuletzt langsamer geschieht. Der richtige Punkt ist getroffen, wenn die Flüssigkeit ihre Durchsichtigkeit verloren hat, ohne dass man jedoch einen Niederschlag in derselben unterscheiden kann, und wenn sie — kalt stehend — nicht wieder klar, sondern eher trüber wird. Man erhitzt jetzt langsam zum Sieden und lässt dieses nach dem Entweichen aller Kohlensäure noch kurze Zeit andauern. Das Eisenoxyd scheidet sich als basisches Salz aus, welches sich, wenn die Lösung nicht zu concentrirt war, rasch absetzt. Man überzeugt sich durch Zusatz eines Tropfens Ammon, dass alles Eisen gefällt ist, setzt noch eine geringe Menge Ammon weiter zu, um das basische Eisensalz, welches Neigung hat sich beim Erkalten zu lösen, in Oxydhydrat überzuführen, und filtrirt alsdann. Die Flüssigkeit darf, wenn die Resultate genau werden sollen, im Liter nicht mehr als 3,4 Grm. Eisenoxyd enthalten und muss von Schwefelsäure ziemlich frei sein, weil man bei deren Anwesenheit den richtigen Punkt der Sättigung nicht genau treffen kann. Herschel*), Schwarzenberg**). Beim Auswaschen des Niederschlages ist Salmiak enthaltendes Wasser reinem vorzuziehen.

b. Eisenoxyd von Eisenoxydul. In Verbindungen, welche 78
sich in Salzsäure schwer lösen, aber durch mässig concentrirte Schwefelsäure unter 326° C. zerlegt werden (beim Sieden oxydirt sich Eisenoxydul, indem Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt wird, v. Kobell***), trennt Scheerer†) Eisenoxyd von Eisenoxydul, indem er die Auflösung in einer Kohlensäureatmosphäre, welche während des ganzen Versuchs zu erhalten ist, bewerkstelligt, die Lösung durch Eintragen von luftfreien Eisstücken verdünnt, kohlen-saures Ammon zufügt, bis die Säure fast abgestumpft ist, fein geriebenen Magnesit (nicht etwa Magnesia alba) zufügt und 10 bis 15 Minuten kocht. Alles Eisenoxyd wird auf diese Art gefällt. Das Auswaschen geschieht in ähnlicher Art, wie in (71) angegeben, mit Wasser, welches mit etwas schwefelsaurem Ammon versetzt, ausgekocht und bei Luftabschluss erkaltet ist. v. Kobell††) zieht zum Auflösen eine Mischung von 1 Vol. concentrirter Schwefelsäure, 2 Vol. Wasser und 1 Vol. starker Salzsäure vor. Meist lässt sich der Zweck

*) Annal. de Chim. et de Phys. 49. 306.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 97. 216.

****) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 244.

†) Pogg. Annal. 86. 91 u. 93. 448.

††) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 244.

der Auflösung durch Erhitzen mit Salzsäure oder einer Mischung von 4 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser in zugeschmolzenen Röhren, welche auf 210° C. erhitzt werden, ohne alle Oxydation des Eisenoxyduls leicht erreichen (A. Mitscherlich).

4. *Methode, welche auf dem Verhalten der essigsauren Salze in der Siedhitze beruht.*

Eisenoxyd und Thonerde von Manganoxydul, Zinkoxyd, 79 Kobaltoxydul, weniger gut Nickeloxydul. Man fällt das Eisenoxyd und die Thonerde nach §. 113. 1. d.; der Niederschlag ist frei von Manganoxydul, Kobaltoxydul und Zinkoxyd, er enthält aber etwas Nickeloxydul, sofern Nickel vorhanden gewesen ist, und lässt sich von diesem nur dadurch befreien, dass man den Niederschlag nach oberflächlichem Auswaschen wieder auflöst, die Fällung in gleicher Weise vornimmt und dies noch ein drittes Mal wiederholt. — Die Methode eignet sich mehr zur Abscheidung von Eisenoxyd oder von Eisenoxyd und Thonerde, als von Thonerde allein. Resultate gut.

5. *Methode, die auf dem verschiedenen Verhalten der bernsteinsauren Salze beruht.*

Eisenoxyd (und Thonerde) von Zinkoxyd, Mangan- 80 oxydul, Nickel- und Kobaltoxydul. Man setzt zur Lösung, welche keine beträchtliche Menge von Schwefelsäure enthalten darf, sofern sie, wie dies gewöhnlich der Fall, sauer ist, Ammon bis die Flüssigkeit rothbraun geworden, dann essigsaures Natron oder essigsaures Ammon (H. Rose) bis die Färbung tiefroth erscheint, endlich fällt man mit neutralem bernsteinsauren Alkali unter Anwendung gelinder Wärme, und filtrirt das bernsteinsaure Eisenoxyd von der die übrigen Metalle enthaltenden Lösung ab. Die Art, wie der Niederschlag weiter zu behandeln ist, siehe 113. 1. c. Die Trennung ist bei gehöriger Sorgfalt ganz vollständig und namentlich dann zu empfehlen, wenn relativ viel Eisenoxyd zugegen ist. — Die Methode kann auch bei Anwesenheit von Thonerde benutzt werden. Diese fällt vollständig mit dem Eisenoxyd nieder. E. Mitscherlich, Pagels (Jahresber. v. Kopp u. Will 1858. 617).

6. *Methode, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Lösungen zu Bleioxyd beruht.*

Eisenoxyd von Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul. 81 Man versetzt die salpetersaure Lösung, welche durch Abdampfen von dem grössten Theile der freien Säure befreit worden ist, nach Zusatz von Wasser mit Bleioxyd im Ueberschuss, kocht 10 Minuten und filtrirt das ausgeschiedene basische Eisenoxydsalz von dem Mangan, Nickel und Kobalt enthaltenden Filtrate ab. Nachdem man sowohl aus dem Niederschlage als aus dem Filtrate das Bleioxyd abgeschieden (§. 162), be-

stimmt man einerseits das Eisenoxyd, andererseits Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul (Fr. Field *).

7. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Schwefelmetalle zu Säuren oder der essigsauren Lösungen zu Schwefelwasserstoff beruhen.*

a. Zinkoxyd von Thonerde und den Oxyden der vierten 82
Gruppe. Man fällt die von unorganischen Säuren freie überschüssige Essigsäure in genügender Menge enthaltende Lösung der essigsauren Salze durch Schwefelwasserstoff, wodurch nur das Zink niedergeschlagen wird (§. 108. b.), und säumt nicht zu lange mit dem Abfiltriren, da bei längerem Stehen leicht geringe Mengen von Schwefelnickel niederfallen. Die Oxyde erhält man in der Regel am leichtesten in essigsaurer Lösung, indem man sie in schwefelsaure Salze verwandelt und dann essigsauren Baryt in genügender Menge zufügt. — Man leitet alsdann, ohne zu erwärmen und ohne abzufiltriren, in die, nöthigenfalls noch mit Essigsäure versetzte, Flüssigkeit Schwefelwasserstoff. — Fällt der Niederschlag, wie dies zuweilen der Fall ist, grau aus, so kann man, wenn mitgefälltes Schwefeleisen Ursache der Färbung ist, dadurch helfen, dass man gelinde erwärmt und dann nochmals Schwefelwasserstoff einleitet. Der Niederschlag, ein Gemenge von Schwefelzink und schwefelsaurem Baryt, wird mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen. Man erhitzt ihn dann mit Salzsäure, filtrirt und bestimmt im Filtrat das Zink nach §. 108. a. — In der von dem Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man, nach Ausfällung des Baryts, die anderen Oxyde. — Brunner hat insbesondere zur Trennung des Zinks vom Nickel eine etwas abweichende Fällungsmethode in Vorschlag gebracht **).

b. Kobalt- und Nickeloxydul von Manganoxydul und den 83
Oxyden des Eisens. Man fällt die salpetersäurefreie Lösung, nachdem man etwaige freie Säure durch Ammon abgestumpft hat, mit Schwefelammonium, fügt dann sehr verdünnte Salzsäure oder, wenn es sich nur um die Trennung von Mangan handelt, Essigsäure zu, und leitet Schwefelwasserstoffgas ein bis zur Sättigung, während man die Flüssigkeit öfters umrührt. Unter diesen Umständen löst sich Schwefelmangan und Schwefeleisen, während Schwefelkobalt und, wengleich weniger vollkommen, Schwefelnickel ungelöst bleiben. — Behandelt man die aus dem Filtrat durch Zusatz von Ammon und Schwefelammonium neuerdings gefällten Schwefelmetalle nochmals auf gleiche Weise, so sind die Resultate sehr annähernd. Die Vorsicht erheischt aber hier eine Prüfung der gewogenen Kobalt- und Nickelverbindungen auf Mangan und Eisen dringend.

c. Kobalt- und Nickeloxydul von Manganoxydul und 84
Zinkoxyd.

*) Chem. News 1860 Nr. 1. p. 4.

**) Dingler's polyt. Journ. 150. 369; Chem. Centralbl. 1859. 26.

α. Man erhitzt das gewogene Gemenge der Oxyde in einem in eine Röhre geschobenen Porzellan- oder Platinschiffchen zum dunkeln Rothglühen, während man Schwefelwasserstoffgas darüber leitet. Nachdem die erzeugten Schwefelmetalle im Gasstrome erkaltet sind, digerirt man sie mehrere Stunden lang mit kalter verdünnter Salzsäure, welche nur das Schwefelmangan (und Schwefelzink) löst. Die Schwefelverbindungen des Nickels und Kobalts bleiben rein zurück (Ebelmen *).

β. Man fällt mit kohlensaurem Natron, filtrirt, wäscht aus, glüht, mischt 1 Thl. mit 1,5 Thl. Schwefel und 0,75 Soda, erhitzt in einem Retörtchen möglichst stark $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Nach dem Erkalten zieht man das erzeugte Schwefelzink (und Schwefelmangan) mit verdünnter Salzsäure (1:10) aus (Brunner **).

8. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten der Oxyde zu Wasserstoff in der Glühhitze beruhen.*

a. Eisenoxyd von Thonerde und Chromoxyd.

α. Nach Rivot***). Man fällt mit Ammon, erhitzt, filtrirt, glüht, 85 wägt, zerreibt und wägt eine Portion in einem kleinen Porzellannachen ab. Diesen bringt man in eine horizontal liegende Porzellanröhre, in deren eines Ende man durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknetes Wasserstoffgas einströmen lässt. Das andere Ende ist durch einen Stopfen verschlossen, in den eine engere, offene Glasröhre eingepasst ist. Nachdem die Luft aus dem Apparate getrieben, erhitzt man die Porzellanröhre allmählich zum Rothglühen und unterhält diese Temperatur so lange sich noch Wasser bildet (etwa 1 Stunde lang). Man lässt die Röhre unter fortwährendem Einströmen von Wasserstoff erkalten, nimmt den Nachen heraus und wägt ihn. Der Gewichtsverlust gibt die Menge des an Eisen zu Oxyd gebunden gewesenen Sauerstoffs an. — Will man die Oxyde getrennt bestimmen, was namentlich dann nöthig erscheint, wenn viel Thonerde und wenig Eisenoxyd zugegen ist, so behandelt man das Gemenge von Thonerde, Chromoxyd und metallischem Eisen mit einer Mischung von 1 Salpetersäure und 30 bis 40 Wasser (oder mit Wasser, dem man nach und nach sehr wenig Salpetersäure zusetzt). Das Eisen löst sich, Thonerde und Chromoxyd bleiben zurück. Diese wägt man direct, jenes fällt man nach Kochen der Lösung durch Ammon. — Die Probeanalysen, welche Rivot mittheilte, sind sehr befriedigend. Die Methode ist namentlich dann zu empfehlen, wenn viel Thonerde und wenig Eisen vorhanden ist.

β. Deville leitet, nach geschehener Reduction durch Wasserstoff (wie in α.), erst Chlorwasserstoff, dann wieder Wasserstoff durch die

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 72. 329. Ebelmen hat sein Verfahren nur zur Trennung des CoO und NiO von MnO angegeben.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 80. 364. Brunner hat die Methode nur für Nickel und Zink angegeben.

***) Annal. de Chim. et de Phys. XXX. 188; Journ. f. prakt. Chem. 51. 338.

Röhre. Die Thonerde bleibt rein zurück, das Eisen verflüchtigt sich als Chlorür und wird entweder aus dem Verlust oder direct bestimmt. Soll letzteres geschehen, so löst man das in den Röhren und der tubulirten Vorlage befindliche Chlorür dadurch auf, dass man verdünnte Salzsäure zum Kochen erhitzt und die Dämpfe in die Porzellanröhre leitet. Der Tubulus der Vorlage wird dabei abwärts gerichtet. (Deville hat seine Methode nur zur Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde benutzt; offenbar wird sie sich aber auch zu der des Eisenoxyds von Chromoxyd eignen.)

Anhang: *Zerlegung des Chromeisensteins* (nach Rivot*).

Man behandelt das fein gepulverte und geschlämmte Mineral nach 86
 α. Bei lebhafter Rothglühhitze wird in einer Stunde alles Eisenoxydul reducirt. Man digerirt die im Wasserstoffstrome erkaltete Masse 24 Stunden lang mit verdünnter Salpetersäure und hat dann Eisen, Kalk und Magnesia in Lösung, — Chromoxyd, Thonerde und Kieselsäure im Rückstande.

b. Kobalt- und Nickeloxydul von Zinkoxyd. Nach Ull- 87
 gren**) fällt man unter den beim Zink nöthigen Vorsichtsmaassregeln (§. 108) die Lösung mit kohlen saurem Natron. Der Niederschlag wird sorgfältig mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Man zerreibt ihn alsdann fein, bringt einen abgewogenen Theil des Pulvers in die Kugel einer Kugelhöhre und erhitzt dieselbe, während man einen langsamen Strom von Wasserstoff hindurchleitet, zum anfangenden Glühen. Sobald kein Wasser mehr gebildet wird, lässt man die Masse im Wasserstoffstrome erkalten. Sie enthält alles Kobalt und Nickel als Metall, alles Zink als Oxyd. Jetzt wird das Rohr an einem Ende zugeschmolzen, mit einer concentrirten Lösung von kohlen saurem Ammon gefüllt, verkorkt und 24 Stunden lang in gelinder Wärme (z. B. bei 40° C.) gelassen. Das Zinkoxyd löst sich hierbei vollständig auf unter Zurücklassung des Kobalts und Nickels, welche noch mehrmals mit kohlen saurem Ammon ausgewaschen, dann getrocknet und gewogen werden. Die Quantität des Zinkoxyds erfährt man durch behutsames Abdampfen der ammoniakalischen Lösung und Glühen des Rückstandes. — Das Kobalt bleibt leicht alkalihaltig (§. 111).

9. *Methoden, die auf dem verschiedenen Verhalten der Chloride zu Wasserstoff in der Glühhitze beruhen.*

Kobalt- und Nickeloxydul von Manganoxxydul. Man 88
 scheidet zuerst die Oxyde in reiner Form ab. Dies geschieht bei einer von Ammonsalzen freien Lösung durch Fällung mit Natronlauge. Bei Gegenwart von sehr viel Ammonsalzen fällt man am zweckmässigsten

*) Journ. f. prakt. Chem. 51. 347. **) Berzelius' Jahresbericht 21. 145.

mit Schwefelammonium, löst die ausgewaschenen Schwefelmetalle in Königswasser und fällt alsdann diese Lösung mit Natronlauge.

Die Oxyde oder einen gewogenen Theil derselben bringt man in eine Kugelhöhre und setzt sie in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas einer mässigen Glühhitze aus, bis sie völlig in Chlormetalle verwandelt sind, bis demnach kein Wasser mehr gebildet wird, wozu eine lange Zeit erforderlich ist. — Man leitet alsdann, während man die Kugel stark erhitzt, trockenes Wasserstoffgas über die Chlormetalle und setzt dies so lange fort, bis nur noch schwache Nebel bemerklich sind, wenn man einen mit Ammon befeuchteten Glasstab dem Ausgange der Kugelhöhre nähert. Kobalt- und Nickelchlorür werden hierdurch zu Metall reducirt, während das Manganchlorür unverändert bleibt. — Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten und stellt sodann die Kugelhöhre in einen Cylinder mit Wasser. Das Chlormangan kommt zum grossen Theil in Lösung, zum kleineren schwimmt es als braune Flocken in der Flüssigkeit umher; Kobalt und Nickel setzen sich rasch ab. Man giesst die Lösung sammt den suspendirten leichten Flocken ab, wäscht das Kobalt und Nickel auf einem gewogenen Filter zuerst mit ein wenig ganz verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ab, trocknet und wägt es (vergl. übrigens auch hier §. 111. b.). Die abgegossene Flüssigkeit sammt den Waschwassern concentrirt man unter Zusatz von etwas Salzsäure und fällt das Mangan mit kohlen-saurem Natron (§. 109). — Resultate genau (H. Rose).

10. *Methoden, die auf der verschiedenen Fähigkeit, durch Oxydationsmittel in höhere Oxyde, oder durch Chlor in höhere Chloride übergeführt zu werden, beruhen.*

a. Chromoxyd von allen Oxyden der vierten Gruppe. 89
Man schmelzt die sämmtlichen Oxyde mit Salpeter und Soda, vergl. §. 157, kocht den Rückstand mit Wasser, setzt eine nicht zu kleine Menge Weingeist zu und erwärmt einige Stunden hindurch. Man filtrirt alsdann, bestimmt im Filtrat das Chrom nach §. 130, im Rückstande die Basen der vierten Gruppe. — Die Theorie dieses Verfahrens ist folgende: Beim Schmelzen werden die Oxyde des Zinks, Kobalts, Nickels, Eisens und Mangans, das des letzteren jedoch nur theilweise, abgeschieden, während sich andererseits mangansaures (vielleicht auch etwas eisensaures) und chromsaures Kali bilden. Beim Kochen mit Wasser kommen diese nebst übermangansaurem Kali in Auflösung, — das durch die Bildung des letzteren entstandene Manganhyperoxyd, sowie die oben erwähnten Oxyde bleiben zurück. Bei Zusatz von Alkohol und gelindem Erwärmen wird das mangansaure und übermangansaure Kali zerlegt unter Abscheidung von Hyperoxyd. Man hat sonach bei der Filtration in Lösung alles Chrom als chromsaures Alkali, im Rückstande alle Metalle der vierten Gruppe. — Ist Thonerde zugegen gewesen, so findet sich dieselbe theilweise bei den

Metalloxyden der vierten Gruppe, theilweise als Thonerde-Alkali im Filtrate. Mit diesem ist alsdann nach (53) zu verfahren.

Hat man mit der in der Natur vorkommenden Verbindung des Chromoxyds mit Eisenoxydul, dem Chromeisenstein, zu thun, so genügt die angegebene Methode nicht, um die Aufschliessung vollständig zu erreichen. Man wähle alsdann eine der folgenden bewährten Methoden:

α. 0,5 Grm. des zum unfehlbaren Pulver zerriebenen Erzes schmelze man in einem geräumigen Platintiegel mit 6 Grm. saurem schwefelsauren Kali 15 Minuten lang bei einer den Schmelzpunkt des letzteren kaum übersteigenden Temperatur, steigere dann die Temperatur etwas, so dass der Boden des Tiegels eben rothglühend erscheint und erhalte so während 15 bis 20 Minuten. Die Schmelze darf nie höher steigen als bis zur halben Höhe des Tiegels. Die Masse beginnt während dieser Periode ruhig zu fließen, Dämpfe von Schwefelsäurehydrat entweichen reichlicher. Nach Ablauf der 20 Minuten wird die Hitze so weit erforderlich gesteigert, um das zweite Aequivalent Schwefelsäure auszutreiben und selbst das schwefelsaure Eisen- und Chromoxyd theilweise zu zersetzen. Zu der geschmolzenen Masse gibt man 3 Grm. reines kohlen-saures Natron, erhitzt zum Schmelzen und setzt nach und nach im Verlaufe einer Stunde, während welcher man gelinde Rothgluth erhält, 3 Grm. Salpeter zu, dann erhitzt man 15 Minuten lang zum hellen Rothglühen. Die erkaltete Schmelze wird mit siedendem Wasser behandelt, heiss filtrirt, der Rückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen, dann mit Salzsäure warm digerirt. Bleibt etwas ungelöst, so muss mit diesem Antheile unangegeschlossenen Erzes die genannte Operation wiederholt werden. Die Methode, einen solchen Rückstand von der Menge des genommenen Erzes abzuziehen, ist verwerflich, weil der Rückstand nie die Zusammensetzung des ursprünglichen Erzes hat. Die alkalische Lösung, welche neben dem chromsauren Alkali oft etwas kieselsaures, titansaures, mangansaures und Thonerde-Alkali enthält, verdampft man mit überschüssigem salpetersauren Ammon im Wasserbade fast zur Trockne und bis alles frei gewordene Ammoniak ausgetrieben ist. Bei Zusatz von Wasser bleiben alsdann Kieselsäure, Thonerde, Titansäure und Manganoxyd ungelöst, während die Chromsäure in Lösung übergeht und in dieser nach §. 130 zu bestimmen ist (T. S. Hunt, F. A. Genth*).

β. Man trägt in 8 Thle. geschmolzenen Borax 1 Thl. des feingepulverten Erzes, rührt oft um und lässt den Platintiegel noch eine halbe Stunde in heller Rothgluth, setzt dann so lange trockenes kohlen-saures Natron zu, als noch Aufbrausen entsteht, und fügt nun allmählich 3 Thle. eines Gemisches aus gleichen Theilen Salpeter und Soda hinzu, indem man fleissig mit dem Platindraht umrührt. Nach einigen Minuten fortgesetzten Schmelzens ist dann alles Chromoxyd in chromsaures Alkali verwandelt, welches man durch Kochen mit Wasser löst. Der Rückstand muss sich

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 498.

vollständig in Salzsäure lösen (Hart*). Calvert**) glüht die feingepulverten Chromerze mit 3 bis 4 Thln. Natronkalk und 1 Thl. salpetersaurem Natron 2 Stunden lang zum Behufe ihrer Aufschliessung.

b. Manganoxydul von Thonerde, Nickeloxydul, Zinkoxyd (nicht aber von Kobaltoxydul und den Oxyden des Eisens), nach Gibbs***). Man fällt das Mangan mit Bleihyperoxyd und verfährt genau wie bei der Trennung des Mangans von der Magnesia (63).

c. Kobaltoxydul von Nickeloxydul und Zinkoxyd (nicht aber von den Oxyden des Eisens). Nach H. Rose's neueren Versuchen †) lässt sich mittelst Bleihyperoxyds ebenso wie das Manganoxydul auch das Kobaltoxydul vollständig fallen, was Gibbs früher nicht gelungen war. Man kocht die Lösung der schwefelsauren Salze (ob auch der Chlormetalle und salpetersauren Salze, ist noch zu untersuchen) mit braunem Bleihyperoxyd. Die anfangs rothe Lösung färbt sich bei Anwesenheit von Nickel grün. Man trennt Niederschlag und Lösung, und wäscht jenen erst durch wiederholtes Auskochen, dann auf dem Filter aus. Nachdem man im Filtrat die Spuren gelösten Bleies durch Schwefelwasserstoff gefällt hat, bestimmt man Nickel oder Zink nach §. 108 oder §. 110. Den unlöslichen Rückstand kocht man mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol, filtrirt das Chlorblei und schwefelsaure Bleioxyd ab, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und bestimmt das Kobalt nach §. 111. Die von H. Rose angeführte Beleganalyse ist ziemlich befriedigend.

d. Manganoxydul von Thonerde, Nickeloxydul und Zinkoxyd (nicht aber von Kobaltoxydul und den Oxyden des Eisens), nach Schiel ††), Rivot, Beudant und Daguin †††) durch Einleiten von Chlorgas in die mit essigsäurem Natron versetzte Lösung, siehe (64).

e. Kobalt- und Manganoxydul von Nickeloxydul (nach H. Rose*†). Man verdünnt die salzsaure, in einem geräumigen Kolben befindliche Lösung so mit Wasser, dass auf 2 Grm. der Metalloxyde 1 Liter Wasser kommt, leitet so lange Chlorgas ein, bis die Flüssigkeit ganz damit gesättigt und der leere Raum des Kolbens damit erfüllt ist, setzt aufgeschlämmten kohlensauren Kalk im Ueberschuss zu, lässt unter öfterem Umschütteln 12 bis 18 Stunden in der Kälte stehen und filtrirt das gefällte Kobalt- und Manganoxyd von der alles Nickel enthaltenden Flüssigkeit ab. — Statt des Chlors hat Henry mit gutem Erfolge Brom

*) Chem. Gaz. 1855. S. 458; Journ. f. prakt. Chem. 67. 320.

**) Chem. Gaz. 1852. S. 280; Journ. f. prakt. Chem. 57. 256.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 66. 56.

†) Pogg. Annal. 110. 413.

††) Sillim. Journ. 15. 275. — Schiel spricht nur von der Trennung des Mangans von Eisen (?) und Nickel, offenbar muss es aber eben so gut auch von Thonerde und Zink geschieden werden können.

†††) Compt. rend. 1853. 835; Journ. f. prakt. Chem. 61. 130.

*†) Pogg. Annal. 71. 545.

angewandt. Denham Smith empfiehlt Zusatz einer verdünnten Lösung von Chlorkalk, die durch Zusatz von Schwefelsäure vollständig zersetzt worden ist, so dass kein unterchlorigsaures Salz unzersetzt übrig bleibt (anderenfalls würde Nickel mit gefällt werden). — H. Rose *) gibt neuerdings an, dass in dem nach dieser Methode von Kobalt getrennten Nickel mittelst salpetrigsauren Kalis noch etwas Kobalt nachgewiesen werden könne.

11. *Methode, die auf dem verschiedenen Verhalten der oxalsauren Salze beruht.*

Kobaltoxydul und Nickeloxydul von Eisenoxyd. Man fällt die die drei Oxyde enthaltende Lösung mit Kalihydrat in der Siedhitze, wäscht den Niederschlag aus und digerirt ihn mit einer Lösung von Oxalsäure mehrere Tage lang unter Abhaltung des Sonnenlichtes. Es löst sich alsdann das Eisenoxyd, während das oxalsaure Nickeloxydul und Kobaltoxydul fast vollständig zurückbleiben. Man filtrirt sie ab, wäscht sie mit einer wässrigen Oxalsäurelösung aus, trocknet und glüht im Wasserstoffstrom, wobei metallisches Nickel und Kobalt zurückbleiben. — Resultate ziemlich genau. H. Rose **).

12. *Methode, welche auf dem verschiedenen Verhalten der salpetrigsauren Salze beruht.*

Kobaltoxydul von Nickeloxydul, auch von Manganoxydul und Zinkoxyd. Die Abscheidung des Kobalts als salpetrigsaures Kobaltoxydkali, welche zuerst von Fischer ***) , später von A. Stromeyer †) empfohlen worden ist, wurde neuerdings von H. Rose ††) als unstreitig beste Methode zur Trennung des Kobalts und Nickels bezeichnet, und ganz zu demselben Resultate bin auch ich gelangt. Man verfährt am besten in folgender Weise. Die Lösung der Oxyde, aus welcher etwa anwesendes Eisen zuvor abgeschieden sein muss, wird stark concentrirt, dann, wenn sie viel freie Säure enthält, mit Kalihydrat neutralisirt. Man fügt alsdann eine concentrirte Lösung von salpetrigsaurem Kali, welche man zuvor mit Essigsäure neutralisirt und von etwa ausgeschiedenen Flocken von Kieselsäure und Thonerde abfiltrirt hat, in genügender Menge zu, und endlich Essigsäure, bis ein durch Kaliüberschuss etwa entstandener flockiger Niederschlag wieder gelöst und die Flüssigkeit entschieden sauer ist. Man lässt die Flüssigkeit mindestens 24 Stunden an einem gelinde warmen Ort stehen, nimmt mit der Pipette eine Probe der überstehenden Flüssigkeit heraus, versetzt diese wieder mit salpetrigsaurem Kali und erwartet, ob darin nach längerem Stehen noch ein Niederschlag entsteht. Ist dies nicht der Fall, so ist die Ausfällung beendet, andernfalls

*) Pogg. Annal. 110. 412. — **) *Traité complet de Chimie analytique* 1862. p. 188 u. 211. — ***) Pogg. Annal. 72. 477. — †) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 218. — ††) Pogg. Annal. 110. 412.

muss die Probe zur Hauptlösung zurückgegeben, diese mit mehr salpetrig-saurem Kali versetzt und nach längerem Stehen in gleicher Weise geprüft werden. So, aber auch nur so kann man sichere Ueberzeugung von der völligen Ausfällung des Kobalts erlangen. Man filtrirt endlich ab und behandelt den Niederschlag, wenn man ihn nach der Methode von Stromeyer oder nach der von Genth und Gibbs bestimmen will, nach §. 111. 4. — H. Rose empfiehlt, den Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium oder von schwefelsaurem Kali auszuwaschen, ihn alsdann in Salzsäure zu lösen, aus der Lösung das Kobaltoxydul mit Kalihydrat zu fällen, es nach dem Auswaschen im Wasserstoffstrom zu glühen, das Kobalt nochmals auszuwaschen und endlich zu wägen. — Ich glaube, dass die Methode von Genth und Gibbs, das Wägen des durch Behandeln des ausgewaschenen Niederschlags mit Schwefelsäure erhaltenen Gemenges von $2(\text{CoO}, \text{SO}_3) + 3(\text{K O}, \text{SO}_3)$, mindestens gleich empfehlenswerth ist.

13. *Methode, welche auf dem verschiedenen Verhalten der phosphorsauren Salze beruht.*

Mangan von Nickel und Kobalt. Man versetzt die warme Lösung der Sulfate oder Chlorüre mit Salmiak und Ammon, dann mit Phosphorsäure (Ammon muss stark vorwaltend bleiben). Es scheidet sich $2 \text{MnO}, \text{NH}_4 \text{O}, \text{PO}_5 + 2 \text{H}_2 \text{O}$, welches geglüht zu $2 \text{MnO}, \text{PO}_5$ wird, als weisser Niederschlag aus, während alles Nickel vollständig gelöst bleibt. Ist Kobalt zugegen, so muss der Niederschlag, um ihn von der zuerst mit niedergefallenen kleinen Menge desselben zu reinigen, in Salzsäure gelöst und nochmals durch Ammon gefällt werden. Der Niederschlag wird bald nach der Fällung krystallinisch, er ist mit ammoniakalischer Salmiaklösung auszuwaschen (T. H. Henry*). Die Belege sind befriedigend.

14. *Methoden, welche auf dem verschiedenen Verhalten zu Cyankalium beruhen.*

a. Thonerde von Zinkoxyd, Kobalt- und Nickeloxydul. 99
Man versetzt die Lösung mit kohlen-saurem Natron, fügt Cyankalium in genügender Menge zu und digerirt in der Kälte, bis die gefällten kohlen-sauren Salze des Zinkoxyds, Kobalt- und Nickeloxyduls wieder gelöst sind. Die abgeschiedene Thonerde wird abfiltrirt und ausgewaschen. Da sie alkalihaltig ist, so muss sie in Salzsäure gelöst und aus der Lösung durch Ammon gefällt werden (Fresenius und Haidlen**).

b. Kobaltoxydul von Nickeloxydul.

Nach Liebig***). Man versetzt die von anderen Oxyden freie Lösung beider Oxyde mit Blausäure, dann mit Kalilauge und erwärmt bis Alles gelöst ist. (Statt Blausäure und Kali kann man auch cyansäure-

*) Philos. Mag. 16 Nro 106. 197. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 129.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 65. 244.

freies Cyankalium anwenden). Die rothgelbe Lösung erhitzt man — um die freie Blausäure zu entfernen — zum Sieden. Hierdurch geht das Cyankobalt-Cyankalium ($KCy, CoCy$), welches man anfangs in Lösung hatte, unter Wasserstoffentwicklung in Kobaltidecyankalium ($Co_2Cy_6, 3K$) über*), während das in der Lösung enthaltene Cyannickel-Cyankalium sich nicht verändert. Man setzt nun der warmen Auflösung feingeriebene und aufgeschlämmte Quecksilberoxyd zu und kocht. Hierdurch wird alles Nickel theils als Oxyd, theils als Cyanür gefällt, indem das Quecksilber an seine Stelle tritt. (War die Flüssigkeit vor dem Zusatz des Quecksilberoxyds neutral, so wird sie nach dem Kochen mit demselben alkalisch). Der anfangs grünliche, bei Quecksilberoxydüberschuss gelbgraue Niederschlag wird nach dem Auswaschen geglüht; es bleibt reines Nickeloxydul.

Um im Filtrat das Kobalt zu bestimmen, übersättigt man dasselbe mit Essigsäure, fällt mit Kupfervitriol in der Siedhitze, kocht eine Zeit lang, filtrirt das gefällte Kobaltidecyankupfer ($Co_2Cy_6, 3Cu + 7HO$) ab, zersetzt es durch Kochen mit Kalilauge und berechnet aus dem gewogenen Kupferoxyd die Menge des Kobaltes. — Bequemer und directer ist folgendes von Wöhler**) zugefügte Verfahren. Man neutralisirt das Filtrat fast mit Salpetersäure (schwach alkalische Reaction schadet nichts) und fügt eine möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul zu. Der weisse, alles Kobalt enthaltende Niederschlag von Kobaltidecyanquecksilber lässt sich leicht auswaschen und liefert, unter Luftzutritt geglüht, reines Kobaltoxyduloxyd (welches am sichersten mit Wasserstoff reducirt wird, §. 111).

Statt das Nickel mit Quecksilberoxyd auszufällen, kann man, nach Liebig***), die durch Kochen von der freien Blausäure befreite und erkaltete Lösung mit Chlor übersättigen und den sich bildenden Niederschlag von Cyannickel durch Zusatz von Natron- oder Kalilauge stets wieder in Auflösung bringen. Das Chlor hat auf das Kobaltidecyankalium keine Wirkung, während das Cyannickel-Cyankalium zersetzt und alles Nickel als schwarzes Hyperoxyd gefällt wird.

c. Kobaltoxydul von Zinkoxyd. Man fügt zu der etwas freie Salzsäure enthaltenden Lösung beider Oxyde so viel gewöhnliches (nach Liebig's Methode bereitetes) Cyankalium, bis der anfangs entstandene Niederschlag von Kobaltcyanür und Cyanzink sich wieder gelöst hat, setzt alsdann noch etwas mehr hinzu und kocht eine Weile, indem man von Zeit zu Zeit einen oder zwei Tropfen Salzsäure zusetzt, doch nicht so viel, dass die Lösung sauer würde. — Man mischt alsdann die Lösung mit Salzsäure in einem schief stehenden Kolben und kocht sie damit, bis das erst niedergefallene Kobaltidecyanzink gelöst und alle Blau-

*) $2(CoCy, KCy) + KCy + HCy = (Co_2Cy_6, 3K) + H.$

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 70. 256.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 128.

säure ausgetrieben ist. Man setzt jetzt Natron- oder Kalilauge im Ueberschuss zu und kocht, bis man eine klare Lösung erhalten hat (man kann annehmen, dass in derselben alles Kobalt als Kobaltidecyankalium und alles Zink als Zinkoxyd-Alkali enthalten sei), und fällt aus derselben das Zink durch Schwefelwasserstoff (§. 108). Mit dem Filtrate verfährt man, um das Kobalt zu bestimmen, nach (100). — Die Scheidung ist einfach in der Ausführung und vollständig (Fresenius und Haidlen).

d. Kobaltoxydul von Manganoxxydul. Man versetzt die Lösung beider mit Blausäure, dann mit Kali- oder Natronlauge und erwärmt. War die Menge der Blausäure genügend, so löst sich das zuerst niedergefallene Kobaltcyanür völlig wieder auf, während das Mangancyanür grösserentheils ungelöst bleibt. Man filtrirt und verfährt mit dem Filtrate genau wie bei der Scheidung des Kobalts von Nickel. Die beiden Manganniederschläge glüht man zusammen. Wenn das beigemengte Quecksilberoxyd entwichen ist, bleibt Manganoxxyduloxxyd. — Man ersieht, dass sich somit Kobalt auch von Nickel und Mangan gleichzeitig trennen lässt. Man erhält in dem Fall den gelöst gewesenen Theil des Mangans beim Nickeloxydul. — Vergl. auch Flajolot, Journ. f. prakt. Chem. 61. 110.

e. Nickeloxydul von Zinkoxxyd.

Man vermischt die concentrirte Auflösung beider mit überschüssiger concentrirter reiner Kalilauge, dann mit soviel wässriger Blausäure, dass sich der Niederschlag wieder klar löst, fügt eine Auflösung von Einfach-Schwefelkalium (nicht Schwefelammonium) zu, lässt das gefällte Schwefelzink in Digestionswärme absitzen, filtrirt und bestimmt im Filtrat das Nickel, indem man mit rauchender Salzsäure und Salpetersäure, oder statt der letzteren, mit chlorsaurem Kali längere Zeit erhitzt und abdampft und endlich mit Kalilauge fällt (Wöhler*).

15. Methoden, die auf der Flüchtigkeit des Zinks beruhen.

a. Kobalt- und Nickeloxydul von Zinkoxxyd. Berzelius**) gibt zur absoluten Scheidung des Kobalts und Nickels vom Zink folgende Methode an. Man fällt die Lösung mit Kalilauge im Ueberschuss, kocht und filtrirt das etwas Zinkoxxyd enthaltende Nickel- und Kobaltoxydulhydrat von der Lösung des Zinkoxxyds in Aetzkali ab, wäscht vollständig mit kochendem Wasser aus und bestimmt im Filtrat das Zink (siehe §. 108). — Den Niederschlag trocknet, glüht und wägt man, mischt ihn alsdann in einem Porzellantiegel mit reinem (aus Alkohol umkrystallisirtem) Zucker, erhitzt langsam bis zum vollständigen Verkohlen des Zuckers, setzt alsdann den mit seinem Deckel bedeckten Porzellantiegel in ein Bad von Magnesia in einen grösseren, ebenfalls bedeckten Thontiegel und erhitzt in einem Windofen bis zu der stärksten Hitze, die der

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 89. 376.

**) Berzelius' Jahresbericht 21. 144.

Ofen
den
das
pete
Wäg
vor
— I
gena

sich
stoff

(§. 1
oder
trirt
und
maas
Eise
ich
aus
emp
irgen
Weis
Thei
das
men
Schw

als C
mit
abzu
volu
renz.
besti
Falle
salzs
muss
quem
comp
allmä
Fre

Ofen zu geben vermag, eine Stunde lang. Unter diesen Umständen werden die Metalle reducirt, kohlehaltiges Nickel und Kobalt bleiben zurück, das Zink raucht vollständig weg; den Rückstand behandelt man mit Salpetersäure und bestimmt die Oxyde durch Fällung mit Kalilauge und Wägung des Niederschlages. Die Differenz dieses Gewichtes und des zuvor erhaltenen ist gleich der Menge des mit niedergefallenen Zinkoxyds. — Diese Methode kann nur bei der Trennung des Nickels vom Zink ganz genaue Resultate liefern (vergl. §. 111. b.).

b. Zink von Eisen in Legirungen. Nach Bobierre lassen sich dieselben leicht und sicher analysiren, indem man sie im Wasserstoffgasstrom glüht (130).

16. *Methoden, die auf der volumetrischen Bestimmung eines Körpers und Ermittlung des anderen aus der Differenz beruhen.*

a. Eisenoxyd von Thonerde. Man fällt beide mit Ammon (§. 105. a. und §. 113. 1.). Den gewogenen Rückstand löst man ganz oder von demselben einen aliquoten Theil durch Digestion mit concentrirter Salzsäure, oder durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali und Behandeln mit schwefelsäurehaltigem Wasser, und bestimmt das Eisen maassanalytisch nach §. 113. 3. a. oder b. In Betreff der Titrirung des Eisens in salzsaurer Lösung mittelst übermangansauren Kalis erinnere ich nachdrücklich an das Seite 425 Gesagte. Die Thonerde ergibt sich aus der Differenz. Diese Methode ist vortrefflich und namentlich dann empfehlenswerth, wenn relativ wenig Eisenoxyd zugegen ist. Stehen irgend grössere Mengen von Substanz zu Gebote, so ist es natürlicher Weise weit bequemer, die Lösung durch Wägung oder Messen in zwei Theile zu theilen und im einen Eisenoxyd + Thonerde, im anderen aber das Eisen zu bestimmen. — Anstatt das Eisen maassanalytisch zu bestimmen, kann man es auch, nach Zusatz von Weinsäure und Ammon, mit Schwefelammonium fällen.

b. Eisenoxyd von Eisenoxydul (Zinkoxyd, Nickeloxydul).

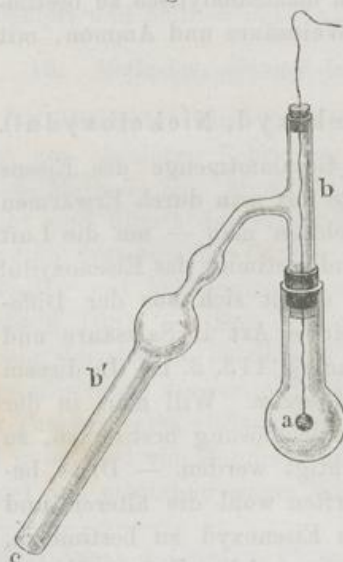
α. Man bestimmt in einer Probe die Gesamtmenge des Eisens als Oxyd, oder maassanalytisch. Eine zweite löst man durch Erwärmen mit Schwefelsäure in einem Kolben, durch welchen man — um die Luft abzuhalten — Kohlensäure leitet, verdünnt und bestimmt das Eisenoxydul volumetrisch (§. 112. 2. a.). Das Eisenoxyd ergibt sich aus der Differenz. Oder man löst die Verbindung in gleicher Art in Salzsäure und bestimmt das Eisenchlorid mit Zinnchlorür nach §. 113. 3. b. In diesem Falle ergibt sich das Eisenoxydul aus der Differenz. Will man in der salzsauren Lösung das Eisenchlorür mit Chamäleonlösung bestimmen, so muss das Seite 425 Gesagte genau berücksichtigt werden. — Diese bequemen und einfachen Verfahrungsweisen dürften wohl die älteren und complicirteren Methoden, Eisenoxydul neben Eisenoxyd zu bestimmen, allmählich verdrängen. Ist die Verbindung, in welcher Eisenoxyd und

Oxydul bestimmt werden soll, durch Säuren schwer zersetzbar, so erhitzt man sie mit einem Gemisch von 4 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser oder auch mit Salzsäure in einem zugeschmolzenen Glasrohre bei 210° C. (Mitscherlich) (vergl. Seite 378), oder man schmelzt sie, wenn dies den Zweck etwa nicht erreichen liesse, mit Borax (1 Thl. Mineral, 5 bis 6 Thle. Boraxglas) in einem Retörtchen zusammen, welches mit einer Stickstoff (durch Verbrennen von Phosphor in Luft dargestellt) enthaltenden Flasche communicirt (eine Kohlensäureatmosphäre ist weniger zu empfehlen). Die mit dem Glase zerriebene Masse löst man dann in einer Kohlensäureatmosphäre in kochender Salzsäure (Hermann, v. Kobell).

Auch neben Zinkoxyd, Nickeloxydul etc. lässt sich das Eisen ohne Schwierigkeit maassanalytisch bestimmen und sehr oft ist es wirklicher Scheidung vorzuziehen, in einem Theil der Lösung Eisenoxyd + Zinkoxyd oder + Nickeloxydul, in einem andern das Eisen allein zu ermitteln und somit das beigemengte Oxyd aus der Differenz zu finden. Doch darf dies nur geschehen, wenn das Eisen in relativ geringer Menge vorhanden ist.

β . Eisenoxyd von Eisenoxydul, nach Bunsen. Man füllt das Kölbchen *d*. (Fig. 66, §. 130) zu zwei Dritteln mit rauchender Salzsäure an und verdrängt die Luft über dieser durch Kohlensäure, indem man einige Körnchen kohlen-saures Natron in die Säure bringt. Sodann wirft man die in einem offenen kurzen Röhrchen abgewogene und befindliche Substanz und endlich eine abgewogene, etwas überschüssige Menge saures chromsaures Kali, die sich ebenfalls in einem solchen Röhrchen befindet, in das Kölbchen, steckt das Entwicklungsrohr auf und verfährt

Fig. 83.



im Uebrigen nach §. 130. d. β . Man erhält natürlicherweise weniger freies Jod, als wenn mit dem chromsauren Kali kein Eisenoxydul aufgelöst worden wäre, indem ein Theil des entbundenen Chlors verwendet wird, um das Eisenchlorür in Chlorid zu verwandeln, und zwar entspricht je 1 Aeq. Jod, welches man weniger erhält, als dem angewandten chromsauren Kali entspricht, 2 Aequiv. Eisenoxydul.

Will man in einer zweiten Probe die Gesamtmenge des Eisens bestimmen, so löst man die Probe ebenfalls in dem Kölbchen in Salzsäure auf und bewirkt die Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul durch eine Kugel von chemisch reinem Zink, die an einen feinen Platindraht gegossen ist. Um dabei jeden Luftzutritt

tritt abzuhalten, versieht man das Kölbchen während des Kochens mit dem Aufsätze *bb'*, Fig. 83.

Sobald man an der farblosen Beschaffenheit der Flüssigkeit erkannt hat, dass die Reduction vollendet ist, kühlt man das Kölbchen in kaltem Wasser ab, lüftet das obere Stöpselchen, wirft einige Körnchen kohlen-saures Natron in die Säure, zieht die Zinkkugel in das Rohr *b* empor, spritzt die daran hängende Flüssigkeit in das Kölbchen ab und entfernt *bb'*. Nach raschem Zusatze des abgewogenen chromsauren Kalis ver-fährt man nun wie eben angegeben.

c. Manganoxydul von Thonerde und Eisenoxyd, nach 108 Krieger*). Man fällt mit kohlen-saurem Natron, digerirt den Nieder-schlag eine Zeit lang mit der Flüssigkeit, wäscht erst durch Decantation, dann auf dem Filter aufs Beste aus, trocknet, glüht und bestimmt in einer Probe das Mangan wie in (67). Man beachte, dass der Nieder-schlag das Mangan als Mn_2O_4 enthält.

d. Manganoxydul von Zinkoxyd, nach Krieger. Man 109 fällt mit kohlen-saurem Natron kochend, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus, trocknet, glüht. Der Niederschlag ist, wenn die Menge des Zinks genügend war, $ZnO + xMn_2O_3$. Man wägt eine Por-tion ab und bestimmt das Mangan wie in (67). — Bei unzureichendem Zinkgehalte verfährt man nach (67. N.B.).

17. Indirecte Methode.

Eisenoxyd von Eisenoxydul. Von den vielen indirecten 110 Methoden, welche in Vorschlag gekommen, durch Einführung der maass-analytischen Bestimmungsmethoden des Eisens aber ziemlich entbehrlich geworden sind, erwähne ich nur die folgende: Man löst im Kohlen-säure-strom in Salzsäure, setzt zur Auflösung gelöstes Natriumgoldchlorid im Ueberschuss, verschliesst die Flasche und lässt das ausgeschiedene redu-cirte Gold absitzen. Man filtrirt es alsdann ab und bestimmt seine Menge nach §. 123. In der Auflösung oder in einer anderen Portion der Sub-stanz bestimmt man alsdann die Totalmenge des Eisens. — Die Berechnung liegt auf der Hand, wenn man sich erinnert, dass 1 Aeq. ausgeschie-denes Gold 6 Aeq. Eisenchlorür oder Eisenoxydul entspricht ($6 FeCl + AuCl_3 = 3 Fe_2Cl_3 + Au$) (H. Rose).

IV. Trennung des Eisenoxyds, der Thonerde, des Manganoxyduls, der Kalk- und Bittererde, des Kalis und Natrons.

§. 161.

Da die genannten Oxyde bei der Analyse der meisten Silicate und auch sonst in vielen Fällen neben einander vorkommen, so widme ich den zu ihrer Trennung dienenden combinirten Verfahrungsweisen einen besonderen Paragraphen.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 261.

1. *Methode, welche auf der Anwendung des kohlen-sauren Baryts beruht. Dieselbe ist namentlich empfehlenswerth, wenn das Gemenge wenig Kalk enthält.*

Man fällt das Eisen (welches als Oxyd vorhanden sein muss) und die Thonerde durch kohlen-sauren Baryt*) und trennt beide nach einer der im §. 160 angegebenen Methode, nachdem zuvor der Baryt abgeschieden worden ist. — Aus dem Filtrate fällt man entweder, was ich in der Regel vorziehe, das Mangan durch gelbliches Schwefelammonium (59), oder — nach Zusatz von ein wenig Salzsäure und Sättigen mit Chlor — durch kohlen-sauren Baryt (65), oder — nach Gibbs' Vorschlag — mit Bleihyperoxyd (63). — Wählte man ersteres, so ist der Niederschlag des Schwefelmangans in Salzsäure zu lösen, die Lösung mit etwas Schwefelsäure zu versetzen, abzufiltriren und das Mangan nach §. 109. 1. a. oder 2. zu bestimmen; fällte man mit kohlen-saurem Baryt, so ist im Niederschlage das Mangan nach §. 159 zu trennen; wandte man Bleihyperoxyd an, so verfährt man mit dem entstandenen Niederschlage nach §. 162. — Man fällt jetzt die verdünnte Lösung mit Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag aus, bis das Waschwasser durch Chlorbaryum nicht mehr getrübt wird, fällt — bei Anwendung des Bleihyperoxyds — die letzten Bleispuren mit Schwefelwasserstoff, dann den Kalk nach Zusatz von Ammon mit oxalsaurem Ammon. Das Filtrat verdampft man zur Trockne, glüht und trennt die Magnesia von den Alkalien nach einer der in §. 153 angegebenen Methoden.

Bei grösseren Mengen Thonerde und kleinen von Eisen und Mangan kann man auch die etwas freie Säure enthaltende Lösung zuerst mit Chlor sättigen, dann mit kohlen-saurem Baryt Eisenoxyd, Thonerde und Manganoxyd zugleich fallen, den Niederschlag in Salzsäure lösen, den Baryt durch Schwefelsäure im kleinsten Ueberschuss, dann die drei Basen durch kohlen-saures Natron fallen und den Niederschlag, nach bestem Auswaschen, glühen und wägen; er enthält das Mangan als Mn_3O_4 . Bestimmt man nun dieses nach (108) und das Eisenoxyd nach §. 113. 3. b. (S. 241) volumetrisch, so ergibt sich die Thonerde aus der Differenz. Man ersieht leicht, dass man eine und dieselbe Probe erst zur Mangan-, dann zur Eisenbestimmung verwenden kann. Bei dieser Methode ist nur das Bedenken, dass man gar leicht einen kleinen Ueberschuss von Thonerde findet, indem dieselbe, mit fixem Alkali gefällt, durch Auswaschen kaum ganz davon zu befreien ist. Man kann daher die gemeinsame Fällung der Thonerde, des Eisens und Mangans auch mit Ammon vornehmen, nachdem man die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt oder mit unterchloriger Säure versetzt hat. Doch ist es dann räthlich, den Niederschlag erst

*) Ehe man den kohlen-sauren Baryt zusetzt, ist es unumgänglich nöthig, zu prüfen, ob aus der salzsauren Lösung desselben durch Schwefelsäure Alles ausgefällt wird, so zwar, dass das Filtrat, in einer Platinschale verdampft, keinen Rückstand lässt.

nach
sic
ten
gesc

dur
neu
dan
113
get
Sal
etc.
wie
Wa
Wa
erö
ge
vor
Er
Sch
tre
Sa
vo
An
Ma
we
be
Zv

sa
fä
se
de
N
n
si
—
s

nach längerem Stehen bei Luftabschluss abzufiltriren. Auch muss man sich mit Sorgfalt überzeugen, dass im Filtrat kein Mangan mehr enthalten ist, was durch Zusatz von Schwefelammonium und längeres Hinstellen geschehen kann.

2. *Methode, welche auf der Anwendung essigsaurer oder ameisen-saurer Alkalien beruht.*

Man entfernt zunächst etwa vorhandenen zu grossen Säureüberschuss 112 durch Abdampfen, verdünnt, fügt kohlen-saures Natron *) zu, bis fast neutral (ein bleibender Niederschlag darf noch nicht entstanden sein), dann essigsaurer oder ameisen-saurer Natron und verfährt überhaupt nach 113. 1. d. (Seite 239). Der Niederschlag wird nach bestem Auswaschen getrocknet, gegläht, gewogen. Man löst ihn entweder in concentrirter Salzsäure und bestimmt das Eisen maassanalytisch mittelst Zinnchlorürs etc. nach §. 113. 3. b. (S. 241), oder man digerirt mit dem 16fachen Gewichte einer Mischung von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser oder schmelzt andauernd mit saurem schwefelsauren Kali, löst in Wasser und bestimmt das Eisen nach §. 113. 3. a. (Seite 240). Die Thonerde ergibt sich aus der Differenz. Bleibt beim Auflösen des Niederschlag-s Kieselsäure ungelöst, so ist sie abzufiltriren, zu glühen, zu wägen und von der Thonerde abzuziehen. — Aus dem das Mangan, die alkalischen Erden und Alkalien enthaltenden Filtrate fällt man das erstere durch Schwefelammonium (59) oder Chlor (64) (65), schlägt, nachdem man betreffenden Falles den Schwefelammoniumüberschuss durch Einkochen mit Salzsäure zersetzt und den Schwefel abfiltrirt hat, den Kalk nach Zusatz von Ammon mit oxalsaurem Ammon und endlich nach Entfernung der Ammonsalze durch Glühen, aus der salzsauren Lösung des Rückstandes die Magnesia mit phosphorsaurem Natron nieder. Sollen die Alkalien bestimmt werden, so scheidet man die Magnesia nach einer der §. 153. 4. angegebenen Methoden ab. — Dieses Verfahren ist bequem und entspricht seinem Zwecke sehr gut.

3. *Methode, welche auf der Anwendung des Schwefelammoniums beruht.*

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Flüssigkeit nach Zu- 113 satz von Salmiak mit Ammon, bis eben ein Niederschlag zu entstehen anfängt, dann mit gelblichem Schwefelammonium, füllt den Kolben mit Wasser fast voll, verstopft ihn, lässt an einem warmen Orte absitzen, filtrirt den aus Schwefeleisen, Schwefelmangan und Thonerdehydrat bestehenden Niederschlag ab und wäscht ihn ohne Unterbrechung mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus. — Im Filtrate trennt man Kalk, Magnesia und die Alkalien wie in (112). Den Niederschlag löst man in Salzsäure

*) Sollen im Filtrate die Alkalien bestimmt werden, so muss man die Natronsalze durch die entsprechenden Ammonsalze ersetzen.

und trennt Thonerde von Eisen und Mangan nach (72) oder (73), dann Eisen und Mangan etwa durch bernsteinsaures Ammon (80).

Die folgenden Methoden sind namentlich bequem, wenn Mangan nicht oder nur in geringerer Menge zugegen ist.

4. *Methoden, welche auf der Anwendung des Ammons beruhen.*

a. Man fällt unter den (75) angegebenen Vorsichtsmaassregeln und 114 unter Zusatz einer relativ grossen Menge von Salmiak die alles Eisen als Oxyd enthaltende Lösung durch Ammon. Der Niederschlag enthält alles Eisenoxyd und auch fast die ganze Menge der Thonerde (eine sehr kleine Quantität der letzteren bleibt öfters in Lösung), auch wohl eine Spur Magnesia. Man decantirt, filtrirt, wäscht aus, glüht und wägt den Niederschlag und behandelt ihn dann nach einer der (111) angegebenen Methoden. Bleibt Kieselsäure ungelöst, so ist solche zu bestimmen und abziehen. — Bei stark vorwaltender Thonerde oder grossem Gehalte an Magnesia versetzt man die salzsaure oder schwefelsaure Lösung mit reinem Kali im Ueberschuss, erhitzt, filtrirt und trennt in dem Niederschlage Eisenoxyd und etwa hier vorhandene Magnesiaspuren nach (62) a. — Die von der Thonerde und dem Eisenoxyde abfiltrirte Lösung concentrirt man unter Zusatz von etwas Salzsäure, fällt und bestimmt das Mangan nach §. 109. 2 als Mangansulfür, dann im Filtrate die alkalischen Erden und Alkalien nach (112). Das gewogene Mangansulfür digerirt man mit Salzsäure, schmelzt einen etwa bleibenden Rückstand mit saurem schwefelsauren Kali und prüft die vereinigten Lösungen nach (73) auf einen etwaigen Gehalt an Thonerde.

b. Man fällt Thonerde, Eisenoxyd und Kalk durch Ammon, kohlen- 115 saures und oxalsaures Ammon in einem Act, decantirt, filtrirt. Den Niederschlag löst man in Salzsäure, fügt Weinsäure zu, so dass Eisenoxyd und Thonerde unfällbar werden, und schlägt alsdann den Kalk mit Ammon als oxalsauren Kalk nieder. In der Lösung trennt man Eisen und Thonerde nach (72); im ersten Filtrate dagegen Magnesia und Alkalien nach (18). Wenn im letzteren Schwefelsäure ist, so entfernt man diese zuerst durch Chlorbaryum, und trennt alsdann, nachdem man durch Abdampfen mit Oxalsäure, Glühen und Behandeln mit siedendem Wasser die alkalischen Erden von den Alkalien geschieden hat, Baryt von Magnesia (19). (Mitscherlich, Lewinstein *). — Da Thonerde bei Gegenwart von oxalsaurem Ammon erst allmählich beim Erwärmen gefällt wird (Pisani), so muss man vor dem ersten Abfiltriren längere Zeit in der Wärme digeriren, und da in dem Niederschlage immer ein Theil der Magnesia enthalten sein wird, so rathe ich nach der Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde die von letzterer abfiltrirte Flüssigkeit wie auch die Thonerde selbst auf einen Magnesiagehalt zu prüfen.

*) Journ. f. prakt. Chem. 68. 99.

c. Man fällt mit Ammon, digerirt längere Zeit in der Wärme, bis 116
 der Ueberschuss des Ammons grossentheils entfernt ist, filtrirt, wäscht
 sorgfältig aus, glüht, setzt alsdann — ohne den Niederschlag zu pulvern
 — mindestens die zehnfache Menge wasserfreies kohlen-saures Natron zu,
 bedeckt den Tiegel und erhitzt das Gemenge über der Plattner'schen
 Spinne mit dem Gasgebläse oder sonst auf geeignete Weise (eine Wein-
 geistlampe mit doppeltem Luftzuge genügt nicht), bis keine Zersetzung
 des kohlen-sauren Natrons mehr bemerkt wird, mindestens $\frac{3}{4}$ Stunden
 lang. Man kocht die geschmolzene Masse, am besten in einer Silber-
 schale, nach Zusatz von etwas Aetzkali, mit Wasser, bis vollständige Ex-
 traction erfolgt ist, fügt — wenn die Lösung durch mangansaures Natron
 grün erscheint — einige Tropfen Alkohol zu und wäscht den Nieder-
 schlag durch Decantiren und Filtriren anfangs mit kalihaltigem, dann mit
 reinem Wasser aus. Den Niederschlag löst man in Salzsäure, erhitzt un-
 ter Zusatz von ein paar Tropfen Alkohol, um das Manganchlorid leichter
 zu reduciren, und trennt endlich mit essigsauerm Ammon das Eisenoxyd
 von den Antheilen von Mangan, Kalk und Magnesia, welche in dem Am-
 monniederschlage enthalten waren und die man entweder gesondert oder
 zusammen mit den Hauptmengen bestimmen kann. Die Thonerde be-
 stimmt man in der alkalischen Lösung nach (73). (R. Richter*).

5. *Methode, welche auf der Zersetzung der salpetersauren Salze be-
 ruht*, nach Deville.

Diese Methode setzt voraus, dass die Basen nur an Salpetersäure ge- 117
 bunden sind.

Man verfährt zuerst nach (42). Die während des Erhitzens der Ni-
 trate entweichende salpetrige Säure ist kein Zeichen von der totalen Zer-
 setzung des Eisenoxyd- und Thonerdenitrats, weil diese Dämpfe auch
 durch Verwandlung des salpetersauren Manganoxyduls in Hyperoxyd ent-
 stehen können. — Man unterbricht das Erhitzen, wenn alle Bildung von
 Dampf aufhört, und die schwarze Farbe, welche die Substanz annimmt,
 gleichförmig ist. — Nach dem Behandeln mit salpetersauerm Ammon hat
 man in Lösung salpetersauren Kalk, salpetersaure Magnesia und salpeter-
 saure Alkalien, im Rückstande Thonerde, Eisenoxyd und Manganhyper-
 oxyd. (Dass unter gewissen Umständen sich etwas Mangan löst, wurde
 bereits (66) erwähnt. Man findet diese Spur bei der Magnesia und trennt
 sie zuletzt von derselben.)

Deville wendet nun zur weiteren Trennung folgende Methoden an:

a. Den Niederschlag erhitzt man mit mässig starker Salpetersäure,
 bis das Manganhyperoxyd mit rein schwarzer Farbe zurückbleibt, wäh-
 rend Eisenoxyd und Thonerde sich lösen. Ersteres glüht man und wägt
 das entstandene Oxyduloxyd, die Lösung verdampft man in einem Platin-
 tiegel, glüht und wägt das Gemenge von Eisenoxyd, Thonerde (und mög-
 lichenfalls etwas Manganoxyduloxyd). Man behandelt jetzt eine Probe

*) Journ. f. prakt. Chem. 64. 378.

nach der (85) angegebenen Methode und findet so das Gewicht der Thonerde. War Mangan zugegen, so lässt sich das Eisen nicht aus der Differenz bestimmen. Deville verdampft daher die Lösung der Chlorüre (85) β . mit Schwefelsäure, glüht mässig und zieht aus dem Rückstande, der aus Eisenoxyd und etwas schwefelsaurem Manganoxydul besteht, letzteres durch Wasser aus. (Sollte man zu stark erhitzt haben, so dass möglichenfalls auch schwefelsaures Manganoxydul zersetzt worden ist, so befeuchtet man den Rückstand mit einer Mischung von Oxalsäure und Salpetersäure, setzt etwas Schwefelsäure zu und wiederholt den Versuch.)

b. Aus dem Filtrate fällt man zuerst den Kalk durch oxalsaures Ammon und scheidet dann die Magnesia von den Alkalien nach §. 153. 4.

Diese Methode ist namentlich bei Abwesenheit von Mangan zu empfehlen.

6. *Methode, welche 4. und 5. combinirt.*

Man fällt mit Ammon (41), decantirt, filtrirt, wäscht aus, nimmt den Niederschlag in halb feuchtem Zustande so weit als möglich vom Filter, löst den Rest in Salpetersäure, bringt diese in die Schale, so dass sich jetzt auch die Hauptmasse des Niederschlags löst, verfährt nach (117) und vermischt dann die von dem Eisenoxyd und der Thonerde getrennte Flüssigkeit, in welcher noch kleine Mengen Magnesia enthalten sind, mit dem Hauptfiltrate. — Diese Methode lasse ich bei Abwesenheit von Mangan gern anwenden, die Bestimmung der Thonerde aber meist so ausführen, dass das Gesamtgewicht von Eisenoxyd und Thonerde bestimmt und dann das Eisenoxyd durch Titrirung ermittelt wird; vergl. (112).

Anhang zur vierten Gruppe.

Zu §§. 158. 159. 160.

Trennung des Uranoxyds von den anderen Oxyden der Gruppen I. — IV.

Es ist bereits §. 114 erwähnt worden, dass sich Uranoxyd von Alkalien nicht vollständig durch Ammon trennen lasse, indem der entehende Niederschlag von Uranoxyd-Ammon leicht auch fixe Alkalien enthält. Man löst daher einen solchen in Salzsäure, verdampft die Lösung im Platintiegel, glüht den Rückstand in Wasserstoffgas gelinde (Seite 215, Fig. 61), zieht dann die Chloralkalimetalle mit Wasser aus und glüht das Uranoxydul im Wasserstoffstrom, um es als solches zu wägen, oder an der Luft, wodurch es in Oxyd-Oxydul übergeht. — Anstatt den Niederschlag in Salzsäure zu lösen und die Lösung wie angegeben zu behandeln, kann man ihn auch mit Salmiak vorsichtig, langsam und nicht zu stark erhitzen (bei raschem, starkem Glühen würde Chloruran entweichen) und den Rückstand mit Wasser behandeln (H. Rose).

Von Baryt lässt sich das Uranoxyd durch Schwefelsäure, von

Strontian und Kalk durch Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol scheiden. Durch Ammon dagegen gelingt die Trennung sehr unvollständig, indem der Uranniederschlag nicht unbeträchtliche Quantitäten der alkalischen Erden enthält. In solchen Niederschlägen lässt sich jedoch das Uran und die alkalische Erde durch gelindes Glühen mit Salmiak und Behandeln des Rückstandes mit Wasser ebenfalls scheiden.

Man kann das Uran aus einer Alkalien, alkalische Erden oder beide 120 enthaltenden Lösung auch durch Schwefelammonium fällen. Man beachte dabei, dass die Lösung eine genügende Menge Salmiak und freies Ammon enthalten muss, dass man den Niederschlag erst nach längerem Stehen (24 bis 48 Stunden) im verschlossenen Kolben abfiltriren kann und dass kohlen saure Alkalien nicht zugegen sein dürfen. Man wähle farbloses oder schwach gelbliches Schwefelammonium und vermeide einen grossen Ueberschuss desselben. Die Farbe des Niederschlages ist bald schmutzig gelb, bald braun, rothbraun oder schwarz, je nach den Verhältnissen von Salmiak, Ammon und Schwefelammonium, denn derselbe ist nicht die dem Uranoxyd entsprechende Schwefelverbindung, sondern er enthält Uran, Sauerstoff, Ammonium, Schwefel und Wasser (Patera). Man wasche den Niederschlag mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus, trockne ihn, röste ihn längere Zeit, glühe in einer Wasserstoffatmosphäre stark, lasse in raschem Wasserstoffstrom erkalten und wäge das zurückbleibende Uranoxydul (H. Rose). — Ist die Menge der vom Uran zu trennenden Alkalien oder alkalischen Erden gross, so löse man, um vollständige Scheidung zu bewirken, den ausgewaschenen Niederschlag wieder in Salzsäure und wiederhole die Fällung durch Schwefelammonium.

Die Magnesia kann auch durch Ammon vom Uranoxyd getrennt 121 werden. Man erhitze die Salmiak in genügender Menge enthaltende Lösung zum Sieden, übersättige mit Ammon, setze das Sieden fort, bis der Geruch nach Ammoniak ganz schwach, filtrire die heisse Flüssigkeit, und wasche den Niederschlag, welcher, auf angegebene Art erhalten, keine Magnesia enthält, mit heissem ammonhaltigen Wasser aus (H. Rose).

Von Thonerde trennt man das Uranoxyd am besten, indem man die etwas freie Säure enthaltende Flüssigkeit mit kohlen saurem Ammon im Ueberschuss versetzt. Das Uranoxyd geht vollständig in Lösung über, während die Thonerde gänzlich ungelöst bleibt. Nachdem man filtrirt und die Lösung gekocht und eingedampft hat, setzt man Salzsäure zu bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlages, erhitzt bis alle Kohlensäure entwichen und fällt mit Ammon (§ 114).

Die Trennung des Urans von den Metallen der vierten Gruppe 122 lässt sich einfach auf die Thatsache gründen, dass kohlen saures Ammon zwar die Ausfällung des Urans, nicht aber die der anderen Metalle durch Schwefelammonium hindert. Man versetzt die Lösung mit einer Mischung von kohlen saurem Ammon und Schwefelammonium, lässt in einem verschlossenen Kolben absitzen und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man kohlen saures Ammon und Schwefelammonium zugesetzt hat,

Das Filtrat übersättigt man vorsichtig mit Salzsäure, erhitzt unter Zusatz von Salpetersäure, um das Uranoxydul in Oxyd zu verwandeln und fällt dieses mit Ammon (H. Rose*).

Die Trennung des Uranoxyds vom Eisenoxyd lässt sich auch mittelst überschüssigen kohlen-sauren Ammons bewirken. Die kleine Menge des mit dem Uran in Lösung übergehenden Eisenoxyds fällt man mit etwas Schwefelammonium aus, bevor man das Uranoxyd daraus abscheidet (Pisani**).

Von Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Manganoxydul, Zinkoxyd und Magnesia lässt sich das Uranoxyd auch mit kohlen-saurem Baryt scheiden. Die damit im Ueberschuss versetzte, ursprünglich etwas freie Säure enthaltende Flüssigkeit bleibt 24 Stunden unter öfterem Umschütteln in der Kälte stehen (71).

Fünfte Gruppe.

Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd.

I. Trennung der Oxyde der fünften Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.

§. 162.

Uebersicht:

Silberoxyd von den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 123. 124.

Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul von den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 123. 125.

Bleioxyd von den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 123. 126.

„ „ Manganoxydul: 136.

Wismuthoxyd von den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 123. 134.

„ „ Manganoxydul: 136.

Kupferoxyd „ den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 123. 127. 128.

„ „ Zinkoxyd: 130.

„ „ Manganoxydul: 136.

„ „ Eisenoxyd: 132.

„ „ Nickeloxydul: 133.

Cadmiumoxyd „ den Oxyden der Gruppen 1 — 4: 123.

„ „ Zinkoxyd: 135.

„ „ Manganoxydul: 136.

A. Allgemeine Methode.

Sämmtliche Oxyde der fünften Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.

Grundlage: *Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen die Metalle der fünften Gruppe, nicht aber die der vier ersten Gruppen.*

Die Punkte, auf die man bei der Ausführung besondere Rücksicht zu nehmen hat, sind folgende:

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 412. — **) Compt. rend. 52. 106.

α. Bei der Scheidung der Oxyde der fünften Gruppe von den Oxyden der Gruppe 1, 2 und 3 genügt es, wenn die Lösung, aus der man durch Schwefelwasserstoff das fällbare Oxyd ausscheiden will, überhaupt saure Reaction zeigt, gleichgültig von welcher Ursache dieselbe abhängt. Sollen aber Oxyde der Eisengruppe von denen der fünften Gruppe getrennt werden, so muss die Flüssigkeit nothwendiger Weise eine freie Mineralsäure enthalten; andernfalls kann Zink, unter Umständen auch Kobalt und Nickel, mit niedergeschlagen werden.

β. Aber auch wenn man der betreffenden Flüssigkeit Salzsäure zusetzt, gelingt es doch nicht immer, der Mitfällung des Zinkes ganz vorzubeugen. Rivot und Bouquet*) haben daher eine genaue Trennung des Kupfers vom Zink durch Schwefelwasserstoff für unausführbar erklärt, und das Nämliche hat Calvert**) aus seinen Versuchen gefolgert. Spirgatis***) dagegen kam, wie früher schon H. Rose, zu dem Resultate, dass die Trennung bei Anwesenheit einer hinlänglichen Menge freier Säure allerdings vollständig gelinge.

Bei diesem Streite der Meinungen hielt ich es bei Bearbeitung der vorigen Auflage für geboten, den Gegenstand einer nochmaligen genauen Prüfung zu unterwerfen, und Hr. Grundmann führte damals in meinem Laboratorium eine neue Reihe von Versuchen aus †).

Die folgenden Vorschriften gründen sich auf die von uns erhaltenen Resultate:

Man setze der Lösung, in welcher Kupfer und Zink enthalten ist, viel Salzsäure zu, z. B. auf 0,2 Grm. Kupferoxyd, welche in 25 CC. Lösung enthalten sind, 10 CC. Salzsäure von 1,1 specif. Gewicht, leite Schwefelwasserstoff ein, bis zum starken Vorwalten, filtrire, ehe der Schwefelwasserstoffüberschuss entwichen oder zersetzt ist, wasche mit Schwefelwasserstoffwasser aus, trockne, röste, löse wieder in Königswasser, verdampfe fast zur Trockne, setze Wasser und Salzsäure zu, wie oben, und fälle nochmals mit Schwefelwasserstoff. Jetzt ist der Niederschlag zinkfrei und wird nach §. 119. 3 (Seite 279) weiter behandelt.

Ist Cadmium zugegen, so bleibt bei Zusatz einer so starken Salzsäuremenge, wie sie eben vorgeschrieben, leicht etwas Cadmium in Lösung. Man setze daher nach dem Einleiten des Schwefelwasserstoffgases noch so lange gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser zu, bis keine Ausscheidung von Schwefelcadmium mehr erfolgt und verfare wie bei der Kupfertrennung. Es ist also auch bei der Scheidung des Cadmiums vom Zink eine zweimalige Fällung mit Schwefelwasserstoff nothwendig, wenn die Zinkmenge irgend bedeutend ist; aber die Resultate sind dann auch ganz befriedigend.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 80. 364.

**) Journ. f. prakt. Chem. 71. 155.

***) Journ. f. prakt. Chem. 58. 351.

†) Journ. f. prakt. Chem. 73. 241.

γ. Aehnlich dem Cadmium verhalten sich auch die anderen Metalle der fünften Gruppe, d. h. sie werden durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig gefällt, wenn zu viel freie Säure in concentrirter Lösung vorhanden ist. Die geringste Menge Säure, um gelöst zu bleiben, braucht Blei, dann folgen etwa der Reihe nach: Cadmium, Quecksilber, Wismuth, Kupfer, Silber*). Man hat daher, wenn nöthig, so zu verfahren, wie in β. am Schlusse angegeben worden.

δ. Wenn durch Salzsäure in der Lösung kein Niederschlag entsteht, zieht man dieselbe zum Ansäuern vor; ist dies dagegen der Fall, so muss man Schwefelsäure oder Salpetersäure anwenden. Im letzten Falle ist ziemlich starke Verdünnung der Flüssigkeit immer geboten.

Eliot und Storer**) kamen ganz zu demselben Resultate wie wir und zeigten, dass die Ursache von Calvert's ungunstigen Ergebnissen die zu grosse Verdünnung der von ihm angewandten Lösungen war. — Denn um die Fällung des Zinks zu verhüten, kommt es nicht allein auf das Verhältniss zwischen Zink und freier Säure, sondern — wie aus der oben gegebenen Vorschrift zur Genüge hervorgeht — auch wesentlich auf den Verdünnungsgrad an. Theile ich auch mit den genannten Chemikern die Meinung, dass man einen Zustand herstellen kann, bei dem die Trennung durch eine Fällung vollständig ist, so scheint es mir doch für den praktischen Gebrauch empfehlenswerther, die sicher zum Ziele führende doppelte Fällung anzuwenden.

ε. Bei der so häufig vorkommenden Trennung des Kupfers von Nickel (und Kobalt) ist nach meinen vielfachen Erfahrungen eine doppelte Fällung nicht nöthig. — Enthält die mit Schwefelwasserstoffgas zu behandelnde Lösung genug freie Salzsäure und nicht allzuviel Wasser, so fällt das Schwefelkupfer vollständig frei von Schwefelnickel nieder, während andererseits, sofern die Menge der freien Säure nicht allzugross gewesen, das Filtrat ganz frei von Kupfer ist.

B. Speciellere Methoden.

Einzelne Oxyde der fünften Gruppe von einzelnen oder allen Oxyden der vier ersten Gruppen.

1. Silber wird von den Oxyden der vier ersten Gruppen 124 am einfachsten und auf eine sehr genaue Weise durch Chlorwasserstoffsäure getrennt. Man merke darauf, dass kein zu grosser Ueberschuss von Salzsäure zugesetzt werde und dass die Lösung hinlänglich verdünnt sei. Im anderen Falle bleibt Silber in Lösung. Man vergesse ferner nicht, Salpetersäure zuzusetzen, sonst scheidet sich das Chlorsilber nicht gut ab.

*) M. Martin, Journ. f. prakt. Chem. 67. 371.

**) On the Impurities of Commercial Zinc etc. Memoirs of the American Academy of Arts and Sciences, New Series, Vol. VIII.

Das gefällte Chlorsilber wird unter diesen Umständen am besten auf einem Filter gesammelt (§. 115. 1. a. β.), weil man eine zu grosse Menge Flüssigkeit bekommt, wenn man es durch Decantation auswäscht.

2. Das Quecksilber kann von den Metallen der vier ersten 125 Gruppen auch dadurch getrennt werden, dass man die Verbindung glüht, wodurch das Quecksilber oder die Quecksilberverbindung verflüchtigt wird, während der nicht flüchtige Körper zurückbleibt. Dieses Verfahren ist bei manchen Metallen anwendbar, wenn eine Legirung, bei anderen wenn die Oxyde, die Chlor- oder Schwefelverbindungen vorliegen. Soll das Quecksilber nur aus dem Verlust bestimmt werden, so nimmt man die Operation in einem Tiegel, im anderen Falle aber in einer Kugelhöhre oder einem weiteren Glasrohre unter Einschiebung eines Porzellanschiffchens vor.

Auch die Fällung des Quecksilbers als Chlorür durch phosphorige Säure nach §. 118. 2 (Seite 269) eignet sich sehr gut, um es von den Metallen der vier ersten Gruppen zu trennen. — Ist es als Oxydul zugegen, so kann man es endlich einfach dadurch abscheiden und bestimmen, dass man die Flüssigkeit mit Salzsäure fällt (§. 117. 1).

3. Bleioxyd lässt sich von denjenigen Basen, welche mit 126 Schwefelsäure lösliche Salze bilden, auch recht gut durch diese Säure trennen. Die Resultate sind ganz befriedigend, wenn man die in §. 116. 3. gegebenen Regeln befolgt.

Hat man Blei neben Baryt in Gestalt schwefelsaurer Salze, so digerirt man den Niederschlag mit einer Auflösung des gewöhnlichen andert-halbfach-kohlensauren Ammons, ohne Anwendung von Wärme. Hierdurch wird das Bleisalz, nicht aber das Barytsalz zersetzt. Man wäscht erst mit kohlensaurer Ammonlösung, dann mit Wasser aus und trennt endlich das kohlensaure Bleioxyd von dem schwefelsauren Baryt durch Essigsäure oder verdünnte Salpetersäure (H. Rose*). — Derselbe Zweck lässt sich übrigens auch erreichen, indem man die ausgewaschenen, in Wasser suspendirten unlöslichen Salze mit einer concentrirten klaren Auflösung von unterschwefligsaurem Natron bei 15 bis 20° C. (nicht bei höherer Temperatur) digerirt. Der schwefelsaure Baryt bleibt ungelöst, das schwefelsaure Bleioxyd löst sich. Man bestimmt das Blei im Filtrate (nach §. 116. 2.) als Schwefelblei (J. Löwe**). Die von Rivot, Beudant und Daguin***) empfohlene Methode, das Blei durch Einleiten von Chlorgas in die mit essigsäurem Natron versetzte und erhitzte Lösung abzuscheiden, muss nach H. Rose †) mit grosser Vorsicht angewandt werden, da sich mit dem Bleihyperoxyd sehr leicht Antheile anderer Metalle, auch solcher, welche durch Chlor nicht in höhere Oxyde verwandelt werden, wie Zinkoxyd, niederschlagen.

*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 166.

***) Journ. f. prakt. Chem. 77. 75.

***) Journ. f. prakt. Chem. 61. 136.

†) Pogg. Annal. 110. 417.

4. Kupferoxyd von allen Metalloxyden der Gruppen I bis IV.

a. Man fällt das Kupfer aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung nach §. 119. 1. c. mit unterschwefligsaurem Natron*) als Kupfersulfür und bestimmt es als solches nach §. 119. 3. Im Filtrat und Waschwasser sind die anderen Basen enthalten. Man verdampft unter Zusatz von Salpetersäure, filtrirt und bestimmt im Filtrate die übrigen Oxyde**). Resultate gut. 127

Es wurde §. 119. 1. c. gesagt, es sei gut, eine von Salzsäure und Salpetersäure freie Lösung zur Fällung des Kupfers anzuwenden, doch ist das nicht unbedingt nöthig, nur braucht man bei Anwesenheit von Salzsäure oder Salpetersäure viel mehr Fällungsmittel; im ersteren Falle, weil das entstehende Kupferchlorür nur durch einen grossen Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron zerlegt wird, im letzteren, weil das Fällungsmittel erst dann auf das Kupfersalz wirkt, wenn die Salpetersäure zersetzt ist.

b. Man fällt das Kupfer als Rhodanür nach §. 119. 3. b., die anderen Metalle bleiben in Lösung (Rivot). Wären Alkalien anwesend und wollte man sie im Filtrat bestimmen, so müsste man statt des zur Fällung gewöhnlich verwandten Rhodankaliums Rhodanammonium anwenden. Diese Trennungsmethode eignet sich namentlich sehr gut, um Kupfer von Zink zu scheiden. Aus dem Filtrate kann das Zink ohne Weiteres durch kohlen-saures Natron gefällt werden. — Auch zur Trennung des Kupfers von Eisen eignet sich die Methode (H. Rose***); es ist hierbei nicht erforderlich, dass das Eisenoxyd durch die zugesetzte schweflige Säure vollständig reducirt worden ist; die Trennung gelingt auch dann, wenn sich die Lösung beim Zusatz des Rhodankaliums blutroth färbt. 128

c. Die wiederholt, namentlich auch von Flajolot†) vorgeschlagene Methode, das Kupfer nach Entfernung des grössten Theiles anwesender freier Säure und nach Zusatz von schwefliger Säure durch eine Auflösung von Jod in wässriger schwefliger Säure zu fällen, gibt nach H. Rose ††) ungenaue Resultate, weil eine nicht ganz unbedeutende 129

*) Das käufliche Salz ist öfters nicht rein genug; man muss dann der Lösung desselben etwas kohlen-saures Natron zusetzen und filtriren.

**) Der erste Vorschlag zur Anwendung des unterschwefligsauren Natrons zum Fällen vieler Metalle als Schwefelmetalle ist schon 1842 von C. Himly gemacht worden (Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 150. Die Sache blieb lange übersehen. Später haben Vohl (Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 237.) und Slater (Chem. Gaz. 1855. 369) die Sache wieder aufgegriffen. Flajolot aber hat die ersten quantitativen Versuche ausgeführt (Annal. des min. 1853. 641; Journ. f. prakt. Chem. 61. 105). Die von ihm erhaltenen Resultate sind vollkommen befriedigend.

***) Pogg. Annal. 110. 424.

†) Annal. des mines 1853. 641; Journ. f. prakt. Chem. 61. 105.

††) Pogg. Annal. 110, 425.

Menge Kupfer in Lösung bleibt. Jedenfalls ist diese Trennungsmethode entbehrlich.

5. Kupferoxyd von Zinkoxyd.

a. Bobierre*) wandte bei der Analyse vieler Kupferzinklegirungen die folgende Methode mit gutem Erfolge an. Man erhitzt die Legirung in einem kleinen, in einer Porzellanröhre stehenden Porzellanschiffchen höchstens $\frac{3}{4}$ Stunden lang zum Rothglühen, während man einen raschen Strom Wasserstoffgas darüber leitet. Das Zink verdampft, das Kupfer bleibt zurück. Blei verflüchtigt sich ebenfalls nicht.

b. Die von Rivot und Bouquet empfohlene Methode, aus der ammoniakalischen Lösung das Kupfer durch festes Kalihydrat auszufällen, gibt unbefriedigende Resultate, indem mit dem Kupferoxyd stets Zinkoxyd niederfällt.

6. Kupferoxyd von Eisenoxyd. Eine der ältesten Methoden zur Trennung beider Oxyde besteht darin, dass man die Lösung derselben mit Ammon fällt und das Eisenoxyd von der ammoniakalischen Kupferoxydlösung abfiltrirt. Will man aber auf diese Weise genaue Resultate erreichen, so muss man die Fällung je nach der Kupfermenge zwei auch drei Mal, überhaupt so lange wiederholen, bis das Filtrat nicht oder kaum mehr blau gefärbt erscheint, sonst bleibt das Eisenoxyd kupferhaltig.

7. Kupferoxyd von Nickeloxydul. Man verdampft die salpetersaure Lösung, wenn eine solche vorliegt, unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne, löst die Chloride in Wasser, fügt etwa das doppelte Gewicht der anwesenden Metalle reinen Weinstein zu, erwärmt ein wenig, um die Auflösung zu begünstigen und fügt eine Lösung von Kalihydrat in Alkohol nach und nach zu, bis der erst gebildete, aus den Oxydhydraten bestehende Niederschlag sich wieder gelöst hat. Nach dem Erkalten fügt man eine Lösung von reinem Traubenzucker zu und kocht eine oder zwei Minuten lang. Das Kupfer schlägt sich als Oxydul nieder. Nachdem man sich durch Zusatz eines Tropfens Zuckerlösung zu der geklärten Flüssigkeit überzeugt hat, dass die Ausfällung vollständig ist, filtrirt man ab und bestimmt das Kupfer entweder durch Glühen, Behandeln mit Salpetersäure und nochmaliges Glühen als Oxyd oder als Sulfür (§. 119. 3. c.). Die das Nickel enthaltende Flüssigkeit verdampft man zur Trockne, glüht den Rückstand, entfernt das kohlen saure Kali durch Auswaschen, glüht noch einmal, löst in Königswasser und fällt das Nickel durch Kalilauge nach §. 110. a. (Dewilde**).

8. Wismuth von den Metallen der vier ersten Gruppen, mit Ausnahme des Eisenoxyds. Man fällt das Wismuth nach

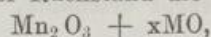
*) Compt. rend. 36. 224; Journ. f. prakt. Chem. 58. 380.

**) Chem. News 1863. VII, Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 72.

§. 120. 4 (Seite 287) als basisches Chlorwismuth und bestimmt es als Metall; alle übrigen Basen bleiben vollständig in Lösung. Resultate sehr befriedigend (H. Rose*).

9. Cadmiumoxyd von Zinkoxyd. Man bringt beide in möglichst neutrale salzsaure oder salpetersaure Lösung, fügt eine hinreichende Menge Weinsteinsäure zu, dann Kali- oder Natronlauge, bis die Reaction der klaren Lösung deutlich alkalisch ist. Man verdünnt jetzt mit einer nicht zu geringen Menge Wasser und kocht $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang. Hierbei fällt alles Cadmium als alkalifreies Oxydhydrat nieder (nusch §. 121 zu bestimmen), während das Zink vollständig gelöst bleibt (nach §. 108. 1. b. zu bestimmen), Aabel und Ramdohr**). Die mitgetheilten Belege sind befriedigend. 135

10. Manganoxydul von Blei-, Wismuth-, Cadmium- und Kupferoxyd. Hat man eine Lösung, welche Manganoxydul und eine der anderen Basen enthält, so fällt man die heisse Lösung mit kohlen-saurem Natron, wäscht den Niederschlag erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit siedendem Wasser aus, trocknet, glüht andauernd, wägt und bestimmt in einer Probe des Rückstandes das Mangan volumetrisch (67). Ist Blei-, Wismuth-, Cadmium- oder Kupferoxyd in genügender Menge vorhanden, so hat der Rückstand die Formel: 136



Krieger***). Man versäume nie — durch Zusatz von etwas Schwefel-ammonium zum Filtrate — zu prüfen, ob durch kohlen-saures Natron die Oxyde vollständig niedergeschlagen worden sind; denn namentlich Kupferoxyd wird durch kohlen-saure Alkalien nicht leicht ganz ausgefällt.

II. Trennung der Oxyde der fünften Gruppe von einander.

§. 163.

Uebersicht:

Silberoxyd von . . .	Kupferoxyd:	137. 142. 143. 144. 157. 158. 159.
„ „	Cadmiumoxyd:	137. 142. 144.
„ „	Wismuthoxyd:	137. 141. 144. 155.
„ „	Quecksilberoxyd:	137. 142. 144. 152. 154. 176.
„ „	Bleioxyd:	137. 140. 141. 144. 149. 157. 158. 159.
Quecksilberoxyd von	Silberoxyd:	137. 142. 144. 152. 154. 176.
„ „	Quecksilberoxydul:	138.
„ „	Bleioxyd:	139. 140. 141. 144. 152. 154.
„ „	Wismuthoxyd:	141. 144. 152.
„ „	Kupferoxyd:	139. 143. 144. 152. 154.
„ „	Cadmiumoxyd:	139. 152.

*) Pogg. Annal. 110. 429.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 103. 33.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 87. 264.

Quecksilberoxydul von	Quecksilberoxyd:	183.
„	„ Kupferoxyd;	138. 139. 154.
„	„ Cadmiumoxyd:	138. 139.
„	„ Bleioxyd:	138. 139. 140. 141. 154.
	vergleiche ausserdem Quecksilberoxyd von den anderen Metallen.	
Bleioxyd von	Silberoxyd:	137. 140. 141. 144. 149. 157. 158. 159.
„	„ Quecksilberoxyd:	139. 140. 141. 144. 152. 154.
„	„ Kupferoxyd:	140. 141. 144. 146.
„	„ Wismuthoxyd:	140. 146. 155. 156.
„	„ Cadmiumoxyd:	140. 141. 144.
Wismuthoxyd von . .	Silberoxyd:	137. 141. 144. 155.
„	„ Bleioxyd:	140. 146. 155. 156.
„	„ Kupferoxyd:	141. 144. 145. 147. 155.
„	„ Cadmiumoxyd:	141. 144. 145. 146. 151.
„	„ Quecksilberoxyd:	141. 144. 152.
Kupferoxyd von . . .	Silberoxyd:	137. 142. 143. 144. 157. 158. 159.
„	„ Bleioxyd:	140. 141. 144. 146.
„	„ Wismuthoxyd:	141. 144. 145. 147. 155.
„	„ Quecksilberoxyd:	139. 143. 144. 152. 154.
„	„ Cadmiumoxyd:	143. 144. 146. 148. 150. 153.
Cadmiumoxyd von . .	Silberoxyd:	137. 142. 144.
„	„ Bleioxyd:	140. 141. 144.
„	„ Wismuthoxyd:	141. 144. 145. 146. 151.
„	„ Kupferoxyd:	143. 144. 146. 148. 150. 153.
„	„ Quecksilberoxyd:	139. 152.

1. *Methoden, welche auf der Unlöslichkeit einzelner Chlormetalle in Wasser oder Weingeist beruhen.*

a. Silberoxyd von Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Wismuthoxyd, Quecksilberoxyd, Bleioxyd. 137

α. Um Silberoxyd von Kupferoxyd, Cadmiumoxyd und Wismuthoxyd zu trennen, fügt man zu der überschüssige Säure enthaltenden salpetersauren Lösung Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und trennt das Chlorsilber von der die übrigen Oxyde enthaltenden Lösung nach §. 115. 1. a.

β. Will man Quecksilberoxyd von Silberoxyd durch Salzsäure trennen, so müssen ganz besondere Vorsichtsmaassregeln angewandt werden, weil eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd Chlorsilber löst (Wackenroder, v. Liebig*). Obgleich diese Lösung durch Zusatz von soviel Salzsäure, als zur Ueberführung in Quecksilberchlorid erforderlich ist, oder auch durch Zusatz von essigsäurem Natron, das Chlorsilber grösstentheils ausscheidet, so kann man sich doch nie fest darauf verlassen, dass alles Silber gefällt ist. — Man versetze aus diesem Grunde die salpetersaure Lösung, die kein Quecksilberoxydul enthalten darf, in hinlänglich verdünntem Zustande und angesäuert mit Salpetersäure, so lange mit Salzsäure, als noch ein Niederschlag entsteht. Nach dem Ab-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 8.1 128.

Fresenius, quantitative Analyse.

sitzen filtrirt man die klare Flüssigkeit ab, erhitzt den Niederschlag, um ihn von etwa mitgefälltem basischen Quecksilbersalze sicher zu befreien, mit etwas Salpetersäure, fügt Wasser, dann einige Tropfen Salzsäure zu und filtrirt das Chlorsilber ab. Im Filtrate bestimmt man das Quecksilber als Schwefelquecksilber (§. 118. 3.) und prüft dieses schliesslich auf einen Gehalt an Silber, indem man es im Wasserstoffstrome glüht, wobei etwa beigemengtes Silber als Metall zurückbleibt.

γ. Bei der Scheidung des Silbers von Blei setzt man essigsäures Natron zu, ehe man fällt. Die Flüssigkeit sei heiss, die Salzsäure ziemlich verdünnt. Man setze von letzterer nicht mehr zu, als gerade nöthig. Auf diese Weise lässt sich die Scheidung leicht bewirken, denn Chlorblei löst sich in essigsäurem Natron (Anthon). Aus dem Filtrate ist das Blei durch Schwefelwasserstoff zu fällen.

δ. Zur Bestimmung des Silbers in Legirungen bedient man sich in den Münzstätten meistens der volumetrischen Silberbestimmung (§. 115. 5.). Bei Anwesenheit von Quecksilberoxyd setzt man, unmittelbar vor dem Zufügen der Kochsalzlösung, essigsäures Natron zu.

b. Quecksilberoxydul von Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, 138
Cadmiumoxyd, Bleioxyd. — Man versetzt die stark verdünnte, kalte Lösung mit Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag (Quecksilberchlorür) entsteht, lässt denselben absitzen, filtrirt ihn auf einem gewogenen Filter ab, trocknet ihn bei 100° C. und wägt. Im Filtrate finden sich die übrigen Oxyde. — Soll sich die Trennung auf einen festen Körper erstrecken, der in Wasser unlöslich ist, so behandelt man denselben entweder geradezu in der Kälte mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, oder man löst ihn in ganz verdünnter Salpetersäure auf und fällt erst nach starkem Verdünnen mit Wasser. — Stets ist darauf zu achten, dass durch die Art der Auflösung Quecksilberoxydul nicht in Oxyd übergeführt werde. — Ist Blei zugegen, so muss das Auswaschen des Quecksilberchlorürs mit Wasser von 60 bis 70° C. mit besonderer Sorgfalt geschehen, bis das Filtrat durch Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gefällt oder gefärbt wird. Zur Sicherheit prüfe man zuletzt, ob das gewogene Chlorür beim vorsichtigen Erhitzen mit Schwefel im Wasserstoffstrome kein Schwefelblei hinterlässt.

c. Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul von Kupferoxyd, 139
Cadmiumoxyd, weniger gut von Bleioxyd. Ist Quecksilber als Oxyd oder als Oxyd und Oxydul zugegen, so fällt man dasselbe nach §. 118. 2. a. mittelst Salzsäure und phosphoriger Säure als Chlorür. Der Niederschlag ist, namentlich bei Anwesenheit von Wismuth, erst mit Salzsäure enthaltend, dann mit reinem Wasser auszuwaschen, bis das Waschwasser durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gefällt oder gefärbt wird (H. Rose*). Ist Blei zugegen, so ist das (138) Gesagte zu beachten.

d. Die Methode, Bleioxyd von Quecksilberoxyd, Kupferoxyd und Wismuthoxyd dadurch zu scheiden, dass man die salpetersaure Lösung

*) Pogg. Annal. 110. 534.

stark concentrirt, Salzsäure und Alkohol zufügt und das Chlorblei mit Alkohol auswäscht, ist nicht zu empfehlen. Sie steht an Genauigkeit der in (140) anzugebenden nach.

2. *Methoden, welche sich auf die Unlöslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds gründen.*

Bleioxyd von allen anderen Oxyden der fünften Gruppe. 140

Man versetzt die salpetersaure Lösung mit reiner Schwefelsäure in nicht zu geringem Ueberschuss, verdampft, bis das Schwefelsäurehydrat anfängt sich zu verflüchtigen, lässt erkalten, fügt Wasser zu (worin sich, wenn genug freie Schwefelsäure vorhanden ist, auch das schwefelsaure Quecksilberoxyd und Wismuthoxyd klar lösen) und filtrirt ohne Säumen das ungelöst bleibende schwefelsaure Bleioxyd von der die anderen Oxyde enthaltenden Lösung ab. Den Niederschlag wäscht man mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, verdrängt dieses zuletzt durch Weingeist, trocknet und wägt (§. 116. 3.). Aus dem Filtrate schlägt man die anderen Oxyde durch Schwefelwasserstoff nieder. Sollte Silberoxyd in einiger Menge zugegen sein, so ist diese Methode — wegen der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Silberoxyds — nicht zu empfehlen. — Man kann alsdann, wie dies Eliot und Storer*) gethan, aus der mit salpetersaurem Ammon versetzten warmen Lösung den grössten Theil des Silbers durch Salmiak fällen, das Filtrat eindampfen, die Ammonsalze durch Glühen entfernen und im Rückstande die kleine Menge des in die Lösung übergegangenen Silbers von dem Blei nach Angabe mit Schwefelsäure trennen. — Zur Scheidung des Bleies von Wismuth auf der genannten Grundlage ist nach H. Rose**) folgende Art zu operiren die beste. Sind beide Oxyde in einer verdünnten salpetersauren Lösung, wie dies in der Regel der Fall, so verdampft man bis zu einem geringen Volumen und fügt soviel Salzsäure zu, dass alles Wismuthoxyd dadurch gelöst wird; das Bleioxyd scheidet sich zum Theil als Chlorblei ab. Trübt sich eine Probe der klar abgegossenen Lösung schon bei Zusatz eines Tropfens Wasser, so muss man noch etwas Salzsäure zusetzen, bis erst beim Zusatz mehrerer Tropfen Wasser bleibende Trübung eintritt. Die getrübbten Flüssigkeiten werden zum Ganzen zurückgegeben und die Gläser mit Alkohol ausgespült. Man setzt nun verdünnte Schwefelsäure hinzu, lässt unter Umrühren einige Zeit stehen, fügt Weingeist von 0,8 specif. Gewicht hinzu, rührt gut um, lässt längere Zeit absitzen, filtrirt, wäscht das schwefelsaure Bleioxyd erst mit Alkohol aus, dem man eine geringe Menge Salzsäure zugesetzt hat, dann mit reinem Alkohol. Man bestimmt es nach §. 116. 3. Das Filtrat versetzt man ohne Weiteres mit einer grossen Menge Wasser und verfährt mit dem gefällten basischen Chlorwismuth nach §. 120. 4. (Seite 287).

*) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 1860. Sept. 11. p. 52; Zeitschr. f. anal. Chem. 1. 389.

**) Pogg. Annal. 110. 432.

3. *Methoden, welche sich auf das verschiedene Verhalten der Oxyde und Schwefelverbindungen zu Cyankalium gründen* (nach Fresenius und Haidlen*).

a. Bleioxyd und Wismuthoxyd von allen anderen Oxyden 141
der fünften Gruppe. — Man versetzt die verdünnte Lösung mit kohlensaurem Natron in geringem Ueberschuss, fügt (von Schwefelkalium freie) Cyankaliumlösung zu, erwärmt einige Zeit gelinde, filtrirt, wäscht aus. Auf dem Filter bleibt (alkalihaltiges) kohlensaures Blei- und Wismuthoxyd, in Lösung hat man die anderen Metalle als mit Cyankalium verbundene Cyanmetalle. Die weitere Trennung derselben ergibt sich aus dem Folgenden.

b. Silberoxyd von Quecksilberoxyd, Kupferoxyd und 142
Cadmiumoxyd. — Man setzt zur Lösung, welche, wenn sie viele freie Säure enthält, zuvor mit Natron beinahe zu neutralisiren ist, Cyankalium bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlags. In der Lösung hat man die Cyanverbindungen der vorhandenen Metalle, vereinigt mit Cyankalium zu löslichen Doppelsalzen. Man fügt jetzt verdünnte Salpetersäure zu bis zum Vorwalten. Hierdurch werden die Doppelverbindungen zerlegt, unlösliches Cyansilber schlägt sich bleibend nieder, während Cyanquecksilber gelöst bleibt, und Cyankupfer und Cyancadmium sich im Ueberschuss der Salpetersäure wieder lösen. Das Cyansilber ist nach §. 115. 3. zu behandeln, oder kann durch Rothglühen im Porzellantiegel bis zu constant bleibendem Gewichte in metallisches Silber übergeführt werden. Enthält das Filtrat nur Quecksilber und Cadmium, so fällt man dasselbe geradezu mit Schwefelwasserstoff, wodurch die Schwefelmetalle vollständig niederfallen; enthält es dagegen Kupfer, so dampft man das Filtrat erst mit Schwefelsäure ein, bis kein Geruch nach Blausäure mehr wahrzunehmen ist, und fällt die entstandene Lösung mit Schwefelwasserstoff oder auch mit Kali- oder Natronlauge (§. 119. 3. oder 1.).

c. Kupferoxyd von Silberoxyd, Quecksilberoxyd und 143
Cadmiumoxyd. — Man versetzt die Lösung, wie in b., mit Cyankalium bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlags, fügt noch etwas mehr Cyankalium, dann Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelammonium zu, so lange ein Niederschlag entsteht. Hierdurch scheiden sich Schwefelsilber, Schwefelcadmium und Quecksilbersulfid vollständig ab, während das Kupfer — als in Cyankalium gelöstes Schwefelkupfer — in Auflösung bleibt. Man lässt absitzen, decantirt mehrmals, übergiesst den Niederschlag der Sicherheit wegen nochmals mit etwas Cyankaliumlösung, erwärmt gelinde, filtrirt und wäscht die Schwefelmetalle aus. — Um im Filtrate das Kupfer zu bestimmen, verdampft man dasselbe unter Zusatz

*) *Annal. d. Chem. u. Pharm.* 43. 129.

von Salpetersäure und Schwefelsäure, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden ist, und fällt sodann mit Kali- oder Natronlauge (§. 119. 1.) oder man bestimmt es als Sulfür (§. 119. 3.).

d. Alle Metalle der fünften Gruppe von einander. — Man 144 versetzt die verdünnte Lösung mit kohlensaurem Natron, dann mit Cyankalium im Ueberschuss, digerirt eine Zeit lang in gelinder Wärme und filtrirt. Auf dem Filter bleibt (alkalihaltiges) kohlensaures Blei- und Wismuthoxyd, welche weiter zu trennen sind. — Die Lösung versetzt man mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschuss und filtrirt das gefällte, nach §. 115. 3. zu bestimmende Cyansilber ab. — Zu dem Filtrate setzt man wiederum kohlensaures Natron bis zur Neutralität, dann Cyankalium und leitet Schwefelwasserstoff im Ueberschuss ein. Man fügt nunmehr noch etwas Cyankalium zu (um etwa gefälltes Schwefelkupfer wieder zu lösen) und filtrirt den aus Quecksilbersulfid und Schwefelcadmium bestehenden Niederschlag von der alles Kupfer enthaltenden Lösung ab. Dieses bestimmt man, wie in c. angegeben, jene trennt man nach (139) oder (152).

4. *Methoden, welche auf der Bildung und Abscheidung unlöslicher basischer Salze beruhen.*

Wismuthoxyd von Kupferoxyd und Cadmiumoxyd (sowie 145 von den Oxyden der vier ersten Gruppen, ausgenommen Eisenoxyd). Man fällt das Wismuth als basisches Chlorwismuth nach §. 120. 4. (S. 287) und schlägt im Filtrate Kupfer- und Cadmiumoxyd durch Schwefelwasserstoff nieder. Resultate durchaus befriedigend (H. Rose*).

Wismuthoxyd von Bleioxyd und Cadmiumoxyd. Man scheidet 146 das Wismuth nach §. 120. 1. c. als basisch-salpetersaures Wismuthoxyd ab und fällt im Filtrate Blei und Cadmium durch Schwefelwasserstoff. Resultate ganz befriedigend (J. Löwe**).

Wismuthoxyd und Kupferoxyd von Bleioxyd und Cadmiumoxyd. Man scheidet das Wismuth nach §. 120. 1. c. als basisch-salpetersaures Wismuthoxyd ab, erhitzt alsdann die Schale auf dem Wasserbade, bis das neutrale salpetersaure Kupferoxyd vollständig in blaugrünes basisches Salz übergegangen ist und bei Zusatz von Wasser keine blaue Lösung mehr entsteht. Man lässt erkalten, behandelt mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Ammon (1 : 500), filtrirt, wäscht mit gleicher Lösung aus und trennt in der Lösung Blei von Cadmium, im Rückstande Kupfer von Wismuth. Resultate sehr befriedigend (J. Löwe**).

*) Pogg. Annal. 110. 430.

**) Journ. f. prakt. Chem. 74. 345.

5. *Methoden, welche auf der Löslichkeit einzelner Oxyde in Ammon oder kohlensaurem Ammon beruhen.*

a. Kupferoxyd von Wismuthoxyd. 147

α. Man versetzt die (salpetersaure) Lösung mit kohlensaurem Ammon im Ueberschuss. Es scheidet sich das Wismuth als kohlensaures Oxyd aus, während das kohlensaure Kupferoxyd vom Ueberschuss des kohlensauren Ammons wieder gelöst wird. Da jedoch der erst entstehende Niederschlag meist noch etwas Kupfer enthält, so ist es erforderlich, denselben nach dem Auswaschen nochmals in Salpetersäure zu lösen und wieder mit kohlensaurem Ammon zu fällen. Diese Operation ist nöthigenfalls auch noch ein drittes Mal zu wiederholen. Beim Auswaschen kann man etwas kohlensaure Ammonlösung zusetzen. Im Filtrate wird, nachdem man durch Erwärmen das kohlensaure Ammon hat abdunsten lassen und nach vorsichtigem Ansäuern mit Salzsäure, das Kupfer als Kupfersulfür bestimmt (§. 119. 3.). Man erhält so ein ganz kupferfreies Wismuthoxyd, aber in die Kupferlösung geht etwas Wismuthoxyd über, daher die Scheidung so genaue Resultate nicht gibt als die (145) angegebene (H. Rose*).

β. Man versetzt die Lösung mit etwas Salmiak und tropft sie allmählich in verdünntes Ammon. Das Wismuth wird hierdurch als basisches Salz gefällt, während das Kupferoxyd als ammoniakalisches Doppelsalz aufgelöst bleibt (Berzelius). Der Wismuthniederschlag wird mit verdünntem Ammon gewaschen, in verdünnter Salpetersäure gelöst und nach §. 120 bestimmt. — In der ammoniakalischen Lösung bestimmt man das Kupfer. Auch bei dieser Methode ist doppelte Fällung, wie in *α.*, zu empfehlen.

b. Kupferoxyd von Cadmiumoxyd. Man fügt kohlensaures Ammon im Ueberschuss zu. Kohlensaures Cadmiumoxyd scheidet sich aus, während das Kupferoxyd mit etwas Cadmiumoxyd gelöst bleibt. Setzt man die Auflösung der Luft aus, so scheidet sich das noch gelöste Cadmiumoxyd aus, während das Kupferoxyd noch immer gelöst bleibt (Stromeyer). Letztere Lösung ist nach (147) zu behandeln. Scheidung bequemer, aber minder genau als nach (143) oder (153). 148

c. Chlorblei und Chlorsilber lassen sich auch durch Ammonflüssigkeit trennen, welche dieses löst, jenes als basisches Chlorblei zurücklässt. Man beachte, dass das Chlorsilber frisch und bei Lichtabschluss gefällt sein muss. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man das Chlorsilber durch Salpetersäure. Es ist nothwendig, die vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu prüfen, ob nicht wägbare Chlorsilbermengen durch Vermittelung der Ammonsalze in Lösung geblieben sind. 149

*) Pogg. Annal. 110. 430.

6. *Methode, welche auf der Fällung des Kupfers als Rhodanür beruht.*

Kupferoxyd von Cadmiumoxyd (und, vergl. (128), den Oxyden 150 der Gruppen 1 bis 4). Man fällt das Kupfer nach §. 119. 3. b. als Rhodanür (Rivot) und aus dem Filtrate das Cadmium als Schwefelcadmium. Resultate gut (H. Rose).

7. *Methode, welche sich auf das verschiedene Verhalten der chromsauren Salze gründet.*

Wismuth von Cadmium. Man fällt das Wismuth nach §. 120. 2. 151 Das Filtrat enthält alles Cadmium. Man concentrirt es durch Abdampfen und fällt dann das Cadmium durch vorsichtigen Zusatz von kohlen-saurem Natron nach §. 121. 1. a. (J. Löwe*), W. Pearson**). Die mitgetheilten Belege sind befriedigend.

8. *Methode, welche sich auf das verschiedene Verhalten der Schwefel-metalle zu Säuren gründet.*

a. Quecksilberoxyd von Silber, Wismuth, Kupfer, Cad- 152 mium, weniger gut von Blei. Man behandelt den aufs Beste ausgewaschenen Niederschlag der Schwefelmetalle mit völlig reiner, mässig verdünnter Salpetersäure in Siedhitze. Das Schwefelquecksilber bleibt ungelöst, die anderen lösen sich. Bedingung des Gelingens ist Abwesenheit allen Chlors. G. v. Rath***) bediente sich dieser in der qualitativen Analyse bekanntlich allgemein angewandten Methode mit Erfolg zur Trennung des Quecksilbers von Wismuth.

b. Kupferoxyd von Cadmiumoxyd. Man kocht die ausgewa- 153 schenen gefällten Schwefelmetalle mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Säure und 5 Thle. Wasser) und filtrirt nach einiger Zeit das ungelöst gebliebene und nach §. 119. 3. zu bestimmende Schwefelkupfer von der alles Cadmium enthaltenden Lösung ab (A. W. Hofmann†).

9. *Methoden, welche sich auf die Flüchtigkeit einzelner Metalle, Oxyde, Chloride oder Schwefelmetalle in der Hitze gründen.*

a. Quecksilber von Silber, Blei, Kupfer (überhaupt von den 154 Metallen, deren Chloride nicht flüchtig sind). — Man fällt durch Schwefelwasserstoff, sammelt den Niederschlag der Schwefelmetalle auf einem gewogenen Filter, trocknet ihn bei 100°C., wägt und mischt gleichmässig. Man bringt alsdann einen aliquoten Theil in die Kugel D, Fig. 84 (a. f. S.), leitet einen langsamen Strom Chlorgas hindurch und erwärmt dieselbe anfangs gelinde, allmählich bis zum schwachen Glühen. G verbindet man während der Operation mit einem feuchtes Kalkhydrat enthaltenden Schwefel-

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 469.

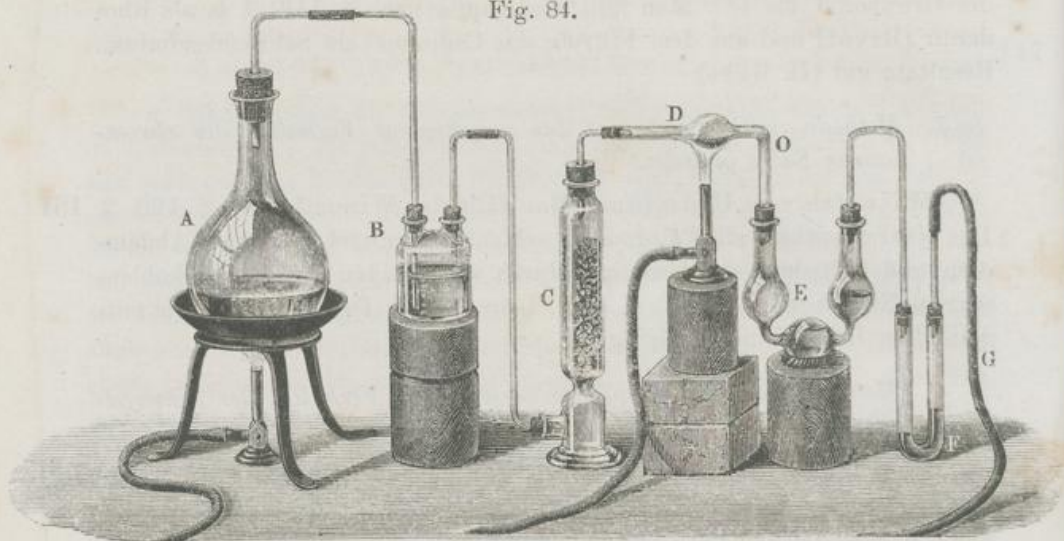
**) Philos. Magaz. XI, 204; Journ. f. prakt. Chem. 68. 255.

***) Pogg. Annal. 96. 322.

†) Annal. d. Chem. u. Pharm. 115. 286.

säureballon. — Zuerst destillirt Chlorschwefel ab, welcher sich mit dem in den Röhren *E* und *F* befindlichen Wasser umsetzt (S. 415); alsdann ver-

Fig. 84.



flüchtigt sich das gebildete Quecksilberchlorid. Man erhält es theils in der Vorlage *E*, theils in dem hinteren Theile der Röhre *O*. Man schneidet denselben ab und spült das darin enthaltene Sublimat mit Wasser in die Vorlage *E*, mit deren Inhalt man auch das in *F* befindliche Wasser vereinigt. Die Lösung erwärmt man, bis der Chlorgeruch verschwunden, und bestimmt alsdann in der von etwa noch ungelöstem Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit das Quecksilber nach §. 118. Besteht der Rückstand nur aus Chlorsilber oder nur aus Chlorblei, so lässt sich derselbe geradezu wägen; enthält er dagegen mehrere Metalle, so reducirt man die Chlorverbindungen durch Glühen im Wasserstoffstrom und löst sie zum Behufe weiterer Trennung in Salpetersäure. — Man achte darauf, dass bei Anwesenheit von Blei die Schwefelmetalle im Chlorstrom und die Chlormetalle im Wasserstoffstrom nur gelinde erhitzt werden dürfen, indem sich im anderen Falle leicht etwas Chlorblei verflüchtigt.

Will man das Quecksilber nicht durch directe Wägung, sondern aus der Differenz bestimmen, so kann man den Apparat sehr vereinfachen. Man muss aber alsdann zunächst beim Trocknen der Schwefelmetalle bei 100° C. grosse Sorgfalt anwenden, weil z. B. Schwefelblei beim Trocknen anfangs durch Verlust an Feuchtigkeit abnimmt, dann durch Sauerstoffaufnahme allmählich wieder schwerer wird. Die Methode ist deshalb nur dann rätlich, wenn neben viel Quecksilber nur eine geringe Menge eines anderen Metalles enthalten ist. Man wägt den getrockneten Niederschlag alle halbe Stunde und betrachtet das erhaltene niedrigste Gewicht als das richtige. Man glüht alsdann einen aliquoten Theil des Niederschlags im Wasserstoffstrom im Tiegel mit durchbohrtem Deckel, oder in einer Röhre

mit eingeschobenem Porzellanschiffchen. Die Methode ist nur anwendbar, wenn neben dem Quecksilber nur ein anderes Metall zugegen ist. Man berechnet aus dem Rückstande im Tiegel oder Schiffchen, wieviel der ganze bei 100° C. getrocknete Niederschlag geliefert haben würde, berechnet dann seine Substanz auf Schwefelmetall, wie es in dem getrockneten Niederschlag enthalten war, und findet aus der Differenz das Schwefelquecksilber. — Beim Glühen in Wasserstoff liefert Schwefelsilber metallisches Silber, Kupfersulfid Kupfersulfür, Schwefelblei bleibt unverändert. — Resultate gut.

In Legirungen oder Oxydgemengen kann man das Quecksilber häufig ganz einfach aus dem Glühverlust bestimmen.

b. Wismuthoxyd von Silber-, Blei- und Kupferoxyd. — 155

Die Trennung geschieht genau nach derselben Art wie die des Quecksilbers von den genannten Metallen (154). — Die Methode ist namentlich dann bequem, wenn man die Metalle in einer Legirung zu trennen hat. Man achte darauf, das Erhitzen nicht zu weit zu treiben (weil sich sonst Chlorblei verflüchtigt), aber es hinlänglich lange fortzusetzen (weil sonst Wismuth im Rückstande bleibt). In die Röhren *E* und *F* (Fig. 84) gibt man salzsäurehaltiges Wasser und bestimmt darin das Wismuth nach §. 120.

10. Ausfällung eines Metalles durch ein anderes im metallischen Zustande.

Bleioxyd von Wismuthoxyd. — Man fällt die Lösung mit kohlen- 156
saurem Ammon, löst die ausgewaschenen kohlen-sauren Salze in Essigsäure, stellt in die in einer verschliessbaren Flasche befindliche Lösung einen gewogenen reinen Bleistab, füllt die Flasche mit Wasser fast voll, so dass das Blei nicht aus der Lösung herausragt, verschliesst die Flasche und lässt sie unter jeweiligem Umschütteln 12 Stunden stehen. Man sammelt das gefällte, vom Blei abgspülte Wismuth auf einem Filter, löst es nach dem Auswaschen in Salpetersäure, verdampft die Lösung und bestimmt das Wismuth nach §. 120. Im Filtrate bestimmt man das Blei nach §. 116. Durch Zurückwägen des getrockneten Bleistabs findet man, welcher Theil davon diesem zugehört (Ullgren).

11. Abscheidung des Silbers durch Cupellation.

Um das Silber in Legirungen mit Kupfer, Blei etc. zu bestimmen, 157
bediente man sich früher allgemein der Methode, welche man Cupelliren (Abtreiben auf der Capelle) nennt. Man schmelzt die Legirung mit so viel reinem Blei zusammen, dass auf 1 Thl. Silber 16 bis 20 Thle. Blei kommen, und erhitzt sie dann in einem kleinen Behälter (Capelle), welcher aus Knochenasche gepresst ist, in einer Muffel. Blei und Kupfer oxydiren sich, die Oxyde ziehen sich in die Poren der Capelle, das Silber aber bleibt unoxydirt und rein zurück. Ein Theil vom Gewicht der Capellenmasse saugt etwa das Oxyd von 2 Theilen Blei ein, wonach man die Grösse der Probe zu berechnen hat. — Ich habe diese Methode, welche

in Laboratorien nur selten angewandt wird, deshalb hier aufgenommen, weil sie eine der sichersten ist, um sehr kleine Mengen von Silber in Legierungen zu bestimmen (vergl. Malaguti und Durocher, Compt. rend. 29. 689. — Dingler 115. 276). In Betreff der Einzelheiten des Verfahrens verweise ich auf den speciellen Theil „Bestimmung des Silbers im Bleiglanz“.

12. *Maassanalytische Bestimmung des Silbers neben Blei und Kupfer, welche sich auf das Verhalten des salpetersauren Silberoxyds zu Jodstärkelösung gründet.*

Siehe §. 115. II. (Seite 256 u. 257).

158

13. *Methoden, welche sich auf das Verhalten einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung zu einer ammoniakalischen Silberoxydlösung gründen.*

Giesst man eine Lösung von Kupferchlorür-Ammoniak mit stark vorwaltendem Ammoniak in eine ebenfalls mit Ammoniak übersättigte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht sofort ein Niederschlag von metallischem Silber. — Auf diese Grundlage kann man nach Millon und Commaille*) folgende Scheidungsmethoden gründen.

a. Bestimmung von Silberoxyd neben Bleioxyd und Kupferoxyd. 159
Man versetzt mit Ammon im Ueberschuss, filtrirt, versetzt mit überschüssiger Kupferchlorür-Ammoniaklösung, lässt den mattweissen Niederschlag sich absetzen, filtrirt ihn ab, wäscht ihn mit ammonhaltigem Wasser aus, glüht und wägt. Die angeführten Beleganalysen sind ganz befriedigend. — Sehr kleine Mengen des gefällten metallischen Silbers rathe ich in Salpetersäure zu lösen, die Lösung zur Trockne zu verdampfen und das Silber nach der Methode von Pisani (S. 256) zu bestimmen.

b. Bestimmung von Kupferoxydul neben Kupferoxyd**). 160
Man löst die Verbindung in Salzsäure, fügt Ammon im Ueberschuss, dann eine überschüssige Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, welche mit soviel Ammon übersättigt ist, dass eine Ausscheidung von Chlorsilber nicht stattfinden kann. Alle diese Operationen müssen in einem Apparate ausgeführt werden, durch den man Wasserstoffgas streichen lässt, welches man zuvor eine ammoniakalische Silberauflösung hat passiren lassen. Man bestimmt schliesslich das gefällte Silber wie in (159). 1 Aeq. desselben entspricht 1 Aeq. Cu_2O oder Cu_2Cl . — Die Gesamtmenge des Kupfers bestimmt man am besten in einer anderen Portion der Substanz.

*) Compt. rend. 56. 309; Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 212.

**) Dass man Kupferoxydul neben Kupferoxyd auch auf Grundlage der Einwirkung des Eisenchlorids auf jenes bestimmen kann, ergibt sich aus §. 119. 4. a. (Seite 279).

S e c h s t e G r u p p e .

Goldoxyd, Platinoxid, Zinnoxidul, Zinnoxid, Antimonoxid
(Antimonsäure), arsenige Säure, Arsensäure.

I. Trennung der Oxyde der sechsten Gruppe von den Oxyden der fünf
ersten Gruppen.

§. 164.

Uebersicht:

Gold von . . .	den Oxyden der Gruppe I bis III:	161. 166.
" "	" " " " " " IV:	161. 164. 166.
" "	Silber:	164. 182.
" "	Quecksilber:	164. 166. 176.
" "	Blei:	164. 188.
" "	Kupfer:	164. 166.
" "	Wismuth:	164. 166. 188.
" "	Cadmium:	164. 166.
Platin von . .	den Oxyden der Gruppe I bis III:	161.
" "	" " " " " " IV:	161. 165. 167.
" "	Silber:	165.
" "	Quecksilber:	165. 167.
" "	Blei:	165.
" "	Kupfer:	165. 167.
" "	Wismuth:	165. 167.
" "	Cadmium:	165. 167.
Zinn von . . .	den Oxyden der Gruppe I und II:	161. 169. 175.
" "	" " " " " " III:	161. 169.
" "	Zink:	161. 163. 168. 169.
" "	Mangan:	161. 163. 169.
" "	Nickel und Cobalt:	161. 163. 168. 169. 174.
" "	Eisen:	161. 163.
" "	Silber:	162. 163. 168. 174.
" "	Quecksilber:	162. 163. 168.
" "	Blei:	162. 163. 168. 174.
" "	Kupfer:	162. 163. 168. 169. 174.
" "	Wismuth:	162. 163.
" "	Cadmium:	162. 163. 168.
Antimon von	den Oxyden der Gruppe I und III:	161. 175.
" "	" " " " " " III:	161.
" "	Zink:	161. 163.
" "	Mangan:	161. 163.
" "	Nickel und Cobalt:	161. 163. 173. 174.
" "	Eisen:	161. 163. 172.
" "	Silber:	162. 163. 174.
" "	Quecksilber:	162. 163. 170. 183.

Antimon von Blei:	162. 163. 174. 185.
" " Kupfer:	162. 163. 172. 174. 186.
" " Wismuth:	162. 163.
" " Cadmium:	162. 163.
Arsen von . . . den Oxyden der Gruppe	I: 161. 175. 178. 180. 181.
" " " " " "	II: 161. 171. 175. 178. 180. 181. 184.
" " " " " "	III: 161. 179. 180.
" " Zink:	161. 163. 171. 177. 178. 180. 181.
" " Mangan:	161. 163. 171. 177. 179. 180. 181.
" " Nickel und Cobalt:	161. 163. 171. 173. 174. 177. 178. 179. 180. 181.
" " Eisen:	161. 163. 171. 172. 177. 179. 180.
" " Silber:	162. 163. 171. 174. 180.
" " Quecksilber:	162. 163. 171. 180. 183.
" " Blei:	162. 163. 171. 174. 177. 178. 180. 184.
" " Kupfer:	162. 163. 171. 172. 174. 177. 178. 179. 180.
	186. 187.
" " Wismuth:	162. 163. 171. 180.
" " Cadmium:	162. 163. 171. 178. 179. 180.

A. Allgemeine Methoden.

1. *Methoden, welche auf der Fällbarkeit der Oxyde der sechsten Gruppe durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen beruht.*

Sämmtliche Oxyde der sechsten Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.

Man leitet in die (am besten durch Salzsäure) saure Lösung Schwefelwasserstoff im Ueberschuss und filtrirt die gefällten (den Oxyden der sechsten Gruppe entsprechenden) Schwefelmetalle ab.

Von den §. 162. (123) erwähnten Punkten ist α . β . und γ . auch hier zu berücksichtigen. In Betreff des Punktes γ . ist zu bemerken, dass, wenn man Antimon und Zinn in die daselbst angeführte Reihe von Metallen einschiebt, sie zwischen Cadmium und Quecksilber zu stehen kommen. — Was die besonderen Bedingungen betrifft, unter denen einzelne Metalle der sechsten Gruppe allein vollständig ausgefällt werden, so verweise ich hinsichtlich derselben auf das im vierten Abschnitt darüber Gesagte. Hier mache ich nur noch darauf aufmerksam:

α . Dass Arsensäure und Zinkoxyd, wie Wöhler gefunden hat, durch Schwefelwasserstoff nicht getrennt werden können, indem auch bei grossem Ueberschuss von Säure das Zink ganz oder theilweise mit dem Arsen als ZnS, AsS_5 gefällt wird. Hat man beide in Lösung, so muss daher die Arsensäure durch Erwärmen mit schwefliger Säure zuerst in arsenige Säure übergeführt werden, ehe man Schwefelwasserstoff einleitet.

β . Dass man bei Anwesenheit von Antimon zweckmässig Weinsäure zusetzt, weil es nur so gelingt, das Schwefelantimon frei von Chlorantimon zu erhalten.

2. *Methode, welche auf der Löslichkeit der Schwefelmetalle der sechsten Gruppe in alkalischen Schwefelmetallen beruht.*

a. Die Oxyde der Gruppe VI. (ausgenommen Gold und Platin) 162 von denen der Gruppe V. — Man fällt die saure Lösung mit Schwefelwasserstoff unter Anwendung der Vorsichtsmaassregeln, welche im vierten Abschnitte für die einzelnen Metalle angegeben sind, und unter Berücksichtigung des in (161) Gesagten. Der Niederschlag besteht aus den Schwefelmetallen der Gruppen V. und VI. Man behandelt ihn unmittelbar nach dem Auswaschen mit überschüssigem gelben Schwefelammonium und digerirt ihn damit längere Zeit in gelinder Wärme, filtrirt die klare Flüssigkeit ab, übergiesst den Niederschlag nochmals mit Schwefelammonium, digerirt wiederum einige Zeit, wiederholt dies nöthigenfalls ein drittes und viertes Mal, filtrirt und wäscht die Schwefelmetalle der Gruppe V. mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. — Wenn Zinnsulfür zugegen ist, muss dem Schwefelammonium, wenn es nicht sehr gelb ist, etwas Schwefel als Pulver zugemischt werden. Bei Gegenwart von Kupfer, dessen Sulfid durch Schwefelammonium ein wenig gelöst wird, nimmt man besser statt dessen Schwefelnatrium. Dies kann jedoch nur dann geschehen, wenn kein Quecksilber zugegen ist, da sich dessen Schwefelverbindungen in Schwefelnatrium lösen.

Zu dem alkalischen Filtrate setzt man Salzsäure nach und nach in kleinen Portionen, zuletzt bis zum Vorwalten, lässt absitzen und filtrirt dann die (mit Schwefel gemengten) Schwefelmetalle der sechsten Gruppe ab.

Hierzu bemerke ich, dass es Schneider*) nicht gelang, Zweifach-Schwefelwismuth und Zinnsulfid durch Digeriren mit Schwefelkalium vollständig zu trennen, wohl aber kam er zum Ziel, als er in die kalische Lösung von weinsaurem Wismuthoxyd und Zinnoxidul (durch deren Umsetzung Wismuthoxydul und Zinnoxid entstehen) Schwefelwasserstoff leitete.

Enthält eine Lösung viel Arsensäure neben kleinen Mengen Kupfer, Wismuth etc., so ist es bequem, durch kurzes Behandeln derselben mit Schwefelwasserstoff diese Metalle (nebst einer sehr geringen Menge Schwefelarsen) auszufällen. Man filtrirt sie ab, behandelt mit Schwefelammonium (oder Schwefelkalium) und fügt diese Lösung nach dem Ansäuern zu der, welche die Hauptmenge der Arsensäure enthält und die nun weiter mit Schwefelwasserstoff behandelt wird.

b. Die Oxyde der Gruppe VI. (ausgenommen Gold und Platin) von denen der Gruppen IV. und V. 163

a. Man versetzt die Lösung mit Ammon bis zur Neutralität, dann, wenn nöthig, mit Salmiak und mit gelbem Schwefelammonium im geeigneten Ueberschuss, lässt im verstopften Kolben längere Zeit in mässiger Wärme digeriren und verfährt alsdann wie in (162). Namentlich ist wie-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 64.

derholtes Digeriren mit neuen Mengen von Schwefelammonium unerlässlich nöthig. Auf dem Filter bleiben die Schwefelmetalle der Gruppen IV. und V. Sie sind mit schwefelammoniumhaltigem Wasser auszuwaschen. (Bei Gegenwart von Nickel hat diese Methode besondere Schwierigkeiten; auch von Schwefelquecksilber gehen leicht Spuren ins Filtrat über.) Bei Anwesenheit von Kupfer (und Abwesenheit von Quecksilber) nimmt man statt Ammon und Schwefelammonium Natron und Schwefelnatrium*).

β. Hat man mit festen Verbindungen (Oxyden oder Salzen) zu thun, so ist es meist vorzuziehen, dieselben mit 3 Thln. trockenem kohlen-sauren Natron und 3 Thln. Schwefel in einem bedeckten Porzellantiegel über der Lampe zusammen zu schmelzen. Wenn der Inhalt vollkommen geschmolzen und der überschüssige Schwefel verdampft ist, lässt man erkalten und behandelt die Masse mit Wasser, welches die entstandenen Sulfosalze der Metalle der sechsten Gruppe löst, die Schwefelverbindungen der Gruppen IV. und V. dagegen zurücklässt. Auf diese Weise kann selbst geglühtes Zinnoxid leicht auf einen Gehalt an Eisen etc. geprüft und solcher darin bestimmt werden (H. Rose). Mit der erhaltenen Lösung der Sulfosalze verfährt man wie in (162). Ist Kupfer zugegen, so kann sich mit den Schwefelmetallen der Gruppe VI. eine höchst geringe Menge Schwefelkupfer lösen. — Zuweilen löst sich auch etwas Schwefeleisen und ärbt die Lösung grün. In dem Falle setzt man etwas Salmiak zu und digerirt, bis die Farbe der Lösung gelb geworden.

B. Speciellere Methoden.

1. Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit einzelner Metalle in Säuren gründen.

a. Gold von anderen Metallen der Gruppen IV. und V. in 164 Legirungen.

α. Man erhitzt die Legirung mit reiner nicht zu concentrirter Salpetersäure (oder nach Umständen auch mit Salzsäure) zum Sieden. Das Gold bleibt ungelöst, die anderen Metalle lösen sich. Die Legirung sei fein zertheilt (gefeilt oder dünn ausgewalzt). — Behandelte man mit concentrirter Salpetersäure und nicht in Siedhitze, so könnte sich in Folge

*) Gegen die Genauigkeit dieser Scheidung der Metalle der Gruppe VI. von denen der Gruppen IV. und V. sind von Bloxam (Annal. d. Chem. u. Pharm. 83. 204) bedeutende Einwendungen gemacht worden. Derselbe fand, dass durch Schwefelammonium kleine Mengen von Schwefelzinn von viel Schwefelquecksilber oder Schwefelcadmium (1 : 100) nicht getrennt werden können, und dass namentlich die Trennung des Kupfers vom Zinn und Antimon (auch von Arsen) schlecht gelingt, indem fast alles Zinn beim Kupfer bleibt. — Ich kann letztere Angabe nicht bestätigen. Es hat vielmehr Herr Lucius in meinem Laboratorium ganz befriedigende Trennungen von Kupfer und Zinn mit gelblichem Schwefelnatrium ausgeführt. Man muss jedoch, wie oben angegeben, das Digeriren 3- bis 4mal mit nicht zu kleinen Mengen des Lösungsmittels wiederholen, wenn gute Resultate erzielt werden sollen.

der Mitwirkung von salpetriger Säure etwas Gold lösen. — Diese Methode ist bei Gegenwart von Silber und von Blei nur anwendbar, wenn deren Menge mehr als 80 Proc. beträgt, andernfalls wird nicht alles Silber und Blei gelöst. Enthält daher eine Goldsilberlegirung weniger als 80 Proc. Silber, so schmelzt man sie mit 3 Thln. Blei zusammen, ehe sie der Behandlung mit Salpetersäure unterworfen wird. Das gewogene Gold ist durch Auflösen in verdünntem, kaltem Königswasser (nicht in heissem concentrirten, worin sich auch Chlorsilber löst) auf seine Reinheit zu prüfen.

In den deutschen Münzstätten setzt man nach dem bei der Münzconferenz in Wien vereinbarten Verfahren auf je 1 Theil muthmaasslich vorhandenes Gold $2\frac{1}{2}$ Thl. reines Silber zu, hüllt beides in ein Papierfütchen und trägt dies in die Capelle ein, in welchem die erforderliche Menge Blei eben zu treiben angefangen hat *). Nachdem das Blei abgetrieben ist, wird das Korn durch Hämmern oder Walzen gestreckt, gegläht und gerollt. Die Rollen werden erst mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, dann mit solcher von 1,3 behandelt, abgespült, gegläht und gewogen **).

β. Man erhitzt die fein zertheilte (gefeilte oder ausgewalzte) Legirung in einer geräumigen Platinschale mit einer Mischung von 2 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure mit 1 Thl. Wasser, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet und das Schwefelsäurehydrat sich zu verflüchtigen beginnt; oder man schmelzt die Legirung mit saurem schwefelsauren Kali zusammen (H. Rose). Durch Behandeln mit Wasser, zuletzt siedendem, trennt man das ungelöste Gold von den schwefelsauren Salzen der anderen Metalle. Es ist zweckmässig, die Operation mit dem abgetriebenen Golde zu wiederholen und dies zuletzt auf seine Reinheit zu prüfen.

γ. Die in α. und β. angegebenen Methoden lassen sich vereinigen, d. h. man kann das cupellirte und dünn ausgewalzte Metall zuerst mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht in der Wärme behandeln, dann vollkommen auswaschen, das Gold nun mit concentrirter Schwefelsäure 5 Minuten zum Sieden erhitzen, wieder auswaschen und glühen. (Mascazzini, — Bugatti.)

b. Platin von anderen Metallen der Gruppen IV. und V. 165 in Legirungen. — Man bewirkt die Scheidung durch Behandeln mit Schwefelsäure, besser noch mit saurem schwefelsauren Kali (164. β.), nicht aber mit Salpetersäure (legirtes Platin löst sich unter Umständen darin).

*) Enthält die abgewogene Probe Gold, gleich 0,25 Grm., 98 bis 92 Proc. Gold, so sind 3 Grm. Blei erforderlich, bei 92 — 87,5 : 4, bei 87,5 — 75 : 5, bei 75 — 60 : 6, bei 60 — 35 : 7, bei weniger 8 Grm.

***) Kunst- und Gewerbeblatt für Baiern 1857. 151; Chem. Centralbl. 1857. 207; Polyt. Centralbl. 1857. 1151. 1471. 1639.

2. *Solche, welche sich auf die Ausscheidung des Goldes als Metall gründen.*

Gold von allen Oxyden der Gruppen I. bis V., ausgenommen Bleioxyd und Silberoxyd. — Man fällt die salzsaure Lösung mit Oxalsäure nach §. 123. b. γ . oder auch wohl mit Eisenvitriol §. 123. b. α . und filtrirt das Gold nach vollständiger Ausscheidung ab. Man versäume nicht, nach beendigter Reduction, eine hinreichende Menge Salzsäure zuzusetzen, damit sich nicht, aus Mangel an Lösungsmittel, in Wasser unlösliche oxalsaure Salze mit dem Golde niederschlagen. 166

3. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Platins als Kalium- oder Ammoniumplatinchlorid gründen.*

Platin von den Oxyden der vierten und fünften Gruppe, ausgenommen von Blei und Silber. — Man fällt das Platin nach §. 124. mit Chlorammonium oder Chlorkalium und wäscht den Niederschlag mit Weingeist vollkommen aus. Das aus dem gefällten Ammonium- oder Kaliumplatinchlorid dargestellte Platin ist nach dem Wägen zu prüfen, ob es an schmelzendes saures schwefelsaures Kali kein Metall (namentlich kein Eisen) abgibt. 167

4. *Solche, welche sich auf die Abscheidung von in Salpetersäure unlöslichen Oxyden gründen.*

a. Zinn von anderen Metallen der Gruppen IV. und V. (nicht von Wismuth, Eisen, Mangan*) in Legirungen. 168
— Man behandelt die zerkleinerte Legirung oder das durch Reduction von Oxyden im Wasserstoffstrome erhaltene Metallpulver mit Salpetersäure nach §. 126. 1. a. Das Filtrat enthält die übrigen Metalle in Form salpetersaurer Salze. — Da das Zinnoxid leicht etwas Kupferoxyd und Bleioxyd zurückhält, so muss man bei genauen Untersuchungen einen aliquoten Theil nach (163) β . darauf prüfen und solche bestimmen.

Um einen Kupfergehalt des Zinns von vorn herein zu vermeiden, empfiehlt Brunner die Legirung in Königswasser (1 Thl. Salpetersäure, 4 Salzsäure, 5 Wasser) zu lösen. Die Lösung wird darauf mit viel Wasser verdünnt und gelinde erwärmt. Man setzt jetzt Krystalle von kohlen-saurem Natron zu, bis ein ordentlicher Niederschlag entstanden ist, und kocht. (Bei Anwesenheit von Kupfer muss der anfangs blaugrüne Niederschlag braun oder schwarz werden.) Nachdem die Flüssigkeit 10 bis 15 Minuten gekocht hat, lässt man sie abkühlen und fügt tropfenweise Salpetersäure zu, bis eine deutlich saure Reaction eingetreten ist

*) Enthält die Zinnlegirung Wismuth oder Mangan, so bleibt bei dem Zinnoxid stets Wismuthoxyd oder Manganoxyd, welche durch Salpetersäure nicht ausgezogen werden können, — enthält sie Eisen, so löst sich dagegen, auch nach wiederholtem Abdampfen, Zinnoxid mit dem Eisenoxyd (H. Rose, Pogg. Annal. CXII. 169. 170. 172).

und der Niederschlag nach mehrstündiger Digestion rein weiss geworden. Das so erhaltene Zinnoxid ist frei von Kupfer, kann aber etwas Eisenoxd enthalten, welches nach (163) β abzuscheiden ist.

Ehe man das Zinnoxid als rein betrachten kann, hat man auch zu untersuchen, ob dasselbe nicht Kieselsäure enthält, was oft der Fall ist. Man schmelzt zu dem Ende einen aliquoten Theil mit 3 bis 4 Thln. kohlensauren Natron-Kalis, kocht mit Wasser aus, filtrirt, setzt Salzsäure zu, filtrirt etwa ausgeschiedene Kieselsäure ab, fällt aus der Lösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff und bestimmt dann im Filtrate die hier noch vorhandene Kieselsäure wie gewöhnlich (§. 140). Hat man beim Salzsäurezusatz schon Kieselsäure erhalten, so filtrirt man die zweite Portion auf demselben Filter ab (Khittel*).

b. Antimon von den Metallen der Gruppen IV. und V. in Legirungen. — Man verfährt wie in (168), filtrirt den Niederschlag ab und führt ihn durch Glühen in antimonsaures Antimonoxd über (§. 125. 2.). Resultate nur annähernd, da sich etwas Antimonoxd löst. Blei-Antimonlegirungen mit vorwaltendem Antimon rath Varrentrapp**) zuvor mit einer gewogenen Menge reinen Bleies zusammenschmelzen.

5. Solche, welche sich auf die Ausfällung des Zinnoxids durch neutrale Salze (z. B. schwefelsaures Natron) oder durch Schwefelsäure gründen.

Zinn von den Oxyden der Gruppen I, II, III, sowie von Manganoxydul, Zinkoxyd, Nickel- und Kobaltoxydul, Kupferoxyd (Goldoxyd). Man fällt die salzsaure Lösung, welche alles Zinn als Oxid (Chlorid) enthalten muss, nach §. 126. 1. b. durch salpetersaures Ammon oder schwefelsaures Natron (nach Löwenthal) oder durch Schwefelsäure, welche nach H. Rose den Zweck gleich gut erreichen lässt. — Liegen Legirungen vor, so oxydirt man sie zuerst durch Digestion mit Salpetersäure, verdampft, wenn keine Einwirkung mehr erfolgt, die Salpetersäure in einer Porzellanschale zum grössten Theil, befeuchtet die Masse mit starker Salzsäure, und setzt nach einer halben Stunde Wasser zu, in welchem sich das Metazinnchlorid sammt den anderen Chloriden löst. — Gold-Zinnlegirungen löst man in Königswasser, verdampft den Säureüberschuss und verdünnt, ehe man mit Schwefelsäure fällt, mit vielem Wasser.

Man beachte, dass bei diesem Verfahren etwa anwesende Phosphorsäure sich ganz oder theilweise mit dem Zinnoxid niederschlägt. — Nachdem der Niederschlag durch Decantiren ausgewaschen worden, behandelt man denselben, nach Löwenthal, zweckmässig noch mit einer Mischung von 1 Thl. Salpetersäure (specif. Gew. 1,2) und 9 Thln. Wasser kochend, ehe man ihn aufs Filter bringt und völlig auswäscht. — Resultate sehr befriedigend. — Enthielt die Flüssigkeit Eisenoxd, so fällt stets ein Theil

*) Chem. Centralbl. 1857. 929.

**) Dingl. polyt. Journ. 158. 316.

Fresenius, quantitative Analyse.

desselben mit dem Zinnoxid nieder. Man muss daher das Zinnoxid nach (163) β. auf Eisen prüfen, beziehungsweise dasselbe bestimmen und in Abzug bringen.

6. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des Schwefelquecksilbers in Salzsäure gründen.*

Quecksilber von Antimon. Man digerirt die gefällten Schwefelmetalle mit mässig starker Salzsäure in einem Destillirapparate. Das Schwefelantimon löst sich, während das Schwefelquecksilber zurückbleibt. Man setzt nach dem Austreiben allen Schwefelwasserstoffs Weinsteinsäure zu, verdünnt, filtrirt, mischt das Filtrat mit dem etwas Antimon enthaltenden Destillate und fällt mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelquecksilber kann als solches gewogen werden (Fr. Field *).

7. *Solche, welche sich auf die Ueberführung des Arsens und Antimons in arsensaures und antimonsaures Alkali gründen.*

a. Arsen von den Metallen und Oxyden der Gruppen II, IV. und V. — Hat man mit arsenig- oder arsensauren Salzen zu thun, so schmelzt man die Verbindung mit 3 Thln. kohlsaurem Natron-Kali und 1 Thl. Salpeter, hat man Legirungen zu analysiren, mit 3 Thln. kohlsaurem Natron und 3 Thln. salpetersaurem Kali, kocht den Rückstand mit Wasser aus und trennt die ungelöst bleibenden Oxyde oder kohlsauren Salze von der Lösung der arsensauren Alkalien, in welchen die Arsensäure nach §. 127. 2. zu bestimmen ist. Bei geringen Mengen von Arsen lassen sich die Schmelzungen in Platintiegeln vornehmen, bei grösseren müssen sie in Porzellantiegeln vorgenommen werden, indem alsdann die Platintiegel sehr leiden. Bei Anwendung von Porzellantiegeln wird die Masse durch Kieselsäure und Thonerde verunreinigt, worauf zu achten. Enthalten die Legirungen viel Arsen, so verflüchtigt sich, auch wenn man sehr vorsichtig arbeitet, leicht ein Theilchen desselben. Es ist alsdann besser, erst mit Salpetersäure zu oxydiren, dann zu verdampfen und den Rückstand nach Angabe mit kohlsaurem Natron und salpetersaurem Kali zu schmelzen.

b. Arsen und Antimon von Kupfer und Eisen, namentlich in schwefelhaltigen Erzen. — Man suspendirt das höchst fein gepulverte Erz in reiner Kalilauge und leitet Chlor ein (vergl. Seite 418 b.). Eisen und Kupfer scheiden sich als Oxyde ab, die Lösung enthält schwefelsaures, arsensaures und antimonsaures Kali (Rivot, Beudant und Daguin **).

c. Arsen und Antimon von Kobalt und Nickel. — Man verdünnt die salpetersaure Lösung mit Wasser, fügt einen grossen Ueberschuss von Kali hinzu, erwärmt gelinde und leitet Chlor ein, bis der Niederschlag schwarz ist. Alles Arsen und Antimon ist in Lösung, die an-

*) Chem. Soc. Quat. Journ. 12. 32.

**) Compt. rend. 1853. 935; Journ. f. prakt. Chem. 61. 133.

deren Metalle sind als Sesquioxyde ausgeschieden (Rivot, Beudant und Daguin *).

8. *Solche, welche sich auf die Flüchtigkeit mancher Chlormetalle oder Metalle gründen.*

a. Zinn, Antimon, Arsen von Kupfer, Silber, Blei, Kobalt, 174 Nickel. — Man behandelt die Schwefelmetalle im Chlorstrom und verfährt dabei genau nach (154). Bei Anwesenheit von Antimon füllt man die Röhren *E* und *F* (Fig. 84) mit einer mit Salzsäure vermischten Lösung von Weinsäure in Wasser. — Auch die regulinischen Metalle lassen sich auf diese Art trennen. — Die Legirungen sind möglichst zu zerkleinern. Arsenmetalle werden auf letztere Art nur sehr langsam zerlegt. Trennt man Zinn und Kupfer auf diese Weise, so bleibt nach H. Rose's **) Erfahrungen eine geringe Spur von Zinn beim Chlorkupfer.

b. Zinnoxid, Antimonoxyd (auch Antimonsäure), arsenige 175 und Arsensäure von Alkalien und alkalischen Erden. — Man mengt die feste Verbindung mit 5 Thln. reinem gepulverten Salmiak in einem Porzellantiegel, bedeckt diesen mit einem concaven Platindeckel, auf welchen etwas Salmiak gestreut wird, und glüht gelinde, bis aller Salmiak entwichen ist, mengt dem Inhalte des Tiegels aufs Neue Salmiak zu und wiederholt die Operation, bis keine Gewichtsabnahme des Tiegels mehr stattfindet. Unter diesen Umständen entweichen die Chlorverbindungen des Zinns, Antimons und Arsens, während die der Alkalien und alkalischen Erden zurückbleiben. Am raschesten erfolgt die Zerlegung von Alkalien enthaltenden Salzen. In Betreff der Verbindungen mit alkalischen Erden dagegen ist zu merken, dass die, welche Antimonsäure oder Zinnoxid enthalten, meist bei zweimaligem Glühen mit Salmiak vollständig zerlegt werden (nur die Trennung der Magnesia von der Antimonsäure gelingt auf diesem Wege nicht vollständig). Die arsen-sauren alkalischen Erden endlich bieten die grössten Schwierigkeiten, bei Baryt-, Strontian- und Kalkverbindungen werden sie gewöhnlich erst bei fünfmaliger Behandlung arsenfrei, und die arsensaure Magnesia lässt sich auf diesem Wege gar nicht vollständig zerlegen (H. Rose ***).

c. Quecksilber von Gold (Silber und überhaupt von den nicht 176 flüchtigen Metallen). Man erhitzt die gewogene Legirung in einem Porzellantiegel, glüht bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt und bestimmt das Quecksilber aus dem Verluste. Will man es direct bestimmen, so ist der Seite 268 Fig. 65 abgebildete Apparat zu wählen. Soll die Methode auf die Trennung des Quecksilbers von Metallen angewendet werden, die sich beim Glühen an der Luft oxydiren, so muss man die Operation in einer Wasserstoffatmosphäre (Seite 215 Fig. 61) vornehmen.

*) Compt. rend. 1853. 835; Journ. f. prakt. Chem. 61. 133.

**) Pogg. Annal. 112. 169.

***) Pogg. Annal. 73. 582; 74. 578; 112. 173.

9. *Solche, welche sich auf die Flüchtigkeit des Schwefelarsens gründen.*

a. Arsensäure von den Oxyden des Mangans, Eisens, Zinks, Bleies, Kupfers, Nickels, Kobalts (nicht des Silbers, Aluminiums, Magnesiums). Man glüht die arsensaure Verbindung, gleichgültig ob sie lufttrocken oder gelinde geglüht ist, mit Schwefel gemengt unter einem guten Dunstzuge in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas (Seite 215 Fig. 61; der durchbohrte Deckel muss in diesem Falle von Porzellan, er darf nicht von Platin sein). Alles Arsen verflüchtigt sich, die direct wägbaren Schwefelverbindungen des Mangans, Eisens, Zinks, Bleies, Kupfers bleiben zurück. Man bringt nach dem Wägen zu dem Rückstande eine neue Menge Schwefel, glüht wie vorher und wiegt wieder und setzt dieses, sofern eine Abnahme des Gewichtes stattgefunden, fort, bis die zwei letzten Wägungen übereinstimmen. Gewöhnlich ist jedoch, wenn man die Verbindung mit dem Schwefel innig gemengt hatte, die Umwandlung des arsensauren Metalloxyds in Schwefelmetall schon nach dem ersten Glühen ganz vollendet. Resultate sehr gut. — Bei der Trennung des Nickels kann bekanntlich der Rückstand, weil er keine constante Zusammensetzung hat, nicht direct gewogen werden; man kann daher das Glühen im Wasserstoffstrome sparen, ein blosses Erhitzen des mit Schwefel gemengten arsensauren Nickeloxyduls genügt, um alles Arsen zu entfernen. Man setzt das mässige Erhitzen fort, bis auf der Innenseite des Porzellantieglers kein rothes Schwefelarsen mehr sichtbar ist. Wiederholung der Operation ist anzurathen. — Die Trennung des Arsens vom Kobalt gelingt auf diesem Wege selbst durch wiederholte Behandlung mit Schwefel nicht vollständig, wohl aber dann, wenn man den Glührückstand mit Salpetersäure oxydirt, zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Schwefel mengt und wiederum glüht. In gleicher Weise muss man auch mit Speiss- und Glanzkobalt operiren (H. Rose*). Es darf nicht vergessen werden anzuführen, dass Ebelmen**) schon vor längerer Zeit die Trennung der Arsensäure vom Eisenoxyd durch Glühen der Verbindung im Schwefelwasserstoffstrome lehrte.

10. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Arsens als arsensaures Quecksilberoxydul gründen.*

Arsensäure von den Alkalien, alkalischen Erden, von Zinkoxyd, Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Bleioxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd. — Man verfährt genau wie bei der Abscheidung der Phosphorsäure durch Quecksilber (§. 134. b. γ). Im unlöslichen Rückstande kann die Arsensäure nicht so bestimmt werden wie die Phosphorsäure, man muss vielmehr, wenn man die Arsensäure nicht aus dem Verlust, sondern direct bestimmen will, zur Trennung derselben vom Queck-

*) Zeitschrift f. analyt. Chemie, 1. 413.

**) Annal. de Chim. et de Phys. 3. Reihe, Bd. XXV, S. 98.

silberoxydul eine der Methoden anwenden, welche in diesem Paragraphen angegeben sind. Mit dem Filtrate verfährt man nach §. 135. k. (H. Rose).

11. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Arsens als arsensaure Ammon-Magnesia gründen.*

Arsensäure von Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Eisenoxyd, 179
Manganoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Thonerde. Man versetzt die salzsaure Lösung, welche alles Arsen als Arsensäure enthalten muss, mit soviel Weinsteinssäure, dass sie bei dem nun vorzunehmenden Uebersättigen mit Ammon klar bleibt, fällt die Arsensäure nach §. 127. 2. als arsensaure Ammon-Magnesia, filtrirt diese nach geeignetem Absitzen ab, wäscht sie ein Mal mit einer Mischung von 3 Wasser und 1 Ammonflüssigkeit aus, löst sie wieder in etwas Salzsäure, fügt eine ganz geringe Menge Weinsteinssäure zu, übersättigt wieder mit Ammon, lässt absitzen und bestimmt den jetzt reinen Niederschlag nach §. 127. 2. — Im Filtrate kann man die Basen der vierten und fünften Gruppe durch Schwefelammonium fällen; ist Thonerde zugegen, so verdampft man die von den Schwefelmetallen abfiltrirte Lösung unter Zusatz von kohlensaurem Natron und etwas Salpeter zur Trockne, schmelzt und bestimmt die Thonerde in dem Rückstande. — Die Methode ist mehr geeignet, um grössere, als um sehr kleine Mengen von Arsen von den genannten Oxyden zu trennen, weil bei kleineren Quantitäten die geringen in Lösung bleibenden Antheile der arsensauren Ammon-Magnesia auf die Genauigkeit des Resultates schon bedeutend influiren.

12. *Solche, welche sich auf die Abscheidung des Arsens als arsenmolybdänsaures Ammon gründen.*

Arsensäure von allen Oxyden der Gruppen I. bis V. — Man 180
scheidet die Arsensäure nach §. 127. 2. b. ab, wobei längeres Erhitzen auf 100° C. unerlässlich. Die Bestimmung der Basen nimmt man am bequemsten in einer besonderen Portion vor, vergl. §. 135. 1.

13. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit des arsensauren Eisenoxyds gründen.*

Arsensäure von den Basen der Gruppen I. und II., sowie 181
von Zinkoxyd, Mangan-, Nickel- und Kobaltoxydul. — Man fällt die Arsensäure je nach Umständen nach §. 127. 4. a. oder b., filtrirt und bestimmt die Basen im Filtrate.

14. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit von Chlormetallen gründen.*

a. Silber von Gold. — Man behandelt die Legirung mit verdünntem 182
Königswasser kalt, verdünnt und filtrirt die Lösung des Chlorgoldes von dem Chlorsilber ab. Diese Methode ist nur dann ausführbar, wenn die Legirung weniger als 15 Proc. Silber enthält; denn bei grösserem Gehalte schützt das entstehende Chlorsilber die nicht zersetzten Antheile

vor weiterer Einwirkung. — Auf gleiche Art kann auch Silber von Platin getrennt werden.

b. Quecksilberoxyd von den Sauerstoffverbindungen des Arsens und Antimons. Man fällt aus der salzsauren Lösung das Quecksilberoxyd mittelst phosphoriger Säure als Chlorür (§. 118. 2. a.). Die Weinsäure, welche bei Anwesenheit von Antimon zugesetzt werden muss, beeinträchtigt die Reaction nicht (H. Rose*).

15. *Solche, welche sich auf die Unlöslichkeit einiger schwefelsauren Salze in Wasser oder Weingeist gründen.*

a. Arsensäure von Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd. Man verfährt wie bei der Trennung der Phosphorsäure von den genannten Oxyden (§. 135. b.). Die Verbindungen dieser Basen mit arseniger Säure verwandelt man erst durch Erhitzen der salzsauren Lösung mit chlorsaurem Kali in arsensaure Salze, ehe man Schwefelsäure zusetzt.

b. Antimon von Blei. Man behandelt die Legirung mit einer Mischung von Salpetersäure und Weinsäure. Die Auflösung beider Metalle erfolgt rasch und leicht. Man fällt den grössten Theil des Bleies als schwefelsaures Bleioxyd (§. 116. 3.), filtrirt, fällt mit Schwefelwasserstoff und behandelt, zur Scheidung des durch Schwefelsäure ungefällt gebliebenen Bleies vom Antimon, die Schwefelmetalle nach (163) mit Schwefelammonium (A. Streng**).

16. *Solche, welche sich auf die Ausscheidung des Kupfers als Jodür gründen.*

Kupfer von Arsen und Antimon. Man löst in Salpetersäure oder Schwefelsäure, sorgt, dass die Säure nur schwach vorwaltet, verdünnt mit reinem, oder — bei Anwesenheit von Antimon — Weinsäure enthaltendem Wasser und fällt das Kupfer wie in (129). Arsen und Antimon bleiben in Lösung (Flajolot). Resultate annähernd.

17. *Solche, welche sich auf die Ausscheidung des Kupfers als oxalsaures Salz gründen.*

Kupfer von Arsen. Man setzt zur salpetersauren Lösung so lange Ammon, als die blaue Fällung sich nicht wieder löst, und bewirkt hierauf die Lösung durch einen Ueberschuss oxalsauren Ammons. Man fügt nun vorsichtig Salz- oder Salpetersäure zu, bis die Reaction sauer ist, und lässt stehen. Das Kupfer scheidet sich fast ganz vollständig als oxalsaures Salz ab, welches durch Glühen an der Luft in Oxyd überzuführen ist. Das Filtrat macht man ammoniakalisch und fällt die Spur noch gelösten Kupfers mit einigen Tropfen Schwefelammonium aus (F. Field***).

*) Poggend. Annal. 110. 536. — **) Dingl. polyt. Journ. 151. 389.

***) Chem. Gaz. 1857. 813; Journ. f. prakt. Chem. 72. 183.

18. *Solche, welche sich auf das verschiedene Verhalten zu Cyankalium gründen.*

Gold von Blei und Wismuth. — Hätte man diese Metalle gemeinschaftlich in Lösung, so lassen sie sich durch Cyankalium ganz auf dieselbe Weise trennen, welche zur Trennung des Quecksilbers von Blei und Wismuth angegeben ist (141). Die Auflösung des Cyangold-Cyankaliums zersetzt man durch Einkochen mit Königswasser und bestimmt nach Austreibung der Blausäure das Gold nach einer der in §. 123 angegebenen Methoden.

II. Trennung der Oxyde der sechsten Gruppe von einander.

§. 165.

Uebersicht:

Platin von Gold 189. 203. 204; — von Zinn, Antimon und Arsen 190.
 Gold von Platin 189. 203. 204; — von Zinn 190. 202; — von Antimon und Arsen 190.
 Zinn von Platin 190; — von Gold 169. 190. 202; — von Arsen 191. 197. 198. 200. 201. 205. 206; — von Antimon 193. 199. 201. 205; — Zinnoxidul von Zinnoxid 209.
 Antimon von Platin und Gold 190; — von Arsen 192. 193. 194. 195. 198; — von Zinn 193. 199. 201. 205; — Antimonoxid von Antimonsäure 208.
 Arsen von Platin u. Gold 190; — von Zinn 191. 197. 198. 200. 201. 205. 206; von Antimon 192. 193. 194. 195. 198; — Arsenige Säure von Arsensäure 196. 207.

1. *Methode, welche sich auf die Ausfällung des Platins als Kalium-Platinchlorid gründet.*

Platin von Gold. — Man fällt aus der Lösung der Chlorverbindungen das Platin nach §. 124. b. und im Filtrate das Gold nach §. 123. b.

2. *Methoden, welche sich auf die Flüchtigkeit der Chlorverbindungen der unedlen Metalle gründen.*

Platin und Gold von Zinn, Antimon, Arsen. — Man erhitzt die fein zertheilten Legirungen oder die Schwefelmetalle in einem Strome von Chlorgas. Gold und Platin bleiben zurück, die Chloride der anderen Metalle verflüchtigen sich, vergl. (154).

3. *Methoden, welche auf der Flüchtigkeit des Arsens und Schwefelarsens beruhen.*

a. Arsen von Zinn (nach H. Rose). — Man verwandelt in Schwefelmetalle oder Oxyde, trocknet bei 100° C. und erhitzt eine abgewogene Menge derselben unter Zusatz von etwas Schwefel anfangs gelinde, allmählich stärker in einer Kugelhöhre, durch welche trockenes Schwefelwasserstoff-

gas streicht. Es verflüchtigt sich Schwefelarsen und Schwefel, während Schwefelzinn zurückbleibt. Um das Schwefelarsen aufzufangen, verbindet man die Kugelhöhre in der in (154) beschriebenen Weise mit vorgelegten Röhren, in welchen sich verdünnte Ammoniakflüssigkeit befindet. — Wenn auch bei weiterer Erhitzung sich kein Sublimat in dem kälteren Theile der Kugelhöhre mehr zeigt, treibt man den Anflug von der Kugel weg, lässt erkalten und schneidet dann die Röhre oberhalb desselben ab. Das abgeschnittene Ende zerschneidet man in Stücke, erwärmt diese mit etwas Natronlauge, bis sich der Anflug gelöst hat, vereinigt diese Lösung mit der vorgeschlagenen ammoniakalischen Flüssigkeit, setzt Salzsäure, dann, ohne abzufiltriren, chloresaurer Kali zu und erwärmt gelinde, bis alles Schwefelarsen gelöst ist. Man filtrirt nun von dem Schwefel ab, und bestimmt die Arsensäure nach §. 127. 2. Das in der Kugel enthaltene schwarzbraune Schwefelzinn kann, da es mehr Schwefel enthält, als der Formel SnS entspricht, nicht geradezu gewogen werden. Man wägt es daher und bestimmt in einem abgewogenen Theile das Zinn, indem man denselben durch Befeuchten mit Salpetersäure und Rösten in Zinnoxid überführt (§. 126. 1. c.).

Hat man Zinn und Arsen als Legirung, so führt man sie am bequemsten durch vorsichtiges Behandeln mit Salpetersäure in Oxyde über. Will man sie in Schwefelmetalle verwandeln, so kann dies geschehen, indem man 1 Thl. der fein zertheilten Legirung mit 5 Thln. Soda und 5 Thln. Schwefel in einem bedeckten Porzellantiegel schmelzt bis zum ruhigen Fluss. Man löst dann in Wasser, filtrirt etwaiges Schwefeleisen oder dergleichen ab und fällt die Lösung mit Salzsäure.

Soll in der Legirung nur das Zinn direct, das Arsen dagegen aus der Differenz gefunden werden, so führt man in angegebener Art in Schwefelmetalle oder Oxyde über, mischt mit Schwefel und glüht in einem Porzellantiegel mit durchbohrtem Deckel im Schwefelwasserstoffstrom. Das zurückbleibende arsenfreie Zinnsulfür ist in Oxyd überzuführen und als solches zu wägen.

b. Arsen von Antimon, wenn beide legirt sind. — Man erhitzt 192 die abgewogene Probe mit 2 Thln. Soda und 2 Thln. Cyankalium in einer Kugelhöhre, durch welche man trockene Kohlensäure leitet, anfangs gelinde, allmählich heftig, bis sich kein Arsen mehr verflüchtigt. (Man hüte sich, die entweichenden Dämpfe einzuathmen. Zweckmässig steckt man den hinteren Theil der Kugelhöhre in einen Kolben, in welchem sich alsdann das Arsen sublimirt.) Nach dem Erkalten behandelt man den Inhalt der Kugel erst mit einer Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Wasser, dann mit Wasser und wägt das zurückbleibende Antimon. Das Arsen ergibt sich aus dem Verlust. — Man erhält durch dies Verfahren annähernde Resultate. Will man die Legirung geradezu, nicht unter einer Schlacke, in kohlen-saurem Gas schmelzen, so muss man sehr vorsichtig erhitzen, sonst verflüchtigt sich viel Antimon. H. Rose empfiehlt letzteres Verfahren.

4. *Methoden, welche auf der Unlöslichkeit des antimonsauren Natrons beruhen.*

a. Antimon von Zinn und Arsen (nach H. Rose). — Hat man 193 die Metalle im regulinischen Zustande, so oxydirt man die wohl zerkleinerte abgewogene Probe in einem Porzellantiegel mit allmählich zuzusetzender Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht, bringt die Masse im Wasserbade zur Trockne, schüttet sie in einen Silbertiegel, spült die im Porzellantiegel noch haftenden Portionen mit Natronlauge in den Silbertiegel, bringt zur Trockne, setzt die achtfache Menge festes Natronhydrat zu und schmelzt längere Zeit. Die erkaltete Masse behandelt man mit heissem Wasser, bis das Ungelöste feinpulverig erscheint, verdünnt etwas mit Wasser und setzt soviel Alkohol von 0,83 specif. Gewicht zu, dass das Volumenverhältniss desselben zum Wasser wie 1 : 3 ist. Nachdem man unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang hat stehen gelassen, filtrirt man, spült mit wässerigem Weingeist (1 Vol. Alkohol : 3 Vol. Wasser) nach und wäscht den Niederschlag auf dem Filter zuerst mit Weingeist, der auf 2 Vol. Wasser 1 Vol. Alkohol enthält, dann mit aus gleichen Raumtheilen gemischten und endlich mit solchem aus, der auf 1 Vol. Wasser 3 Vol. Alkohol enthält. Den sämtlichen weingeistigen Waschflüssigkeiten setzt man einige Tropfen kohlen saure Natronlösung zu. Das Auswaschen wird fortgesetzt, bis eine Probe, mit Salzsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, sich nicht mehr färbt.

Das antimonsaure Natron spült man vom Filter ab, löst es in einer Mischung von Salzsäure und Weinsteinsäure, mit der man zuvor das Filter ausgewaschen hat, fällt mit Schwefelwasserstoff und bestimmt das Antimon überhaupt nach §. 125. 1.

Zu dem das Zinn und Arsen enthaltenden Filtrate fügt man Salzsäure, wodurch ein Niederschlag von arsensaurem Zinnoxid entsteht, leitet, ohne vorher abzufiltriren, längere Zeit Schwefelwasserstoff ein, lässt stehen, bis der Geruch danach fast verschwunden, und trennt dann die gewogenen und mit Schwefel gemengten Schwefelmetalle nach (191).

Enthält die Substanz nur Antimon und Arsen, so erhitzt man das alkoholische Filtrat unter öfterem Zusatz von Wasser, bis es kaum mehr nach Weingeist riecht, setzt Salzsäure zu und bestimmt die Arsensäure als arsensaure Ammon-Magnesia (§. 127. 2.).

b. Sehr oft erhält man bei Mineralanalysen kleine Mengen von Schwefelarsen und Schwefelantimon, gemischt mit Schwefel. Man trennt alsdann beide Metalle zweckmässig in der Art, dass man den Niederschlag mit chlorfreier rother rauchender Salpetersäure oxydirt, die Lösung fast zur Trockne verdampft, den Rückstand mit kohlen saurem Natron versetzt bis zum starken Vorwalten desselben, etwas salpetersaures Natron zufügt und die Schmelze so behandelt, wie es in (193) a. angegeben. — Hat man dagegen Schwefelzinn gemengt mit Schwefelantimon, so oxydirt man die-

selben mit Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht und behandelt den durch Abdampfen erhaltenen Rückstand so wie es in (193) a. angegeben.

c. Bestimmung des Schwefelarsens im käuflichen Schwefelantimon (nach Wackenroder). — Man verpufft 20 Grm. des fein zerriebenen Schwefelantimons mit 40 Grm. salpetersaurem Natron und 20 Grm. kohlsaurem Natron, indem man das Gemenge nach und nach in einen rothglühenden hessischen Tiegel einträgt, zieht die stark ge- glühte Masse wiederholt mit Wasser aus, fällt aus dem mit Salzsäure angesäuerten und mit schwefeliger Säure behandelten Filtrate das Arsen nebst einem kleinen Theile des Antimons mit Schwefelwasserstoff, digerirt den feuchten Niederschlag mit kohlsaurem Ammon, filtrirt, säuert das Filtrat an, leitet Schwefelwasserstoff ein und bestimmt das Arsen als Schwefelarsen nach §. 127. 5.

5. Methoden, welche auf der Ausfällung des Arsens als arsensaure Ammon-Magnesia beruhen.

a. Arsen von Antimon. Man oxydirt die Metalle oder Schwefelverbindungen mit Königswasser, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oder durch Chlor in alkalischer Lösung (Seite 418 b.), fügt Weinsteinsäure, viel Chlorammonium, dann überschüssiges Ammon zu. (Hierdurch darf keine Fällung entstehen; ist es der Fall, so war die Menge des Salmiaks oder der Weinsteinsäure nicht genügend.) Man fällt alsdann die Arsensäure nach §. 127. 2. und bestimmt im Filtrate das Antimon nach §. 125. 1. — Da mit der arsensauren Ammon-Magnesia basisch weinsaure Magnesia niedergefallen sein könnte, so erfordert es die Vorsicht, dass man den Niederschlag, nachdem er ein wenig ausgewaschen, wieder in Salzsäure löst und nochmals mit Ammon fällt. — Gute, bewährte Methode.

b. Arsensäure von arseniger Säure. Man versetzt die hinlänglich verdünnte Lösung mit viel Salmiak, fällt dann die Arsensäure nach §. 127. 2. und bestimmt im Filtrate die arsenige Säure durch Fällung mit Schwefelwasserstoff (§. 127. 5.). — Da Ludwig*) beobachtete, dass bei zu grosser Concentration der Lösung mit der arsensauren Ammon-Magnesia arsenigsäure Magnesia niederfiel, so erfordert die Vorsicht, dass man den gewogenen Magnesianiederschlag in Salzsäure löst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff prüft. Ein sofort entstehender Niederschlag verräth den Gehalt an arseniger Säure.

c. Zinnoxid von Arsensäure. Lenssen**) trennte beide mit gutem Erfolge in der Art, dass er die durch Oxydation mit Salpe-

*) Archiv für Pharm. 97. 24.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 114. 116.

tersäure erhaltenen Oxyde mit Ammon und gelbem Schwefelammonium digerirte und aus der klaren Lösung das Arsen nach §. 127. 2. als arsen-saure Ammon-Magnesia fällte. Beim Ansäuern des Filtrates scheidet sich das Zinn als Zinnsulfid aus.

6. *Methoden, welche sich auf das verschiedene Verhalten der frisch gefällten Schwefelmetalle gegen gelöstes saures schwefligsaures Kali gründen.*

Arsen von Antimon und Zinn (nach Bunsen*). Digerirt man 198 frisch gefälltes Schwefelarsen mit schweflicher Säure und schwefligsaurem Kali, so wird der Niederschlag gelöst, kocht man, so trübt sich die Flüssigkeit durch ausgeschiedenen Schwefel, der bei längerem Kochen zum grösseren Theil wieder verschwindet. Die Flüssigkeit enthält nach Verjagung der schwefligen Säure arsenigsaures und unterschwefligsaures Kali ($2 \text{AsS}_3 + 8 (\text{KO}, 2 \text{SO}_2) = 2 (\text{KO}, \text{As}_2\text{O}_3) + 6 (\text{KO}, \text{S}_2\text{O}_2) + \text{S}_3 + 7 \text{SO}_2$). Schwefelantimon und Schwefelzinn zeigen diese Reaction nicht. Beide lassen sich daher einfach dadurch von Schwefelarsen trennen, dass man die Lösung der drei Schwefelmetalle in Schwefelkalium mit einem grossen Ueberschuss einer Lösung von schweflicher Säure in Wasser fällt, die Flüssigkeit einige Zeit im Wasserbade mit dem Niederschlage digerirt und dann so lange kocht, bis etwa $\frac{2}{3}$ des Wassers und alle schweflige Säure verjagt ist. Das zurückbleibende Schwefelantimon oder Schwefelzinn ist arsenfrei, das Filtrat enthält alles Arsen und kann unmittelbar durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. — Zum Behufe der Bestimmung des Arsens oxydirt Bunsen das trockene Schwefelarsen sammt dem Filter mit rauchender Salpetersäure, erwärmt die ein wenig verdünnte Lösung gelinde mit etwas chlorsaurem Kali (um die aus dem Papier gebildeten Substanzen vollständiger zu oxydiren) und bestimmt endlich das Arsen als arsensaure Ammon-Magnesia. — Bei Trennung des Schwefelzinns von der Lösung des arsenigsauren Kalis ist zu beachten, dass man das Schwefelzinn mit concentrirter Kochsalzlösung auswaschen muss, weil beim Auswaschen mit reinem Wasser die Flüssigkeit trübe durchs Filter läuft. Sobald der Niederschlag vollständig mit Kochsalzlösung ausgewaschen ist, verdrängt man diese mit einer Lösung von essigsaurem Ammon, welche einen kleinen Ueberschuss von Essigsäure enthält. Dieses letztere Waschwasser darf dem ersteren kochsalzhaltigen nicht zugefügt werden, da das essigsaure Ammon der vollständigen Ausfällung der arsenigen Säure durch Schwefelwasserstoff entgegenwirkt.

Die Analysen, welche Bunsen als Belege angeführt hat, haben sehr befriedigende Resultate geliefert.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 106. 3.

7. *Methoden, welche auf der Abscheidung regulinischer Metalle, beziehungsweise auf dem ungleichen Verhalten derselben zu Säuren beruhen.*

a. **Zinn von Antimon.** Man erwärmt einen gewogenen Theil 199 der fein zertheilten Legirung (oder auch einer sonstigen Verbindung) mit Salzsäure, fügt chlorsaures Kali in kleinen Portionen zu, bis zu erfolgter Lösung, und theilt alsdann die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, a. und b. In a. fällt man beide Metalle durch einen Zinkstab, spült sie ab und wägt sie; — b. erwärmt man, nachdem man ziemlich viel Salzsäure zugesetzt hat, mit einem Zinnstreifen längere Zeit. — Durch diese Operation wird das Antimon vollständig als schwarzes Pulver abgeschieden und das Zinnchlorid zu Chlorür reducirt. Man spült das Antimon mit Salzsäure enthaltendem Wasser von dem Zinnstreifen ab, sammelt es auf einem gewogenen Filter, trocknet und wägt es. Die Quantität des Zinns ergibt sich als Differenz (Gay-Lussac). Levol räth aus der Lösung beide Metalle mit Zink zu fällen, dann, nach dem Herausnehmen und Abspülen des Zinks aber ohne Entfernung des Zinkchlorids, mit Salzsäure zu behandeln und das zurückbleibende Antimon zu wägen. Aus dem Filtrate fällt man das Zinn durch Schwefelwasserstoff.

b. **Bestimmung des Arsens in metallischem Zinn,** nach 200 Gay-Lussac*). Man löst das laminierte oder durch Eingiessen in Wasser gekörnte Metall in einem Gemenge von 1 Aeq. Salpetersäure und 9 Aeq. Salzsäure in gelinder Wärme auf. Die Auflösung erfolgt ohne Gasentwicklung, es bildet sich Zinnchlorür und Chlorammonium. Das Arsen bleibt als Pulver zurück. $\text{NO}_3 + 9 \text{HCl} + 8 \text{Sn} = 8 \text{SnCl} + \text{NH}_4, \text{Cl} + 5 \text{HO}$. Das Königswasser darf daher in nicht viel grösserem Verhältniss angewendet werden, als auf 8 Aeq. Metall 1 Aeq. NO_3 und 9 Aeq. HCl.

c. **Viel Zinn von wenig Antimon und Arsen.** Behandelt 201 man eine Legirung der drei Metalle in möglichst fein zertheiltem Zustande im Kohlensäurestrom mit starker Salzsäure, so löst sich alles Zinn zu Zinnchlorür. Ein Theil des Arsens und Antimons entweichen als Antimon- und Arsenwasserstoff, während ein anderer metallisch, beziehungsweise als feste Wasserstoffverbindung, zurückbleibt. Leitet man das Gas durch mehrere U-förmige Röhren, welche etwas chlorfreie rothe rauchende Salpetersäure enthalten, so wird Arsen und Antimon oxydirt. Man verdünnt nach beendigter Auflösung den Inhalt des Kolbens mit luftfreiem Wasser, mischt, lässt absitzen und bestimmt in einem aliquoten Theile des bekannten Flüssigkeitsvolumens das Zinn gewichts- oder maassanalytisch; den Rest der Flüssigkeit filtrirt man, trocknet das Filter sammt Inhalt

*) Annal. de Chim. et de Phys. 23. 228; — Liebig und Kopp, Jahresb. 1847 und 1848. S. 968.

nach vollkommenem Auswaschen in einem Porzellantiegel, dampft darüber den Inhalt der U-förmigen Röhren ab und trennt im Rückstande Antimon und Arsen nach (193).

d. Zinn von Gold. Von überschüssigem Zinn kann Gold auf die Weise getrennt werden, dass man die fein zertheilte Legirung mit nur schwach verdünnter Schwefelsäure kocht, zu welcher man vorsichtig Salzsäure hinzugefügt hat. Das Zinn löst sich als Chlorür. Man erhitzt, bis die Schwefelsäure anfängt sich stark zu verflüchtigen. Es wird dadurch Zinnoxid gebildet, welches sich in der concentrirten Schwefelsäure auflöst, während das Gold fein zertheilt zurückbleibt. Bei Zusatz von viel Wasser schlägt sich das Zinnoxid, gemengt mit fein zertheiltem Golde, als purpurrothe Fällung nieder. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure löst sich endlich das Zinnoxid wieder, während das Gold rein zurückbleibt (H. Rose*).

e. Platin von Gold. Man behandelt die Lösung in Königswasser, welche durch Abdampfen mit Salzsäure von Salpetersäure möglichst befreit ist, mit einer Lösung von Eisenchlorür und bestimmt das Gold nach §. 123. b. Aus dem Filtrate fällt man das Platin zweckmässig durch Schwefelwasserstoff nach §. 124. c.

8. *Methode, welche auf der Extraction des Goldes durch Quecksilber beruht.*

Bestimmung des Goldes in Platinerz. Man behandelt das Mineral einige Stunden hindurch mit kleinen Mengen siedenden reinen Quecksilbers, giesst ab, wiederholt die Operation, wäscht mit heissem Quecksilber aus und destillirt sämmtliches Quecksilber sehr vorsichtig. Das Gold bleibt zurück (Deville und Debray). Die Vorsicht erheischt, den Rückstand näher zu prüfen.

9. *Methoden, welche auf der Ausfällung einzelner Metalle als Schwefelmetalle durch unterschwefligsaures Natron beruhen.*

Arsen und Antimon von Zinn. Man erhitzt die mit überschüssiger Salzsäure versetzte Lösung zum Sieden und fügt unterschwefligsaures Natron hinzu, bis der Niederschlag nicht mehr orangefarben oder gelb, sondern weiss wird, und die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel opalisirt. Arsen und Antimon werden vollständig gefällt, während alles Zinn in Lösung bleibt (Vohl**). Man bestimmt erstere, wenn sie einzeln vorhanden sind, nach §. 125. 1. und §. 127. 5. Sind beide zugleich vorhanden, so trennt man sie nach (193) oder (195). Im Fil-

*) Pogg. Annal. 112. 172.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 96. 240.

trate bestimmt man das Zinn am besten nach §. 126. c. — Lenssen *) wandte diese Methode dem Anscheine nach mit gutem Erfolge an. Ich habe in Betreff derselben minder günstige Erfahrungen gemacht. Da das Zinn bei Abwesenheit freier Salzsäure durch unterschwefligsaures Natron auch gefällt wird, so kann die Trennung nur dann gelingen, wenn die anwesende Salzsäure die Fällung des Zinns noch verhinderte, ohne die des Antimons zu beeinträchtigen.

10. *Methode, welche auf der Ausfällung des Zinns als arsensaures Zinnoxid beruht.*

Zinn von Arsen. Um im käuflichen zinnsauren Natron, welches 206 häufig viel arsensaures Natron enthält, das Zinn wie das Arsen zu bestimmen, hat Ed. Häffely **) folgende Methode vorgeschlagen. Man versetzt die abgewogene Probe mit einer bekannten überschüssigen Menge von arsensaurem Natron, fügt Salpetersäure im Ueberschuss zu, kocht, filtrirt den sich ausscheidenden Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $2 \text{SnO}_2, \text{AsO}_5 + 10 \text{aq.}$ hat, ab, wäscht ihn aus und glüht ihn, wodurch er unter Verlust seines Wassers in $2 \text{SnO}_2, \text{AsO}_5$ übergeht. Im Filtrate bestimmt man den Ueberschuss der Arsensäure nach §. 127. 2. Aus dem gewogenen Niederschlage ergibt sich der Gehalt an Zinnoxid; aus dem Niederschlage einerseits und der im Filtrate gefundenen Arsenmenge andererseits findet man, nachdem man die zugesetzte Quantität abgezogen hat, die Menge der Arsensäure.

11. *Methoden, die auf der maassanalytischen Bestimmung einzelner Oxyde beruhen.*

a. *Arsenige Säure von Arsensäure.*

Man bestimmt in einer Portion der Substanz, nachdem man alles 207 Arsen in Arsensäure übergeführt hat, die Gesammtmenge nach §. 127. 2., in einer zweiten die arsenige Säure, §. 127. 6. a. Die Arsensäure ergibt sich aus der Differenz.

b. *Antimonoxyd von Antimonsäure.*

Man bestimmt in einer Portion der Substanz die Gesammtmenge des 208 Antimons nach §. 125. 1., in einer zweiten die des Oxyds nach §. 125. 3. und findet die Antimonsäure aus der Differenz.

c. *Zinnoxidul neben Zinnoxid.* Man bestimmt in einer 209 Portion, nachdem man durch Digestion mit Chlorwasser oder auf an-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 114. 118.

**) Phil. Mag. X, 220; Journ. f. prakt. Chem. 67. 209.

dere Weise das Oxydul oder Chlorür in Oxyd oder Chlorid verwandelt hat, die Gesammtmenge des Zinns nach §. 126. 1. b., in einer zweiten Portion, welche erforderlichenfalls im Kohlensäurestrom in Salzsäure zu lösen ist, das Oxydul oder Chlorür nach §. 126. 2.

II. Die Scheidung der Säuren von einander.

Es wird daran erinnert, dass wir bei den folgenden Scheidungsmethoden in der Regel von der Annahme ausgehen, die Säuren seien im freien Zustande oder in Verbindung mit alkalischen Basen vorhanden, vergl. das oben S. 436 darüber Gesagte. Sehr häufig nimmt man, wenn mehrere Säuren in einer und derselben Substanz zu bestimmen sind, die Analyse in der Art vor, dass man in einer Portion die eine, in einer anderen die andere Säure ermittelt. In dem folgenden Abschnitte sind — um Weitschweifigkeit zu vermeiden — nicht alle erdenklichen Fälle, sondern nur die wesentlichsten und häufiger vorkommenden besprochen.

Erste Gruppe.

Arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kieselsäure, Kohlensäure.

§. 166.

1. Arsenige Säure von Arsensäure von allen übrigen 210 Säuren. Man fällt aus der Lösung mit Schwefelwasserstoff alles Arsen (§. 127. 5. a. oder b.) und bestimmt im Filtrate die übrigen Säuren. Man hat dabei zu beachten, dass das Arsensulfür gemengt mit Schwefel erhalten wird, sofern Chromsäure, Eisenoxyd oder andere den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanzen zugegen sind. Von den Säuren, welche mit Magnesia lösliche Salze bilden, lässt sich die Arsensäure auch dadurch scheiden, dass man sie nach §. 127. 2. als arsensaure Ammonmagnesia ausfällt.

2. Schwefelsäure von den übrigen Säuren.

a. Von den Säuren des Arsens, von Phosphor-, Bor-, Fluorwasserstoff-, Oxal-, Kiesel- und Kohlensäure*).

Man versetzt die mit Salzsäure stark sauer gemachte verdünnte Lösung mit Chlorbaryum und filtrirt den nach §. 132. zu bestimmenden 211

*) In Betreff der Trennung der Schwefelsäure von der Selensäure vergl. Wohlwill (Annal. d. Chem. u. Pharm. 114. 183.).

schwefelsauren Baryt von der die sämtlichen anderen Säuren enthaltenden Lösung ab. — Sind Säuren zugegen, mit welchen Baryt in Wasser unlösliche, in Säuren aber lösliche Verbindungen bildet, so reisst der schwefelsaure Baryt leicht Barytsalze dieser Säuren mit nieder und zwar um so mehr, je länger man hat absitzen lassen; es gilt dies namentlich für oxalsauren und weinsauren Baryt und die Barytsalze anderer organischen Säuren (H. Rose). Ich rathe in solchem Falle den Barytniederschlag, nach dem Auswaschen, bei verstopftem Trichter mit einer Auflösung von doppelt kohlensaurem Natron zu digeriren, dann mit Wasser, mit verdünnter Salzsäure und wieder mit Wasser auszuwaschen. — Jedenfalls ist aber auch der gewogene schwefelsaure Baryt nach der §. 132. 1. angegebenen Methode auf seine Reinheit zu prüfen.

b. *Von Fluorwasserstoffsäure in unlöslichen Verbindungen.*

Soll ein Gemenge von schwefelsaurem Baryt und Fluorcalcium zerlegt werden, so kann dies nicht durch blosse Behandlung mit Salzsäure geschehen; der unlösliche Rückstand enthält ausser schwefelsaurem Baryt Gyps und Fluorbaryum. Nur auf folgende Art lässt sich der Zweck erreichen. Man schmelzt mit 6 Thln. kohlensaurem Natron-Kali und 2 Thln. Kieselsäure. Die erkaltete Masse behandelt man mit Wasser, die Lösung mit kohlensaurem Ammon, wäscht die ausgeschiedene Kieselsäure mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammon, übersättigt das Filtrat mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum. 212

Soll auch das Fluor bestimmt werden, so säuert man mit Salpetersäure an, fällt mit salpetersaurem Baryt, sättigt dann mit kohlensaurem Natron und fällt das Fluorbaryum durch Weingeist. Nachdem es zuerst mit Weingeist von 40 Proc., zuletzt mit starkem Alkohol lange ausgewaschen worden, wird es getrocknet, gegläht und gewogen. Der in Wasser unlösliche Rückstand enthält den Baryt und Kalk. Man löst ihn in Salzsäure, scheidet zuerst die Kieselsäure ab und bestimmt alsdann die Basen nach §. 154 (H. Rose).

c. *Bei Gegenwart von viel Chromsäure*

reducirt man diese am besten, indem man die trockene Verbindung mit concentrirter Salzsäure kocht (geschieht dies nach Seite 317. $\beta.$, so erfährt man hierdurch zugleich die Menge der Chromsäure) und aus der stark verdünnten Lösung zuerst die Schwefelsäure durch in geringem Ueberschuss zuzusetzendes Chlorbaryum, dann den Barytüberschuss durch etwas Schwefelsäure und endlich das Chromoxyd durch Ammon fällt. 213

d. *Von Kieselfluorwasserstoffsäure.*

Man fällt zuerst die Kieselfluorwasserstoffsäure nach §. 133. dann im Filtrate die Schwefelsäure mit Baryt. 214

3. Phosphorsäure von den anderen Säuren.

a. Von den Säuren des Arsens siehe 1., von Schwefelsäure 2. a. 215

b. Von Chromsäure.

Man fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammon-Magnesia (§. 134. b.). Im Filtrate bestimmt man die Chromsäure nach §. 130. a. β ., b., c. oder d.

c. Von Borsäure.

Man fällt die Phosphorsäure mit einer Auflösung von Chlormagnesium-Chlorammonium und bestimmt sie als pyrophosphorsaure Magnesia (§. 134. b.). Im Filtrate bestimmt man die Borsäure nach §. 136. I. c. 216

d. Von Oxalsäure.

α . Sollen beide Säuren in einer Portion bestimmt werden, so versetzt man die wässrige Lösung mit überschüssigem Natrium-Goldchlorid, erwärmt und bestimmt aus der Menge des reducirten Goldes die Oxalsäure (§. 137. c. α). Im Filtrate scheidet man zunächst das überschüssige Gold durch Schwefelwasserstoff ab und fällt dann die Phosphorsäure mit schwefelsaurer Magnesia. — Löst sich die Verbindung nicht in Wasser, so wendet man Salzsäure an und verfährt nach §. 137. c. β . 217

β . Ist soviel Substanz vorhanden, dass man getrennte Portionen verwenden kann, so bestimmt man in einer die Oxalsäure nach §. 137. b. oder d., in einer zweiten die Phosphorsäure. Ist die Substanz in Wasser löslich, so kann letztere — wenn die Menge der Oxalsäure gering ist — geradezu mit schwefelsaurer Magnesia bei Anwesenheit von Salmiak und Ammon gefällt werden; anderenfalls glüht man die Substanz mit kohlen-saurem Natron-Kali, zerstört so die Oxalsäure und bestimmt die Phosphorsäure im Rückstande. 218

e. Phosphorsaure Salze von Fluormetallen.

α . Die Substanz ist in Wasser löslich.

aa. Enthält sie relativ viel Fluor, so dass eine Bestimmung derselben aus der Differenz zulässig erscheint, so fällt man die Lösung bei Luftabschluss durch Chlorcalcium unter Zusatz von Kalkwasser bis zu alkalischer Reaction, lässt absitzen, decantirt durch ein Filter, wäscht den Niederschlag aus, trocknet, glüht und wägt ihn. Er besteht aus phosphorsaurem Kalk und Fluorcalcium. Man erwärmt einen aliquoten Theil mit Schwefelsäure in einem Platinfgefäße, bis alles Fluor als Fluorwasserstoff entwichen ist (die Erhitzung werde nicht so gesteigert, dass Schwefelsäurehydrat sich verflüchtigt), und bestimmt dann Kalk und Phosphorsäure nach 219

§. 135 b. Zieht man Phosphorsäure und Kalk von dem Gesamtgewichte des Niederschlages ab, so findet man das Fluor, indem man ansetzt: Aeq. des Fluors — Aeq. des Sauerstoffs : Aeq. des Fluors = die gefundene Differenz : dem gesuchten Fluor. — In einem andern aliquoten Theile kann man das Fluor direct bestimmen, indem man ihn mit saurem pyrophosphorsauren Natron zusammenschmelzt und aus dem Gewichtsverluste, verglichen mit dem, den das angewandte saure pyrophosphorsaure Natron an und für sich beim Glühen erleiden würde, das Fluor berechnet: $2(\text{PO}_5, \text{NaO}, \text{HO}) + \text{CaFl} = \text{PO}_5, \text{NaO} + \text{PO}_5, \text{CaO}, \text{NaO} + \text{HFl} + \text{HO}$.

bb. Enthält die Substanz relativ wenig Fluor, so versetzt man die Auflösung mit basisch salpetersaurem Quecksilberoxydul. Es entsteht dadurch ein gelber Niederschlag von basisch phosphorsaurem Quecksilberoxydul, während alles Fluorquecksilber gelöst bleibt. Man bestimmt im Niederschlage die Phosphorsäure nach §. 134. b. γ ., (Seite 334), das Filtrat neutralisirt man mit kohlsaurem Natron, leitet — ohne zuvor abzufiltriren — Schwefelwasserstoff ein, filtrirt und bestimmt das Fluor nach §. 138. I. (H. Rose). 220

β . Die Substanz ist in Wasser unlöslich, aber durch Säuren zersetzbar (z. B. Apatit, Knochenerde).

Man löst in Salzsäure, verdampft mit Schwefelsäure wie in (219), bis alles Fluor entwichen, und bestimmt im Rückstande einerseits die Phosphorsäure, andererseits die Oxyde. Kennt man nun das Verhältniss zwischen der Phosphorsäure und den Basen in der untersuchten Verbindung, so lässt sich aus dem Ueberschuss der Basen das entwichene Fluor berechnen, denn ihr Sauerstoff ist demselben äquivalent. — Hierbei ist natürlich vorausgesetzt, dass andere Säuren nicht zugegen oder in besonderen Portionen bestimmt sind. 221

γ . Die Substanz ist in Wasser unlöslich und durch Säuren nicht zersetzbar.

Man schmelzt mit kohlsaurem Natron und Kieselsäure wie in (212), behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser und die Lösung mit kohlsaurem Ammon und bringt so die ganze Menge des Fluors und der Phosphorsäure an Alkali gebunden in Lösung (H. Rose), so dass man jetzt nach (219) oder (220) verfahren kann. 222

4. Fluormetalle von borsauren Salzen.

Man vermischt die Lösung, in der borsaures Alkali neben Fluoralkalimetall vorausgesetzt wird, mit etwas kohlsaurem Natron und versetzt mit essigsaurem Kalk im Ueberschuss. Es entsteht ein Niederschlag, welcher alles Fluor als Fluorcalcium, ferner kohlsauren und etwas borsauren Kalk enthält, der grösste Theil des letzteren ist durch den Ueberschuss 223

des Kalksalzes wieder in Auflösung übergegangen. Man behandelt den Niederschlag zur Bestimmung des darin enthaltenen Fluorcalciums jetzt genau nach §. 138. I. Die kleine Menge der im Niederschlage enthaltenen Borsäure wird hierbei theils verflüchtigt, theils löst sie sich beim Ausziehen der mit Essigsäure eingedampften Masse mit Wasser. — Es ist daher erforderlich, die Menge der Borsäure in einer besonderen Probe nach §. 136. 2. zu bestimmen (A. Stromeyer*).

5. Fluormetalle von Kieselsäure und Silicaten.

Sehr viele natürliche Silicate enthalten Fluormetalle; man hat daher bei Mineraluntersuchungen wohl darauf zu achten, dass man letztere nicht übersieht.

Sind die Fluormetall enthaltenden Silicate durch Säuren zersetzbar (was nur selten der Fall ist) und scheidet man die Kieselsäure nach üblicher Art durch Abdampfen ab, so kann sich alles Fluor verflüchtigen.

a. Methode von Berzelius. Man schmelzt die fein geschlämmte Substanz mit 4 Thln. kohlen-saurem Natron ziemlich lange bei starker Rothglühhitze, weicht die Masse mit Wasser auf, kocht sie damit, filtrirt und wäscht erst mit siedendem Wasser, dann mit einer Auflösung von kohlen-saurem Ammon aus. Man hat in Lösung alles Fluor als Fluor-natrium, ferner kohlen-saures, kieselsaures und Thonerdenatron. Man versetzt dieselbe mit kohlen-saurem Ammon und erhitzt sie damit unter Ersatz des verdunstenden kohlen-sauren Ammons. Den hierdurch entstehenden Niederschlag von Kieselsäure- und Thonerdehydrat filtrirt man ab und wäscht ihn mit kohlen-saurem Ammon aus. Das Filtrat erhitzt man, bis alles kohlen-saure Ammon entwichen, und bestimmt das Fluor nach §. 138. — Die beiden Niederschläge zerlegt man, zur Abscheidung der Kieselsäure, mit Salzsäure nach §. 140. II. a. **).

b. Methode von Wöhler. (Dieselbe ist nur anwendbar, wenn die Substanz durch Schwefelsäure leicht zerlegt wird, und wenn die Menge des Fluors gross ist.) Man bringt die Verbindung im höchst fein gepulverten Zustande in einen kleinen Kolben, übergiesst sie mit reinem Schwefelsäurehydrat, verschliesst den Kolben rasch mit einem Kork, in den eine kleine Chlorcalciumröhre eingepasst ist, wägt den ganzen Apparat möglichst schnell, erwärmt ihn dann, bis keine Dämpfe von Fluorkiesel (SiF_2) mehr entweichen, entfernt die letzten Antheile des noch im Kölbchen befindlichen Gases mit Hilfe der Luftpumpe, lässt erkalten und wägt. Der Gewichtsverlust des Apparates gibt die Menge des entwichenen

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 100. 91.

**) Durch die Behandlung mit kohlen-saurem Ammon lässt sich alle Kieselsäure aus dem Filtrate entfernen, so dass ein Zusatz von kohlen-saurem Zinkoxydammon, wie ihn Berzelius und später Regnault vorschlugen, als überflüssig erscheint (H. Rose).

Fluorkiesels genau an. Man berechnet daraus einmal die Menge des Fluors und dann die Menge des entwichenen Siliciums, damit man dessen Menge, auf Kieselsäure berechnet, der im Rückstande gefundenen zuzählen kann.

6. Fluormetalle, Silicate und phosphorsaure Salze neben einander. — Derartige Verbindungen, welche in der Natur nicht selten vorkommen, werden nach (224) zerlegt. Hierbei ist auf eine vollständige Zerlegung der Phosphate nicht immer zu rechnen, indem z. B. phosphorsaurer Kalk durch schmelzende Soda nur partiell zersetzt wird. — Die Auflösung, welche man nach Abscheidung der Kieselsäure und nach Verflüchtigung des kohlensauren Ammons bekommt, enthält — bei Gegenwart von Phosphaten — neben Fluornatrium und kohlensaurem Natron auch phosphorsaures Natron. 226

Man neutralisirt fast mit Salzsäure, fällt mit Chlorcalcium, filtrirt, trocknet und glüht den aus Fluorcalcium, phosphorsaurem Kalk und kohlensaurem Kalk bestehenden Niederschlag, behandelt ihn mit überschüssiger Essigsäure, verdampft damit im Wasserbade ganz zur Trockne, bis alle Essigsäure entfernt ist, zieht mit Wasser den aus dem kohlensauren Kalk entstandenen essigsauren Kalk aus und wägt den aus phosphorsaurem Kalk und Fluorcalcium bestehenden und nach (219) weiter zu zerlegenden Rückstand. — In dem ursprünglich gebliebenen Rückstande, so wie in dem durch kohlensaures Ammon entstandenen Niederschlage bestimmt man die Kieselsäure, den Rest der Phosphorsäure und die Basen. 227

7. Kieselsäure von allen anderen Säuren.

a. *In durch Salzsäure aufschliessbaren Verbindungen.*

Man versetzt die Substanz durch mehr oder weniger lang fortgesetzte Digestion mit Salzsäure oder Salpetersäure, verdampft damit im Wasserbade (nicht bei höherer Temperatur) zur Trockne (§. 140. II. a.), übergiesst den Rückstand je nach Umständen mit Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure, filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und bestimmt die übrigen Säuren im Filtrate. — Bei Gegenwart von Borsäure oder Fluor lässt sich diese Methode nicht anwenden, man wählt daher das in b. angegebene Verfahren. Bei Gegenwart von kohlensauren Salzen bestimmt man die Kohlensäure in einer besonderen Portion. 228

b. *In durch Salzsäure nicht aufschliessbaren Verbindungen.*

Man schliesst die Substanz durch Glühen mit kohlensaurem Notronkali auf (§. 140. II. b. α.) und behandelt den Rückstand entweder geradezu vorsichtig mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, um mit der Lösung nach a. zu verfahren, oder man fällt aus der beim Auskochen des Rückstandes mit Wasser erhaltenen Flüssigkeit die in Lösung übergegangene Kieselsäure durch Erwärmen mit doppelt-kohlensaurem Am- 229

mon, filtrirt, bestimmt die anderen Säuren im Filtrate, die Kieselsäure in dem mit dem Rückstande vereinigten Niederschlag, indem man ihn mit Salzsäure behandelt und nach §. 140. II. a. verfährt. — Welche von diesen Methoden die passendere ist, hängt von der Natur der Basen und dem Verhältniss, in dem die Kieselsäure zu denselben steht, ab. Bei Anwesenheit von Borsäure oder Fluor kann nur die letzte Methode gewählt werden.

8. Kohlensäure von allen anderen Säuren.

Da die Kohlensäure beim Erwärmen ihrer Salze mit stärkeren Säuren 230 ausgetrieben und entfernt wird, so hat die Gegenwart von kohlensauren Salzen auf die Bestimmung der meisten übrigen Säuren keinen Einfluss, und da die Bestimmung der Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust oder durch Bindung des ausgetriebenen Gases geschieht, so ist andererseits die Anwesenheit der Salze nichtflüchtiger Säuren dabei ohne Belang. Hat man demnach Verbindungen, die kohlensaure, schwefelsaure, phosphorsaure etc. Salze neben einander enthalten, so bestimmt man entweder in einer Portion die Kohlensäure, in einer zweiten die übrigen Säuren, oder man nimmt beide Bestimmungen in einer Portion vor. Man wendet alsdann zweckmässig das S. 367. e. beschriebene Verfahren an und bestimmt die anderen Säuren in der im Zersetzungskolben zurückbleibenden Lösung. — Hat man Fluorverbindungen neben kohlensauren Salzen, so ist darauf zu achten, dass man in solchem Falle die Kohlensäure nicht durch Schwefelsäure oder Salzsäure austreiben darf, weil sonst ein Theil der in Freiheit gesetzten Flussäure mit der Kohlensäure entweichen würde, sondern dass man zu diesem Behufe eine schwache nichtflüchtige Säure, etwa Weinstein- oder Citronensäure, anwenden muss. — Hat man, wie dies bei Analysen zuweilen vorkommt, Fluorcalcium und kohlensauren Kalk in einem Niederschlage, so trennt man beide in der Weise, dass man das Gemenge mit Essigsäure zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Wasser auszieht. Der aus dem kohlensauren Kalk entstandene und ihm entsprechende essigsäure Kalk löst sich, das Fluorcalcium bleibt zurück.

Zweite Gruppe.

Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure.

I. Trennung der Säuren der zweiten Gruppe von denen der ersten.

§. 167.

a. *Alle Säuren der zweiten Gruppe von denen der ersten.*

Man versetzt die verdünnte Lösung mit Salpetersäure, fügt salpetersaures Silberoxyd im Ueberschuss hinzu und filtrirt die unlöslichen Silberverbindungen des Chlors, Broms, Jods etc. ab. In Auflösung bleiben sämtliche Säuren der ersten Gruppe, da ihre Silbersalze in Wasser oder Salpetersäure löslich sind. — Kohlensäure erfordert unter allen Umständen eine besondere Bestimmung, welche man nach §. 149. d. oder e. ausführen kann. Im ersten Falle ist das Seite 364 Gesagte wohl zu berücksichtigen. 231

b. *Einzelne Säuren der zweiten Gruppe von einzelnen Säuren der ersten Gruppe.*

Da es für die weitere Trennung der Säuren der zweiten Gruppe zuweilen unbequem ist, alle in Form unlöslicher Silberverbindungen zu haben, so weicht man von dem genannten Verfahren öfters in der Weise ab, dass man erst die betreffende Säure der ersten Gruppe und dann die der zweiten abscheidet. Fehlt es nicht an Substanz, so ist es in der Regel am bequemsten, die verschiedenen Säuren, z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor, Schwefelwasserstoff etc., in besonderen Portionen zu bestimmen. 232

Von den unendlich vielen Combinationen, welche hier vorkommen können, sollen im Folgenden nur die wesentlicheren besprochen werden.

1. Schwefelsäure lässt sich von Chlor, Jod, Brom und Cyan leicht in der Art trennen, dass man sie mit Barytsalz ausfällt; sollen die Säuren der zweiten Gruppe in derselben Portion bestimmt werden, so wendet man salpetersauren oder essigsauren Baryt an. — Die Bestimmung der Schwefelsäure neben Schwefelwasserstoff kann nicht auf diese Weise geschehen, da ein Theil des Schwefels im Schwefelwasserstoff von dem Sauerstoff der Luft zu Schwefelsäure oxydirt wird. Der so entstehende Fehler kann nach meinen Erfahrungen sehr gross sein*). Um ihn zu 233

*) Journ. f. prakt. Chem. 70. 9.

vermeiden, fällt man zuerst den Schwefelwasserstoff durch Zusatz von Chlorkupfer und bestimmt die Schwefelsäure im Filtrate, — oder man oxydirt den Schwefelwasserstoff durch Chlor vollständig zu Schwefelsäure und macht alsdann bei der Berechnung der letzteren einen seiner Menge entsprechenden Abzug.

2. Phosphorsäure lässt sich mit salpetersaurer Magnesia und 234 Ammon, nach Zusatz von salpetersaurem Ammon, — Oxalsäure durch salpetersauren Kalk fällen; im Filtrate bestimmt man alsdann Chlor, Brom, Jod etc.

3. Chlor in Silicaten. — Bei der Bestimmung des Chlors in Sili- 235 caten ist Manches zu berücksichtigen. a) Lösen sich dieselben in verdünnter Salpetersäure auf, so fällt man die stark verdünnte Lösung direct mit salpetersaurem Silberoxyd (ohne Erwärmen), entfernt aus dem Filtrate den Silberüberschuss durch verdünnte Salzsäure (ohne Erwärmen) und scheidet dann die Kieselsäure wie gewöhnlich ab. b) Gelatiniren die Silicate bei Zersetzung mit Salpetersäure, so verdünnt man, lässt absitzen, filtrirt, wäscht die abgeschiedene Kieselsäure aus und verfäht mit dem Filtrat nach a. c) Werden die Silicate durch Salpetersäure nicht zersetzt, so mengt man sie mit kohlsaurem Natron-Kali, befeuchtet die Masse mit Wasser, trocknet sie im Tiegel ein, schmelzt, kocht mit Wasser aus, entfernt die gelöste Kieselsäure mit kohlsaurem Ammon und fällt alsdann, nach Zusatz von Salpetersäure, mit salpetersaurem Silberoxyd (H. Rose).

4. Chlorverbindungen neben Fluorverbindungen. — Sind 236 dieselben in Wasser löslich, so kann man zwar nach (231) verfahren, bequemer ist es aber, das Fluor mit salpetersaurem Kalk und im Filtrate das Chlor mit Silberlösung zu fällen. — Unlösliche Verbindungen schmelzt man mit kohlsaurem Natron und Kieselsäure.

5. Chlor neben Fluor in Silicaten. — Man verfäht nach (224). 237 Das alkalische Filtrat sättigt man fast mit Salpetersäure, fällt dann mit salpetersaurem Kalk, trennt Fluorcalcium und kohlsauren Kalk nach (230) und fällt im Filtrat das Chlor durch Silberlösung.

6. Schwefelmetalle in Silicaten. — Lässt sich die Verbindung 238 durch Säuren zersetzen, so behandelt man sie im höchst fein gepulverten Zustande mit von Schwefelsäure ganz freier rauchender Salpetersäure (§. 148. II. 2. a. S. 416) oder mit Salpetersäure von geringerer Concentration in zugeschmolzenen Glasröhren bei 120 bis 150°*). Wenn aller Schwefel oxydirt ist, verdünnt man, filtrirt zuerst die Kieselsäure ab, entfernt einen etwa gelösten Antheil mit kohlsaurem Ammon und bestimmt im Filtrat die erzeugte Schwefelsäure. — Lässt sich dagegen die Verbindung durch Säuren

*) Carius, vergl. Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen.

nicht zersetzen, so schmelzt man mit 4 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter, kocht die Schmelze mit Wasser aus, entfernt aus dem Filtrate die gelöste Kieselsäure durch kohlensaures Ammon (224) und bestimmt die aus dem Schwefel erzeugte Schwefelsäure in der abermals abfiltrirten Flüssigkeit.

Anhang: Analyse von Verbindungen, welche alkalische Schwefelmetalle, kohlensaure, schwefelsaure und unterschweflige Salze enthalten.

§. 168.

Die nachstehende Methode ist zuerst von G. Werther*) angewendet worden und zwar bei der Untersuchung von Schiesspulverrückständen. 239

Man übergiesst die zu untersuchende Verbindung mit Wasser, in welchem eine hinreichende Menge kohlensaures Cadmiumoxyd**) suspendirt ist, und schüttelt in einem verkorkten Gefässe häufig. Das alkalische Schwefelmetall zersetzt sich mit dem kohlensauren Cadmiumoxyd vollständig. Der gelbliche Niederschlag wird abfiltrirt und mit verdünnter Essigsäure (nicht Salzsäure) behandelt. Es löst sich das kohlensaure Cadmiumoxyd, während das Schwefelcadmium zurückbleibt. Man oxydirt es mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure (Seite 417) und fällt die aus dem Schwefelmetall erzeugte Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Die von dem Schwefelcadmium abfiltrirte Lösung wird erwärmt und mit einer Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd versetzt. Der Niederschlag, aus kohlensaurem Silberoxyd und Schwefelsilber bestehend ($\text{KO, S}_2\text{O}_2 + \text{AgO, NO}_3 = \text{KO, SO}_3 + \text{AgS} + \text{NO}_3$), wird durch Ammon von ersterem Salze befreit, und aus der ammoniakalischen Lösung das Silber — nach Ansäuern mit Salpetersäure — durch Chlornatrium gefällt. Je 1 Aeq. so erhaltenen Chlorsilbers entspricht 1 Aeq. kohlensaurem Salz***). Das Schwefelsilber löst man in verdünnter kochender Salpetersäure, bestimmt in der Lösung das Silber als Chlorsilber und berechnet hieraus die Menge des unterschwefligsauren Salzes, wobei zu beachten, dass 1 Aeq. AgCl 2 Aeq. Schwefel in unterschwefliger Säure, also 1 Aeq. unterschwefligsaurem Salze ($\text{KO, S}_2\text{O}_2$) entspricht.

*) Journ. f. prakt. Chem. 55. 22.

**) Um das kohlensaure Cadmiumoxyd frei von Alkali zu erhalten, muss es durch kohlensaures Ammon gefällt werden.

***) Von dem so erhaltenen ist eine dem gefundenen Schwefelmetalle äquivalente Menge abzuziehen ($\text{KS} + \text{CdO, CO}_2 = \text{CdS} + \text{KO, CO}_2$).

Aus der vom Schwefelsilber und kohlen-saurem Silberoxyde abfiltrirten Lösung wird zuerst das überschüssige Silber durch Salzsäure, dann die Schwefelsäure durch ein Barytsalz gefällt. Von der erhaltenen Quantität der letzteren ist natürlicher Weise so viel abzuziehen, als der aus der Zersetzung der unterschwefligen Säure entstandenen Menge entspricht, also für einen Gewichtstheil aus dem Schwefelsilber erhaltenen Chlorsilbers 0,28 Gewichtstheile Schwefelsäure. Der Rest ist dann die in der untersuchten Substanz wirklich enthaltene Schwefelsäure.

Bestimmt man in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit das Alkali nach §. 97 oder §. 98 als schwefelsaures Salz, so erhält man eine Controle für die Analyse.

Vergl. auch Analyse der rohen Soda im speciellen Theile.

II. Trennung der Säuren der zweiten Gruppe von einander.

§. 169.

1. Chlor von Brom.

Eine genaue Methode Chlor und Brom in der Art von einander zu trennen, dass beide ihrem Gewichte nach bestimmt werden könnten, kennt man nicht (die vorgeschlagenen entsprechen dem Zwecke nur mangelhaft); man pflegt daher das Brom stets auf eine mehr indirecte Art zu bestimmen.

a. Man fällt mit salpetersaurem Silberoxyd, wäscht den Niederschlag aus, trocknet, schmelzt und wägt ihn. Man bringt alsdann einen aliquoten Theil des Chlor-Bromsilbers, den man am zweckmässigsten durch Ausgiessen der wieder geschmolzenen Masse aus dem Tiegel loslöst, in eine gewogene leichte Kugelhöhre, schmelzt in der Kugel, lässt erkalten und wägt. Man kennt durch diese letzte Gewichtsbestimmung nunmehr sowohl die Quantität des in der Kugelhöhre befindlichen Chlor-Bromsilbers, als auch das Totalgewicht der gefüllten Röhre. Es ist nothwendig, die Wägungen so genau als irgend möglich zu machen. Man leitet jetzt durch die Kugelhöhre einen langsamen Strom trockenes, reines Chlorgas, erhitzt den Inhalt der Kugel zum Schmelzen und schwenkt die geschmolzene Masse von Zeit zu Zeit ein wenig in der Kugel herum. Nach Verlauf von etwa 20 Minuten nimmt man die Kugelhöhre ab, lässt sie erkalten, hält sie schief, dass das Chlorgas durch Luft verdrängt werde, und wägt, erhitzt dann nochmals 10 Minuten im Chlorgas und wägt wieder. Stimmen die beiden letzten Wägungen überein, so ist der Versuch beendigt; zeigt sich noch eine Gewichtsveränderung, so muss man die Operation ein drittes Mal wiederholen. Die Gewichtsabnahme, multiplicirt mit 4,2203, ist gleich dem durch Chlor zersetzten Bromsilber. Art und Erklärung der Berechnung siehe unten (§. 200).

Diese Methode gibt sehr genaue Resultate, sofern die Menge des Broms nicht zu gering ist, dagegen höchst unzuverlässige, wenn Spuren von Brom neben Massen von Chlormetallen bestimmt werden sollen, z. B. in Salzsoolen. — Um nun das Verfahren für solche Fälle brauchbar zu machen, muss man danach trachten, eine Silberverbindung zu erhalten, welche alles Brom, aber nur einen kleinen Theil des Chlors enthält. Dieser Zweck lässt sich auf mehrfache Weise erreichen, wobei es selbstverständlich ist, dass man die Menge des Chlors in der Art findet, dass man eine besondere Portion mit Silberlösung ganz ausfällt und von dem gewogenen Niederschlage das gefundene Bromsilber abzieht.

α. Man verdampft die mit kohlenurem Natron bis zum Vorwalten versetzte und von einem etwa entstandenen Niederschlage abfiltrirte Lösung bis fast zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit heissem absoluten Alkohol, und verdampft die alles Bromalkalimetall und nur einen kleinen Theil des Chloralkalimetalles enthaltende alkoholische Lösung unter Zusatz eines Tropfens Natronlauge, säuert die wässerige Lösung des Rückstandes mit Salpetersäure an und fällt mit Silberlösung.

β. Nach Fehling^{*)}. Man versetzt unter gutem Umschütteln die Lösung kalt mit einer zur völligen Ausfällung ganz unzureichenden Menge Silberlösung, und lässt unter wiederholtem Umschütteln den Niederschlag längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung. Man erhält so einen Niederschlag, der alles Brom enthält, vorausgesetzt, dass eine dem vorhandenen Brom einigermaassen entsprechende Menge Silberniederschlag erzeugt wurde. 241

Fehling gibt folgende Normen:

Bei 0,001 Bromgehalt der Flüssigkeit fällt man mit $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{6}$ der zur vollständigen Fällung nöthigen Silberlösung, — bei 0,0001 Brom mit $\frac{1}{10}$, bei 0,00002 mit $\frac{1}{30}$, — bei 0,00001 mit $\frac{1}{60}$.

Der Niederschlag von Chlor-Bromsilber ist sehr gut auszuwaschen, ehe man ihn trocknet, glüht und wägt. Die Behandlung mit Chlor geschieht wie oben angegeben.

γ. Marchand^{**)} hat die Fehling'sche Methode etwas modificirt. 242 Er reducirt das durch fractionirte Fällung erhaltene Chlor-Bromsilber mit Zink, zersetzt die Auflösung des Chlor- und Bromzinks durch kohlenures Natron, verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus (wobei sich alles Bromnatrium mit nur wenig Chlornatrium löst), verdampft die Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fällt nun wiederum mit Silberlösung und unterwirft einen Theil des so erhaltenen Niederschlages, nachdem derselbe gewogen worden ist, der Behandlung mit Chlor.

δ. Erhitzt man eine Flüssigkeit, welche Chlormetalle und etwas Brommetall enthält, mit Salzsäure und Braunstein in einem Destillir-

*) Journ. f. prakt. Chem. 45. 269.

***) Journ. f. prakt. Chem. 47. 363.

kolben vorsichtig, so geht erst alles Brom und dann erst Chlor über. Mohr*) gründet auf diese Thatsache folgende Methode zur Concentration des Broms. Man destillirt wie angegeben und leitet die Dämpfe durch eine doppelt gebogene Röhre in eine weite Woulf'sche Flasche, welche etwas starkes, wässeriges Ammon enthält. In der Flasche bilden sich dicke Nebel, welche allmählich die ganze Flasche erfüllen. Aus der ersten Flasche leitet man die überschüssigen Dämpfe in eine zweite mit engem Halse, welche ammoniakhaltiges Wasser enthält. Beide Flaschen sind so gross zu nehmen, dass keine Dämpfe entweichen können. Sobald alles Brom entwickelt ist, was man an der Farbe des Luftraums in der Kochflasche und den Röhren deutlich sieht, lüftet man den Stopfen der Kochflasche, damit keine Bromammoniumnebel zurücktreten. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Flaschen zusammen. Die Flüssigkeit enthält alles Brom neben relativ wenig Chlor.

b. Anstatt das Chlor-Bromsilber nach a. im Chlorstrom zu behandeln, kann man es auch im Wasserstoffstrom zu Silber reduciren. Nachdem dessen Gewicht aufs Genaueste bestimmt ist, berechnet man die ihm äquivalente Menge Chlorsilber, zieht von dieser das der Reduction ausgesetzte Chlor-Bromsilber ab und erfährt so wiederum die in a. als Ausgangspunkt der Berechnung benutzte Differenz (Wackenroder). Man ersieht, dass man eine und dieselbe Menge Chlor-Bromsilber erst nach a. und dann zur Controle nach b. behandeln kann. Die im ersten Versuch erhaltene und die aus dem zweiten berechnete Differenz zwischen dem Chlor-Bromsilber und dem ihm äquivalenten Quantum Chlorsilber müssen gleich sein. 243

c. Fr. Mohr**) empfiehlt, das Brom nebst einem Theile des Chlors mit einer bekannten Menge Silber auszufällen und dann den Niederschlag von Chlor-Bromsilber zu wägen. Man ersieht, dass man dann wieder dieselben Grundlagen der Berechnung hat, wie in b. Die zum Fällen bestimmte bekannte Silbermenge wägt man entweder direct ab und löst sie in Salpetersäure, oder man setzt sie in Form einer titrirten Silberlösung zu. — Dies Verfahren ist bequemer als das in a. angegebene, für eben so genau halte ich es dagegen, namentlich bei kleinen Brommengen, nicht. Es setzt voraus, dass man aus einer gewogenen Silbermenge die absolut richtige Menge Chlorsilber erhält, und diese Voraussetzung kann sich in der Praxis nicht bestätigen. Fehler von Milligrammen werden nicht zu vermeiden sein, man wird also aus der Differenz Brom berechnen, auch wenn gar kein solches zugegen ist. So leicht und in gleichem Maasse irrt man sich bei der in a. angeführten Methode nicht. Man kann sich vielmehr ohne Mühe überzeugen, dass, wenn man reines Chlorsilber in einem leichten Kugelrohre vorsichtig im Chlorstrom erhitzt, solches sein Gewicht nicht verändert, und ein Fehler 244

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 80.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 76.

von $\frac{1}{2}$ Milligrm. kann hierbei schon mit mehr Recht getadelt werden, als ein Fehler von 2 Milligrm. bei Ueberführung von 2 oder 3 Grm. Silber in Chlorsilber, namentlich wenn auch noch ein Filter ins Spiel kommt, wie dies bei partieller Fällung, bei welcher sich bekanntlich der Niederschlag weniger gut absetzt, nicht wohl zu vermeiden ist.

d. Als eine Modification dieser Methode erscheint die von Pisani*) 245 vorgeschlagene, wonach man eine bekannte Menge Silberlösung in kleinem Ueberschuss zufügt, abfiltrirt und im Filtrate das Silber mit Jodstärke bestimmt (S. 256). Der Niederschlag wird wie in c. gewogen. Diese Methode schliesst die partielle Fällung aus.

e. Man bestimmt in einer Portion Chlor + Brom (durch Fällung 246 mit Silberlösung) gewichts- oder maassanalytisch, in einer zweiten den Gehalt an Brom volumetrisch (§. 143. I. b. oder c.) oder auch colorimetrisch (§. 143. I. d.) und berechnet das Chlor aus der Differenz. Diese Methode empfiehlt sich zu rascher Untersuchung von Mutterlaugen.

2. Chlor von Jod.

a. Man versetzt die Lösung beider mit salpetersaurem Palladiumoxydul und bestimmt das Palladiumjodür nach §. 145. I. b. Aus dem Filtrate entfernt man den Ueberschuss des Palladiums durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, zerstört den Schwefelwasserstoffüberschuss durch schwefelsaure Eisenoxydlösung und fällt endlich das Chlor mit Silberlösung. — Einfacher ist es in der Regel, in einer Portion das Jod genau nach §. 145. I. b. mit Palladiumchlorür, in einer zweiten Chlor und Jod mit Silberlösung zu fällen und das Chlor aus der Differenz zu berechnen. Hat man salpetersaure Palladiumlösung nicht vorräthig, und müssen Chlor und Jod in einer Portion bestimmt werden, so kann man auch eine gemessene Menge Palladiumchlorürlösung zusetzen, in einer zweiten gleichgrossen den Chlorgehalt derselben bestimmen und diesen später in Abzug bringen. — Die Resultate dieser Trennung sind genau. In Flüssigkeiten, welche sehr viel alkalische Chlormetalle und wenig Jodalkalimetalle enthalten (wie solche besonders oft vorkommen), concentrirt man das Jodmetall, indem man die Flüssigkeit unter Zusatz von kohlen-saurem Natron zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht, die Lösung unter Zusatz von einem Tropfen Natronlauge verdunstet und den Rückstand mit Wasser aufnimmt.

b. Man verfährt genau wie bei der indirecten Bestimmung des Broms 248 neben Chlor (240). Die Gewichtsabnahme des Silberniederschlags beim Schmelzen in Chlorgas, multiplicirt mit 2,567, gibt die Menge des durch Chlor zersetzten Jodsilbers an. Auch die in (243), (244) und (245) angegebenen Methoden lassen sich anwenden. Diese Methoden liefern bei Bestimmung des Jods neben Chlor noch genauere Resultate als bei Brom

*) Compt. rend. 44. 352; Journ. f. prakt. Chem. 72. 266.

und Chlor, weil die Differenz der Aequivalente bei Jod und Chlor weit grösser ist als bei Brom und Chlor.

c. Man fügt zu der Lösung, welche Chlormetall und Jodmetall enthält, $\frac{1}{2}$ CC. titrirter Jodstärkelösung (S. 256) und lässt titrirte Zehntel-Silberlösung (S. 380) unter Umrühren eintropfen, bis die Jodstärke entfärbt ist. Die angewandte Silberlösung entspricht (wenn man die besonders zu bestimmende kleine Menge abzieht, die zur Entfärbung des $\frac{1}{2}$ CC. Jodstärkelösung an und für sich erforderlich ist) genau dem Gehalte an Jod, denn die Jodstärke entfärbt sich vor der Fällung des Chlors. — Um nun auch das Chlor zu bestimmen, setzt man aufs Neue Silberlösung zu bis zum geringen Ueberschuss, filtrirt ab und bestimmt im Filtrate den vorhandenen Silberüberschuss mit Jodstärke (S. 256). Zieht man die dem $\frac{1}{2}$ CC. Jodstärke und dem vorhandenen Jod entsprechende, sowie die noch überschüssige Menge der Silberlösung von der im Ganzen zugesetzten ab, so ergibt sich die dem Chlor entsprechende. Die Bestimmung zeichnet sich durch rasche Ausführung und genaue Resultate aus (Pisani*). Vergleiche auch Analytische Belege Nro. 102.

Die folgenden Methoden eignen sich namentlich, wenn es sich darum handelt, kleine Mengen von Jodmetall neben grossen Mengen von Chlormetall zu bestimmen.

d. Man versetzt die Lösung mit einigen Tropfen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäure oder auch von rother rauchender Salpetersäure, fügt 4 bis 5 Grm. Schwefelkohlenstoff hinzu, schüttelt tüchtig, trennt den violett gefärbten Schwefelkohlenstoff durch vorsichtiges Decantiren von der das Chlor (und Brom) enthaltenden Flüssigkeit und schüttelt die abgegossene nochmals mit Schwefelkohlenstoff. Nachdem der Jod enthaltende Schwefelkohlenstoff durch Decantiren und Abgiessen des Wassers durch ein Filter gewaschen worden ist, kann man das darin enthaltene Jod in zweierlei Art bestimmen:

α . Man fügt zu dem in einem Stöpselglase befindlichen, mit Wasser überschichteten violett gefärbten Schwefelkohlenstoff eine verdünnte Lösung von unterschwefligsaurem Natron, indem man, zuletzt nach Zusatz von je zwei Tropfen, umschüttelt. Die violette Färbung verschwindet mehr und mehr, zuletzt ganz. Der Endpunkt ist leicht mit voller Sicherheit zu treffen. Bestimmt man andererseits den Wirkungswerth der Lösung des unterschwefligsauren Natrons, indem man einige Cubikcentimeter einer Jodlösung von bekanntem Gehalt mit Schwefelkohlenstoff schüttelt und dann das unterschwefligsaure Natron bis zur Entfärbung zusetzt, so hat man alle Anhaltspunkte zur Berechnung. Resultate gut.

β . Man fügt zu dem in einem Stöpselglase enthaltenen, mit Wasser überschichteten Schwefelkohlenstoff tropfenweise und unter Umschütteln verdünntes (nicht titrirtes) Chlorwasser, bis eben die Färbung verschwunden und somit alles Jod in JCl_5 verwandelt ist. Man trennt die Lösung von

*) Compt. rend. 44. 352; Journ. f. prakt. Chem. 72. 266.

dem Schwefelkohlenstoff, fügt Jodkaliumlösung in genügendem Ueberschuss zu und bestimmt das frei werdende Jod nach §. 146. 3. — 6 Thle. des so gefundenen entsprechen 1 Thl. ursprünglich vorhandenen Jods. — Will man das Abgiessen vom Schwefelkohlenstoff und das Auswaschen desselben vermeiden, so bringe man die mit Chlorwasser bis zur Entfärbung versetzte Flüssigkeit in einen nicht zu weiten Messcylinder, notire das Volumen der Lösung des Fünffach-Chlorjods (nach Abzug des Schwefelkohlenstoffs) und operire alsdann mit einem mit der Pipette herausgenommenen Theile nach Angabe. Resultate gut.

Anstatt des Schwefelkohlenstoffs wendet Moride *) Benzöl, Roger **) Chloroform an, und anstatt der Untersalpetersäure benutzt der Letztere zum Freimachen des Jods die hierzu von v. Liebig früher vorgeschlagene Jodsäure, welche in verdünnter Lösung zu der mit Schwefelsäure angesäuerten verdünnten Flüssigkeit gesetzt wird. Dass alsdann nur $\frac{5}{6}$ des gefundenen Jods dem vorhanden gewesenen Jodalkalimetall angehören, ergibt sich aus der Gleichung $5HJ + JO_5 = 5HO + J_6$.

Das Chlor bestimmt man bei diesem Verfahren entweder in der vom jodhaltigen Schwefelkohlenstoff getrennten Flüssigkeit, oder aber mit grösserer Genauigkeit, indem man in einer besonderen Portion Chlor + Jod mit Silber bestimmt und das dem gefundenen Jod entsprechende Jodsilber von dem Chlor-Jodsilber abzieht.

e. Man fällt eine Portion mit Silberlösung und bestimmt Chlor + 251
Jod, in einer zweiten ermittelt man die Menge des Jods volumetrisch (§. 145. I. d. oder e.) und berechnet das Chlor aus der Differenz.

f. Zu technischen Zwecken eignet sich auch folgende Methode, welche 252
von Wallace und Lamont ***) zur Bestimmung des Jodgehaltes im Kelp empfohlen worden ist. Die Kelpplauge wird mit Salpetersäure fast neutralisirt, zur Trockne verdampft und der Rückstand in einer Platinschale bis zur Oxydation aller Schwefelverbindungen geschmolzen. Man behandelt mit Wasser, filtrirt, setzt salpetersaures Silberoxyd zu, bis der Niederschlag vollkommen weiss erscheint, wäscht denselben aus, digerirt ihn mit starkem wässerigen Ammoniak und wägt das ungelöst bleibende Jodsilber. Dem Gewichte desselben wird schliesslich die Menge zugerechnet, welche in die Ammoniaklösung übergeht; sie beträgt $\frac{1}{2493}$ des angewandten wässerigen Ammoniaks von 0,89 specif. Gewicht.

Vergleiche endlich auch (255).

3. Chlor, Brom und Jod von einander.

a. Man bestimmt in einer Portion durch Fällen mit Silberlösung 253
alle drei zusammen, eine zweite fällt man zum Behufe der Jodbestimmung mit Chlorpalladium in möglichst geringem Ueberschuss. Die davon ab-

*) Compt. rend. 35. 789; Journ. für prakt. Chem. 58. 317.

**) Journ. de pharm. 37. 410.

***) Chem. Gaz. 1859. 137.

filtrirte Flüssigkeit befreit man erst durch Schwefelwasserstoff von Palladium, dann durch schwefelsaures Eisenoxyd von Schwefelwasserstoff, fällt Chlor + Brom gemeinschaftlich, ganz oder fractionirt, durch Silberlösung und bestimmt das Brom nach §. 169. 1.

Bei grossen Chlor- und kleinen Brommengen kann man das Jod auch durch salpetersaures Palladiumoxydul fällen (denn in dem Falle kann man sicher sein, dass kein Palladiumbromür mit niederfällt) und mit dem Filtrate verfahren wie in a.

Diese Methoden liefern genaue Resultate, lassen sich aber nur anwenden, wenn die Menge des anwesenden Jodmetalls schon etwas bedeutender ist.

b. Man entfernt das Jod aus der Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff 254 oder Chloroform wie in (250), wendet aber, um sicher zu sein, dass kein Brom in Freiheit gesetzt wird, nach der Angabe von Grange *), salpetersäurefreie Untersalpetersäure **) an. In der vom Jod enthaltenden Schwefelkohlenstoff getrennten Flüssigkeit bestimmt man Chlor und Brom nach §. 169. 1., in jenem aber das Jod nach (250). Diese Methode empfiehlt sich namentlich zur Abscheidung kleiner Jodmengen und ergänzt also in dieser Beziehung die in (253) angeführte aufs Beste.

c. Auf die Thatsache, dass frisch gefälltes Chlorsilber durch Bromkaliumlösung in Bromsilber und frisch gefälltes Brom- und Chlorsilber durch Jodkaliumlösung in Jodsilber umgewandelt werden, gründet F. Field ***) das folgende Verfahren zur Bestimmung der drei in einer Lösung vorhandenen, an Metalle gebundenen Halogene. Man bringt drei abgewogene gleiche Theile der Substanz in drei Stöpselflaschen, fügt ungefähr 30 CC. Wasser und überschüssige Silberlösung zu, schüttelt heftig und wäscht die Niederschläge I., II. und III. mit heissem Wasser vollkommen aus. I. wird alsdann getrocknet und gewogen, das Gewicht stellt die Summe des Chlor-, Brom-, Jodsilbers dar, — II. wird mit Bromkalium- und III. mit Jodkalium-Lösung 10 Stunden lang digerirt, wobei zu beachten, dass die Lösungen verdünnt, nicht in zu grossem Ueberschuss und ohne Erwärmen angewandt werden, weil sie sonst merkliche Theile der Silbersalze lösen. Nachdem II. ausgewaschen, geglüht und gewogen, stellt er ein Gemenge von Bromsilber und Jodsilber dar, III. endlich ist reines Jodsilber. Die Berechnung ist folgende:

α. Die Differenz zwischen den Aequivalenten des Broms und Chlors (= 44,58) verhält sich zum Aequivalent des Chlorsilbers (= 143,43) wie die Differenz zwischen den Gewichten von I. und II. zu dem in I. enthaltenen Chlorsilber.

*) Compt. rend. 33. 627; Journ. f. prakt. Chem. 55. 167.

**) Durch stärkeres Glühen von bereits schwach geglühtem salpetersauren Bleioxyd zu erhalten.

***) Quart. Journ. of the Chem. Soc. 10. Nro. 39. 234; Journ. f. prakt. Chem. 73. 404; ferner Chem. News II. 325.

β . Die Differenz zwischen den Aequivalenten des Jods und Broms (= 47) verhält sich zum Aequivalent des Bromsilbers (= 187,97) wie die Differenz zwischen II. und III. zum Gehalt an Bromsilber in II. Zieht man nun das gefundene Bromsilber ab vom Gewicht des Niederschlags II., so erhält man den Gehalt an Jodsilber.

γ . Subtrahirt man endlich das in α . gefundene Chlorsilber sammt dem in β . gefundenen Jodsilber von dem Niederschlage I., so erhält man das Gewicht des Bromsilbers. Die Methode ist in theoretischer Hinsicht von grossem Interesse, sie eignet sich zur Anwendung nur dann, wenn alle drei Halogene in ziemlichen Mengen zugegen sind. Field erhielt ziemlich befriedigende Resultate.

d. Man bestimmt in einer Portion das Chlor, Brom und Jod zusammen, indem man sie mit salpetersaurem Silberoxyd fällt. In dem gewogenen Niederschlage bestimmt man die Silbermenge nach (243). Statt dessen kann man auch eine bekannte Menge Silberlösung in geringem Ueberschuss zusetzen und nach dem Abfiltriren den kleinen Ueberschuss mit Jodstärke bestimmen (245).

Man ermittelt ferner den Jodgehalt allein nach dem sogleich zu beschreibenden Dupré'schen Verfahren, berechnet die dem gefundenen Jod äquivalente Menge Jodsilber und Silber, zieht ersteres von dem Jod-Brom-Chlorsilber, letzteres von der darin enthaltenen bekannten Silbermenge ab und erfährt so die Summe des Chlor- und Bromsilbers einerseits, die darin enthaltene Silbermenge andererseits, d. h. die zur Berechnung des Chlors und Broms nöthigen Anhaltspunkte (243).

Was die Bestimmung des Jods neben Brommetallen betrifft, so fanden A. und F. Dupré, dass, wenn eine etwas Jodmetall enthaltende Lösung auf 1500 Thle. Wasser 1 Thl. Bromkalium oder mehr enthält, bei Zusatz von Chlorwasser Einfach-Bromjod (JBr) entsteht, enthält sie weniger Bromkalium, so bilden sich neben JBr höhere Bromstufen in veränderlichen Verhältnissen. Steigert man aber die Verdünnung bis zu der Grenze, dass ungefähr 13000 Thle. Wasser auf 1 Thl. Brommetall vorhanden sind, so bildet sich nur Fünffach-Bromjod (JBr₅). War das Jod in Schwefelkohlenstoff gelöst, so gibt sich der Uebergang in JBr nur durch einen Uebergang des Violetten in die gelbbraune Färbung des Zirkons zu erkennen, während der des Jods in JBr₅ sich durch den Uebergang des Violetten in Weiss auszeichnet.

Unter Berücksichtigung dieser Verhältnisse prüft man zunächst die zu untersuchende Flüssigkeit, ob bei ihr — wenn man sie mit Schwefelkohlenstoff und allmählich zugesetztem Chlorwasser behandelt — jener scharfe Uebergang von Violett in Weiss erfolgt. Ist dies nicht der Fall, so verdünnt man sie, bis der Zweck erreicht ist, vermehrt der Sicherheit wegen den Wasserzusatz noch um die Hälfte und operirt alsdann nach §. 145. I. d. α . oder β . — Die so von A. und F. Dupré gewonnenen Resultate lassen nichts zu wünschen übrig. — Auch diese Methode eignet sich hauptsächlich zur Bestimmung kleiner Jodmengen in Laugen,

w
B
M
ni
de
Se
de
all
Ch
§.
K
J
na
ebe
pfe
kei

sch
ferr
ber
ber
folg
halt
Jods

Da

und

so er

man
als J
Zieht
ergab
als D
F

welche grössere Mengen von Chlormetallen und nicht zu geringe von Brommetallen enthalten. Sind letztere zu klein, so kann die indirecte Methode, welche der Brombestimmung zu Grunde liegt, genaue Resultate nicht liefern. — Zur directen Brombestimmung kann man auch, nachdem durch Zusatz genügenden Chlorwassers die violette Färbung des Schwefelkohlenstoffs verschwunden und JCl_5 , beziehungsweise JBr_5 gebildet ist (6 Aeq. Chlor = 1 Aeq. Jod), weiteres Chlorwasser zusetzen, bis alles Brom in $BrCl$ verwandelt ist. 2 Aeq. des weiter verbrauchten Chlors entsprechen 1 Aeq. Brom (A. Reimann). Die Einzelheiten siehe §. 143. I. b. Zur Erklärung wähle ich den Fall, in welchem auf 1 Aeq. KJ 5 Aeq. KBr vorhanden sind. $KJ + 5 KBr + 6 Cl = 6 KCl + JBr_5$, — und $JBr_5 + 10 Cl = JCl_5 + 5 BrCl$.

e. Man verfährt im Allgemeinen wie in d., bestimmt aber das Jod 257 nach der in (249) angeführten Methode von Pisani. Diese Methode ist ebenfalls, namentlich aber bei Gegenwart grösserer Jodmengen, zu empfehlen. Die Anwesenheit von Brommetall beeinträchtigt die Genauigkeit der Jodbestimmung nicht (Analytische Belege, Nr. 103).

4. Analyse chlorhaltigen Jods.

a. Man löst eine gewogene Menge des getrockneten Jods in kalter 258 schwefliger Säure, fällt mit Silberlösung, digerirt die Fällung zur Entfernung des möglicher Weise mit niedergeschlagenen schwefligsauren Silberoxyds mit Salpetersäure und bestimmt alsdann das Gewicht des Silberniederschlags. Die Berechnung des Jods und Chlors geschieht nach folgenden Formeln, worin A die angewandte Jodmenge, x das darin enthaltene Jod, y das darin enthaltene Chlor und B das gefundene Chlor-Jodsilber:

$$x + y = A \text{ und} \\ \frac{Ag + J}{J} x + \frac{Ag + Cl}{Cl} y = B.$$

Da aber

$$\frac{Ag + J}{J} = 1,851,$$

und

$$\frac{Ag + Cl}{Cl} = 4,045,$$

so erhält man

$$y = \frac{B - 1,851A}{2,194}.$$

b. Befindet sich freies Chlor und freies Jod in Lösung, so bestimmt 259 man in einer Portion, nach Erwärmen mit schwefliger Säure, das Jod als Jodpalladium (§. 145. I. b.), eine zweite behandelt man nach §. 146. 1. Zieht man von dem scheinbaren Jodgehalte, den die letzte Bestimmung ergab, den aus dem Palladium berechneten wirklichen ab, so erhält man als Differenz die dem vorhandenen Chlor äquivalente Menge Jod.

5. Analyse chlorhaltigen Broms.

a. Man verfährt genau wie in (258). Das Brom ist in einem Glas- 260
kügelchen abzuwägen. Ist A gleich dem geprüften Brom, B gleich dem
Brom-Chlorsilber, x gleich dem in A enthaltenen Brom und y gleich dem
darin enthaltenen Chlor, so erhält man folgende Gleichungen zur Be-
rechnung:

$$x + y = A$$

und

$$y = \frac{B - 2,35 A}{1,695}$$

b. Man bringt das abgewogene wasserfreie Brom mit überschüssi- 261
ger Jodkaliumlösung zusammen und bestimmt nach §. 146. 1. das abge-
schiedene Jod.

Aus diesen Daten findet man durch folgende Gleichungen die Men-
gen des Broms und Chlors.

A sei das abgewogene Brom, j das gefundene Jod, y das in A ent-
haltene Chlor, x das darin enthaltene Brom:

$$x + y = A$$

$$y = \frac{j - 1,5866 A}{1,991}$$

Bunsen, von welchem die in 4. und 5. angegebenen Methoden her-
rühren, hat ihre Genauigkeit durch Belege erwiesen*).

6. Cyan von Chlor, Brom, Jod.

a. Man fällt die gemeinschaftliche Lösung mit Silbersolution, sam- 26
melt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter und trocknet ihn so
lange im Wasserbade, bis er an Gewicht nicht mehr abnimmt; alsdann
bestimmt man die Quantität des darin enthaltenen Cyans nach der Me-
thode der Elementaranalyse organischer Körper. Das Chlor, Brom oder
Jod ergibt sich aus der Differenz.

b. Man fällt mit Silberlösung wie in a., trocknet bei 100° C., wägt, 26
erhitzt den Silberniederschlag, oder einen aliquoten Theil desselben, im
Porzellantiegel unter vorsichtigem Hin- und Herbewegen bis zum voll-
ständigen Schmelzen, reducirt denselben dann nach Zusatz verdünnter
Schwefelsäure durch Zink, filtrirt die Lösung vom metallischen Silber
und Paracyansilber ab und bestimmt darin das Chlor, Jod oder Brom
nach gewöhnlicher Art durch Silberlösung. Die Differenz der Silbernie-
derschläge ist gleich dem Cyansilber. Neubauer und Kerner**) er-
hielten in dieser Weise sehr genaue Resultate.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 274. 276.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 344.

c. Man fällt eine Portion mit Silberlösung und bestimmt den Niederschlag im Ganzen, in einer zweiten ermittelt man das Cyan volumetrisch (§. 147. I. b. oder c.). 264

7. Ferro- oder Ferridcyan von Chlorwasserstoff. — Soll etwa Ferrocyan- oder Ferridcyanalkalium, denen ein Chloralkalimetall beigemischt ist, analysirt werden, so bestimmt man in einer Portion das Ferro- oder Ferridcyan nach §. 147. II. g., eine zweite säuert man mit Salpetersäure an, fällt mit Silberlösung, wäscht den Niederschlag aus, schmelzt ihn mit 4 Thln. kohlen-saurem Natron und 1 Thl. Salpeter, zieht die Schmelze mit Wasser aus und bestimmt darin das Chlor nach §. 141. 265

8. Schwefelwasserstoff von Chlorwasserstoff. — Trennt man beide, wie dies früher oft vorgeschlagen wurde, durch ein Metallsalz, so erhält man leicht falsche Resultate, weil sich mit dem Schwefelmetall Chlormetall niederschlagen kann. Man fällt daher beide als Silberverbindungen und bestimmt in einer abgewogenen Menge des bei 100° C. getrockneten Niederschlages den Schwefel, wenn man es — wie dies gewöhnlich der Fall sein wird — nicht vorzieht, in einer Portion der Lösung den Schwefelwasserstoff nach §. 148. I. a. b. oder c., in einer andern Schwefel + Chlor in Form der Silberverbindungen zu bestimmen. Wendet man zum Behufe der Schwefelwasserstoffbestimmung eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd an, so kann man nach Abfiltriren des Schwefelsilbers das Chlor direct als Chlorsilber bestimmen, indem man Salpetersäure und wenn erforderlich noch neutrale Silberlösung zusetzt. — Soll Schwefelwasserstoff aus einer sauren Lösung weggeschafft werden, damit in derselben ein Gehalt an Chlor durch Silber direct bestimmbar wird, so setzt man, nach H. Rose, am besten eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zu, wodurch nur Schwefel abgeschieden wird, den man, wenn er sich abgesetzt hat, abfiltrirt. 266

Dritte Gruppe.

Salpetersäure, Chlorsäure.

I. Trennung der Säuren der dritten Gruppe von denen der beiden ersten.

§. 170.

a. Enthält eine Flüssigkeit Salpetersäure oder Chlorsäure neben einer andern freien Säure und ist dieselbe frei von Basen, so kann man in einer Portion die Gesamtmenge freier Säure acidimetrisch (s. specieller Theil), dann in einer zweiten die andere Säure bestimmen, und aus der Differenz die Menge der Salpetersäure oder Chlorsäure berechnen. 267

b. Hat man mit Salzgemengen zu thun, so bestimmt man in einer 268
Portion die Salpetersäure oder Chlorsäure volumetrisch (§. 149. II. d. α .
oder β ., oder II. e. und §. 150), oder auch, was die Salpetersäure betrifft,
nach (§. 149. II. a. β .), in einer zweiten die andere Säure. Dass hierbei
stets überlegt werden muss, ob keine Substanzen zugegen sind, welche
die Anwendung der genannten Methoden unsicher machen, bedarf kaum
der Erwähnung.

c. Von denjenigen Chlormetallen, deren entsprechende dreibasisch 269
phosphorsaure Salze unlöslich sind, lassen sich chlorsaure und salpeter-
saure Salze auch auf die Art trennen, dass man die Lösung mit über-
schüssigem, frisch gefälltem und wohl ausgewaschenem dreibasisch phos-
phorsauren Silberoxyd digerirt und kocht. Es setzen sich hierdurch die
Chlormetalle in der Art um, dass Chlorsilber und phosphorsaures Salz
entstehen, welche sich mit dem überschüssigen phosphorsauren Silberoxyd
abscheiden, während die chlorsauren und salpetersauren Salze gelöst blei-
ben (Chenevix, Lassaigne*).

d. Hat man ein chlorsaures Alkali neben einem Chlormetall, so kann 270
man auch einen Theil der ungeglühten, sodann einen anderen der vor-
sichtig geglühten Verbindung in wässriger Lösung mit salpetersaurem
Silberoxyd fällen und aus der Differenz der Chlorsilbermengen die Quan-
tität der Chlorsäure berechnen; oder man bestimmt in einer Portion den
Gehalt an Chlor mittelst Silberlösung geradezu, in einer zweiten nach
vorhergegangener Reduction der Chlorsäure durch nascirenden Wasser-
stoff (§. 150. II. c.).

II. Trennung der Säuren der dritten Gruppe von einander.

Eine Methode zur Trennung der Salpetersäure von der Chlorsäure 271
ist bis jetzt nicht bekannt geworden; man wird sich daher betreffenden-
falls damit begnügen müssen, in einer Portion beide Säuren zusammen
zu bestimmen, was am besten nach der Methode gelingt, welche für Sal-
petersäure in §. 149. II. d. β . (Seite 426), für Chlorsäure §. 150. II. b.
(Seite 432) beschrieben ist. In einer zweiten Portion bestimmt man als-
dann die Chlorsäure, indem man mit überschüssigem kohlensauren Nat-
ron zur Trockne verdampft, den Rückstand bis zur vollständigen Um-
wandlung des chlorsauren Salzes in Chlormetall schmelzt und darin
schliesslich den Chlorgehalt bestimmt. 1 Aeq. daraus erhaltenes Chlor-
silber entspricht, vorausgesetzt dass kein Chlormetall von Anfang an vor-
handen war, einem Aequivalent Chlorsäure.

*) Journ. d. Pharm. 16. 289. — **) Pharm. Centralbl. 1850. 121.

einer 268
d. α.
strift,
erbei
welche
kaum

asisch 269
peter-
über-
phos-
ch die
Salz
roxyd
blei-

kann 270

vor-
urem
Quan-
den
nach
asser-

er.

säure 271

nden-
nnen
r Sal-
II. b.
n als-
n Na-
Um-
darin
Chlor-
vor-

Sechster Abschnitt.

Elementaranalyse organischer Körper.

§. 171.

Die organischen Verbindungen enthalten, wie bekannt, von der ziemlich bedeutenden Zahl der überhaupt vorkommenden Elemente verhältnissmässig nur wenige. — Eine kleine Anzahl derselben enthält nur zwei:

C u. H;

die grössere Menge drei: in der Regel

C , H u. O;

die meisten der übrigen vier: meistens

C , H , O u. N;

eine kleine Anzahl fünf:

C , H , O , N u. S;

und einige wenige sechs:

C , H , O , N , S u. P.

Diese Sätze sind gültig für alle organischen Verbindungen, denen man bis jetzt in der Natur begegnet ist. Durch Kunst lassen sich jedoch welche darstellen, die ausser den genannten Elementen noch andere enthalten; — so kennen wir viele, die Chlor, Jod oder Brom, andere, die Arsenik, Antimon, Zinn, Zink, Platin, Eisen, Kobalt etc. enthalten, und es ist nicht vorauszusehen, welche von den übrigen Elementen in ähnlicher Weise fähig sind, entferntere Bestandtheile organischer Verbindungen (Bestandtheile organischer Redicale) zu werden.

Mit diesen Verbindungen dürfen die nicht verwechselt werden, in denen organische Säuren mit unorganischen Basen oder organische Basen mit unorganischen Säuren zu Salzen oder salzartigen Verbindungen vereinigt sind, z. B. weinsteinsaures Bleioxyd, kieselsaures Aethyloxyd, borsaures Morphin etc.; denn dass in solchen alle und jede Elemente vorkommen können, liegt auf der Hand.

Bei der Analyse einer organischen Verbindung kann man entweder ihre quantitative Zerlegung in etwaige nähere Bestandtheile im Auge haben, so eines Gummiharzes in Harz, Gummi und ätherisches Oel, — oder man kann sich die Gewichtsbestimmung der entferntesten Bestandtheile (der Elemente) der Substanz zum Vorwurfe machen. — Analysen ersterer Art vollbringt man nach Methoden, die denen, welche wir zur Zerlegung unorganischer Substanzen zu Hülfe nehmen, ganz ähnlich sind, das heisst, man sucht die einzelnen Bestandtheile entweder geradezu, oder nachdem man sie in geeignete Verbindungen übergeführt hat, durch Lösungsmittel, durch Verflüchtigung des einen, oder auf sonstige Weise zu trennen. Diese Art der organischen Analyse, bei der die Methoden fast ebenso mannigfaltig sein müssen, als die Fälle, auf die man sie anwendet, besprechen wir im Folgenden nicht, sondern wir wenden uns sogleich zu der zweiten Art der Analyse, die zur Unterscheidung von der anderen genannt wird: Elementaranalyse organischer Körper.

Dieselbe beschäftigt sich dem Gesagten gemäss mit der Gewichtsbestimmung der in organischen Substanzen enthaltenen Elemente. Sie erreicht ihre Aufgabe, indem sie uns lehrt, die zu bestimmenden Elemente zu isoliren oder in — ihrer Zusammensetzung nach — bekannte Verbindungen überzuführen, diese von einander zu trennen und aus dem gefundenen Gewichte oder Volumen der einzelnen auf die Menge der betreffenden Bestandtheile zurückzuschliessen. Sie befolgt demnach kein anderes Princip als dasjenige, welches auch den meisten Bestimmungs- und Trennungsmethoden der unorganischen Verbindungen zu Grunde liegt.

Da es bei den meisten organischen Substanzen nicht schwierig ist, dieselben vollständig in bestimmt charakterisirte, leicht von einander zu trennende und sichere Gewichtsbestimmung zulassende Zersetzungsproducte zu verwandeln, so ist die Elementaranalyse organischer Körper in der Regel eine der leichteren Aufgaben der analytischen Chemie, — und da bei der geringen Anzahl der die organischen Körper constituirenden Elemente die Zersetzungsproducte, mit denen man zu thun hat, stets dieselben sind, so ist die Ausführung der Analyse immer eine sehr ähnliche, und wenige Methoden reichen für alle Fälle aus. — Diesem letzteren Umstande ist es hauptsächlich zuzuschreiben, dass die Elementaranalyse die Stufe der Vollkommenheit, auf der wir sie jetzt sehen, so schnell erreicht hat; denn indem viele Chemiker sich mit Prüfung und Verbesserung weniger Methoden beschäftigten, konnte es nicht fehlen, dass die Sache im Ganzen und Einzelnen mit vollkommenster Genauigkeit ermittelt wurde.

Bei der Elementaranalyse organischer Körper kann man entweder bloss den Zweck haben, die relative Anzahl der constituirenden Elemente kennen zu lernen — so analysirt man z. B. Holzarten, um ihren Werth als Brennmaterial, Fette, um ihren Werth als Leuchtmaterial kennen zu lernen —, oder man will nicht nur die relative Anzahl der Aequivalente, sondern auch ihre absolute Menge kennen lernen, man will wissen, wieviel

Aequivalente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff etc. in einem Aequivalent der Verbindung enthalten sind. Den letzteren Zweck sucht man bei wissenschaftlichen Untersuchungen stets zu erstreben; dass man aber bis jetzt denselben noch nicht in allen Fällen zu erreichen im Stande ist, werden wir unten sehen. — Beide Zwecke lassen sich nicht durch eine Operation erreichen, sondern die Erstrebung eines jeden erheischt einen besonderen Versuch.

Den Inbegriff der Methoden, welche uns die Kenntniss des relativen Verhältnisses der constituirenden Elemente verschaffen, kann man Elementaranalyse der organischen Körper im engeren Sinne nennen, die Gesamtheit der anderen: Aequivalentbestimmung der organischen Körper.

Das Gelingen einer Elementaranalyse organischer Körper ist von zwei Umständen abhängig: erstens von der Methode, zweitens von ihrer Ausführung. Diese erfordert Geduld, Umsicht und Geschick; wer damit nur einigermaassen begabt ist, wird sie in kurzer Zeit erlernen. Die Wahl der Methode hingegen ist bedingt durch die Kenntniss der Bestandtheile der Substanz, sie erleidet je nach den Eigenschaften und dem Aggregatzustande derselben gewisse Modificationen. Ehe wir demnach zur Besprechung der in den verschiedenen Fällen anzuwendenden Methoden übergehen können, müssen wir zuerst die Mittel kennen lernen, organische Substanzen auf die Art ihrer Bestandtheile zu prüfen.

I. Qualitative Prüfung der organischen Substanzen auf die darin enthaltenen Elemente.

§. 172.

Es ist, um die richtige Wahl des analytischen Verfahrens treffen zu können, nicht nothwendig, dass man alle Elemente einer organischen Verbindung kennt, indem die Gegenwart oder Abwesenheit des Sauerstoffs z. B. kein Verfahren in irgend einer Weise ändert; über etwaigen Gehalt an Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Chlor, Jod, Brom etc., sowie über Gegenwart und Natur von Metallen hingegen muss man unter allen Umständen volle Gewissheit haben. Man verschafft sich dieselbe in folgender Weise.

1. Prüfung auf Stickstoff.

Körper, welche einigermaassen viel Stickstoff enthalten, verbreiten beim Verbrennen oder starken Erhitzen den bekannten Geruch gesengter

Haare oder Federn. Ist derselbe deutlich und unverkennbar, so ist jede weitere Prüfung überflüssig, im anderen Falle nimmt man zu einem der folgenden Versuche seine Zuflucht.

a. Man mischt die Substanz mit gepulvertem Kalihydrat oder mit Natronkalk (§. 66. 4.) und erhitzt die Mischung in einem Proberöhrchen. Im Falle die Substanz Stickstoff enthält, entweicht Ammoniak, durch Geruch, Reaction und Nebelbildung mit flüchtigen Säuren leicht zu erkennen. Sollte man durch diese Reactionen nicht völlige Gewissheit erlangen können, so wird jeder Zweifel beseitigt, wenn man eine etwas grössere Menge der Substanz in einem kurzen Rohre mit einem Ueberschuss von Natronkalk erhitzt, die Verbrennungsproducte in verdünnte Salzsäure leitet, diese im Wasserbade abdampft, den Rückstand mit ein wenig Wasser aufnimmt und die Lösung mit Platinchlorid und Alkohol versetzt. Entsteht auch nach längerem Stehen kein Niederschlag, so war die Substanz stickstofffrei.

b. Lassaigne hat ein anderes Mittel vorgeschlagen, welches sich darauf gründet, dass, wenn man Kalium mit einer stickstoffhaltigen organischen Substanz glüht, Cyankalium entsteht. Das Verfahren führt man am besten folgendermaassen aus.

Man erhitzt die fragliche Substanz mit einem Stückchen Kalium in einem kleinen Proberöhrchen, behandelt den Rückstand nach völligem Verbrennen allen Kaliums mit wenig Wasser (Vorsicht hierbei), versetzt die filtrirte Lösung mit zwei Tropfen einer etwas Oxyd enthaltenden Eisen-*vitriollösung*, lässt ein wenig digeriren und fügt dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu. Eine entstehende blaue oder blaugrüne Färbung oder ein solcher Niederschlag gibt den Stickstoffgehalt zu erkennen.

Beide Methoden sind empfindlich. Die erste ist die gewöhnlichere und genügt fast in allen Fällen; die letztere gelingt bei sauerstoffhaltigen Alkaloiden (Morphium, Brucin) weniger gut.

c. In denjenigen organischen Substanzen, welche Oxyde des Stickstoffs enthalten, lässt sich der Stickstoffgehalt nach den in a. und b. angegebenen Methoden nicht sicher nachweisen, wohl aber dadurch leicht erkennen, dass diese Substanzen, in einer Röhre erhitzt, oft unter Verpuffen, rothe, saure, Jodamylumpapier bläuende Dämpfe ausgeben.

2. Prüfung auf Schwefel.

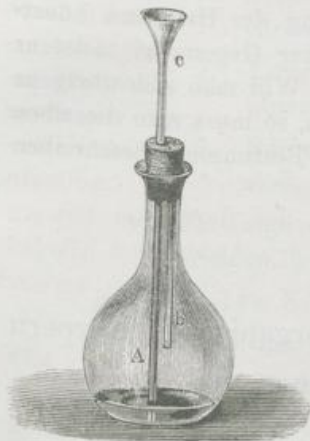
a. Feste Substanzen schmelzt man mit etwa 12 Thln. reinem Kalihydrat und 6 Thln. Salpeter, oder man mengt sie innig mit etwas reiner Soda und Salpeter, bringt alsdann in einem Porzellantiegel Salpeter zum Schmelzen und trägt das Gemisch allmählich ein. Die erkaltete Masse löst man in Wasser und prüft die Lösung, nach vorhergegangenen Ansäuern mit Salzsäure, mit Baryt.

b. Flüssigkeiten behandelt man mit schwefelsäurefreier rauchender Salpetersäure oder mit einer Mischung von reiner Salpetersäure und chlor-

saurem Kali, anfangs in der Kälte, zuletzt unter Erwärmen, und prüft die erhaltene Lösung wie in a.

c. Da die in a. und b. angegebenen Methoden nur über die Anwesenheit des Schwefels im Allgemeinen belehren, ohne Aufschluss darüber

Fig. 85.



zu geben, in welchem Zustande derselbe vorhanden ist, so führe ich nachstehend noch einige Methoden an, welche nur den Schwefel erkennen lassen, welcher in nicht oxydirtem Zustande in organischen Verbindungen enthalten ist.

Man kocht die Substanz mit starker Kalilauge und verdampft sie damit bis fast zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit ein wenig Wasser auf, bringt die Lösung in den kleinen Kolben *A*, Fig. 85, giesst durch die Trichterröhre *c* langsam verdünnte Schwefelsäure ein und beobachtet, ob der Papierstreifen *b*, welcher mit Bleizuckerlösung getränkt und dann mit ein paar Tropfen kohlensauren Ammons betupft ist, sich bräunt. Dass bei der

beschriebenen Anordnung des Apparates der Kork den Kolben nicht luftdicht schliessen dürfe, braucht kaum erwähnt zu werden.

Anstatt auf die beschriebene Weise kann man das entstandene Schwefelkalium auch mittelst eines blanken Silberbleches, mittelst Nitroprussidnatriums oder in der Art entdecken, dass man die verdünnte Lösung mit Salzsäure eben ansäuert und dann einige Tropfen einer Mischung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium zufügt. (Siehe meine Anleitung zur qualit. Analyse, bei Schwefelwasserstoff.)

3. Prüfung auf Phosphor.

Man verfährt wie bei Schwefel unter a. und b. und prüft die erhaltene Lösung auf Phosphorsäure mittelst schwefelsaurer Magnesia, mit Eisenchlorid unter Zusatz von essigsauerm Natron, oder mittelst molybdänsauren Ammons (vergl. qualit. Analyse). Hat man nach b. verfahren, so entfernt man zuerst den Ueberschuss der Salpetersäure grösstentheils durch Verdampfen.

4. Prüfung auf unorganische Substanzen.

Man erhitzt einen Theil der Substanz auf einem Platinblech und beobachtet, ob ein Rückstand bleibt. Bei schwerverbrennlichen Substanzen beschleunigt man den Process, indem man die Stelle des Platinblechs, auf der die Substanz sich befindet, von unten durch die Löthrohrflamme zum heftigsten Glühen bringt. — Die Natur des Rückstandes erforscht man nach den gewöhnlichen Methoden. — Dass auf diese Weise flüchtige Metalle in flüchtigen organischen Verbindungen, z. B. Arsen im Kakodyl, nicht entdeckt werden können, versteht sich von selbst.

Die Vorprüfungen sollten niemals unterlassen werden, indem man

sonst die grössten Irrthümer machen kann. Man denke z. B. an das Taurin, für welches man früher die Formel $C_4 N H_7 O_{10}$ aufgestellt und in dem man später einen so bedeutenden Schwefelgehalt gefunden hat. Vorprüfungen organischer Körper auf Chlor, Brom und Jod sind in der Regel nicht nöthig, weil sie in von der Natur gebotenen Körpern nicht vorkommen, und weil man bei durch Einwirkung der Halogene künstlich erzeugten organischen Verbindungen von ihrer Gegenwart meistens auch ohne weitere Prüfung überzeugt sein kann. Will man sich übrigens durch eine qualitative Untersuchung vergewissern, so muss man dieselben Methoden befolgen, die wir bei der quantitativen Bestimmung beschreiben werden.

II. Quantitative Bestimmung der in organischen Körpern enthaltenen Elemente.

§. 173.

Es ist nicht mein Zweck, eine Geschichte der Entwicklung und Ausbildung der Elementaranalyse organischer Körper zu geben; ich unterlasse es daher, sämtliche in Vorschlag gebrachte Methoden anzuführen, und hebe nur die heraus, die als die vorzüglichsten zu bezeichnen sind. Ich werde dabei die leichter ausführbaren Methoden, an welchen die Elementaranalyse erlernt zu werden pflegt, ganz speciell, die anderen etwas kürzer behandeln, weil Jeder, der letztere auszuführen unternimmt, mit den allgemeinen Manipulationen der Elementaranalyse nothwendigerweise schon vertraut sein muss.

Da die Genauigkeit der Resultate von einer zweckmässigen Zurüstung des Apparates ebenso abhängig ist, als von der Ausführung selbst, so mache ich besonders darauf aufmerksam, dass auf beide Theile gleiche Sorgfalt verwendet werden muss, sowie, dass man von den angegebenen Regeln nicht ohne Nachtheil abweichen wird, indem dieselben die Früchte langer Erfahrung und unzähliger Versuche der bedeutendsten Chemiker sind.

Es gilt nun, über das umfangreiche Gebiet zunächst einen klaren Ueberblick zu gewinnen, und ich schicke deshalb den Inhalt der Paragraphen voraus, in denen die Lehre von der Elementaranalyse organischer Körper abgehandelt werden soll.

A. Kohlenstoff und Wasserstoff oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltende Substanzen.

a. Feste Körper.

α. Leicht verbrennliche, nicht flüchtige. Verbrennung mit Kupferoxyd.

1. v. Liebig's Verfahren, §. 174.
 2. Bunsen's Modification, §. 175.
 - β. Schwer verbrennliche, nicht flüchtige.
 1. Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd (und saurem chromsauren Kali), §. 176.
 2. Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali, §. 177.
 3. Verbrennung mit Kupferoxyd und gasförmigem Sauerstoff, §. 178.
 - γ. Flüchtige oder solche, welche bei 100° eine Veränderung erleiden, §. 179.
 - b. Flüssige Körper.
 - α. Flüchtige, §. 180.
 - β. Nicht flüchtige, §. 181.
- Anhang zu A. (zu §. 174 bis 182), §. 182.
1. Veränderte Apparate zur Absorption der Kohlensäure.
 2. Directe Bestimmung des Sauerstoffs.
- B. Verbindungen, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen.
- a. Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in solchen, §. 183.
 - b. Bestimmung des Stickstoffs.
 - α. Aus dem Volum.
 1. Relative Methode, §. 184.
 - aa. Nach v. Liebig.
 - bb. Nach Bunsen.
 - cc. Nach Marchand und Gottlieb.
 2. Absolute Stickstoffbestimmung, §. 185.
 - aa. Nach Dumas.
 - bb. Nach Simpson.
 - β. Bestimmung des Stickstoffs durch Ueberführung in Ammoniak, nach Varrentrapp und Will, §. 186.
 - γ. Modification des Varrentrapp-Will'schen Verfahrens von Péligot, §. 187.
- C. Analyse von schwefelhaltigen organischen Verbindungen, §. 188.
- D. Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen, §. 189.

E. Analyse von Chlor, Brom oder Jod enthaltenden organischen Substanzen, §. 190.

F. Analyse von organischen Substanzen, welche unorganische Körper enthalten, §. 191.

Anhang zu §. 174 bis 192.

Verfahren von Cloëz zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, wie auch des Stickstoffs in organischen Verbindungen jeder Art, §. 192.

A. Analyse von Verbindungen, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff allein, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

Das Princip des für diese Stoffe anzuwendenden, in seiner jetzigen Form zuerst von v. Liebig aufgestellten Verfahrens ist ein höchst einfaches. Man verbrennt die Substanz zu Kohlensäure und Wasser, trennt diese Producte, bestimmt sie ihrem Gewichte nach und berechnet aus der Kohlensäure den Kohlenstoff, aus dem Wasser den Wasserstoff der Substanz. Ist die Summe des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs gleich dem Gewichte der verbrannten Substanz, so enthielt diese keinen Sauerstoff; ist sie geringer, so drückt die Differenz die Menge des letzteren aus*).

Das Verbrennen geschieht entweder durch Glühen der organischen Substanzen mit sauerstoffreichen Körpern, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben (Kupferoxyd, chromsaures Bleioxyd etc.), oder es geschieht auf Kosten von freiem und gebundenem Sauerstoff zugleich.

a. Feste Körper.

α. Leicht verbrennliche, nicht flüchtige (z. B. Zucker, Amylum, Weinsäure, überhaupt bei weitem die meisten der hierher gehörigen Körper).

Verbrennung mit Kupferoxyd.

1. v. Liebig's Verfahren.

§. 174.

I. Apparat und Vorbereitungen zur Analyse.

Im Folgenden finden sich, um Anfängern die Sache zu erleichtern, alle Gegenstände aufgezählt, die man haben muss, ehe man die Ausführung der Analyse beginnen kann.

*) Die in Vorschlag gekommenen Methoden, den Sauerstoff in organischen Körpern direct zu bestimmen, haben bis jetzt auf die Elementaranalyse organischer Körper noch keinen erheblichen Einfluss ausgeübt; sie sollen in §. 182. 2. besprochen werden.

1. Die Substanz. Sie muss möglichst fein zerrieben, vollkommen rein und vollkommen trocken sein. Das Trocknen derselben geschieht nach §. 26.

2. Ein Röhrchen zum Abwägen der Substanz. Ein kleines, 4 bis 5 Centimeter langes, etwa 1 Centimeter weites, vollkommen trockenes Glasröhrchen, dessen Gewicht man etwa auf 1 Centigramm genau kennen muss (Fig. 86). Es wird bis zur Ausführung der Analyse am besten zu der Substanz in den Trockenapparat gelegt. Auf der Wage stellt man es zweckmässig in einen kleinen Fuss von Weissblech (Fig. 87).

Fig. 86.



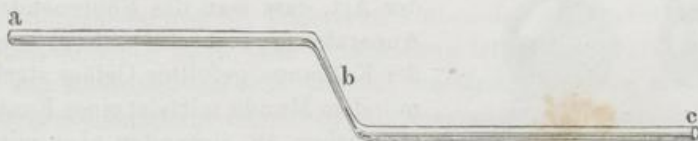
Fig. 87.



3. Das Verbrennungsröhr. Man wählt eine etwa 90 Cm. lange Röhre von schwerschmelzbarem Glas (Kaliglas), welche ungefähr 12 bis 14 Mm. Durchmesser im Lichten hat und etwa 2 Mm. dick im Glase ist, erweicht sie in der Mitte vor der Glasbläserlampe, zieht sie in folgender Weise aus und zuletzt bei *b* (Fig. 88) von einander. Man lässt

alsdann die feinen Spitzen in der Flamme sich etwas verdicken, schmelzt zuletzt die scharfen Ränder bei *a* und *c* ein wenig rund und hat nunmehr

Fig. 88.



zwei fertige Verbrennungsröhren. Man sehe darauf, dass der hintere Theil der Röhre so gestaltet sei, wie es Fig. 89, nicht aber so, wie es Fig. 90 zeigt, sowie dass die Oeffnung beim Umschmelzen der Ränder

Fig. 89.

Fig. 90.



ganz rund bleibe. Das zur Analyse bestimmte Verbrennungsröhr reinigt man mit einem an einem Draht befestigten Leinwand- oder Papierwischer und trocknet es alsdann vollständig. Das Trocknen geschieht entweder, indem man das vorn mit Papier zugedrehte Röhr längere Zeit auf die Platte eines Stubenofens oder ein Sandbad legt, und dann und wann die darin enthaltene Luft mittelst einer eingeschobenen Glasröhre aussaugt, oder (wenn es schnell beendigt sein soll) indem man das Verbrennungsröhr durch Hin- und Herfahren über einer Gas- oder Weingeistlampe seiner ganzen Länge nach erhitzt und fortwährend die heisse Luft mittelst

der eingesteckten Glasröhre aussaugt (Fig. 91). Die ganz trockene Röhre verschliesst man luftdicht mit einem Kork und legt sie bis zum Gebrauch an einen warmen Ort.

Hat man keine hinlänglich schwer schmelzbaren Röhren, so ist man

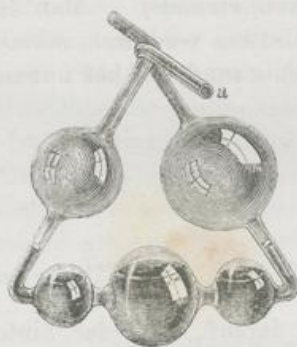
Fig. 91.



genöthigt, dieselben mit einem dünnen Messing- oder Kupferbleche oder mit Messingdrahtgewebe zu umgeben und diese Umhüllungen mit einem Eisendraht zu umwinden.

4. Der Kaliapparat, ein jetzt überall im Handel zu beziehender, von v. Liebig erdachter Glasapparat von beistehender Form (Fig. 92).

Fig. 92.



Derselbe wird mit einer klaren, von kohlen-saurem Kali möglichst freien Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht (§. 66. 6.) so weit gefüllt, als es die Schattirung der Figur anzeigt. Das Füllen geschieht in der Art, dass man das Röhrenende *a* des Apparates (ja nicht das andere) in ein mit der Kalilauge gefülltes Gefäss steckt und mit dem Munde, mittelst eines Kautschuk-schlauches, am sichersten aber mit Hülfe eines Saugrohres, an dem Röhrenende *b* saugt (Fig. 93). Die beiden Röhrenenden

streifen vollständig aus und wischt den Apparat aussen mit einem reinen Tuche trocken ab.

Fig. 93.



Fig. 94.



5. Die Chlorcalciumröhre, ein ebenfalls leicht im Handel zu habender Apparat von vorstehender Form (Fig. 94). — Man füllt dieselbe also: zuerst verschliesst man das in die Kugel mündende Ende *a* der Röhre *ba* locker mit ein wenig Baumwolle und zwar in der Art, dass die Baumwolle etwa 1 Cm. in die enge Röhre hineinragt. Man vollbringt dies, indem man einen ganz lockeren Baumwollenpfropfen in die Mündung *c* steckt und alsdann bei *b* plötzlich und heftig saugt. — Man füllt

alsdann die Kugel der Chlorcalciumröhre mit grösseren Stückchen Chlorcalcium (§. 66. 7. b.), die Röhre *cd* mit kleineren, mit grobem Pulver untermischten bis *e*, setzt einen lockeren Baumwollenpfropf auf und verschliesst die Röhre mit einem Kork, in den ein Stückchen Glasröhre gepasst ist, schneidet den nicht eingedrehten Theil des Korkes weg, übersiegelt denselben und schmelzt die Kante des Röhrchens *fg* (Fig. 95) bei *g* ein wenig rund.

Fig. 95.



Fig. 96.



Zweckmässiger noch wendet man die in Fig. 96 abgebildete Chlorcalciumröhre an, indem man bei dieser das zum grösseren Theil in der leeren Kugel *a* verdichtete Wasser nach dem Versuche ausgiessen und auf seine Reaction etc. prüfen kann. Sie bietet zugleich den Vortheil, dass man sie weit öfter ohne neue Füllung gebrauchen kann, als eine Röhre ohne leere Kugel.

6. Ein Röhrchen von vulkanisirtem Kautschuk. Dasselbe sei so eng, dass es sich nur mit einiger Mühe einerseits über die Röhre *g* des Chlorcalciumrohres, andererseits über das Röhrenende *a* des Kaliapparates schieben lässt. Ein Umschnüren ist in dem Falle nicht nöthig. Wäre das Röhrchen etwas zu weit, so umbindet man es mit Fäden von gedrehter Seidenschnur oder auch mit ausgeglühtem Clavierdraht. — Man ersieht, dass es zweckmässig ist, das Röhrchen *g* des Chlorcalciumrohres von derselben Weite zu nehmen, welche die Röhre *a* des Kaliapparates hat. Das Kautschukröhrchen wird vor dem Gebrauche von etwa anhaftendem Schwefel gereinigt und im Wasserbade getrocknet.

7. Korkstopfen. Man nehme einen weichen, glatten, von sichtbaren Poren möglichst freien Korkstopfen, der sich in die Oeffnung des Verbrennungsrohres mit einiger Mühe höchstens zu einem Drittheil eindrehen lässt und dieselbe vollkommen schliesst, bohre mit Geduld und Sorgfalt mittelst einer feinen runden Feile ein ganz glattes und rundes Loch durch seine Achse, in welches das Röhrenende *ba* des Chlorcalciumrohres ganz genau passt, und trockne alsdann den Kork andauernd im Wasserbade. Es ist sehr zweckmässig, ausser dem zur Analyse zu verwendenden Kork einen zweiten in Reserve zu haben. — Anstatt der Korkstopfen kann man sich nach Sonnenschein *) auch der Stopfen aus gutem vulkanisirten Kautschuk bedienen. Derselbe empfiehlt solche als dauerhaft, gut schliessend und nicht hygroskopisch.

8. Mischungsmörser. Eine Reibschale von Porzellan, mehr breit

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 153.

als hoch, mit Ausguss. Sie sei innen nicht glasirt, ohne Vertiefungen und Sprünge. Man reinigt sie vor dem Gebrauche durch Ausspülen mit Wasser, stellt sie zum Trocknen an einen warmen Ort und lässt sie daselbst bis zum Gebrauche stehen.

9. Ein Saugrohr. Am besten von folgender Form (Fig. 97). In die Mündung *a* wird ein durchbohrter Kork gedreht, in dessen Oeffnung die Röhre *b* des Kaliapparates passt. Statt jenes kann man sich auch recht gut eines Kautschukschlauches bedienen.

Fig. 97.



10. Eine an beiden Enden offene, etwa 60 Cm. lange Glasröhre, welche so weit ist, dass sie sich über den Schnabel des Verbrennungsröhres schieben lässt; dieselbe wird beim Gebrauch an ein Filtrirgestell (siehe Fig. 108) angelehnt.

11. Ein Bogen Glanzpapier; derselbe ist an den Kanten zu beschneiden.

12. Kupferoxyd. Mit dem nach §. 66. 1. bereiteten Kupferoxyd*) füllt man einen etwa 100 CC. fassenden hessischen Tiegel fast voll, bedeckt ihn mit einem gehörig übergreifenden Deckel, erhitzt ihn zwischen ein paar Kohlen oder in einem geeigneten Gasofen**) zum ganz gelinden Glühen und sorgt, dass er bis zum Gebrauche gerade so weit abgekühlt ist, dass man ihn eben, aber kaum mit der Hand anfassen kann.

13. Eine Luftpumpe mit Chlorcalciumrohr (siehe Fig. 105). Wegen der Ausführung der Analysen ohne diesen Apparat vergleiche §. 176. 178. 179.

14. Heisser Sand. Derselbe wird entweder vom Sandbade genommen, oder er muss eigens zu diesem Behufe erhitzt werden. Seine Temperatur sei höher als 100°C., aber nicht so hoch, dass ein hineingestecktes Papier gebräunt wird.

15. Eine Holzrinne zur Aufnahme des Sandes, siehe Fig. 105.

16. Ein Verbrennungsofen. In früherer Zeit bediente man sich ausschliesslich des auf Holzkohlenfeuerung berechneten v. Liebig'schen Verbrennungsofens. Neben diesem kamen später Oefen mit Weingeistheizung in Gebrauch, und gegenwärtig sind in den meisten Laboratorien Gas-

*) Enthält der zur Darstellung des Kupferoxyds zu verwendende Kupferhammerschlag Kalk, so digerire man denselben erst mit Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure längere Zeit, wasche ihn aus und behandle ihn dann entweder so oder nach vorherigem Glühen in der Muffel mit chlorfreier Salpetersäure. — Chlorkupfer enthaltendes Kupferoxyd reinigt man nach E. Erlenmeyer am besten dadurch, dass man das in einer Röhre befindliche Oxyd erst in einem Strome feuchter Luft und zuletzt, wenn die entweichenden Gase Lackmuspapier nicht mehr röthen, in trockner Luft glüht, bei welchen Operationen auch alle etwa noch vorhandenen Reste von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs entfernt werden.

**) Zeitschrift f. analyt. Chem. 2. 194.

verbrennungsöfen eingeführt, nicht weil sie besser, sondern nur weil ihr Gebrauch angenehmer, reinlicher und bequemer ist. Wir betrachten zuerst den Kohlenofen, dann die Gasöfen.

a. Der v. Liebig'sche Verbrennungsöfen ist von Eisenblech, hat die Form eines langen, oben und hinten offenen Kastens und dient dazu, das Verbrennungsrohr mittelst glühender Holzkohlen zu erhitzen. — Fig. 98 zeigt denselben von oben gesehen. Er ist 50 bis 60 Cm. lang und

Fig. 98.



7 bis 8 Cm. tief; der Boden, welcher durch Ausschneiden von schmalen Streifen des Blechs in einen Rost verwandelt ist, hat eine Breite von etwa 7 Cm. Die Seitenwände sind etwas nach aussen geneigt, so dass ihre Entfernung von einander etwa 12 Cm. be-

trägt. Zum Tragen des Verbrennungsrohres dienen aufrechtstehende Stücke von starkem Eisenblech, welche die Gestalt *D* der Fig. 99 besitzen und auf dem Boden des Ofens in Zwischenräumen von etwa 5 Cm.

Fig. 99.



Fig. 100.



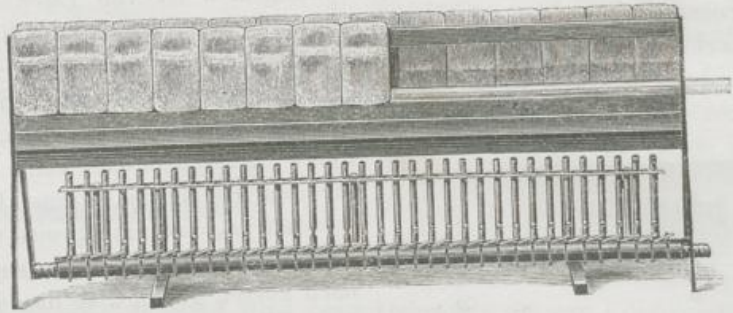
festgenietet sind. Die Höhe derselben correspondirt genau mit der runden Oeffnung in der Vorderseite des Ofens (Fig. 99 A). Diese Oeffnung sei so gross, dass die Verbrennungs-

röhre mit Leichtigkeit hindurchgeschoben werden kann. Von den beiden Schirmen hat der eine die Form der Fig. 100, der andere die der Fig. 99 A, wenn man sich an der oberen Kante derselben einen umgebogenen Rand denkt. Ihre Ausschnitte seien so weit, dass die Röhre mit Leichtigkeit hineingelegt werden kann. — Den Verbrennungsöfen stellt man zweckmässig auf zwei auf einer festen Unterlage ruhende Backsteine und gibt ihm eine etwas nach vorn geneigte Lage, indem man zwischen die Unterlagen ein Holz schiebt (siehe Fig. 106). Die vorderen Rostöffnungen jedoch dürfen durch die Backsteine nicht verschlossen werden. Hat man gute Röhren, so bewirkt man die geneigte Lage des Ofens zweckmässiger, indem man ein Eisenstäbchen oder ein Ziegelstück zwischen den Ofen und den Backstein, auf dem er ruht, schiebt, in diesem Falle hat die Luft zu allen Rostöffnungen Zutritt; oder man stellt, wie es jetzt gewöhnlich geschieht, den Ofen geradezu auf einen Dreifuss. — Legt man die Röhre in eine flach gewölbte Rinne von ganz dünnem Eisenblech, so wird sie sehr geschont.

b. Gasöfen zur Erhitzung von Röhren sind von den verschiedensten Einrichtungen in Vorschlag und Gebrauch gekommen*).

*) Vergl. die Abhandlungen von v. Baumhauer (Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 21), — Hofmann (ebendasselbst 90. 235), — Sonnenschein (Journ. f. prakt. Chem. 55. 478), — Magnus (Journ. f. prakt. Chem. 60. 32), — Wetherill (v. Liebig-Kopp's Jahresber. 1855. 828), — Pebal (Annal. d. Chem. u. Pharm. Fresenius, quantitative Analyse.

Fig. 101 stellt eine besonders häufig angewandte Construction dar*): Der Apparat besteht aus zwei Theilen, dem Lampensysteme und dem Gestelle. Jenes ist gebildet aus 24 bis 36 Bunsen'schen Brennern, von Fig. 101.



denen jeder mit einem besonderen Hahn versehen ist. Dieselben sind aufgeschraubt auf eine 75 bis 90 Cm. lange, 25 Mm. weite Röhre, welche durch 2 oder 3 genügend weite Röhrenansätze mit dem gaszuführenden Rohre verbunden ist. Die Brennröhren sind oben bald rund, bald schlitzförmig. Das eiserne Gestell, welches die Figur zeigt, ist das v. Babo'sche. Die Flammen schlagen durch einen Schlitz, umspülen das in einer mit Magnesia oder Asbest ausgefütterten, auf schmalen Trägern ruhenden Eisenblechrinne liegende Rohr und entweichen oben wiederum durch einen Schlitz. Die Hitze wird zusammengehalten und reverberirt durch die zu beiden Seiten aufgesetzten, zusammen einen Dom bildenden feuerfesten Thonstücke, von denen die auf einer Seite ein für alle Mal befestigt, die auf der anderen aber einzeln beweglich sind, so dass man sie je nach Bedarf aufstellen und wegnehmen kann.

Als sehr bewährt wird mir auch der Heintz'sche Apparat gerühmt. Derselbe findet sich in der Preisliste von Hugershoff in Leipzig 1861, S. 31 abgebildet. Ich kenne denselben nicht aus eigenem Gebrauche. — Wesentlich abweichend in der Einrichtung und in seinen Leistungen ganz vorzüglich ist der von A. W. Hofmann**) construirte, namentlich in England verbreitete Ofen, dessen Einrichtung sich aus Fig. 102 und Fig. 103 ergibt.

In die etwa 90 Centimeter lange und 2 Centimeter dicke Messingröhre *a* (in Fig. 102), welche auf beiden Seiten mit der Gasleitung in Verbindung steht, sind 30 bis 34 mit Hähnen versehene, 30 Centimeter hohe und 1 Centimeter dicke Röhren *b* befestigt, deren jede einen 15 Cen-

95. 24), J. Lehmann (Annal. d. Chem. u. Pharm. 102. 180), — v. Babo (Ber. über die Verhandl. der Gesellsch. f. Beförderung der Naturw. zu Freiburg im Br. 1857. Nr. 22 u. 23), — Heintz (Pogg. Annal. 103. 142), — G. J. Mulder (Scheik. Verhandl. en Onderzoek. II. deel, 2. stuk. Onderz. 289), — A. W. Hofmann (Annal. d. Chem. u. Pharm. 107. 37), — Berthelot (Compt. Rend. 48. 469).

*) Vergl. das Preisverzeichniss Nr. 5 der Bunsen'schen Apparate vom Universitätsmechanikus Desaga in Heidelberg. Braunschweig bei Fr. Vieweg u. Sohn 1863.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 107. 39.

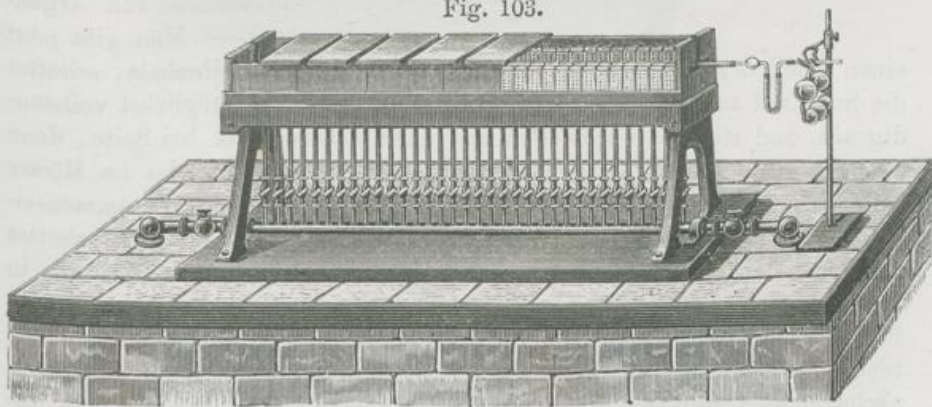
timeter langen und 15 Centimeter dicken Querarm *cc* trägt. In jeden dieser Querarme sind fünf gewöhnliche Gasbrenner

Fig. 102.



(Fischschwanzbrenner, welche bei vollem Lichteffect beiläufig 4 Cubikfuss Gas verbrauchen) eingeschraubt, auf welche man die entsprechende Anzahl von Thonbrennern aufsetzen kann. Die Thonbrenner *d, d, d, d* sind einfache, stark gebrannte, hohle, oben geschlossene Cylinder von gewöhnlichem Pfeifenthon oder ähnlicher Masse, 8,5 Centimeter hoch, von 2 Centimeter äusserem und 1 Centimeter innerem Durchmesser, deren Seitenwände mit vielen kleinen Oeffnungen versehen sind vom Durchmesser einer Stecknadel. Ein Cylinder von angegebenen Dimensionen hat 10 Reihen, jede von 15 Löchern. Die Thonbrenner *e* sind ganz ähnlich beschaffen, aber nur 4,5 Centimeter hoch und 70 bis 80 Brennlöcher enthaltend. Die niedrigeren Thonbrenner dienen als Unterlage für die Verbrennungsröhre *f*, welche auf diese Art in eine Rinne von Thon zu liegen kommt. Das ganze System der neben einander stehenden Brennerarme erhält durch einen starken eisernen Rahmen *g, g* die nöthige Stabilität. Dieser ruht auf zwei starken gusseisernen Füßen *h, h*, welche auf die eiserne Platte *i* aufgeschraubt sind. Der eiserne Rahmen *g, g* enthält überdies eine Rinne, in welche sich bewegliche Seitenplatten von Thon, *k, k*, einschieben lassen. Letztere sind von derselben Höhe wie die grösseren Brenner; da sie aber auf dem Rahmen aufsitzen, so überragen sie dieselben um etwa 1,5 Centimeter. Auf die Seitenplatten endlich werden bewegliche Deckplatten *l*, gleichfalls von Thon, aufgelegt. Die ganze Anordnung ergibt sich aus Fig. 103.

Fig. 103.



In dem vorderen, dem Kaliapparate zugewendeten Theile sind die Seitenplatten und Deckplatten weggelassen, um die Stellung der Thonbrenner zu veranschaulichen. Während der Verbrennung sind alle Bren-

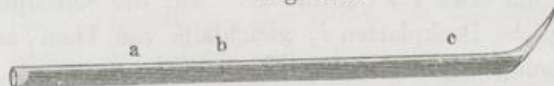
ner mit Thonplatten umgeben, wie dies der hintere Theil des Apparates darstellt. Der geeignetste Zwischenraum zwischen den einzelnen Brennern ist 3 Millimeter. Da es von Wichtigkeit für eine gleichmässige Temperatur ist, dass die Entfernung zwischen den einzelnen Brennerarmen sich stets gleich bleiben, so ist die Stellung derselben durch entsprechende Vertiefungen in dem eisernen Rahmen *g, g* (Fig. 102) noch besonders gesichert.

II. Ausführung der Analyse.

a. Man bestimmt zuerst das Gewicht des Kaliapparates, nachher das der Chlorcalciumröhre, bringt sodann von der Substanz etwa 0,350 bis 0,600 Grm. (bei sauerstoffreichen mehr, bei sauerstoffarmen weniger) in das nicht mehr warme Röhrchen, sorgt, dass an den Wänden des Röhrchens, wenigstens oben, keine Substanz hängt, und wägt dasselbe mit seinem Inhalte genau. Da man das Gewicht des leeren Röhrchens beiläufig kennt, so ist man sichergestellt, dass man nicht zu viel oder zu wenig Substanz darin hat. Man verschliesst es mit einem glatten Korke, den man zweckmässig mit Stanniol überzieht.

b. Man breitet auf einem reinen Tisch den Bogen Glanzpapier aus und stellt den noch ziemlich warmen Mischungsmörser darauf, spült alsdann die noch warme Verbrennungsröhre wie auch die Reibschale mit ein wenig des noch warmen Kupferoxyds aus (das so gebrauchte Kupferoxyd wird zurückgelegt) und füllt nunmehr die Verbrennungsröhre bis an den Strich *b* (Fig. 104) mit Kupferoxyd an, und zwar direct aus dem Tiegel, indem man das Oxyd mit dem Rohre gleichsam

Fig. 104.



schöpft (oder auch mit Hilfe eines kleinen warmen Trichterchens von Kupferblech und eines Theelöffels von Argentan). — Man gibt jetzt

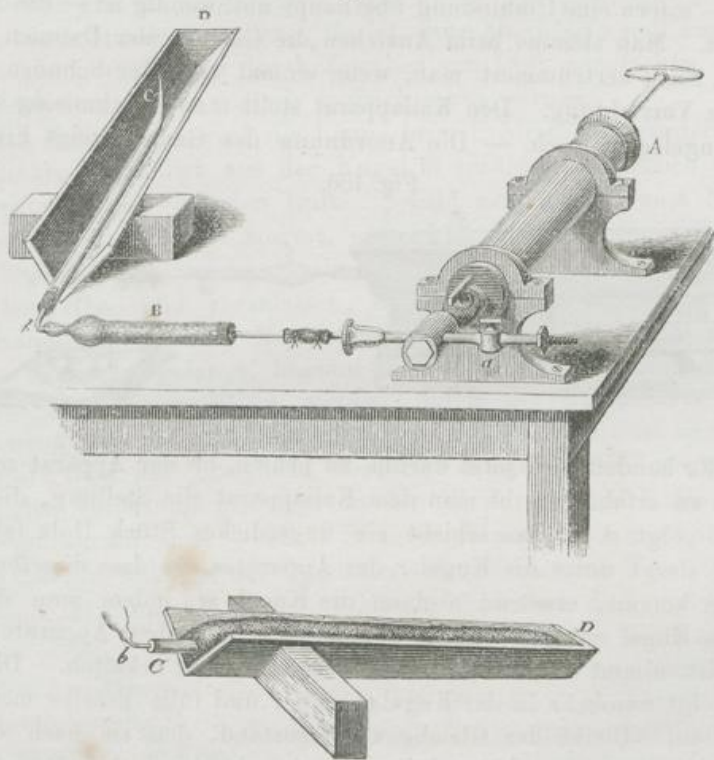
einen Theil des Kupferoxyds aus der Röhre in die Reibschale, schüttet die Substanz aus dem Röhrchen darauf, klopft dieses möglichst vollständig aus, und stellt es einstweilen an einen sicheren Ort bei Seite, denn es muss noch zurückgewogen werden. Man mengt nun das im Mörser befindliche Kupferoxyd mit der Substanz durch fleissiges Zusammenreiben (wobei heftiges Aufdrücken zu vermeiden ist) aufs Innigste, schüttet dann fast den ganzen Rest des in die Röhre eingefüllten Kupferoxyds in die Reibschale, so dass nur eine 3 bis 4 Cm. betragende Lage in der Röhre bleibt, und mischt das hinzugekommene Oxyd mit dem ersterhaltenen Gemenge genau. Man nimmt jetzt den Pistill aus dem Mörser, nachdem man ihn rein abgeklopft hat, und füllt die Mischung in das Rohr, indem man sie mit diesem mit Hilfe einer drehenden Bewegung gewissermaassen schöpft. Den im Mörser bleibenden Rest schüttet man auf ein glattes Kartenblatt und von diesem in die Röhre. — Man gibt alsdann neuerdings eine kleine Portion Kupferoxyd in die Reibschale,

eine
klein
warr
Verb
bewe
oxyd

reibt dieselbe damit aus, bringt es dann ebenfalls in die Röhre (wodurch diese etwa bis *a* angefüllt sein wird), füllt dieselbe zuletzt mit reinem Kupferoxyd bis auf etwa 3 bis 4 Cm. an und verschliesst sie einstweilen mit einem Korke. — Das Einfüllen des Gemisches in die Röhre nimmt man über dem Bogen Papier vor, damit, wenn etwa etwas verschüttet wird, dasselbe wieder in den Mörser gebracht werden kann*).

c. Man klopft die gefüllte Röhre der Länge nach wiederholt auf einen Tisch auf, so dass der Schnabel der Röhre von Kupferoxyd völlig frei wird, und sich über der Mischung ein Canal bildet, so wie dies die Schattirung in Fig. 104 anzeigt. Kann man seinen Zweck auf die angeführte Weise nicht erreichen (wie dies bei falscher Form des Schnabels häufig vorkommt), so stösst man die Röhre wagerecht mit ihrer Mündung einigemal gegen einen Tisch. — Man legt dieselbe alsdann in die Holzrinne *D* (Fig. 105), verbindet sie mittelst eines Korkes mit dem Chlor-

Fig. 105.



*) In G. J. Mulder's Laboratorium habe ich die Operation des Einfüllens auf eine andere, gewiss nicht minder zweckmässige Art vornehmen sehen. Die in einer kleinen kupfernen Reibschale bereitete Mischung wurde nämlich durch einen glatten, warmen, kupfernen Trichter in die in einem Retortenhalter aufrecht eingespannte Verbrennungsröhre eingeschüttet, was sich leicht und mit grosser Geschwindigkeit bewerkstelligen liess. — Der vordere Theil der Röhre wird mit körnigem Kupferoxyd gefüllt, dessen Schicht mindestens 2 Decimeter betragen muss, ein Canal in

calciumrohr *B*, welches andererseits mit einer Handluftpumpe in Verbindung steht, und umgibt die Verbrennungsröhre ihrer ganzen Länge nach mit dem heissen Sande. Man pumpt jetzt die Luft langsam aus (bei schnellem unvorsichtigen Ziehen pumpt man einen Theil der Mischung in die Chlorcalciumröhre), lässt alsdann durch Oeffnen des Hahnes *a* neue (beim Durchstreichen durch die Chlorcalciumröhre vollständig getrocknete) Luft eintreten, pumpt wieder aus und wiederholt dies 10- bis 12mal. Man kann alsdann sicher sein, alle und jede Feuchtigkeit, die das Kupferoxyd beim Mischen angezogen haben könnte, aus der Röhre entfernt zu haben.

d. Man verbindet das Ende *b* (Fig. 106) der gewogenen Chlorcalciumröhre mittelst des getrockneten Korkes mit dem Verbrennungsrohre, legt dieses in den auf seiner Unterlage etwas nach vorn geneigt stehenden Verbrennungsofen, verbindet alsdann das Ende β des Chlorcalciumrohrs mittelst des Kautschukröhrchens mit dem Ende *m* des Kaliapparates und schnürt — sofern eine Umbindung überhaupt nothwendig ist — die Seidenfäden fest. Man stemme beim Anziehen die Gelenke der Daumen gegen einander, sonst zertrümmert man, wenn einmal eine der Schnüre reisst, die ganze Vorrichtung. Den Kaliapparat stellt man zweckmässig auf ein zusammengelegtes Tuch. — Die Anordnung des Ganzen zeigt Fig. 106.

Fig. 106.



e. Es handelt sich jetzt darum, zu prüfen, ob der Apparat schliesst. Um dies zu erfahren, gibt man dem Kaliapparat die Stellung, die er in Fig. 106 zeigt, d. h. man schiebt ein fingerdickes Stück Holz (*s*), einen Kork od. dergl. unter die Kugel *r* des Apparates, so dass dieselbe höher zu liegen kommt, erwärmt alsdann die Kugel *m*, indem man ihr eine glühende Kugel nähert, bis eine Portion Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, nimmt dann das Holz *s* weg und lässt erkalten. Die Kalilauge steigt nunmehr in der Kugel *m* empor und füllt dieselbe mehr oder weniger an. Bleibt der Gleichgewichtszustand, den sie nach völligem Erkalten angenommen hat, einige Minuten hindurch derselbe, so kann man überzeugt sein, dass der Apparat schliesst; stellt sich hingegen die Lauge in beiden Schenkeln allmählich wieder gleich hoch, so schliesst er nicht. (Man benutzt die Zeit zwischen beiden Beobachtungen zweck-

demselben nicht gestattet und durch einen Pfropf von Asbest oder Kupferdrehspänen Sorge getragen, dass kein Kupferoxyd durch die Gase fortgetrieben werde; vergl. Zeitschr. f. Anal. Chem. 1. 7.

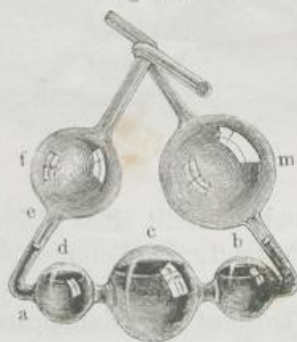
[§. 174]

mässig zum Zurückwägen des Röhrchens, in dem man die Substanz abgewogen hatte.)

f. Man rückt die Verbrennungsröhre so zurecht, dass sie einen starken Zoll aus dem Ofen herausragt, hängt den einfachen Schirm zum Schutze des Korkes über den Vorderrand des Ofens und setzt den doppelten etwa zwei Zoll davon entfernt über die Röhre (siehe Fig. 106), schiebt das Holz *s* wieder bei *r* unter den Kaliapparat und legt alsdann zuerst unter den durch den Schirm abgeschlossenen Theil der Röhre kleine, völlig glühende Kohlen, umgibt allmählich diesen Theil ganz damit und lässt ihn ins Glühen kommen. Man setzt jetzt den Schirm einen Zoll zurück, legt neue Kohlen auf und fährt auf diese Weise fort, indem man immer erst dann weiter rückt, wenn der vor dem Schirm liegende Theil völlig glüht, bis ans Ende der Röhre. Man trägt Sorge, dass alle vor dem Schirm im Ofen liegenden Theile der Röhre stets im Glühen bleiben. Der aus dem Ofen herausragende Theil muss so heiss gehalten werden, dass man ihn mit den Fingern nur sehr kurze Zeit anfassen kann, ohne sich zu verbrennen. Die ganze Operation ist in der Regel in $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde beendigt. Es ist ganz überflüssig und zweckwidrig, die Kohlen fortwährend durch Zuwehen von Luft anzufachen. Dasselbe geschieht nur zuletzt, wie wir sogleich sehen werden.

Im Kaliapparat wird die Lauge beim Erhitzen des vorderen Theiles der Röhre allmählich aus der Kugel *m* verdrängt, lediglich durch die Ausdehnung der erhitzten Luft. Sobald man an das zum Nachspülen verwendete Kupferoxyd kommt, entwickelt sich ein wenig Kohlensäure und Wasserdampf, welche die im ganzen Apparate befindliche Luft vor sich hertreiben und veranlassen, dass dieselbe in grossen Blasen durch den Kaliapparat geht. — Sowie man aber mit der Erhitzung zur eigentlichen Mischung gelangt, beginnt eine raschere Gasentwicklung. Die anfangs kommenden Blasen werden, indem der Kohlensäure noch Luft beigemischt ist, nur zum Theil, die später kommenden aber so vollständig absorbiert, dass nur manchmal noch eine Luftblase hindurchgeht. Man leitet den Verbrennungsprocess in der Weise, dass sich die Blasen in Zwischenräumen von $\frac{1}{2}$ bis 1 Secunde folgen. Die normale Stellung der Kalilauge während der Operation erkennt man aus Fig. 107.

Fig. 107.



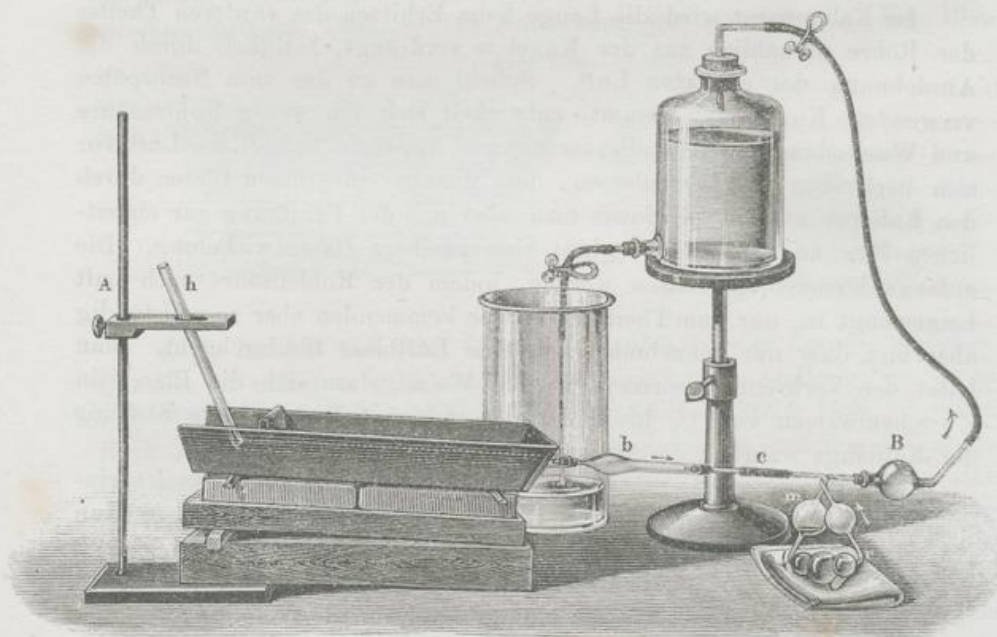
Man sieht hieraus, dass eine durch *m* eintretende Luftblase erst in die Kugel *b*, dann von *b* nach *c*, und von *c* nach *d* glückt, über die in *d* befindliche Lauge hinstreicht und endlich durch die die Oeffnung der Röhre *ae* eben noch sperrende Lauge in *f* austritt.

g. Wenn die ganze Röhre mit glühenden Kohlen umgeben ist, und die Gasentwicklung nachgelassen hat, facht man, mit Hülfe eines Stückes Pappe, die Kohlen etwas an; und wenn auch jetzt keine Gasblasen

mehr kommen, stellt man zuerst den Kaliapparat gerade, nimmt alsdann die Kohlen am hintersten Ende der Röhre weg und stellt den Schirm vor den Schnabel. Die hierdurch bewirkte Abkühlung einerseits, und das Absorbirtwerden der im Kaliapparat befindlichen Kohlensäure andererseits bewirken, dass die Lauge in demselben am Anfange langsam, sobald sie aber einmal in die Kugel *m* gekommen ist, schnell zurücksteigt. (Es ist hierbei, wenn man den Kaliapparat gerade gestellt hat, nicht die mindeste Gefahr des Zurücktretens in die Chlorcalciumröhre vorhanden.) Wenn sich die Kugel *m* etwa zur Hälfte mit Lauge gefüllt hat, kneipt man mittelst einer Drahtzange oder Scheere das Spitzchen des Schnabels der Verbrennungsröhre ab. Sobald dies geschehen, setzt sich die Lauge im Kaliapparat wieder ins Gleichgewicht. Man gibt demselben jetzt wieder seine ursprüngliche schiefe Stellung, steckt die (§. 174. 10.) erwähnte, an den Arm eines Filtrirgestells gelehnte Glasröhre über den Schnabel und saugt mittelst der Saugpipette oder eines Kautschukschlauches langsam Luft aus, und zwar so lange, bis sich die zuletzt kommenden Blasen im Kaliapparate nicht mehr verkleinern.

Die Anordnung, welche der Apparat dabei hat, zeigt Fig. 108.

Fig. 108.



Saugt man die Luft anstatt mit dem Munde mittelst eines kleinen Aspirators (Fig. 108) aus, so hat man den Vortheil, das Volumen der durchgesaugten Luft genau bestimmen zu können.

Die Analyse ist jetzt beendigt. — Man entfernt den Kaliapparat,

dreht die Chlorcalciumröhre sammt dem Stopfen, welcher nicht angebrannt sein darf, aus der Röhre, nimmt alsdann auch diesen weg und stellt die Chlorcalciumröhre aufrecht (die Kugel nach oben) hin. Nach Verlauf einer halben Stunde wägt man den Kaliapparat und die Chlorcalciumröhre und schreitet alsdann zur Berechnung der Resultate. Dieselben fallen im Ganzen sehr befriedigend aus. Den Kohlenstoff erhält man fast ganz genau, jedoch eher etwas zu gering, etwa 0,1 Proc., als zu hoch. Es kommen hier einige Fehlerquellen in Betracht, von denen jedoch keine das Resultat erheblich ändert, und die sich gegenseitig theilweise compensiren. Erstens wird durch die die Kalilauge während der Verbrennung und zuletzt beim Durchsaugen durchströmende Luft eine Spur Feuchtigkeit aus ersterer weggeführt. Dieser Fehler wird vermehrt, wenn die Gasentwicklung sehr rasch ist, in welchem Falle die Kalilauge sich erwärmt, sowie wenn Stickgas oder Sauerstoffgas durch den Kaliapparat streichen (vergl. §. 178 und §. 183). Er lässt sich beseitigen, wenn man vor den Kaliapparat ein mitgewogenes Röhrchen mit festem Kalihydrat oder Natronkalk bringt. — Zweitens werden mit der zuletzt hindurchgesaugten Luft Spuren von Kohlensäure aus der Atmosphäre in den Kaliapparat hineingesaugt. Dieser Umstand lässt sich beseitigen, wenn man beim Durchsaugen den Schnabel der Röhre mit einem Kalihydrat enthaltenden Rohre durch einen Kork oder Schlauch verbindet. — Drittens wird bei an Wasser oder Wasserstoff sehr reichen Verbindungen das Gewicht des Kaliapparates dadurch nicht selten ein wenig vermehrt, dass die Kohlensäure im Chlorcalciumrohr nicht absolut getrocknet wird, ein Fehler, dem man dadurch vorbeugen könnte, dass man hinter das Chlorcalciumrohr ein Röhrchen mit Asbest bringt, der mit Schwefelsäurehydrat befeuchtet ist.

Den Wasserstoff erhält man in den meisten Fällen etwas zu hoch und zwar durchschnittlich um 0,1 bis 0,15 Proc., was hauptsächlich daher rührt, dass zuletzt mit der Luft ein wenig Feuchtigkeit in das Chlorcalciumrohr gesaugt wird, eine Sache, der durch ein beim Durchsaugen aufgestecktes Kalihydrat enthaltendes Rohr vorgebeugt werden kann. — Ich bemerke ausdrücklich, dass es bei Weitem in den meisten Fällen höchst überflüssig ist, zur Vermeidung dieser Fehlerquellen das Verfahren complicirter zu machen, zumal man ihren Einfluss auf die Resultate durch unzählige Versuche kennt.

2. Bunsen's Modification des in 1. beschriebenen Verfahrens*).

§. 175.

Das Wesen dieser Modification, welche namentlich dann der in 1. beschriebenen Methode vorgezogen werden muss, wenn man mit sehr hy-

*) Kolbe im Handwörterbuch der Chemie, Supplemente S. 186. — A. Strecker im Handwörterbuch der Chemie, zweite Auflage, I. 852.

groskopischen Substanzen oder mit solchen zu thun hat, die sich ohne Gefahr einer Zersetzung nicht mit warmem Kupferoxyd mischen lassen, besteht darin, dass man das Kupferoxyd in einer verschlossenen Röhre oder einem verschlossenen Kolben erkalten lässt, dass die Mischung der Substanz mit dem Kupferoxyde nicht in einer Reibschale, sondern in der Röhre selbst geschieht, und dass somit — da bei dieser Art des Mischens dem Kupferoxyde die Gelegenheit benommen ist, Wasser aus der Luft anzuziehen — das Auspumpen der Röhre erspart wird.

Das Abwägen der getrockneten Substanz geschieht in einem etwa 20 Cm. langen, am einen Ende zugeschmolzenen, dünnwandigen Glasröhrchen von etwa 7 Millim. innerem Durchmesser, dessen offenes Ende durch einen kleinen glatten Kork während des Wägens verschlossen wird.

Ausser diesem Röhrchen erfordert das Bunsen'sche Verfahren: Verbrennungsrohr, Kaliapparat, Chlorcalciumrohr, vulkanisirtes Kautschukröhrchen, durchbohrten Kork, Saugrohr, Verbrennungssofen und Kupferoxyd (siehe §. 174).

Um das frisch ausgeglühte Kupferoxyd erkalten zu lassen und es in die Verbrennungsröhre einzufüllen, ohne dass es Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, bedient man sich einer weiteren, am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre oder eines Kolbens (Fig. 109).

Das Kupferoxyd wird noch sehr heiss eingefüllt und dann die Röhre oder der Kolben mit einem Kork luftdicht verschlossen. Es ist zeitersparend, wenn man gleich so viel Kupferoxyd einfüllt, als man zu mehreren Analysen bedarf. Bei gutem Verschluss ist der Inhalt nach mehreren Tagen noch brauchbar, auch wenn man davon bereits einen Theil verbraucht und den Kolben schon mehrmals geöffnet hat.

Fig. 109.



Fig. 110.

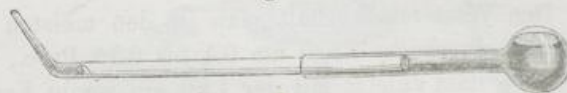


Fig. 111.



Das Füllen der getrockneten und mit etwas Kupferoxyd ausgespülten Röhre geschieht auf folgende Weise. Man bringt zuerst in das hintere Ende derselben eine etwa 10 Cm. lange Schicht Kupferoxyd, dadurch, dass man das Verbrennungsrohr in die das Kupferoxyd enthaltende Röhre oder den Kolben einschiebt (Fig. 110) und bei schiefer Richtung etwas klopft.

Kurz zuvor ist das die Substanz enthaltende Röhrchen mit dem Kork genau gewogen worden. Nachdem man den Kork behutsam ab-

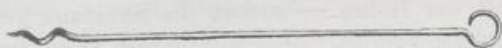
genommen hat, so dass kein Stäubchen dabei verloren geht, führt man jenes mit dem offenen Ende so tief wie möglich in die Verbrennungsröhre ein und giesst daraus, während beide, wie in Fig. 111, ein wenig abwärts geneigt sind, durch Drehen desselben nach Gutdünken die zur Analyse nöthige Quantität aus. Man drückt hierbei den Rand des Röhrchens gelinde gegen die obere Wand des Verbrennungsrohres, um zu verhindern, dass er mit dem bereits ausgeschütteten Pulver in Berührung kommt.

Sobald man auf diese Weise eine genügende Menge davon ausgegossen hat, bringt man die Verbrennungsröhre wieder in die horizontale Lage, so dass das Röhrchen dadurch eine etwas geneigte Stellung bekommt, nämlich mit dem verschlossenen Ende abwärts gekehrt ist. Wenn man es alsdann langsam, drehend herauszieht, so fallen die pulverförmigen Theile, welche am Rande der Oeffnung liegen, wieder ins Röhrchen, so dass die Stelle frei wird, welche den Kork umschliesst. Es wird darauf augenblicklich wieder verkorkt und gewogen, während dem man die Verbrennungsröhre ebenfalls durch einen Kork verschlossen hält. Die Gewichts-differenz ergibt die Menge der ausgeschütteten, zur Verbrennung angewandten Substanz.

Man bringt alsdann aus dem Füllrohr oder Kolben eine der vorigen gleiche Menge Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre, und spült damit zugleich die an den Wänden derselben noch haftenden Partikelchen der Substanz hinunter, so dass sich nun im hinteren Theile des Rohres eine etwa 20 Cm. lange Lage von Kupferoxyd befindet, in deren Mitte die Substanz angehäuft liegt.

Die Mischung geschieht mittelst eines korkzieherförmig (einmal) gewundenen, vorn zugespitzten blanken Eisendrahts, Fig. 112, durch rasche, theils drehende, theils auf- und abwärts gehende Bewegung. Sie ist in wenigen Minuten beendet, und bei pulverförmigen Körpern, welche nicht zusammenbacken, so vollständig, dass die kleinsten Theilchen mit dem Auge nicht mehr unterschieden werden können. — Die Verbrennung geschieht alsdann wie in §. 174.

Fig. 112.



F e s t e K ö r p e r .

β. Schwer verbrennliche, nichtflüchtige, z. B. manche harzartige und extractive Substanzen, Steinkohle etc.

Wenn man dieselben nach den in §. 174 und 175 angegebenen Methoden behandelt, so bleiben leicht kleine Theile abgeschiedenen Kohlenstoffs unverbrannt. Um dies zu verhüten, wendet man eine der folgenden Methoden an.

1. Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, beziehungsweise mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsauren Kali.

§. 176.

Von den §. 174 genannten Gegenständen braucht man alle mit Ausnahme des Kupferoxydes; dagegen hat man chromsaures Bleioxyd (§. 66. 2.) nöthig. Man erhitzt eine zur Füllung der Röhre, welche man (da das chromsaure Bleioxyd bei gleichem Volumen eine viel grössere Menge verwendbaren Sauerstoff enthält als das Kupferoxyd) ziemlich eng wählen kann, mehr als hinreichende Menge in einer Platin- oder Porzellanschale über der Gas- oder Berzelius'schen Lampe bis zum Braunwerden und sorgt, dass dasselbe bis zum Gebrauch auf etwa 100°C. oder auch noch weiter abgekühlt ist.

Das Verfahren ist dem in §. 174. beschriebenen vollkommen gleich. Früher glaubte man bei Anwendung des chromsauren Bleioxyds das Auspumpen der erwärmten Röhre unterlassen zu können, weil man das chromsaure Bleioxyd für nicht oder doch für viel weniger hygroskopisch hielt als das Kupferoxyd. Seit aber Erdmann (Journ. für prakt. Chem. 81, 180) nachgewiesen hat, dass diese Ansicht eine unbegründete ist, und dass chromsaures Bleioxyd eben so rasch Feuchtigkeit anzieht als Kupferoxyd, liegt zu der Unterlassung des Auspumpens kein Grund mehr vor.

Da das chromsaure Bleioxyd hauptsächlich dadurch vollständiger oxydirend wirkt als das Kupferoxyd, dass es bei gehöriger Hitze schmilzt, so hat man zuletzt die Temperatur durch Anfachen der Kohlen etc. so zu steigern, dass der ganze Inhalt der Röhre — soweit die Substanz gelegen hat — zum völligen Schmelzen kommt. Den vorderen Theil der Röhre so stark zu erhitzen, ist unzweckmässig, da hierdurch das chromsaure Bleioxyd alle Porosität verliert und etwa entwichene noch unverbrannte Zersetzungsproducte nicht mehr gehörig zu verbrennen vermag.

Weil auch das nicht geschmolzene chromsaure Bleioxyd in letzterer Beziehung vermöge seiner schweren Beschaffenheit Manches zu wünschen übrig lässt, so füllt man den vorderen Theil der Röhre statt mit solchem zweckmässiger mit grob gepulvertem stark geglühtem Kupferoxyd, oder auch mit Kupferdrehspänen, welche man durch Glühen in der Muffel, auch wohl in einem Tiegel bei Luftzutritt, oberflächlich oxydirt hat.

Bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen, z. B. Graphit, ist es wünschenswerth, dass die Masse nicht allein leicht zusammenbacke, sondern auch zuletzt etwas mehr Sauerstoff ausbebe, als dies bei dem chromsauren Bleioxyd der Fall ist. Man setzt daher in solchen Fällen dem chromsauren Bleioxyd zweckmässig $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes nach dem Schmelzen gepulvertes saures chromsaures Kali zu. Mit Hülfe dieses Zu-

satzes gelingt es, auch ganz schwierig verbrennende Körper vollständig zu oxydiren (v. Liebig*).

2. Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali.

§. 177.

Man bedarf hierzu aller der in §. 174, beziehungsweise §. 175 genannten Gegenstände und ausserdem einer kleinen Menge chlorsauren Kalis. Um es von Wasser zu befreien, erhitzt man dasselbe, bis es eben schmilzt, zerstösst es nach dem Erkalten zu grobem Pulver und bewahrt es an einem warmen Ort bis zum Gebrauch auf.

Das Verfahren ist dasselbe wie in §. 174 oder 175, mit dem Unterschiede, dass man die Schicht Kupferoxyd im hintersten Theil der Röhre etwas gross (5 Cm. lang) macht und durch Umschütteln mit etwa $\frac{1}{8}$ (3 bis 4 Grm.) chlorsauren Kalis mischt. Man füllt dann 2 Cm. reines Kupferoxyd und sodann die Mischung ein. — Wenn man beim Erhitzen sich der Stelle nähert, an der das chlorsaure Kali liegt, so muss man beim Auflegen der Kohlen oder beim Oeffnen der Gashahnen ausserordentlich vorsichtig sein, so dass sich das chlorsaure Kali nur ganz allmählich zersetzt; im anderen Falle wird durch den zu heftigen Gasstrom ein Theilchen der Kalilauge herausgeworfen und die Analyse ist verloren.

Das aus dem chlorsauren Kali entwickelte Sauerstoffgas treibt die die Röhre erfüllende Kohlensäure vor sich her, verbrennt alle unverbrannten Kohlentheilchen und oxydirt das reducirte Kupfer. Es kann daher erst dann Sauerstoffgas durch den Kaliapparat austreten, wenn alles Oxydirbare oxydirt worden ist.

Ist in dieser Weise zuletzt viel Gas unabsorbirt durch den Kaliapparat hindurchgegangen, so ist es unnöthig, die Spitze der Röhre abzukneipen und Luft durch dieselbe zu saugen, da in der Röhre nur Sauerstoff, aber keine Kohlensäure und kein Wasserdampf mehr enthalten ist. Durch das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat muss aber jedenfalls Luft durchgesaugt werden (am besten getrocknete und von Kohlensäure befreite), da ja sonst diese Apparate mit Sauerstoffgas erfüllt gewogen werden würden.

Das chlorsaure Kali zersetzt sich, wie bekannt, etwas stürmisch. Man kann daher statt desselben auch das ruhigerer Zersetzung unterliegende, durch Erhitzen des chlorsauren Kalis dargestellte, überchlorsaure Kali anwenden, wie dies Bunsen zuerst vorgeschlagen hat. Man bringt es im geschmolzenen Zustande und noch heiss in den hintersten Theil

*) Belege zu dieser sehr empfehlenswerthen Methode lieferte Mayer (Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 204).

der Röhre, setzt einen lockeren Pfropf frisch ausgeglühten Asbestes darauf und füllt dann wie gewöhnlich. Befolgt man die in §. 175 angegebene Bunsen'sche Mischungsmethode, so muss stets nach dieser Angabe verfahren werden.

Da das den Kaliapparat durchstreichende trockene Sauerstoffgas etwas Wasserdampf aus der Kalilauge wegführt, so verbindet man die Ausgangsröhre des Kaliapparates zweckmässig mit einer kleinen, mitzuwägenden, mit Kalihydrat gefüllten Röhre und zwar entweder mittelst eines Korkes oder durch ein kleines Röhrchen von vulkanisirtem Kautschuk. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates sammt der dieses Röhrchens ist gleich der aufgenommenen Kohlensäure.

3. Verbrennung mit Kupferoxyd und gasförmigem Sauerstoff.

§. 178.

Viele Chemiker sind gegenwärtig bei der Analyse organischer Körper von den im Vorhergehenden beschriebenen Verfahrungsweisen abgewichen und verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas, welches aus einem Gasometer zugeleitet wird. Hess, Dumas und Stas, Erdmann und Marchand, Wöhler und Andere haben Verfahrungsweisen beschrieben, welche sich auf dieses Princip gründen. Sie wenden dieselben nicht nur zur Verbrennung schwer verbrennlicher Substanzen, sondern ganz allgemein zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in organischen Substanzen an.

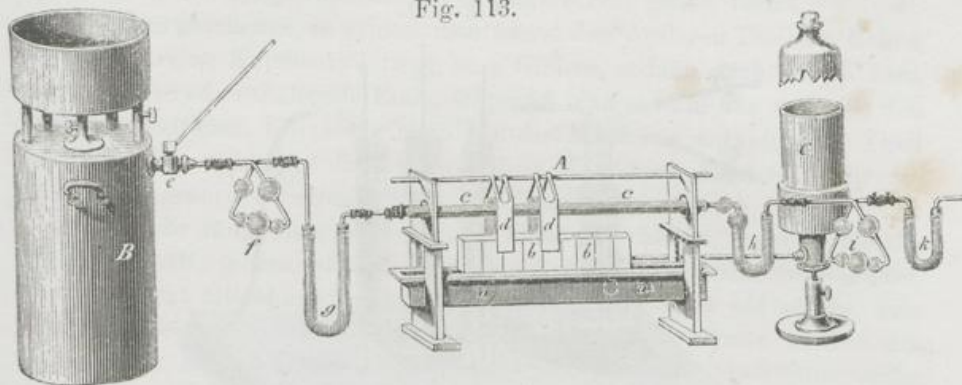
Da diese Methoden ausser dem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer Vorrichtungen erfordern, um das Sauerstoffgas vollkommen zu trocknen und von Kohlensäure zu befreien, so ersieht man leicht, dass ihr Apparat complicirter ist als der so einfache v. Liebig'sche oder Bunsen'sche. Sie empfehlen sich daher hauptsächlich dann, wenn grössere Reihen organischer Elementaranalysen nach einander ausgeführt werden sollen, sowie insbesondere bei der Analyse von Substanzen, die, weil sie nicht pulverisirbar sind, mit dem Kupferoxyd nicht innig gemischt werden können.

Zur Erhitzung des Verbrennungsrohres bedienten sich Hess, wie Erdmann und Marchand des Weingeistes. Die Fig. 113 stellt den von Hess angewandten Apparat mit Weingeistheizung dar. Zieht man — wie dies jetzt häufig geschieht — Gasheizung vor, so ändert sich nur der Heizapparat. Sehr gut lässt sich die Erhitzung auch in dem Fig. 98 Seite 561 abgebildeten Verbrennungsofen mit Holzkohlen ausführen. Auf die Operation selbst ist die Art der Heizung ohne Einfluss und auch die Genauigkeit der Resultate bleibt sich bei verschiedenen Methoden der

Heizung gleich, vorausgesetzt, dass die Erhitzung nach Belieben und hinlänglich stark gesteigert werden kann.

a. Bei dem Hess'schen Apparate ist *aa* ein trogförmiger Weingeistbehälter, bis zur Hälfte mit Weingeist gefüllt, der in dem Maasse, als er

Fig. 113.



verbrennt, aus der Flasche *C* durch eine unter dem Niveau des Weingeistes mündende Röhre zufließt. *bb* sind Dochthalter aus Blech, welche breite platte Dochte enthalten. Sie besitzen fast die Breite der Rinne, so dass sie in dieser hin- und hergeschoben werden können. *dd* sind Schirme, welche die Hitze zusammenhalten und den Zug befördern.

Die Verbrennungsröhre *cc* liegt in einer schmalen Rinne von Eisenblech auf einer Schicht gebrannter Magnesia.

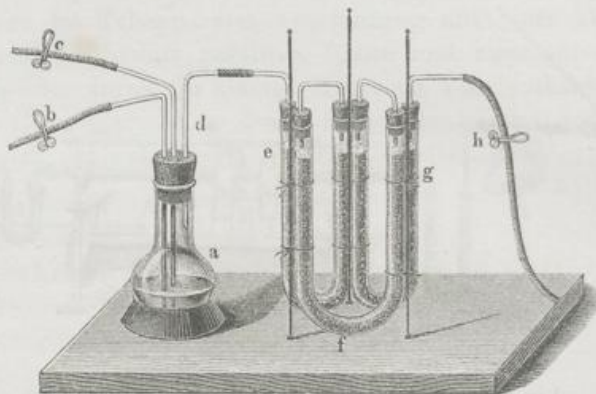
B ist ein Gasometer mit Sauerstoff (§. 66. 3.); der Hahn *e*, dessen beweglicher Theil durch einen langen Hebel gedreht und dessen Oeffnung hierdurch leicht dem Bedürfniss angepasst wird, ist durch ein Messingrohr mit dem Kugelapparate *f* verbunden, der concentrirte Schwefelsäure enthält. In dem genannten Messingrohre befindet sich ein seitlicher Ansatz, welcher mittelst eines Schlauches von vulkanisirtem Kautschuk mit einem atmosphärische Luft enthaltenden Gasometer in Verbindung steht (diese Einrichtung ist in der Figur weggelassen). Die Röhre *g* (besser zwei oder drei solcher Röhren) enthält festes Kalihydrat. — *cc* stellt die an beiden Enden offene, etwa 60 Cm. lange Verbrennungsröhre dar. Dieselbe ist mittelst durchbohrter Korkstopfen hinten mit dem Kalirohre, vorn mit dem Chlorcalciumrohre *h* verbunden. *i* ist ein Kaliapparat, *k* enthält festes Kalihydrat.

Recht zweckmässig ist auch folgende Einrichtung des zum Reinigen des Sauerstoffgases und der Luft dienenden Apparates (Fig. 114 a. f. S.). Das mit einem dreifach durchbohrten Kautschukpfropf versehene Kölbchen *a* enthält concentrirte Kalilauge. Je nachdem man den Schraubenquetschhahn *b* oder *c* öffnet, dringt aus den mit den Röhren verbundenen Gasometern Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft ein, deren Zuströmen durch die Schraubenquetschhähne besser als auf jede andere Art regulirt werden kann. Das aus *d* ausströmende Gas durchstreicht nach einander

die mit körnigem Natronkalk gefüllte Röhre *e*, die mit Schwefelsäure getränktem Bimsstein gefüllte Röhre *f* und die mit festem Kalihydrat gefüllte Röhre *g*.

Versäumt man es nicht, die Kalilauge in *a* von Zeit zu Zeit zu er-

Fig. 114.



neuern und die Quetschhähne *b*, *c* und *h* nach gemachtem Gebrauche zu schliessen, so bleibt der Apparat sehr lange wirksam.

Das Ausglühen des Kupferoxyds geschieht in der Röhre selbst. Man versieht dieselbe am vorderen Ende mit einem ziemlich dichten Stopfen von Kupferdrehspänen, füllt sie darauf bis zu zwei Drittel ihrer Länge mit Kupferoxyd, verbindet die hintere Mündung mit dem zwischen Gasometer und Verbrennungsrohr eingeschalteten Reinigungsapparat und erhitzt das Rohr seiner ganzen Länge nach zum gelinden Glühen, während man einen langsamen Strom von atmosphärischer Luft hindurchleitet. Nach vollständigem Ausglühen entfernt man das Feuer, verbindet das vorher offen gelassene vordere Ende mit einem ungewogenen Chlorcalciumrohr und lässt in langsamem Luftstrome erkalten. Man öffnet jetzt die kalte Röhre am hinteren Ende, bringt die Substanz mit Hilfe eines langen Röhrchens hinein (vergl. §. 175), mischt mittelst des in Fig. 112, S. 571 abgebildeten Drahtes rasch, füllt den hinteren Raum mit ausgeglühtem und in dem Rohre oder Kolben, Fig. 109, S. 570, erkalteten Kupferoxyd an (doch nur so, dass noch etwa 12 Cm. leer bleiben), klopft die Röhre etwas, damit sich ein Canal bildet, setzt alsdann das hintere Ende der Röhre mit *g* wieder in fest schliessende Verbindung, nimmt das während des Erkaltes angesetzte Chlorcalciumrohr weg, ersetzt es durch das gewogene *h**) und fügt auch die gewogenen Apparate *i* und *k* an.

*) Anstatt den das Chlorcalciumrohr *h* mit der Verbrennungsröhre verbindenden Kork zu trocknen, überziehen ihn Erdmann und Marchand mit Bleifolie auf folgende Weise: Die untere Fläche des durchbohrten Korkes wird mit einer runden Scheibe der Bleifolie von geeigneter Grösse bedeckt und die überstehenden Ränder

Man dreht nun den Hahn *e* (des Sauerstoffgasometers) ein wenig auf, so dass das Gas in ganz langsamem Strome durch den Apparat geht, schliesst dann plötzlich den Hahn und überzeugt sich vom vollkommenen Schliessen des Apparates, indem man beobachtet, ob der Stand der Flüssigkeiten in den Kugelapparaten sich längere Zeit gleich bleibt.

Ist dies geschehen, so erhitzt man zuerst den vorderen Theil der Röhre, soweit das reine Kupferoxyd liegt, zum Glühen, sodann auch das hintere, nur Kupferoxyd enthaltende Ende, während man sowohl den vorn als den hinten befindlichen Kork, wie auch den die Mischung enthaltenden Theil durch Schirme schützt. Das Sauerstoffgas leitet man dabei fortwährend, aber im langsamsten Strome, durch den Apparat.

Nunmehr fängt man an auch den Theil zu erhitzen, welcher die Mischung enthält, indem man von vorn nach hinten langsam fortschreitet. Man verstärkt allmählich den Sauerstoffstrom etwas, doch nie soweit, dass Sauerstoffgas durch den Kaliapparat *i* hindurchgeht. Wenn endlich die Röhre ihrer ganzen Länge nach glüht, und keine Gasentwicklung mehr stattfindet, öffnet man den Hahn etwas weiter, bis zuletzt (wenn alles reducirte Kupferoxyd wieder oxydirt ist) das Gas unabsorbirt durch den Kaliapparat zu gehen anfängt. Man schliesst jetzt den Sauerstoffhahn, öffnet dagegen den Hahn des Luftgasometers ein wenig, lässt die Röhre allmählich abkühlen (durch Wegnahme der Kohlen oder Absperren des Gases) und wägt, wenn das Ganze im langsamen Luftstrome erkaltet ist, das Chlorcalciumrohr, den Kaliapparat und das dazu gehörige Kaliröhr.

Ein ungemeiner Vortheil dieser Methode liegt darin, dass die Verbrennungsröhre nach Beendigung der ersten Analyse für die zweite vollkommen vorbereitet ist.

b. Bei der Verbrennung der meisten Substanzen ist es nicht nöthig, dieselben mit dem Kupferoxyd zu mischen, man kann sie vielmehr in einem

Fig. 115.



Schiffchen von Platin, Kupfer oder Porzellan abwägen und hat dabei den Vortheil, dass man zugleich etwa unverbrannt bleibende Theile (Asche) bestimmen kann, eine Sache, welche z. B.

bei der Analyse von Steinkohlen sehr angenehm ist. Das Abwägen der Substanz nimmt man in dem in eine kleine zu verstopfende Glasröhre eingeschobenen Schiffchen (Fig. 115) vor.

Um die Verbrennung auszuführen, bringt man vorn in die Röhre einen Stopfen von Kupferdrehspänen, füllt dann die Röhre bis auf etwa

gegen die Seiten des Korkes fest angedrückt. Man durchbricht alsdann die Folie an der Stelle, wo sie die Durchbohrung des Korkes bedeckt, mit der engen Röhre des Chlorcalciumrohres, indem man diese vorsichtig eindreht, zieht sie dann wieder heraus und dreht sie nun von der entgegengesetzten Seite ein. Es gelingt alsdann meits, sie durchzuschieben, ohne dass die Bleifolie wieder losgestossen wird.

Preussens, quantitative Analyse.

20 Cm., welche frei bleiben, mit Kupferoxyd, und schiebt einen Asbestpfropfen nach, um das Oxyd am Zurückfallen zu verhindern. Man erhitzt jetzt die Röhre in dem Verbrennungsofen zum Glühen, leitet einen Luftstrom durch dieselbe, welcher alle Feuchtigkeit austreibt, lässt — nachdem man vorn ein ungewogenes Chlorcalciumrohr angesteckt hat — erkalten, schiebt das die Substanz enthaltende Schiffchen bis an den Asbestpfropfen und verbindet die Röhre hinten mit dem zwischen Gasometer und Verbrennungsrohr eingeschalteten Reinigungsapparat, vorn mit dem gewogenen Chlorcalciumrohre, Kaliapparate und Kalirohre. Man erhitzt jetzt das Kupferoxyd zum Glühen. Sobald man sich der Stelle einigermaßen nähert, wo das Schiffchen sich befindet, öffnet man den Sauerstoffhahn ein wenig. Man schreitet mit dem Erhitzen nach dem Schiffchen hin fort, erhitzt endlich auch seinen Inhalt vorsichtig und gibt dabei Acht, dass man nicht zu wenig und nicht zu viel Sauerstoff zuleitet. Zuletzt verstärkt man den Strom desselben etwas und lässt endlich im langsamen Strome von atmosphärischer Luft erkalten.

Bei letzterer Methode wird der Vortheil, dass das eben gebrauchte Rohr unmittelbar wieder zu einer folgenden Verbrennung benutzt werden kann, in noch höherem Grade erreicht, als bei der vorhergehenden, indem man nur ein neues Schiffchen mit Substanz statt des herausgenommenen einzuschieben braucht.

Dieses Verfahren ist von Wöhler, Piria, Hoffmann, Strecker u. A. mit bestem Erfolge angewandt worden; auch in meinem Laboratorium ist es schon seit Jahren neben den übrigen in Gebrauch.

Piria*) empfiehlt folgende Modificationen. Die 80 bis 84 Cm. lange, 15 bis 16 Mm. weite Röhre wird mit Thon beschlagen und dann noch mit Messingblech umgeben. Sie hält alsdann mindestens 8 bis 12 Verbrennungen aus. Die vorderen $\frac{3}{4}$ sind mit körnigem Kupferoxyd gefüllt, dann kommt eine Spirale von Kupferblech, um das Zurückfallen des Oxyds zu verhindern, nunmehr das Schiffchen, zuletzt zwei oberflächlich oxydirte Kupferblechspiralen. Bei der Verbrennung erhitzt man erst den vorderen Theil, dann den hinteren, endlich die (zuvor durch Schirme gegen frühere Erhitzung geschützte) Substanz. — Die gewogenen Absorptionsapparate werden unter Einschaltung eines schützenden Kalirohres mit einem Aspirator verbunden; derselbe hat die Bestimmung, den Druck der Gase im Inneren und somit die Möglichkeit des Entweichens von Kohlensäure durch den Korkverschluss zu verhindern.

Die Methode von Cloëz werde ich, um sie im Zusammenhange geben zu können, in einem besonderen Abschnitte §. 192 beschreiben.

*) Cimento V. 321; Jahresber. v. Kopp u. Will. 1857. 573.

Feste Körper.

7. Flüchtige, oder solche, die bei 100°C. eine Veränderung erleiden, z. B. Wasser verlieren.

§. 179.

Würde man mit denselben so verfahren, wie §. 174 angegeben, so entweiche bei dem Mischen mit warmem Kupferoxyd und beim Auspumpen der mit heissem Sand umgebenen Röhre ein Theil der Substanz oder des Wassers, und die Resultate könnten somit unmöglich genau werden. Würde man hingegen auf dieselbe Art kalt mischen, so zöge die Mischung eine erhebliche Menge Wasser an.

Man verfährt daher entweder nach §. 175 oder nach §. 178. — Auch mit chromsaurem Bleioxyd lassen sich solche Substanzen recht gut verbrennen; doch hat man die Vorsicht zu gebrauchen, dasselbe in einem verschlossenen Rohre erkalten zu lassen.

In Betreff der Methode von Cloëz siehe §. 192.

b. Flüssige Körper.

- α. Flüchtige (z. B. ätherische Oele, Alkohol etc.).

§. 180.

1. Zur Analyse flüchtiger Körper bedarf man der sämtlichen in §. 174 angeführten Gegenstände mit Ausnahme der zum Abwägen, Mischen und Auspumpen dienenden. Das Verbrennungsrohr wähle man länger, es mag bei minder flüchtigen Substanzen 50, bei flüchtigeren 60 Centimeter lang sein. Weiter hat man erstens ein Rohr oder einen Kolben zur Aufnahme des Kupferoxyds nöthig, wie in §. 175, und ferner kleine Glaskugeln zur Aufnahme der zu verbrennenden Flüssigkeit. Diese Kugeln verfertigt man in folgender Art:

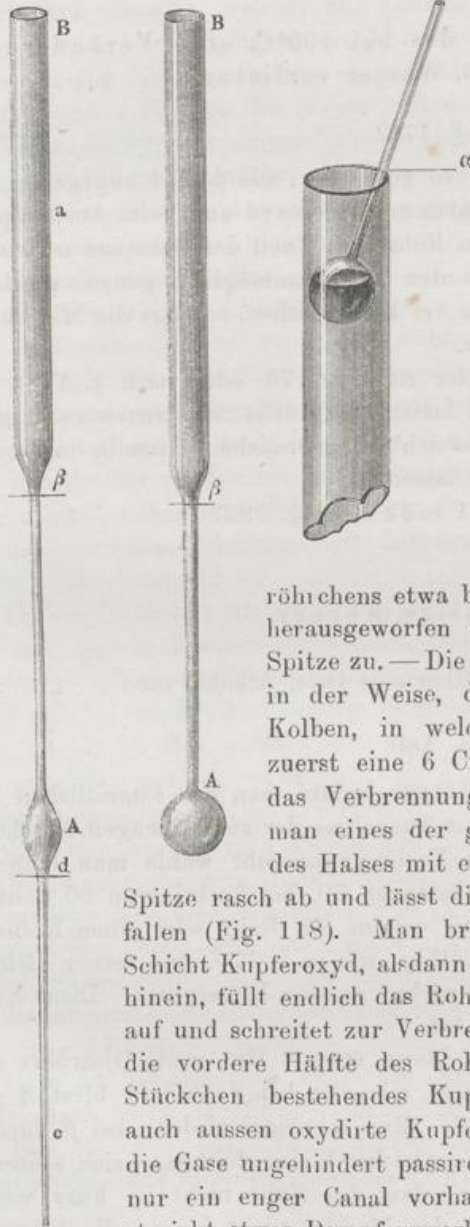
Man zieht eine etwa 30 Cm. lange, etwa 8 Mm. weite Glasröhre so aus, wie es Fig. 116 (a. f. S.) zeigt, schmelzt bei *d* ab und bläst *A* so auf, wie es Fig. 117 (a. f. S.) zeigt. Man schneidet alsdann bei *β* durch und hat jetzt eine Kugel fertig. In gleicher Weise stellt man sich weitere dar. Man hat dabei zu beachten, dass das Rohr nicht zu kurz werden darf, damit die Feuchtigkeit des Mundes nicht bis in die Kugeln gelangen kann. Man wägt von diesen Kugeln zwei zuerst leer, füllt sie alsdann mit Flüssigkeit, schmelzt sie zu und wägt wieder. Das Füllen vollbringt man, indem man das Kügelchen über der Lampe ein wenig erwärmt und alsdann seine Spitze in die zu untersuchende Flüssigkeit

taucht. Beim Erkalten tritt ein Theil derselben hinein. Ist nun die Flüssigkeit sehr flüchtiger Natur, so verwandelt sich die in das noch warme

Fig. 116.

Fig. 117.

Fig. 118.



Kügelchen dringende Portion in Dampf, welcher die Flüssigkeit wieder hinaustreibt; sobald sich aber der Dampf verdichtet, füllt sich die Kugel jetzt um so vollständiger an. — Ist die Flüssigkeit minder flüchtig, so dringt zuerst nur ein wenig ein. Man erhitzt die Kugel neuerdings, so dass der eingedrungene Tropfen in Dampf verwandelt wird, und steckt jetzt die Spitze wiederum in die Flüssigkeit. Bei dem Abkühlen füllt sich alsdann die Kugel völlig an. Man bewirkt jetzt durch eine schnellende Bewegung, dass die in dem Halse des Kugelhörnchens etwa befindliche Flüssigkeit vollständig herausgeworfen wird, und schmelzt alsdann die Spitze zu. — Die Beschickung der Röhre geschieht in der Weise, dass man aus dem Röhre oder Kolben, in welchem das Kupferoxyd erkaltete, zuerst eine 6 Cm. lange Schicht Kupferoxyd in das Verbrennungsröhr bringt. Alsdann versieht man eines der gefüllten Kügelchen in der Mitte des Halses mit einem feinen Feilstriche, bricht die Spitze rasch ab und lässt die Kugel und Spitze in die Röhre fallen (Fig. 118). Man bringt nun eine 6 bis 9 Cm. hohe Schicht Kupferoxyd, alsdann in gleicher Art die zweite Kugel hinein, füllt endlich das Rohr mit Kupferoxyd fast voll, klopft auf und schreitet zur Verbrennung. (Es ist zweckmässig, in die vordere Hälfte des Rohres etwas gröberes, aus kleinen Stückchen bestehendes Kupferoxyd [vergl. §. 66. 1.] oder auch aussen oxydirte Kupferdrehspäne zu bringen, so dass die Gase ungehindert passiren können, auch wenn kein oder nur ein enger Canal vorhanden; denn ist derselbe weit, so streicht etwas Dampf unverbrannt durch die Röhre.)

Die Ausführung der Verbrennung erfordert bei sehr flüchtigen Körpern viele Aufmerksamkeit und macht einige Modificationen nöthig. Zuerst erhitzt man die durch einen Schirm geschiedene vordere Hälfte der Röhre zum Glühen (bei sehr flüchtigen Substanzen bringt man statt eines

leert
binde
die I
in j
welch

Kupf
brenn
liegen
§. 17

(im S
feine
werde
ohne
hinter
das e
es du
des e
für g
jedoch
den s

verbr

Schirmes zwei an), legt dann eine glühende Kohle hinter die Röhre, damit der Schnabel heiss werde und sich kein Dampf darin verdichten kann, und nähert alsdann der ersten Kugel eine glühende Kohle. Man bewirkt dadurch ein Ausfliessen und Verdampfen des Inhalts. Der Dampf streicht über das Kupferoxyd, verbrennt, und somit beginnt die Gasentwicklung. Durch sehr allmähliches Erwärmen der ersteren, dann der zweiten Kugel erhält man sie im Gange und zwar zweckmässiger in etwas zu langsamem, als zu schnellem. — Erhitzt man nicht allmählich, sondern plötzlich, so wird die Kalilauge ohne Weiteres aus dem Apparate geschleudert. — Zuletzt umgibt man die ganze Röhre mit Kohlen und verfährt wie gewöhnlich. — Schmeckt die durchgesaugte Luft nach dem verbrannten Körper, so war die Verbrennung unvollständig.

2. Da sich bei Flüssigkeiten von hohem Siedepunkte und grossem Kohlenstoffgehalt, z. B. bei ätherischen Oelen, auf das in der Umgebung derselben vollständig reducirte Kupfer leicht etwas Kohlenstoff absetzt, so vertheilt man die zur Analyse erforderliche Quantität, welche etwa 0,4 Grm. beträgt, besser in drei Kügelchen, die durch Kupferoxydschichten zu trennen sind.

3. Hat man mit weniger flüchtigen Flüssigkeiten zu thun, so entleert man die Kügelchen zweckmässig vor der Verbrennung. Man verbindet die gefüllte Röhre zu dem Ende mit der Luftpumpe und verdünnt die Luft im Rohre durch einen einfachen Zug. Hierdurch dehnt sich die in jedem Kügelchen enthaltene Luftblase aus und treibt das Oel heraus, welches von dem Kupferoxyde eingesaugt wird.

4. Fürchtet man, dass die Verbrennung des Kohlenstoffs durch das Kupferoxyd nicht vollständig geschehen möchte, so beendet man das Verbrennen im Sauerstoffstrome, den man aus im hinteren Theile der Röhre liegenden chlorsauren oder überchlorsauren Kali entwickelt (vergl. §. 177).

5. Soll die Verbrennung in dem in §. 178 beschriebenen Apparate (im Sauerstoffstrome) ausgeführt werden, so müssen die Kügelchen in eine feine lange Spitze ausgezogen und fast ganz mit der Flüssigkeit angefüllt werden. Man schmelzt alsdann die Spitze zu und bringt die Kügelchen, ohne sie zu öffnen, in das Verbrennungsrohr. Sobald der vordere und hinterste Theil des Rohres im Glühen ist, nähert man der Stelle, an welcher das erste Kügelchen liegt, eine glühende Kohle, und bewirkt so, dass es durch die Ausdehnung der Flüssigkeit platzt. Nachdem der Inhalt des ersten verbrannt ist, erhitzt man das zweite etc. — Diese Methode für ganz flüchtige Flüssigkeiten, wie z. B. Aether, anzuwenden, ist jedoch nicht wohl möglich, da bei solchen Explosionen nicht zu vermeiden sind.

6. Die Art, wie flüchtige Flüssigkeiten nach der Methode von Cloëz verbrannt werden, ist im §. 192 beschrieben.

Flüssige Körper.

β. Nichtflüchtige (z. B. fette Oele).

§. 181.

Zu ihrer Verbrennung wendet man stets entweder 1. chromsaures Bleioxyd oder Kupferoxyd mit chlorsaurem, beziehungsweise überchlorsaurem Kali an, oder man vollführt sie 2. in dem in §. 178 beschriebenen Apparate.

1. Im Falle 1. verfährt man im Allgemeinen nach §. 176 oder 177. Die Substanzen wägt man in einem kleinen, beim Wägen in einen Blechfuss (Fig. 119) zu stellenden Röhrchen ab und verfährt beim Mischen also: Zuerst bringt man in die Röhre eine 6 Cm. lange Lage Kupferoxyd

Fig. 119.



mit chlorsaurem Kali, oder aber chromsaures Bleioxyd, alsdann wirft man das Röhrchen mit der Substanz hinein und lässt das Oel in die Röhre vollständig ausfließen. Durch geeignetes Neigen bewirkt man, dass es in der Röhre herumfließt, und zwar in der Art, dass das erste $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ der Röhre rein bleibt und ebenso die obere für den Canal bestimmte Seite derselben. Man füllt sie alsdann mit — in einer Röhre oder einem Kolben erkaltetem — Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd fast voll, trägt Sorge, dass das

Röhrchen mit diesen Verbrennungsmitteln völlig angefüllt wird, legt zwischen heissen Sand, damit das hierdurch dünnflüssig werdende Oel vollständig von dem Verbrennungsmittel aufgesaugt werde, pumpt, wenn nöthig, aus und schreitet zur Verbrennung. Es ist zweckmässig, eine ziemlich lange Röhre zu nehmen. Chromsaures Bleioxyd ist in der Regel vorzuziehen. Bei seiner Anwendung gibt man zuletzt vorsichtig ganz starke Hitze, so dass der Inhalt der Röhre schmilzt. Hat man feste Fette, oder wachsartige Körper, die sich nicht pulvern und demzufolge nicht auf die gewöhnliche Art mischen lassen, so verfährt man in ähnlicher Weise, wie bei fetten Oelen. Zum Abwägen bringt man dieselben in einen kleinen

Fig. 120.



gewogenen Glasnachen, welchen man aus einer der Länge nach gespaltenen Röhre darstellt, Fig. 120, schmelzt sie darin, wägt wieder und lässt diesen dann in die 6 Cm. weit mit chromsaurem Bleioxyd oder (mit

chlorsaurem Kali gemischtem) Kupferoxyd gefüllte Röhre gleiten. Man bringt alsdann die Substanz zum Schmelzen, verbreitet sie ebenso wie die Oele in der Röhre und verfährt im Uebrigen überhaupt, wie bei diesen angegeben. — Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd ist Zusatz von saurem chromsaurem Kali zu empfehlen (§. 176).

2. Sollen Fette oder ähnliche Körper im Sauerstoffstrom in dem in §. 178 beschriebenen Apparate verbrannt werden, so wägt man sie in einem Porzellan-, Kupfer- oder Platinschiffchen, schiebt sie darin in die Röhre ein und füllt den hinteren Theil der Röhre, wie oben angegeben, mit Kupferoxyd. Die Verbrennung muss sehr sorgfältig geleitet werden. Sobald das im vorderen und hinteren Theile der Röhre befindliche Kupferoxyd glüht, nähert man der Substanz eine Kohle. Die bei der trockenen Destillation entstehenden flüchtigen Producte verbrennen auf Kosten des Kupferoxyd. Wenn man merkt, dass dieses an der Oberfläche reducirt ist, lässt man mit dem Erhitzen der Substanz nach und fährt erst dann wieder fort, wenn sich das Kupfer im Sauerstoffstrome wieder oxydirt hat. Zuletzt sorgt man, dass alle im Schiffchen gebliebene Kohle im Sauerstoffgase verbrenne.

3. In Betreff der Methode von Cloëz siehe §. 192.

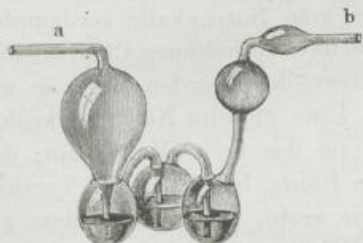
Anhang zu A zu §. 174 bis §. 182.

§. 182.

1. Veränderte Apparate zur Absorption der Kohlensäure.

a. Der v. Liebig'sche Kaliapparat ist mannigfach modificirt worden. Ich sehe von den Umgestaltungen ab, welche weniger in Aufnahme gekommen sind, und mache hier nur auf den Geissler'schen Kaliapparat aufmerksam (Fig. 121). Derselbe steht ohne Unterstützung, bietet

Fig. 121.



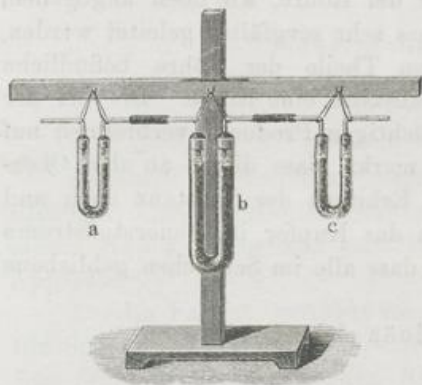
Sicherheit, dass das Gas die Kalilauge dreimal durchdringt, und macht ein Herausschleudern der Kalilauge fast unmöglich. Er wird daher von manchen Chemikern dem oben angegebenen vorgezogen. Das Füllen und Entleeren des Apparates ist sehr einfach. Zu ersterem Behufe taucht man *a* in die Kalilauge und saugt an *b*, zu letzterem kehrt man den Apparat um und bläst nöthigenfalls in *a*.

b. G. J. Mulder*) hat den Kalilauge enthaltenden Kugelapparat durch einen ganz anderen Absorptionsapparat ersetzt und zwar durch denselben, welcher bereits Seite 368 Erwähnung gefunden hat. Mit dem Chlorcalciumrohre wird zunächst das U-förmige Röhrenchen *a* (Fig. 122 a. f. S.) verbunden. Es enthält kleine Stückchen Glas, 6 bis 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure und oben in den Schenkeln Asbestpfropfen. An dieses schliesst sich das zu $\frac{7}{8}$ mit körnigem Natronkalk (etwa 20 Grm.),

*) Zeitschrift f. analyt. Chemie. I. 2.

zu $\frac{1}{8}$ (oben im zweiten Schenkel) mit Chlorcalcium (etwa 3 Grm.) gefüllte U Rohr *b* und an letzteres das mit Kalihydratstückchen gefüllte Röhren *c*. *a* und *b* sind zusammen gewogen, *c* dient nur zum Schutz von *b* und ist nicht gewogen. — Das Schwefelsäureröhrchen dient dazu,

Fig. 122.



den Gang der Gasentwicklung zu beobachten; es ist hinreichend Schwefelsäure darin, wenn der untere Theil durch dieselbe eben gesperrt ist. Bei gutem Verfahren nimmt das Gewicht des Röhrens nicht mehr als 1 Milligramm zu, meistens ist die Zunahme unwägbar. Verschliesst man das Röhren nach gemachtem Gebrauche mit Kautschuk-käppchen, so kann man es sehr oft

gebrauchen. — Die Schwefelsäure hat anderen Flüssigkeiten gegenüber den Vortheil, dass sie anzeigt, ob die Verbrennung eine vollständige war, oder nicht; denn im ersten Falle bleibt sie farblos, im zweiten aber färbt sie sich durch die entweichenden Kohlenwasserstoffe braun, und dann können vollkommen genaue Resultate nicht erwartet werden. — Die Absorption der Kohlensäure durch das Natronkalkrohr erfolgt eben so rasch als vollständig; selbst wenn man einen Strom von Kohlensäure hindurchleitet, zehnmal schneller als es je bei einer Elementaranalyse geschieht, wird keine Spur Kohlensäure aus der Röhre entweichen. Die fortschreitende Absorption der Kohlensäure gibt sich durch die Erwärmung des Natronkalkes zu erkennen; das Wasser, welches vom Natronkalk verdampfen könnte, wird von dem oben im zweiten Schenkel enthaltenen Chlorcalcium zurückgehalten. Die Korke der Absorptionsröhre werden, eben so wie die der anderen, mit Lack überzogen. — Eine gefüllte Natronkalkröhre wiegt etwa 40 Grm. — Man gebraucht sie das erste Mal allein; das zweite Mal gebraucht man wieder dieselbe Röhre, legt aber aus Vorsicht eine zweite Röhre an, eingerichtet wie die erste, welche besonders gewogen wird. Selten hat dann die zweite Röhre an Gewicht zugenommen und man kann in dem Fall die erste Röhre (in Verbindung mit der zweiten) ein drittes Mal gebrauchen. Hat dann die zweite Röhre bei der dritten Operation an Gewicht zugenommen, so legt man für die vierte Operation die erste Röhre zur Seite und gebraucht die zweite nun allein etc. — Wenn man nach der Verbrennung einen Strom Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr gehen lässt, sind zuletzt die Röhren mit Sauerstoff gefüllt. Trägt man nun Sorge, dass die zu wägenden vor dem Versuche mit Sauerstoff gefüllt werden, so kann man zuletzt das Durchleiten von Luft ersparen. — Beim Wägen verschliesst Mulder die Enden der Glasröhren mit aus Kautschukschlauch dargestellten Käppchen.

wenn
vollst
plötz

Elem
Früh
man
dung
Resu
die e
sodan
Verfa

Subst
Ende
wie i
gethe
der
Verb
das
der A
Anal
und
besti
Ther
brenn
brenn
Sauer
Zieht
Kohle
Rest
gehal
Resul
fang
Volun
haue
sind

Das

*)

Der Mulder'sche Absorptionsapparat ist ganz besonders geeignet, wenn die Kohlensäure mit einem anderen Gase gemengt ist. Er sichert vollständige Absorption, lässt kein Wasser abdunsten und bietet auch bei plötzlich eintretender zu rascher Gasentwicklung volle Sicherheit.

2. Directe Bestimmung des Sauerstoffs.

Wie oben erwähnt, bestimmt man bei der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse organischer Körper den Sauerstoff aus dem Verluste. Früher kannte man keine Methoden zur directen Bestimmung, jetzt kennt man solche zwar, sie kommen aber nur ganz ausnahmsweise zur Anwendung, weil sie umständlich sind und nur bei grosser Vorsicht genaue Resultate liefern. Ich führe zuerst die v. Baumhauer'sche Methode an, die erste, welche zum genannten Zwecke in Vorschlag gekommen ist, sodann die kürzlich von Stromeyer und von Maumené veröffentlichten Verfahrungsweisen.

a. Nach v. Baumhauer*) wird die zu untersuchende organische Substanz wie gewöhnlich mit Kupferoxyd gemengt in einer an beiden Enden offenen Glasröhre erhitzt. Die Kohlensäure und das Wasser werden wie üblich aufgefangen. Die zwei Enden des Apparates stehen mit genau getheilten Glasröhren in Verbindung, deren eine (und zwar die hinter der Röhre befindliche) mit Sauerstoffgas gefüllt ist. Nach geschehener Verbrennung wird dieser Sauerstoff über das glühende Kupferoxyd und das reducirte Kupfer geleitet und hierdurch letzteres wieder oxydirt. Ist der Apparat abgekühlt, so wird, wie dies auch vor der Anstellung der Analyse geschah, der Gasgehalt in den zwei getheilten Röhren abgelesen und dann erst das Gewicht der erhaltenen Kohlensäure und des Wassers bestimmt. Nach Anbringung der Correctionen für den Barometer- und Thermometerstand wird das Volumen des Gases, welches nach der Verbrennung in den beiden Röhren enthalten ist, von dem vor der Verbrennung darin enthaltenen abgezogen; die Differenz ist die Menge Sauerstoff, die durch das reducirte Kupfer wieder aufgenommen wurde. Zieht man diese Menge ab von derjenigen, welche in der gewogenen Kohlensäure und dem gewogenen Wasser enthalten ist, so erhält man als Rest den Sauerstoffgehalt der verbrannten Substanz. Da der ganze Gasgehalt des Apparates nicht genau bekannt sein kann, so können auch die Resultate nur dann genau ausfallen, wenn Druck und Temperatur zu Anfang und zu Ende des Versuches nahezu gleich sind; auch darf sich das Volumen der Röhre nicht verändert haben. Die Resultate, welche Baumhauer bei Analysen von Oxalsäure und von oxalsaurem Bleioxyd erhielt, sind sehr befriedigend, wie folgende Belege darthun:

0,9895 Grm. Oxalsäure gaben 0,969 Kohlensäure und 0,203 Wasser.
Das corrigirte Gasvolumen des gesammten Apparates war vor der Ver-

*) Annal. der Chem. und Pharm. 90. 228.

brennung 485,90 Cubikcentimeter, und nach der Verbrennung 360,33 CC. Berechnet man hieraus die procentische Zusammensetzung der Oxalsäure, so ergibt sich:

	berechnet:		gefunden:
Kohlenstoff . . .	12 . . .	26,66 . . .	26,71
Wasserstoff . . .	1 . . .	2,23 . . .	2,28
Sauerstoff . . .	32 . . .	71,11 . . .	71,32
	45	100,00	100,31

Bei der Analyse des oxalsauren Bleioxyds wurde 16,30 Proc. Sauerstoff gefunden, während die Berechnung 16,26 verlangt.

b. Maumené*) verbrennt die organische Substanz anstatt mit Kupferoxyd mit Bleiglätte, der, um das Schmelzen zu verhindern, $\frac{1}{4}$ phosphorsaurer Kalk beigemischt ist. Man erhält so Kohlensäure und Wasser wie bei dem gewöhnlichen Verfahren, aber zugleich metallisches Blei. Um dies als Regulus zu erhalten, mischt man nach der Verbrennung den Inhalt des Rohres mit etwa der doppelten Menge reiner Glätte, bringt die Masse in einen Tiegel, bedeckt mit einer Lage reiner Glätte und erhitzt zum Schmelzen. Der erhaltene Regulus wird schliesslich gereinigt und gewogen. Man erhält den Sauerstoff der Substanz, wenn man den in der Kohlensäure und den im Wasser enthaltenen addirt und davon den abzieht, welcher dem erhaltenen Blei entspricht.

c. Stromeyer's Verfahren**) beruht auf der Bestimmung des bei der Verbrennung gebildeten metallischen Kupfers, beziehungsweise Kupferoxyduls. Er nimmt den Rückstand mit einer Lösung von Eisenchlorid und Salzsäure, besser von schwefelsaurem Eisenoxyd und Schwefelsäure auf und titrirt das entstandene Eisenoxydul mit Chamäleon. $\text{Cu} + \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 = \text{Cu Cl} + 2 \text{Fe Cl}$ oder $\text{Cu}_2 \text{O} + \text{Fe}_2 \text{Cl}_3 + \text{HCl} = 2 \text{Cu Cl} + \text{HO} + 2 \text{Fe Cl}$. Man ersieht, es mag aus Kupferoxyd Kupfer oder Kupferoxydul entstehen, für 1 Aeq. Sauerstoff, welches abgegeben ist, erhält man 2 Fe Cl oder 2 Fe O. — Addirt man schliesslich den in Kohlensäure und Wasser enthaltenen Sauerstoff und zieht für je 2 Aeq. gefundenen Eisenoxyduls 1 Aeq. Sauerstoff ab, so erhält man den in der Substanz enthaltenen Sauerstoff. — Da das anzuwendende Kupferoxyd frei sein muss von Kupferoxydul, so stellt man es aus basisch kohlsaurem Kupferoxyd durch Erhitzen in einem Glaskolben (nicht in einem Tiegel) dar. So bereitetes Oxyd eignet sich zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung weniger gut, weil sich die Kohlensäure und der Wasserdampf sehr rasch entwickeln. Stromeyer rath daher, die Bestimmung des Sauerstoffs nicht mit der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu verbinden, sondern mit einer besonderen Portion der Substanz vorzunehmen. Da das erwähnte Kupferoxyd sehr reducibel ist, so gebraucht man viel weniger davon, als von dem groben Oxyd. Organische Stoffe, welche so viel Sauerstoff ent-

*) Compt. rend. 55. 432; Zeitschrift f. analyt. Chem. 1. 487.

**) Annal. d. Chem. und Pharm. 117 247.

halten, um mit dem Wasserstoff Wasser zu bilden, erfordern etwa dreimal so viel desselben, als nach der Berechnung nothwendig ist, und die, welche überschüssigen Wasserstoff enthalten, viermal so viel. Der Sicherheit wegen nimmt man aber noch etwas mehr als diese Menge. — Dem Kupferoxyd mengt man die Hälfte seines Gewichtes von trockenem kohlen-sauren Natron zu. Dieses Gemenge sintert beim Glühen und verbrennt dadurch die letzten Antheile der Kohle. Der Schwefel in organischen Substanzen verbrennt mit dem Gemenge zu schwefelsaurem Natron. — Chlor liefert Chlornatrium, wobei nicht zu vergessen, dass dadurch der Sauerstoff des Natrons ausgetrieben und zur Bildung von Kohlensäure und Wasser verwendet wird. Bei stickstoffhaltigen Körpern ist die Methode bedenklicher, Nitroverbindungen lieferten zu viel reducirtes Kupfer, weil Oxydationsstufen des Stickstoffs entwichen, bei anderen Stickstoffverbindungen aber war das Resultat ein nahezu richtiges.

Man mischt die Substanz mit dem Gemenge von Oxyd und kohlen-saurem Natron in einem glatten Schälchen mittelst eines kleinen Löffels, füllt das Gemenge mit Hülfe eines Trichterchens in die Glasröhre und gibt noch eben so viel Kupferoxyd davor. Das letztere körnt man wie Schiesspulver, indem man es mit $\frac{1}{10}$ kohlen-saurem Natron und Wasser zu einer passenden Consistenz anmacht, durch ein Blechsieb mit Löchern von einer Linie Durchmesser treibt, dann trocknet und vom Staube durch Absieben befreit. Die Glasröhre verbindet man mittelst eines Korkes oder Kautschukschlauches mit einer fein ausgezogenen vorn offenen Glasröhre. Nach dem Aufklopfen der Röhre erhitzt man wie gewöhnlich langsam fortschreitend von vorn nach hinten. Nachdem die ganze Röhre glüht, schmelzt man die Oeffnung des Glasröhrchens zu und lässt erkalten. Man bringt den Inhalt der Röhre mit den Stücken der Glasröhre, wenn es nicht anders geht, in eine Digerirflasche; zum Auflösen dient eine von Eisenoxydul und Salpetersäure freie, 8 Proc. Eisenoxyd enthaltende Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd. Man nimmt die doppelte Menge, welche der Berechnung nach genommen werden müsste und die man aus der gewöhnlichen Bestimmung des Sauerstoffs aus dem Verlust (die hier controlirt werden soll) kennt, und setzt etwas mehr aus destillirter Säure bereitete verdünnte Schwefelsäure zu, als zur Sättigung des kohlen-sauren Natrons und zur Auflösung des Kupferoxyds erforderlich. Die Digerirflasche versieht man mit Mohr's Kautschukventil (wenn man nicht vorzieht, einen Kohlen-säurestrom durchzuleiten) und erhitzt vorsichtig, bis alles Kupfer gelöst ist. Bleiben in Folge zu starker Erhitzung rothe Flecken am Glase, so giesst man nach dem Erkalten die schwefelsaure Lösung in einen Literkolben ab, erhitzt die Röhrenstücke mit einer geringen Menge Eisenchlorid und Salzsäure und bringt diese Lösung zur anderen. Man verdünnt mit Wasser. Ist die Lösung nicht von der Farbe des Kupfervitriols, sondern gelbgrün, so fehlt es an Schwefelsäure, wovon somit noch zuzusetzen ist. Man füllt schliesslich mit Wasser bis zur Marke, mischt und verwendet zur Titrirung $\frac{1}{4}$ Liter, welches noch mit etwa $\frac{1}{4}$ Liter Wasser verdünnt

wird. Um den Fehler zu corrigiren, welcher daraus entsteht, dass eine schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Eisenoxyd enthaltende Flüssigkeit mehr Chamäleonlösung zur Färbung gebraucht, als Wasser, löst man $\frac{1}{4}$ des verwendeten Kupferoxyds (des feinen und des gekörnten) in verdünnter Schwefelsäure, fügt $\frac{1}{4}$ der oben genannten Eisenoxydsulfatlösung zu, bringt auf $\frac{1}{2}$ Liter und setzt nun von derselben, aber zu diesem Zweck zehnfach verdünnten, Chamäleonlösung zu, bis zur Entfärbung und Röthung. Die von dem Verfasser mitgetheilten Beleganalysen gaben sehr befriedigende Resultate*).

B. Analyse von Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen.

Das Princip des bei solchen Verbindungen einzuschlagenden Verfahrens ist im Allgemeinen folgendes: Man bestimmt in einer Portion der Substanz den Kohlenstoff als Kohlensäure, den Wasserstoff als Wasser, — in einer zweiten den Stickstoff im gasförmigen Zustande, als Platinsalmiak, oder durch Neutralisation des aus dem Stickstoff entstandenen Ammoniaks, und findet den Sauerstoff aus dem Verlust.

Da die Gegenwart des Stickstoffs auf die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs einen Einfluss ausübt, so haben wir in diesem Abschnitte nicht allein die Methode der Stickstoffbestimmung, sondern auch die Abänderungen zu betrachten, welche durch die Gegenwart des Stickstoffs bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nöthig werden.

a. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in stickstoffhaltigen Körpern.

§. 183.

1. Glüht man stickstoffhaltige Substanzen mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd, so entweicht mit der Kohlensäure und dem Was-

*) Zur Verdeutlichung führe ich eine Analyse mit den Details nachstehend an: 0,202 Grm. Rohrzucker mit 3 Grm. CuO und 1,5 NaO, CO₂ gemengt und noch 3,0 Grm. gekörntes Kupferoxyd vorgelegt. In 50 CC. Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd à 8 Proc. Fe₂O₃ und 8 CC. destillirtem Schwefelsäure-Hydrat gelöst und zu 1 Liter verdünnt. 250 CC. davon zu 500 verdünnt, erforderten in zwei Versuchen 48,6 CC. einer Chamäleonlösung, von welcher 17,3 CC. = 1 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon oder 0,020408 Sauerstoff waren. Zu einer Auflösung von 0,75 feinem und 0,75 Grm. gekörntem CuO in verdünnter Schwefelsäure, vermischt mit 12,5 CC. Eisenoxydlösung und Wasser bis zu $\frac{1}{2}$ Liter, wurden bis zur Röthung verbraucht 0,9 CC. Diese von 48,6 abgezogen, bleiben 47,7, welche, multiplicirt mit 4, liefern 190,8 = 0,225071 O. Das macht für 1 At. Rohrzucker (C₁₂ H₁₁ O₁₁) 190,5 O statt 192 (24 At.), welche wirklich erforderlich sind.

serdampf ein Theil des Stickstoffs als Gas, ein anderer, sehr geringer, bei sehr sauerstoffreichen Körpern aber doch nicht unbedeutender Theil verwandelt sich in Stickoxydgas, welches von der im Apparate befindlichen Luft ganz oder theilweise in salpetrige Säure übergeführt wird. Würde man demnach bei stickstoffhaltigen Substanzen die oben (§. 174 etc.) beschriebenen Verfahrensweisen ohne Weiteres beibehalten, so bekäme man einen zu hohen Gehalt an Kohlenstoff, indem im Kaliapparate nicht allein die Kohlensäure, sondern auch die gebildete salpetrige Säure und ein Theil des Stickoxyds (welches sich mit Kali langsam in salpetrige Säure und Stickoxydul umsetzt) zurückgehalten würde. Man beseitigt diesen Uebelstand einerseits, indem man recht innig mischt, langsam verbrennt und — wenn möglich — chromsaures Bleioxyd, sowie die Mitankwendung chromsauren oder chlorsauren Kalis vermeidet (denn bei ihrem Gebrauche und raschem Verbrennen ist die Stickoxydentwicklung bedeutender als bei der Anwendung reinen Kupferoxyds und bei langsamem Erhitzen des innigen Gemenges), andererseits, indem man eine um 12 bis 15 Cm. längere Verbrennungsröhre anwendet, dieselbe wie gewöhnlich füllt und alsdann eine 9 bis 12 Cm. lange, lockere Schicht blanker und feiner Kupferdrehspäne (§. 66. 5.) hineinbringt. (Die Kupferdrehspäne können nicht durch aus Kupferoxyd mittelst Wasserstoffs reducirtes Kupferpulver ersetzt werden, da dieses Wasserstoff hartnäckig zurückhält und in Folge dessen merkliche Mengen von Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt, Schrötter, Lautemann, Journ. f. prakt. Chem. 77. 316.) Bei der Verbrennung erhitzt man dieselben zuerst zum Glühen und erhält sie darin während der ganzen Operation. In allen übrigen Stücken bleiben sich die oben beschriebenen Methoden gleich. — Die Wirkung des Kupfers beruht darauf, dass es im glühenden Zustande alle Oxydationsstufen des Stickstoffs zerlegt in Sauerstoff, mit dem es sich verbindet, und in reines Stickgas. — Weil diese Wirkung nur von ganz glühendem Kupfer ausgeübt wird, so hat man Sorge zu tragen, dass der vordere Theil der Röhre immer gehörig im Glühen bleibe. — Da das metallische Kupfer, frisch reducirt, Wasserstoffgas, nach längerem Aufbewahren Wasserdampf an seiner Oberfläche verdichtet zurückhält, so muss dasselbe heiss — wie es aus dem auf 100°C. erhitzten Trockenschranke kommt — in die Röhre gebracht werden. v. Liebig empfiehlt, den Kupferdrehspänen durch Einpressen in eine Röhre cylindrische Form zu geben. Sie können so leicht und rasch in die Verbrennungsröhre gebracht werden.

2. Sollen stickstoffhaltige Körper in dem in §. 178 beschriebenen Apparate verbrannt werden, so müssen Röhren von etwa 80 Cm. Länge angewendet werden. Der vordere Theil derselben wird alsdann ebenfalls mit einer 15 bis 18 Cm. langen Schicht blanker Kupferdrehspäne gefüllt. Man hat Sorge zu tragen, dass wenigstens die vordere Hälfte derselben sowohl während des Ausglühens im Luftstrom, als auch bei der Verbrennung unoxydirt bleibt. — Ist die Operation beendigt, so schliesst man den Sauerstoffhahn, sobald eine sichtbar fortschreitende Oxydation des

metallischen Kupfers eintritt, und öffnet statt dessen den des Luftgasometers ein wenig, so dass die Röhre im langsamen Luftstrome erkaltet.

3. Die Art wie Cloëz den Kohlenstoff und Wasserstoff in stickstoffhaltigen Körpern verbrennt, ist im §. 192 beschrieben.

b. Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen.

Zur Bestimmung des Stickstoffs sind, wie oben bereits angedeutet, zwei wesentlich verschiedene Methoden im Gebrauche. Nach der einen wird der Stickstoff im reinen Zustande abgeschieden, und sein Volum gemessen, — nach der anderen wird er in Ammoniak verwandelt, und dieses als Platinsalmiak oder durch Neutralisation bestimmt.

α. Bestimmung des Stickstoffs aus dem Volum.

Die vielen Methoden, welche zur Erreichung des in Rede stehenden Zweckes in Vorschlag gekommen sind, lassen sich alle unter zwei Rubriken zusammenfassen. Die einen bezwecken das Auffangen der ganzen in einer gewogenen Portion der Substanz enthaltenen Stickstoffmenge, — die anderen bestimmen bloss das relative Verhältniss zwischen dem entwickelten Kohlensäure- und Stickgas und lassen aus diesem die Menge des Stickstoffs berechnen, wozu also unter allen Umständen erfordert wird, dass man zuvor die Menge des Kohlenstoffs in der Substanz kenne. — Die auf das erstere Princip gegründeten Methoden nennt man *absolute* oder *quantitative*, die anderen *relative* oder *qualitative*. Ich hebe von beiden Arten diejenigen heraus, welche sich am leichtesten ausführen lassen und die genauesten Resultate liefern.

1. Relative Stickstoffbestimmung aus dem Volum.

§. 184.

aa. Nach v. Liebig*).

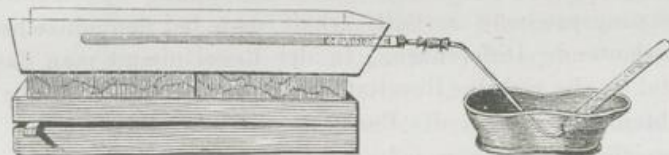
Dieselbe ist nur bei Substanzen anwendbar, die keine zu geringe Menge Stickstoff im Verhältnisse zu ihrem Gehalte an Kohlenstoff enthalten. Das Nähere siehe am Ende dieses Paragraphen. Zu ihrer Ausführung sind 6 bis 8 etwa 30 Centimeter lange, 15 Millimeter im Durchmesser haltende, genau graduirte Röhren von starkem Glase erforderlich, ferner ein hoher, oben erweiterter Cylinder von starkem Glase, siehe Fig. 124 (a. S. 592).

Man bringt in den hinteren Theil des 60 Cm. langen, hinten zugeschmolzenen Verbrennungsrohres eine 6 Cm. lange Schicht Kupferoxyd,

*) Anleitung zur Analyse organischer Körper. Zweite Auflage S. 66.

mischt alsdann etwa 0,500 Grm. der höchst fein gepulverten Substanz, deren Gewicht man nicht genauer zu kennen braucht, aufs Innigste mit einer die Röhre etwa zur Hälfte anfüllenden Menge Kupferoxyd, gibt die Mischung in die Röhre, bringt eine Schicht reines Oxyd darüber und füllt endlich den noch leeren Theil derselben mit Kupferdrehspänen an, so dass wenigstens ein 12 Cm. langes Stück mit solchen erfüllt ist. — Man verbindet die beschickte Röhre mit dem Gasleitungsrohre, legt sie in den Verbrennungssofen und umgiebt zuerst den vorderen Theil mit glühenden Kohlen, während man den, an welchem die Mischung liegt, durch einen Schirm schützt, dann schreitet man mit dem Erhitzen zur Mischung vor, indem man den Schirm je um 3 Cm. zurücksetzt. Wenn etwa $\frac{1}{4}$ derselben zerlegt, und somit durch die entstandenen Verbrennungsproducte die atmosphärische Luft fast vollständig aus der Röhre getrieben ist, stürzt man über den Ausgang des unter Quecksilber mündenden Gasleitungsrohres eine von den mit Quecksilber ganz*) gefüllten graduirten Röhren, lässt dieselbe sich zu $\frac{3}{4}$ mit Gas füllen, hebt sie dann heraus, so dass der Rest des Quecksilbers ausfließt, und schaut der Länge nach durch dieselbe. Ist nicht die geringste rothe Färbung des Gasinhaltes zu bemerken, so kann man sicher sein, dass den Gasen kein Stickoxydgas beigemischt war. (Diese Probe muss in der Mitte und gegen Ende der Operation wiederholt werden, wenn man volle Sicherheit über die Abwesenheit des Stickoxyds in allen Röhren haben will.) Nach diesem vorläufigen Versuche füllt man nun eine von den graduirten Röhren nach der anderen (Fig. 123), indem man die Erhitzung langsam und gleichmässig fortführt. Man muss zu dieser Arbeit entweder einen Apparat haben, der das gleichzeitige Aufstellen von 6 bis 8 Röhren gestattet**),

Fig. 123.



oder man muss sich von einem Gehülfen die gefüllten Röhren einstweilen halten lassen. Man merke sich, welche Röhre die erste, zweite, dritte u. s. w. bei der Füllung war. — Der vordere Theil des Verbrennungsrohres ist während der ganzen Operation in starkem Glühen zu erhalten.

*) Um eine Röhre mit Quecksilber so zu füllen, dass keine Luftblase darin bleibt, giesst man dasselbe durch eine Trichterröhre ein, welche bis auf den Boden des zu füllenden Rohres reicht, kehrt die mit dem Finger verschlossene Röhre einmal um, so dass sich die grosse Luftblase mit etwaigen kleinen vereinigt, und füllt zuletzt auch den noch leeren Theil an.

**) Ein solcher ist beschrieben und abgebildet in „Das chem. Laboratorium zu Giessen“ von J. P. Hofmann. Heidelberg 1842.

Wenn sämtliche Röhren gefüllt sind, bestimmt man das darin enthaltene Gasgemenge in einer nach der anderen auf folgende Art. Man

Fig. 124.



taucht zuerst die Röhre einige Zeit in den mit Quecksilber gefüllten Cylinder (Fig. 124) ganz ein, damit ihre Temperatur gleichförmig und mit der des Quecksilbers übereinstimmend werde, hebt sie alsdann so weit heraus, dass das Quecksilber innen und aussen in gleichem Niveau steht, liest ab (§. 13) und bemerkt das Volum. Man lässt alsdann eine kleine Quantität Kalilauge aus der damit fast ganz angefüllten Pipette β in die Röhre treten, indem man vorsichtig in jene bläst, befördert die Absorption der Kohlensäure, indem man, nach Entfernung der Pipette, die festgefasste Röhre in der Weise im Quecksilber auf- und abbewegt, dass man ihre Mündung an eine Seite des Cylinders fest anlegt, taucht zuletzt die Röhre wieder ganz unter, bringt wie oben das Quecksilber innen und aussen ins Niveau und liest ab. — (Den Druck, welchen die kleine Flüssigkeitssäule der

Kalilauge ausübt, kann man ohne Weiteres vernachlässigen.) Wenn man die bei der zweiten Messung gefundene Zahl (das Stickgas) von der bei der ersten notirten (dem Stickgas + dem Kohlenräuregas) abzieht, so bekommt man das Volum der Kohlensäure. — Wenn man auf diese Art den Inhalt der einen Röhre bestimmt hat, reinigt man das Quecksilber durch Waschen mit ein wenig salzsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser und Fliesspapier und geht zur zweiten Röhre über. — Man findet in der Regel, dass die Resultate der einzelnen Röhren ziemlich nahe übereinstimmen; in manchen Fällen jedoch, wenn nämlich die stickstoffhaltige Substanz vor der völligen Verbrennung in verschieden flüchtige Zersetzungsproducte zerfällt, erhält man bei den einzelnen Röhren nicht unbedeutende Differenzen. In der Regel nimmt man das arithmetische Mittel als das richtige Resultat an, und es ist als um so zuverlässiger zu betrachten, je weniger die Resultate der einzelnen Röhren von demselben abweichen. — Zeigen jedoch die ersteren Röhren einen auffallend grösseren Stickstoffgehalt als die späteren, so ist anzunehmen, dass die Luft noch nicht vollständig ausgetrieben war, und man nimmt in dem Falle dieselben nicht mit in Rechnung.

Das relative Verhältniss der Kohlensäure zum Stickgas drückt unmittelbar und ohne weitere Rechnung das Verhältniss der Aequivalente des Kohlenstoffs zu denen des Stickstoffs aus, denn 1 Aeq. Kohlenstoff verbrennt ja in 2 Aeq. Sauerstoff, ohne dessen Volum zu verändern, und liefert demnach 2 Volumina Kohlensäure, — 1 Aeq. Stickstoff liefert aber ebenfalls 2 Volumina (also die gleiche Anzahl) Stickgas.

Gesetzt, wir hätten das Verhältniss der Kohlensäure zum Stickgas gefunden, wie 4 : 1, so enthält die Verbindung auf 4 Aeq. Kohlenstoff = $4 + 6 = 24$, 1 Aeq. Stickstoff = 14. Hätten wir demnach in 100

Thln. 26 Thle. Kohlenstoff gefunden, so enthielte die Verbindung 15,17 Thle. Stickstoff, denn $24 : 14 = 26 : x$; $x = 15,17$.

Die eben besprochene Stickstoffbestimmung hat, weil die Luft nicht vollständig aus der Röhre entfernt wird, eine unvermeidliche Fehlerquelle, welche veranlasst, dass der Stickstoffgehalt immer ein wenig zu hoch ausfällt. Dieser Fehler lässt jedoch über das richtige Verhältniss nicht in Zweifel, wenn die Stickstoffmenge bedeutend ist; so sieht man auf der Stelle, wenn man gefunden hat 1 : 4,1, dass das wahre Verhältniss 1 : 4 ist. Bei relativ geringem Stickstoffgehalt jedoch werden die Resultate durch diesen Fehler trüglich, und die Erfahrung hat gezeigt, dass die Methode sich bei Substanzen nicht mehr anwenden lässt, die weniger als 1 Aeq. Stickstoff auf 8 Aeq. Kohlenstoff enthalten.

bb. Nach Bunsen*).

Die Methode gibt schärfere Resultate, kostet aber mehr Zeit und Mühe und erfordert auch grössere Geschicklichkeit, als die in aa. angegebene.

Man zieht zunächst eine etwa 38 Cm. lange, 2 Cm. weite Glasröhre von starkem, schwer schmelzbarem Glas am einen Ende so aus, wie es

Fig. 125.

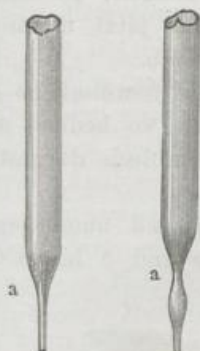


Fig. 125 A. darstellt, und verengt dann, sowie es die Fig. 125 B. zeigt, die Stelle *a*. Die letztere Manipulation ist nöthig, um der Röhre die nöthige Widerstandsfähigkeit gegen den beim Glühen eintretenden, von innen nach aussen wirkenden Druck zu ertheilen. Der ausgezogene Theil muss überhaupt stark im Glase bleiben.

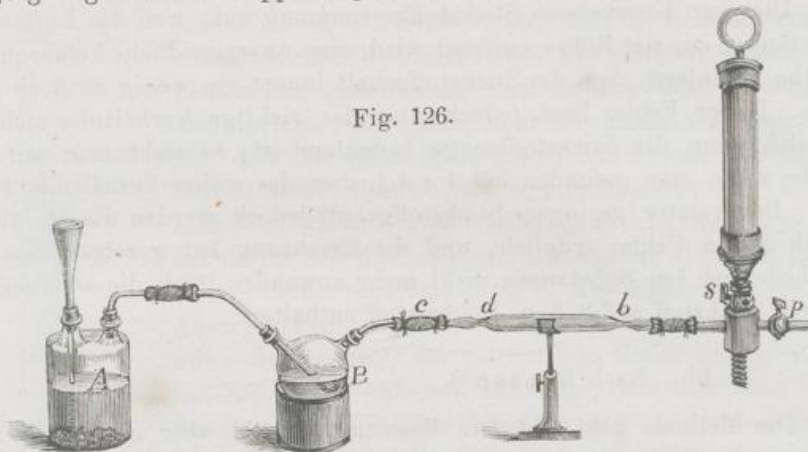
Nachdem die Röhre aufs Vollständigste gereinigt ist, wird ein inniges Gemenge von etwa 5 Grm. lockeren ausgeglühten Kupferoxyds mit 3 bis 5 Centigramm. der zu analysirenden Verbindung (die indess nicht genau abgewogen zu sein braucht) nebst einer kleinen Menge von reinen Kupferdrehspänen (§. 66. 5.) in die Röhre gebracht. Man zieht alsdann auch deren anderes Ende, 17 bis 20 Cm. von dem bereits verengten Theile entfernt, in gleicher Weise aus, wie es zuvor angegeben. — Flüchtige flüssige Körper werden am besten in einem an einer Seite oder auch an beiden Enden zugeschmolzenen Haarröhrchen in die Röhre gebracht.

Man verbindet jetzt die Röhre, so wie es die Fig. 126 (a. f. S.) zeigt, einerseits mit der mit Schwefelsäure halb gefüllten Kugel *B*, in welcher das aus *A* sich entwickelnde Wasserstoffgas getrocknet wird, andererseits mit der Handluftpumpe, deren Hahn *p* geöffnet ist.

*) Siehe Kolbe's Abhandlung im Handwörterbuch der Chemie, Supplemente zur ersten Auflage S. 200.

Wenn auf diese Weise das Wasserstoffgas (welches aus *p* austritt) lange genug durch den Apparat gestrichen ist, und man sicher sein kann,

Fig. 126.

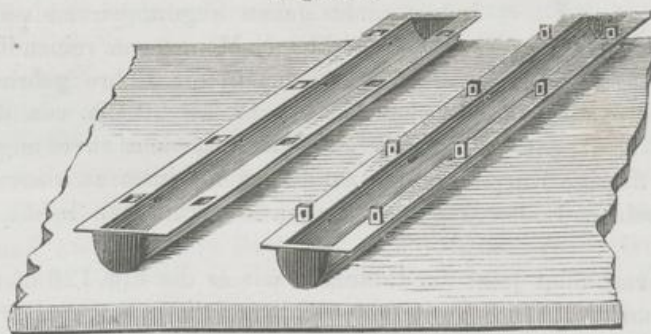


dass alle Luft verdrängt ist, schliesst man den Hahn *p*, öffnet *A*, klemmt *c* mit einer Klemmschraube zusammen, zieht den Stempel der Luftpumpe rasch in die Höhe und schliesst darauf den Hahn *s* sogleich wieder. Das Wasserstoffgas in der Röhre ist hierdurch verdünnt worden, und man kann somit jetzt, ohne ein Aufblasen befürchten zu müssen, die Röhre bei *d* mit dem Löthrohre abschmelzen. Man evacuirt jetzt möglichst vollständig und schmelzt alsdann die Röhre auch bei *b* ab.

Da sich das so vorgerichtete Rohr beim Glühen auf gewöhnliche Art unfehlbar durch den Druck des Gases aufblasen würde, so bedient man sich der in Fig. 127 abgebildeten, aus starkem Eisenblech dargestellten Form.

Die beiden Hälften passen genau auf einander und umschliessen einen hohlen cylindrischen Raum von 30 Cm. Länge und 5 bis 6 Cm.

Fig. 127.

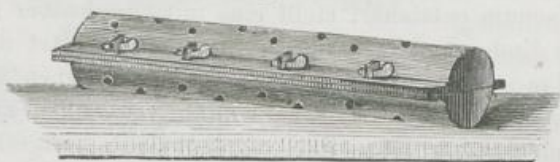


Durchmesser. Man füllt beide mit frisch bereitetem Gypsbrei, dem man eine Handvoll zerschnittener Kuhhaare beimischt, drückt die Verbrennungsröhre in die Mitte der einen Formhälfte ein, deckt die andere, sobald der Brei anfängt zähe zu werden, darauf und schliesst die Form mit

kleinen eisernen Keilen (siehe Fig. 128). Die bauchige Wand jeder Halbform hat 10 bis 12 Löcher, um den Wasserdämpfen etc. einen Ausgang zu gestatten.

Nachdem der Gyps vollständig erhärtet ist, wird die Form in einem geeigneten Ofen langsam zum dunkelen Rothglühen erhitzt. Sobald der

Fig. 128.



Geruch nach verbrannten Haaren nachlässt und die mit glühenden Kohlen ganz umlegte Form durch und durch glüht, bedeckt man die Kohlen mit Asche und setzt das Glühen auf diese Art noch eine halbe Stunde fort. Nach dem Erkalten nimmt man die Röhre vorsichtig heraus; sie muss matt und undurchsichtig sein und eine blasige Oberfläche besitzen, also völlig erweicht gewesen sein. Hat man zu viel Substanz angewandt oder ist die Temperatur zu hoch gewesen, so findet sich das Rohr öfters an einer Stelle aufgeblasen. Die Spitze der Röhre bricht man unter Quecksilber in der Weise ab, dass der gasförmige Inhalt in einer mit Quecksilber gefüllten Messröhre (S. 26), in deren Wölbung man einen Wassertropfen gebracht hat (§. 16), aufgefangen wird. Das an und für sich schon feuchte Gas wird hierdurch mit Wasserdampf gesättigt. Es ist nicht nöthig, den ganzen Gasinhalt des Verbrennungsrohres in die Messröhre zu bringen, doch rathlich, ein möglichst grosses Gasvolumen zu der folgenden Analyse anzuwenden.

Man notirt jetzt Barometer-, Thermometer- und Quecksilberstand, schiebt dann eine befeuchtete, an einen Eisen- oder Platindraht angeschmolzene Kalihydratkugel ein und lässt durch sie das kohlen saure Gas absorbiren. Nachdem man durch Einschieben einer zweiten unbefeuchteten Kalihydratkugel das rückständige Stickgas getrocknet hat, wird es gemessen. Reducirt man die Volumina auf gleiche Temperatur, gleichen Druck und trockenen Zustand, so erfährt man das relative Verhältniss der Kohlensäure und des Stickgases und somit auch das der Aequivalente Kohlenstoff und Stickstoff in der untersuchten Substanz.

cc. Nach Marchand*), modificirt von Gottlieb**).

Man zieht ein langes Verbrennungsrohr hinten in eine offene Spitze aus und bringt erst einen Asbestpfropf, dann die Mischung von 0,1 bis 0,12 Grm. Substanz mit viel Kupferoxyd, ferner 6 Cm. reines Kupferoxyd, 12 bis 14 Cm. Kupferdrehspäne und endlich 6 Cm. gröblich gepulvertes geschmolzenes Chlorcalcium in die Röhre. Man verbindet jetzt die Röhre

*) Journ. f. prakt. Chem. 41, 177.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 78. 241.

vorn mit einer rechtwinklig gebogenen Gasleitungsröhre, deren abwärts gehender Schenkel 80 Cm. lang ist, und leitet sodann durch die ausgezogene Spitze zwei Stunden lang getrocknetes Wasserstoffgas durch den Apparat; gegen Ende muss das Gasleitungsrohr unter das Quecksilber der Wanne tauchen. Man schmelzt nunmehr die Röhre hinten ab, erhitzt das reine Kupferoxyd (dessen Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff verbindet, wodurch ein Vacuum entsteht), stellt eine mit Quecksilber gefüllte Messröhre über das Ende der Gasleitungsröhre und schreitet dann zur Verbrennung. Man erhält 90 bis 100 CC. Gas, von denen man etwa die Hälfte zur Analyse, den Rest zur Prüfung verwenden kann, ob etwa Stickoxydgas entstanden ist. Die von Gottlieb mitgetheilten Belege zeigen sehr befriedigende Genauigkeit *).

dd. Eine vierte Methode hat Simpson **) mitgetheilt.

Die Verbrennung wird mit einem Gemenge von Kupferoxyd und Quecksilberoxyd ausgeführt. Das Nähere siehe in der Abhandlung.

2. Absolute Stickstoffbestimmung aus dem Volum.

§. 185.

aa. Nach Dumas.

Dieselbe ist bei allen organischen Stickstoffverbindungen anwendbar. — Zu ihrer Ausführung ist ein graduirter Glascylinder von etwa 200 CC. Inhalt erforderlich, der unten durch eine mattgeschliffene Glasplatte verschlossen werden kann.

Man bringt in die etwa 70 bis 80 Cm. lange, hinten rund zugeschmolzene Röhre eine 12 bis 15 Cm. lange Schicht reines und trockenens doppelt-kohlensaures Natron, darauf eine 4 Cm. lange Schicht Kupferoxyd, dann das höchst innige Gemenge der gewogenen Substanz (0,300 bis 0,600 Grm., oder bei stickstoffarmen Substanzen mehr) mit Kupferoxyd, sodann das zum Nachspülen verwendete und eine Schicht reines Oxyd, und endlich eine etwa 15 Cm. lange Lage Kupferdrehspäne ***). Die Röhre verbindet man sodann, nachdem man durch Aufklopfen einen Canal hergestellt hat, mit dem Gasleitungsrohre *cf* (Fig. 129), legt sie in den Verbrennungsofen und erhitzt allmählich, während man die Hitze

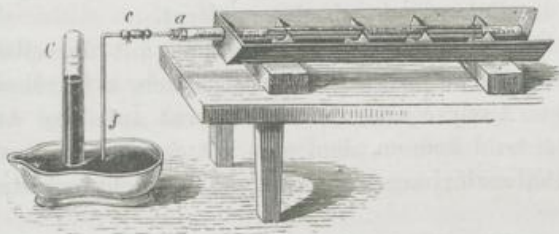
*) Auf derselben Grundlage beruht das von Heintz (Journ. f. prakt. Chem. 55. 229) angegebene Verfahren zur absoluten Bestimmung des Stickstoffs.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 64.

***) Melsens (Annal. d. Chem. u. Pharm. 60. 115) empfiehlt Röhren von 1,10 bis 1,25 Meter Länge und füllt also: doppelt-kohlensaures Natron 10 Cm., größeres Kupferoxyd 20 Cm., die mit feinem Oxyd zerriebene, dann mit größerem gemischte Substanz 30 Cm., grobes Oxyd 30 Cm., metallisches Kupfer 20 Cm.

durch einen Schirm von allen anderen Theilen der Röhre abhält, das hinterste Ende (etwa 6 Cm.) derselben zum Glühen. Das doppelt-kohlensaure Natron wird hierdurch zerlegt, die entweichende Kohlensäure treibt die in der Röhre befindliche Luft vor sich her und entfernt sie aus der Röhre. Wenn die Gasentwicklung eine Zeit lang im Gange ist,

Fig. 129.



taucht man das Ende der Gasentwicklungsröhre unter Quecksilber, stürzt einen mit Kalilauge gefüllten Probecylinder darüber und rückt mit den glühenden Kohlen ein wenig vor. Werden die kommenden Gasblasen vollständig absorbiert, so ist alle Luft ausgetrieben, und man schreitet zur eigentlichen Verbrennung; im anderen Falle muss man das Entwickeln von Kohlensäure noch so lange fortsetzen, bis der genannte Punkt erreicht ist. — Man lässt alsdann das Gas in den graduirten Cylinder treten, welcher zu $\frac{2}{3}$ mit Quecksilber, zu $\frac{1}{3}$ mit starker Kalilauge angefüllt und in die Quecksilberwanne (mit Hülfe der mattgeschliffenen Glasplatte) umgestürzt ist*), erhitzt, wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung, zuerst den vordersten Theil der Röhre zum Glühen und schreitet alsdann langsam nach hinten fort. Zuletzt zersetzt man die andere Hälfte des doppelt-kohlensauren Salzes, so dass durch die entweichende Kohlensäure alles noch in der Röhre befindliche Stickgas in den Cylinder getrieben wird. Man wartet nunmehr, bis das Gasvolum, auch wenn man den Cylinder bewegt, nicht mehr abnimmt (bis demnach alle Kohlensäure absorbiert ist), und bringt denselben in ein grosses und hohes mit Wasser gefülltes Glasgefäss, indem man ihn bei dem Transporte mit einem mit Quecksilber gefüllten Schälchen schliesst. Quecksilber und Kalilauge sinken im Wasser zu Boden und werden durch Wasser ersetzt. Man taucht die Glocke unter, bringt dann das Wasser innen und aussen ins Niveau, notirt das Gasvolum, die Temperatur des Wassers und den Barometerstand, und berechnet, nach vorhergegangener Reduction auf 0° und Normalbarometerstand und unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes, aus dem erhaltenen Volum Stickgas dessen Gewicht (vergl.

*) Das Füllen und Umstürzen des Cylinders vollbringt man also am besten: Man schüttet zuerst das Quecksilber hinein, entfernt die Luftblasen, die an den Wandungen hängen, wie gewöhnlich, giesst alsdann die Kalilauge ein, so dass noch ein etwa 2 Linien langes Stück frei bleibt, füllt dies mit reinem Wasser bis zum Ueberlaufen behutsam an, schiebt alsdann die matt geschliffene Glasplatte darüber, dreht um, taucht die Mündung unter das Quecksilber und schiebt die Glasplatte weg. Auf diese Art lässt sich die Operation leicht ausführen, ohne dass man sich die Hände mit der Lauge beschmutzt. — Stromeyer empfiehlt dem Kupferoxyd kohlensaures Natron zuzusetzen, um so der Bildung von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs von vorn herein entgegenzuwirken (Annal. d. Chem. u. Pharm. 117. 250).

unten „Berechnung der Analysen“). — Die Resultate fallen in der Regel etwas zu hoch aus, und zwar etwa um 0,2 bis 0,5 Proc., was daher rührt, dass die Kohlensäure die dem Kupferoxyd adhärende Luft auch bei langem Durchströmen durch die Röhre nicht absolut entfernt.

Sehr zweckmässig ist es, nach dieser Methode und mit denselben Materialien zuerst eine stickstofffreie Substanz zu verbrennen, z. B. reinen Zucker, ehe man zur gültigen Analyse schreitet. Man lernt auf diese Art die Grösse des Fehlers annähernd kennen, dem man später ausgesetzt ist. Mehr als 1 bis $1\frac{1}{2}$ CC. unabsorbirtbares Gas darf dabei nicht erhalten werden.

Bei irgend schwerer verbrennlichen Substanzen rüth Strecker*), um sicher vollständige Verbrennung zu bewirken, dem zum Mischen zu verwendenden Kupferoxyd gepulverte arsenige Säure zuzusetzen. Dieselbe verdampft beim Erhitzen und verbrennt gleich einem Sauerstoffstrome alle Kohle. An dem vorderen Theile der Röhre sublimirt die arsenige Säure, das Arsen bleibt beim Kupfer.

bb. Nach Simpson**).

Die Grundlage dieser Methode, welche auf alle stickstoffhaltigen Körper angewandt werden kann und auch bei schwer verbrennlichen genaue Resultate liefert, ist die nämliche, wie die des Dumas'schen Verfahrens, in der Ausführung aber finden sich charakteristische Unterschiede. Die Kohlensäure, durch welche die Luft aus der Röhre getrieben wird, entwickelt man aus kohlensaurem Manganoxydul, — die Verbrennung wird auf Kosten von mit Kupferoxyd gemischtem Quecksilberoxyd ausgeführt, — das freie Sauerstoffgas wird durch glühendes Kupfer beseitigt, — das Gasgemenge fängt man in einem eigenthümlichen Apparate auf, entfernt in diesem die Kohlensäure durch Kalilauge und bringt dann das Stickgas zum Behufe der Messung in eine graduirte Röhre. Die Messung geschieht über Quecksilber.

Man wähle ein starkes Verbrennungsrohr von etwa 80 Cm. Länge und schmelze es an einem Ende zu. In dasselbe kommt zunächst eine Mischung von 12 Grm. bei 100° C. getrocknetem kohlensaurem Manganoxydul und 2 Grm. Quecksilberoxyd. (Durch den Zusatz von letzterem wird die durch etwa eingemengte organische Substanzen etc. mögliche Bildung von Kohlenoxydgas sicher verhütet.) Einen Zoll von dem Gemenge entfernt bringt man einen Pfropf von frisch geglühtem Asbest, so dass sich bei horizontaler Lage des Rohres ein hinlänglich weiter Canal bildet, und auf jenen 1 Grm. Quecksilberoxyd. Man mischt alsdann die genau abgewogene Substanz, und zwar etwa 0,5 bis 0,6 Grm. mit dem 45fachen Gewicht eines Gemenges von 4 Thln. frisch ausgeglühtem Kupferoxyd und 5 Thln. Quecksilberoxyd, welches Gemenge man zu-

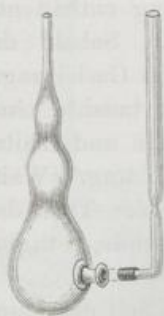
*) Handwörterbuch d. Chem. 2. Aufl. I. 878.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 74.

vor bereitet und getrocknet hat, und bringt die Mischung ohne Verlust in das Verbrennungsrohr. Der Mischungsmörser wird mit etwas reinem Kupferoxyd und etwas von der Oxydmischung nachgespült und Alles gleichfalls in das Rohr eingefüllt. Man schiebt nun wieder einen Asbestpfropf ein. Derselbe bleibt etwa 30 Cm. von dem ersten entfernt, die Mischung darf später keine zu dicke Lage bilden; hierauf, wie auch auf den Umstand, dass durch den Pfropf alle etwa noch in dem Rohre haftenden Theilchen der Mischung nach hinten geschoben worden, ist beim Einschieben des Asbests zu achten. Man füllt jetzt 6 bis 9 Cm. reines Kupferoxyd, dann — nach Einschiebung eines dritten Asbestpfropfes — 20 bis 24 Cm. metallisches Kupfer (durch Reduction körnigen Kupferoxyds im Wasserstoffstrome — oder besser im Kohlenoxydstrome, vergl. S. 589 — bereitet) ein*). Das Rohr wird jetzt vorn ausgezogen und mittelst eines kleinen Kautschukschlauches mit einer in die Quecksilberwanne tauchenden, unten rechtwinklig gebogenen Gasleitungsröhre verbunden.

Nachdem durch Aufklopfen ein Canal hergestellt ist, legt man das Rohr in den Verbrennungssofen und rüstet jetzt zunächst den Apparat, in welchem das Gasgemenge aufgefangen werden soll. Derselbe ist in Fig. 130

Fig. 130.



dargestellt. Er fasse etwa 200 CC. und sei hinlänglich stark im Glase; der obere Theil habe 7 bis 8 Millimeter äusseren Durchmesser. Man schiebt ein 5 Cm. langes Rohr von dickem vulkanisirten Kautschuk über die Spitze, so dass es etwa 3 Cm. vorsteht, umbindet es fest mit einer Seidenschnur, schiebt dann ein an beiden Enden abgeschliffenes, 15 Millimeter langes Stückchen eines massiven Glasstabes ein, der denselben Durchmesser hat wie das Kautschukrohr, bis er die Spitze des Gefässes berührt, und befestigt endlich in dem oberen Theile ein Gasleitungsrohr von sehr engem Lumen, von gleichem Durchmesser wie der Glasstab.

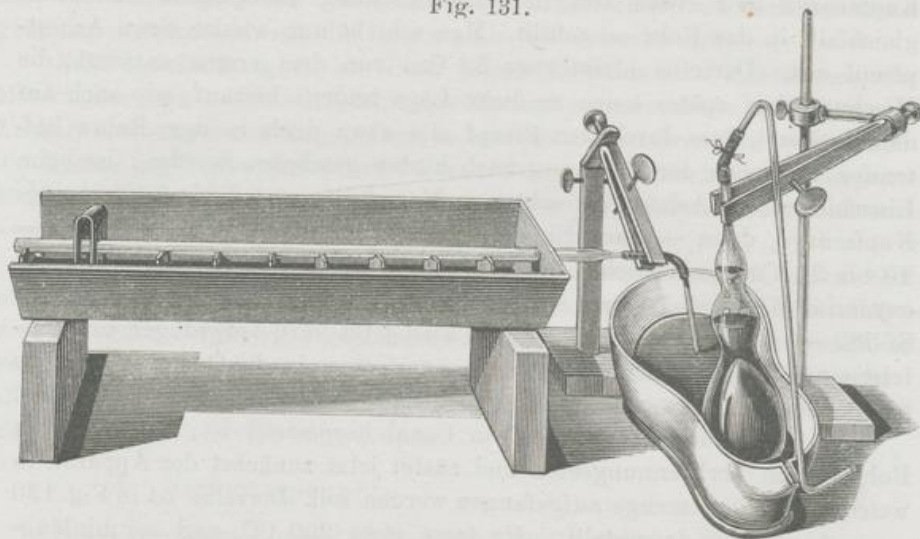
Nachdem dieses festgebunden, umschnürt man auch die Stelle, an welcher der Glasstab liegt, und stellt auf diese Art einen luftdichten Verschluss des Gefässes her. Ob derselbe wirklich luftdicht ist, prüft man, indem man das mit Quecksilber theilweise gefüllte Gefäss unter Quecksilber umkehrt, und beobachtet, ob dessen Stand nicht sinkt. Haben sich die Fugen als dicht erwiesen, so füllt man den Apparat mit Quecksilber und 16 bis 17 CC. concentrirter Kalilauge ganz an, kehrt ihn in der Wanne um und befestigt ihn, wie es die Fig. 131 (a. f. S.) zeigt.

Man schliesst jetzt die hintere Hälfte des kohlen-sauren Manganooxyduls durch einen Schirm ab, erhitzt dieselbe einige Minuten lang durch ein Paar Kohlen, bis die entwickelte Kohlensäure die Luft aus diesem Röhrentheile getrieben hat, nimmt dann die Kohlen wieder weg, und er-

*) Ueber die Modificationen, welche bei der Füllung eintreten, wenn Flüssigkeiten analysirt werden sollen, vergl. die Originalabhandlung S. 83.

hitzt jetzt nach und nach den Theil des kohlen sauren Mangan oxyduls vor dem Schirm und gleichzeitig auch das Kupfer und Kupferoxyd im vorderen

Fig. 131.



ren Theile des Rohres zum Rothglühen. Der die Mischung enthaltende Theil des Rohres wird dabei durch Schirme geschützt. Sobald die Kohlensäureentwicklung aufhört, führt man das Ende des Gasleitungsrohres, welches von Anfang an unter den Quecksilberspiegel tauchte, ohne es über diesen zu heben, in die Oeffnung des Gasapparates ein und erhitzt dann von vorn nach hinten langsam fortschreitend die Mischung. Während der ganzen Verbrennung muss nicht allein der vordere Theil des Rohres, sondern auch der das erschöpfte Mangansalz enthaltende, rothglühend erhalten werden.

Ist die Verbrennung zu Ende, so zersetzt man den Theil des Mangansalzes hinter dem Schirm und treibt durch die Kohlensäure alles Stickgas in den Gasapparat. Sobald die Gasblasen von der Kalilauge vollständig absorbirt werden, kann das Gasleitungsrohr entfernt werden.

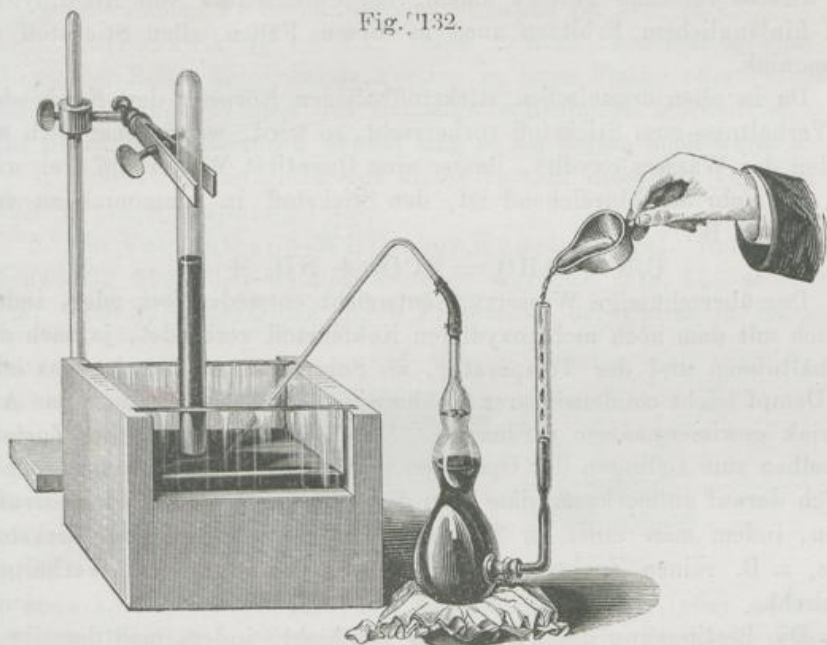
Es gilt jetzt, den in dem Apparate aufgesammelten Stickstoff in die Messröhre zu übertragen. Zu dem Behufe wird ein Rohr von der in Fig. 130 angegebenen Gestalt mittelst eines durchbohrten Korke unter dem Quecksilber fest in den Tubulus des Gasgefässes eingepasst. Dass dabei nicht zugleich mit dem Korke Luft eintritt, verhindert man am besten durch Anfeuchten desselben mit Quecksilberchloridlösung. Jetzt wird Quecksilber in das Rohr gegossen, so dass sein Niveau beträchtlich höher steht als im Glasgefäss, und das Ganze 2 Stunden stehen gelassen, damit alle Kohlensäure vollständig absorbirt wird.

Mittlerweile füllt man die zum Messen des Stickgases bestimmte Röhre, nachdem man einen Tropfen Wasser darin abgestrichen hat, mit Quecksilber und kehrt sie um.

Das Ende der mit dem Gasapparate verbundenen Röhre wird jetzt unter die Messröhre gebracht, die Umschnürung des Glasstabes gelöst und Quecksilber in das aufrechtstehende Rohr gegossen (Fig. 132).

Wenn das Gas auf diese Weise fast ganz übergetrieben ist, muss das Quecksilber tropfenweise zugesetzt werden, bis die Kalilauge in der Gasleitungsröhre eben sichtbar wird. Es bleibt auf diese Art genau so viel Stickgas ausser der Messröhre, als anfangs Luft (Inhalt des Gasleitungsröhres) in dieselbe eintrat. Beim Eingiessen des Quecksilbers muss man Sorge tragen, dass keine Luft mitgerissen wird. Man halte zu dem Ende das Rohr von Anfang an immer ziemlich voll und Sorge schon bei der Wahl des eingeschobenen Glasstabes, dass das Gas nur mit beträchtlichem Widerstande durchgelassen wird. Nachdem Barometer- und Thermometerstand notirt sind, misst man das feuchte Gas und be-

Fig. 132.



rechnet dann sein Gewicht. — Die Resultate, welche Simpson bei der Analyse von Alkaloiden, Salpeter und Chlorammonium erhielt, sind sehr befriedigend.

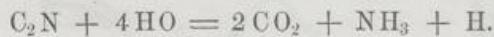
β. Bestimmung des Stickstoffs durch Ueberführung
in Ammoniak nach Varrentrapp und Will.

§. 186.

Die zu beschreibende Methode ist bei allen Stickstoffverbindungen anwendbar, welche den Stickstoff nicht in Form von Salpetersäure, Un-

tersalpetersäure etc. enthalten; sie beruht auf demselben Princip, auf welches die Prüfung organischer Körper auf Stickstoff (§. 172. 1. a.) gegründet ist, nämlich darauf, dass beim Glühen stickstoffhaltiger Körper mit dem Hydrat eines Alkalimetalls das Hydratwasser dieses letzteren in der Art zerlegt wird, dass sein Sauerstoff mit dem Kohlenstoff Kohlensäure bildet, welche sich mit dem Alkali verbindet, während sein Wasserstoff im Momente des Freiwerdens sich mit allem vorhandenen Stickstoff zu Ammoniak vereinigt. — Bei sehr stickstoffreichen Materien, wie bei Harnsäure, Mellon etc., wird zu Anfange der Zersetzung nicht aller Stickstoff zur Ammoniakbildung verwendet. Ein Theil desselben tritt mit einer Portion des Kohlenstoffs der Materie zu Cyan zusammen, welches sich als solches, wohl auch als Cyansäure, mit dem Alkalimetall oder im letzteren Falle mit dem Alkali selbst verbindet. Als Endproduct erhält man jedoch, wie directe Versuche gezeigt haben, bei Ueberschuss von Alkalihydrat und hinlänglichem Erhitzen auch in diesen Fällen allen Stickstoff als Ammoniak.

Da in allen organischen stickstoffhaltigen Körpern der Kohlenstoff im Verhältniss zum Stickstoff vorherrscht, so wird, wenn jener sich auf Kosten des Wassers oxydirt, immer eine Quantität Wasserstoff frei werden, die mehr als hinreichend ist, den Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln, z. B.:



Der überschüssige Wasserstoff entweicht entweder frei, oder, indem er sich mit dem noch nicht oxydirten Kohlenstoff verbindet, je nach den Verhältnissen und der Temperatur, als Sumpfgas, ölbildendes Gas oder als Dampf leicht condensirbarer Kohlenwasserstoffe, welche Gase das Ammoniak gewissermaassen verdünnen. Da ein solcher verdünnter Zustand desselben zum Gelingen der Operation nothwendig ist, so mache ich hier gleich darauf aufmerksam, dass man denselben nach Belieben hervorrufen kann, indem man einer an Stickstoff reichen Substanz eine stickstofffreie, z. B. reinen Zucker, in geringerem oder grösserem Verhältniss zumischt.

Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht, indem man dasselbe in Salzsäure auffängt, den entstandenen Salmiak in Platinsalmiak überführt und diesen entweder geradezu wägt, oder aber glüht, und seine Menge beziehungsweise die des Ammoniaks oder Stickstoffs, aus dem erhaltenen metallischen Platin berechnet.

Manche stickstoffhaltige organische Verbindungen geben beim Glühen mit Natronkalk kein Ammoniak, sondern andere sauerstofffreie, stickstoffhaltige flüchtige Basen; so liefert Indigblau Anilin, so liefern Narcotin, Morphin, Chinin, Cinchonin neue flüchtige Basen. — Alle diese flüchtigen Basen haben, ebenso wie das Ammoniak, die Fähigkeit, mit Salzsäure und Platinchlorid Doppelsalze zu liefern. Würde man diese Doppelsalze, in der Meinung sie seien Platinsalmiak, wägen und daraus den Stickstoff berechnen, so machte man natürlich einen grossen Fehler.

Glüht man sie aber und berechnet den Stickstoff aus dem erhaltenen metallischen Platin, so wird jeder Fehler vermieden, indem diese Basen, ebenso wie das Ammoniak, in der Platinverbindung auf je 1 Aeq. Platin 1 Aeq. Stickstoff enthalten (v. Liebig). — Das Verhältniss des weiteren Verfahrens (Auffangen und Bestimmen des Ammoniaks) bedarf keiner theoretischen Erläuterung.

aa. *Apparat und Erfordernisse.*

1. Die zum Abwägen der Substanz und zum Mischen dienenden §. 174 angeführten Gegenstände.

2. Ein Verbrennungsrohr. Dasselbe sei etwa 40 Ctm. lang, etwa 12 Mm. weit, hinten schief aufwärts in eine Spitze ausgezogen, vorn mit rund geschmolzenem Rande (siehe §. 174. 3.). — Es kommt in einen gewöhnlichen Verbrennungsofen zu liegen (§. 174. 16.).

3. Natronkalk (§. 66. 4.). Man erhitzt zweckmässig eine zur Füllung der Röhre hinreichende Portion in einer Platin- oder Porzellan- schale ein wenig, so dass das Gemenge vollkommen trocken ist. Bei nicht flüchtigen Substanzen wendet man es am besten noch warm an.

4. Asbest. Man glüht eine kleine Portion desselben vor dem Gebrauch in einem Platintiegel aus.

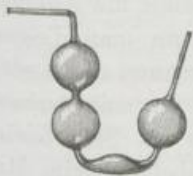
5. Ein Varrentrapp-Will'scher Kugelapparat. Derselbe kann gegenwärtig überallher käuflich bezogen werden. Fig. 133 zeigt seine Form. Man füllt denselben durch Eintauchen der Spitze in Salzsäure

Fig. 133.



von etwa 1,13 specif. Gewicht und Saugen am Ende *d*, oder auch mittelst einer Pipette so weit mit der Säure an, dass der Stand der Flüssigkeit das in Fig. 133 angedeutete Niveau hat.

Um das Zurückspritzen der Salzsäure in das Verbrennungsrohr sicherer zu verhüten, gibt man dem Kugelapparat nach Arendt und Knop zweckmässig die durch Fig. 134 angedeutete Gestalt.



6. Ein weicher gut durchbohrter Kork, welcher die Verbrennungsröhre luftdicht schliesst, und in dessen Bohrloch die Röhre *d* des Kugelapparates genau passt.

7. Ein mit Kalihydrat gefülltes Saugrohr, welches vorn mit einem durchbohrten Korke geschlossen ist, in dessen Oeffnung die Spitze des Kugelapparates passt.

Die zur weiteren Behandlung der bei der Verbrennung zu erhaltenen Flüssigkeit nothwendigen Reagentien etc. führe ich hier nicht an, weil es nicht nothwendig ist, dass man dieselben beim Beginn des Versuches rüstet.

bb. *Ausführung.*

Man füllt die Verbrennungsröhre zur Hälfte mit Natronkalk, mischt denselben in dem völlig trockenen, wenn zulässig etwas warmen Mischungsmörser nach und nach aufs Innigste mit der abgewogenen Substanz (vergl. §. 174), indem man alles heftige Drücken vermeidet, bringt etwa 8 Cm. Natronkalk in den hinteren Theil der Röhre, füllt nach gewöhnlicher Weise die Mischung (etwa 20 Cm.), dann den zum Nachspülen der Reibschale verwendeten (5 Cm.), zuletzt reinen Natronkalk (12 Cm.), so dass etwa 4 Cm. der Röhre leer bleiben. Man verschliesst sodann die Röhre mit einem lockeren Asbestpfropfe, klopft sie zur Herstellung eines Canals auf, verbindet sie mittelst des Korkes mit dem Kugelapparat und legt sie wie gewöhnlich in den Verbrennungsofen (siehe Fig. 133).

Man prüft jetzt zuerst, ob der Apparat luftdicht schliesst, indem man aus der Kugel *a* durch Daranhalten einer glühenden Kohle etwas Luft aus dem Apparate treibt und dann beobachtet, ob die Flüssigkeit beim Erkalten in der Kugel *a* höher zu stehen kommt als in dem anderen Schenkel, und ob diese Stellung constant bleibt, — umgibt nachher zuerst den vorderen Theil der Röhre, alsdann langsam fortschreitend die ganze Röhre mit glühenden Kohlen und verfährt im Allgemeinen gerade so, wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung (§. 174). Man trage Sorge, den vorderen Theil der Röhre immer ziemlich heiss zu halten; hierdurch wird das Uebergehen flüssiger Kohlenwasserstoffe, deren Anwesenheit in der Salzsäure unangenehm ist, fast ganz verhütet. — Man halte den Stopfen hinlänglich warm, damit er kein Wasser und mit diesem Ammoniak zurückhalte. — Man leite den Gang der Verbrennung so, dass fortwährend und ununterbrochen Gasentwicklung stattfindet. Es ist auch bei ziemlich rascher Entwicklung nicht zu befürchten, dass Ammoniak unabsorbirt entweiche, weit eher hat man ein Zurücksteigen der Salzsäure zu besorgen, welches unausbleiblich eintritt, so wie die Gasentwicklung aufhört, und welches leicht mit solcher Heftigkeit geschieht, dass die Salzsäure in die Verbrennungsröhre tritt, und somit die Analyse verloren ist. Bei sehr stickstoffreichen Verbindungen kann man diesem Uebelstande auch durch die grösste Sorgfalt beim Verbrennen nicht vorbeugen, indem die Begierde der Salzsäure, in den fast nur mit Ammoniakgas gefüllten Raum der Röhre zu steigen, allzu gross ist. Sehr leicht begegnet man demselben aber dadurch, dass man der Substanz beim Mischen eine etwa gleiche Menge Zucker beimischt, wodurch mehr permanente, das Ammoniak verdünnende Gase erzeugt werden.

Wenn die Röhre ihrer ganzen Länge nach zum Glühen gebracht

ist, und die Gasentwicklung völlig aufgehört hat (was eintritt, wenn alle auf der Oberfläche der Mischung ausgeschieden gewesene Kohle oxydirt ist, d. h. also, wenn die Mischung wieder weiss erscheint), kneipt man die Spitze der Verbrennungsröhre ab und saugt das mehrfache Volum der letzteren an atmosphärischer Luft durch den Kugelapparat, um alles in der Röhre noch vorhandene Ammoniak an die Salzsäure zu binden. Man bedient sich hierzu, um der sauren Dämpfe überhoben zu sein, des mit Kalihydrat gefüllten Saugrohres oder eines kleinen Aspirators*).

Hat man mit flüssigen stickstoffhaltigen Körpern zu thun, so wägt man dieselben in kleinen zugeschmolzenen Glaskugeln und verfährt mit diesen wie bei Kohlenstoffbestimmungen (§. 180), indem man statt des Kupferoxyds Natronkalk nimmt. Es ist bei Flüssigkeiten zweckmässig, etwas längere Verbrennungsröhren zu nehmen, als bei festen Körpern. — Am geregeltsten geht die Operation von Statten, wenn man zuerst das vordere Drittheil der Röhre erhitzt und nun durch Erwärmen des hinteren Endes die Substanz aus den Kugeln treibt; sie vertheilt sich dann in dem mittleren Theile der Röhre, ohne dort zersetzt zu werden, und wenn man nun langsam von vorn nach hinten zu feuern fortfährt, so ist es leicht, eine stets gleichförmige Gasentwicklung zu bewerkstelligen.

Nach beendigter Verbrennung entleert man den Kugelapparat durch seine Spitze in eine kleine Porzellanschale und spült denselben mit Wasser nach, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Haben sich flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet, so filtrirt man die Flüssigkeit durch ein angefeuchtetes Filter, um dieselben abzuscheiden. — Der salmiakhaltigen Flüssigkeit setzt man nunmehr reine**) Platinchloridlösung im Ueberschuss zu, verdampft das Ganze auf einem Wasserbade zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit einer Mischung von 2 Vol. starkem Alkohol und 1 Volum Aether. Nimmt die Flüssigkeit eine hochgelbe Farbe an, so kann man sicher sein, dass die Quantität des zugesetzten Platinchlorids hinlänglich war, im anderen Falle muss solches (am besten in alkoholischer Lösung) zugesetzt werden***). — Den ungelöst gebliebenen Platinsalmiak sammelt man endlich auf einem bei 100°C. getrock-

*) Will man dieses Durchsaugen vermeiden, so kann man in den hinteren Theil des Rohres nach Bonis' Vorschlag eine Schicht bei 110°C. getrockneten oxalsäuren Kalk legen.

**) Enthält das Platinchlorid Chlorkalium oder Chlorammonium, so findet man zu viel, enthält es Salpetersäure, zu wenig Stickstoff. Der Gehalt an Salpetersäure schadet insofern, als beim Abdampfen Chlor entsteht, welches einen Theil des Ammoniaks zerstört. Man versäume nie, das Platinchlorid vor seiner Anwendung sorgfältig zu prüfen.

***) Da die Platindoppelsalze einiger der flüchtigen Basen, welche als Zersetzungsproducte mancher stickstoffhaltiger organischer Substanzen auftreten (s. oben), in Alkohol leichter löslich sind, als der Platinsalmiak, so wendet man, sofern solche zu vermuthen sind, statt des gewöhnlichen Aetherweingeistes zum Auswaschen Aether an, welcher nur mit wenigen Tropfen Alkohol versetzt ist (A. W. Hofmann)

neten gewogenen Filter, wäscht ihn mit obiger Mischung von Alkohol und Aether aus, trocknet und wägt ihn (vergl. §. 99. 2.). Das Wägen des getrockneten Filters geschieht zwischen zwei genau auf einander passenden, durch eine Klammer zusammengepressten Uhrgläsern. Der so erhaltene Platinsalmiak ist nicht immer schön gelb, sondern zuweilen dunkeler und braungelb. Dieses Verhalten beobachtet man namentlich bei schwer verbrennlichen, an Kohlenstoff sehr reichen Substanzen, weil bei diesen die Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe, welche beim Abdampfen die Salzsäure schwärzen, schwieriger zu vermeiden ist. Directe Versuche haben übrigens dargethan, dass diese dunklere Farbe des Niederschlages keinen das Resultat merklich verändernden Einfluss hat — Zur Prüfung, ob der Platinsalmiak rein war, kann man denselben nach §. 99. 2. in Platin verwandeln.

Die Resultate fallen genau aus, in der Regel eher ein wenig zu gering, als zu hoch, etwa 0,1 bis 0,2 Procent. Es kann dies daher rühren, dass in dem Absorptionsapparate Spuren des sich bildenden Salmiakdampfes nicht condensirt, sondern mit den permanenten Gasen weggeführt werden*), sowie daher, dass die Verbrennung nicht ganz vollständig ist, d. h. stickstoffhaltige Zersetzungsproducte entweichen, welche durch Platinchlorid nicht gefällt werden; wie endlich daher, dass bei zu starker Erhitzung des vorderen Theiles der Röhre ein Theilchen des Ammoniaks in Wasserstoffgas und Stickgas zerlegt wird. Man erkennt, dass wenn man die vorletzte Fehlerquelle durch Anwendung einer längeren Schicht gekörnten Natronkalks nach E. Mulder's Vorschlag vermeiden will, man Gefahr läuft, den aus der letzten Quelle stammenden Fehler zu vergrößern (W. Knop**). Fällt das Resultat zu hoch aus, so rührt dies meist daher, dass das angewendete Platinchlorid nicht rein war.

γ. Modification des Varrentrapp-Will'schen Verfahrens von Péligot.

§. 187.

Das Wesen dieser Modification besteht darin, dass man das durch Glühen der Substanz mit Natronkalk erzeugte Ammoniak in einer abgemessenen Menge titrirter Schwefelsäure oder Oxalsäure auffängt und durch Neutralisation der noch freien Säure mittelst titrirter Natronlauge die Quantität der durch das Ammoniak gesättigten Säure und somit auch die Menge des Ammoniaks bestimmt (vergl. §. 99. 3.).

Man bedient sich am bequemsten der Normal-Oxalsäure oder der Normal-Schwefelsäure (§. 215). 10 CC. derselben, enthaltend 0,63 kry-

*) Mulder ersetzt aus diesem Grunde den Salzsäureapparat durch ein U-förmiges Rohr, welches mit Salzsäure benetzte Glassplitter enthält.

***) Chem. Centralbl. 1860. 44.

stallisirte Oxalsäure oder 0,49 Schwefelsäurehydrat und somit entsprechend 0,17 Ammoniak oder 0,14 Stickstoff, sind in der Regel ausreichend, wenn man von einer Substanz, welche 10 bis 20 Procent Stickstoff enthält, 0,5 Grm. verbrennt. Die Säure kann in demselben Apparate vorgeschlagen werden, der in Fig. 133 oder 134 abgebildet ist. Man bringt in dem Falle die genau abgemessene Menge in ein Becherglas, saugt so viel als möglich davon in den Kugelapparat, spült die Spitze ab, entleert nach der Verbrennung in dasselbe Becherglas, spült sorgfältig nach und neutralisirt dann. Bequemer ist aber für den vorliegenden Zweck folgende Vorlage (Fig. 135). Die schon mit dem Kautschukstopfen *b* versehene Röhre *a* wird zuerst mit Hilfe eines guten Korks mit dem Verbrennungsröhre verbunden, dann wird die U-förmige Röhre *c* angefügt, nachdem man in dieselbe die entsprechende Menge Probesäure aus der mit Quetschhahn versehenen Bürette hat einfließen lassen. Nach beendigter Verbrennung und nachdem Luft durch den Apparat gesaugt ist, spült man das Röhrchen *a* in den Apparat *c* ab, fügt etwas Lackmustrinctur zu und lässt in die Röhre Natronlauge aus einer zweiten Bürette einfließen, bis fast blau. Nunmehr erst

Fig. 135.



schüttet man den Inhalt in ein Becherglas, spült mit etwas Wasser nach und titrirt fertig. — Bei dieser Vorlage ist ein Zurücksteigen und Herausspritzen unmöglich, ebenso ein Verlust an Säure. Der Umstand, dass man die Flüssigkeit erst ausgiesst, wenn der Punkt der Sättigung schon fast erreicht ist, veranlasst, dass man die Röhre nur mit wenig Wasser nachzuspülen braucht.

Die zur Sättigung des Säureüberschusses zu verwendende Natronlauge sei ganz frei von Kohlensäure. Ich verdünne sie gern so, dass etwa 3 CC. 1 CC. der Säure sättigen.

Dieses Verfahren ist namentlich für technische und agriculturchemische Untersuchungen höchst empfehlenswerth. Ist man auf das Titriren gut eingübt und sind die Probeflüssigkeiten und Messgefäße richtig, so steht dies Verfahren dem in §. 186 beschriebenen an Genauigkeit wohl kaum nach.

C. Analyse von schwefelhaltigen organischen Verbindungen.

§. 188.

Wollte man versuchen, den Kohlenstoffgehalt derselben auf gewöhnliche Weise durch Verbrennen mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd zu bestimmen, so fiel derselbe zu hoch aus, indem — namentlich

bei Anwendung von Kupferoxyd — ein Theil des Schwefels zu schwefliger Säure verbrannt und diese mit der Kohlensäure im Kaliapparat absorbiert würde. Um diesen Fehler zu vermeiden, brachten v. Liebig und Wöhler zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat ein 10 bis 20 Centimeter langes, mit vollkommen trockenem Bleihyperoxyd angefülltes Röhrchen an. Dieses Mittel ist nach den Erfahrungen von Carius*) einerseits bei schwefelreichen Substanzen nicht genügend, um alle erzeugte schweflige Säure zurückzuhalten, andererseits beeinträchtigt es die Genauigkeit der Kohlenstoffbestimmung, da Bleihyperoxyd nicht unerhebliche Mengen von Kohlensäure aufzunehmen vermag (Bunsen). Man verbrennt nach Carius schwefelhaltige Substanzen am besten in 60 bis 80 Centimeter langen Röhren mit chromsaurem Bleioxyd und trägt Sorge, dass die vorderen 10 bis 20 Centimeter, welche reines chromsaures Bleioxyd enthalten, nur zum schwachen Glühen erhitzt werden. Das chromsaure Bleioxyd kann ohne neue Schmelzung drei- bis viermal wieder benutzt werden und wird schliesslich, nach der Vohl'schen Methode (Seite 117) umgearbeitet, wieder ebenso brauchbar, als wenn keine schwefelhaltige Substanz damit verbrannt worden wäre.

In Betreff der Art, wie Cloëz bei schwefelhaltigen Substanzen verfährt, vergl. §. 192.

Für die §. 185, 186 und 187 angeführten Methoden der Stickstoffbestimmung ist die Gegenwart von Schwefel ohne Einfluss. — Was die Bestimmung des Schwefels selbst betrifft, so wird derselbe stets als schwefelsaurer Baryt gewogen. Die Ueberführung des Schwefels in diese Verbindung geschieht entweder auf trockenem oder auf nassem Wege. Beide Verfahrensweisen führen sicher zum Ziele.

Enthält die schwefelhaltige Substanz auch Sauerstoff, so wird dieser aus dem Verluste gefunden.

a. Methoden auf trockenem Wege**).

1. *Methode, welche sich namentlich zur Bestimmung des Schwefels in schwefelarmen, nicht flüchtigen Substanzen, z. B. in den sogenannten Proteinkörpern, eignet; nach v. Liebig.*

Man bringt einige Stücke schwefelsäurefreies Kalihydrat (§. 66. 6. c.) in eine geräumige Silberschale, fügt $\frac{1}{8}$ reinen Salpeter zu und schmelzt beide unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser zusammen. Nach dem Erkalten bringt man die abgewogene Menge der fein gepulverten Substanz hinzu, schmelzt über der Lampe, rührt mit einem Silberspatel um und setzt das Schmelzen bei verstärkter Hitze fort, bis die Masse weiss geworden, d. h. bis die anfangs ausgeschiedene Kohle verbrannt ist.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 116. 28.

***) Vergl. auch b. 2. β.

Sollte dies nicht bald geschehen, so fügt man noch etwas Salpeter in kleinen Portionen zu. Die erkaltete Masse löst man in Wasser, übersättigt die Lösung in einem geräumigen, mit einer Glasschale bedeckten Becherglase mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum. Der Niederschlag ist mit siedendem Wasser anfangs durch Decantiren, dann auf dem Filter aufs Beste auszuwaschen. Nach dem Glühen muss der schwefelsaure Baryt jedenfalls so behandelt werden, wie dies Seite 324 angegeben ist. Unterlässt man dies, so wird das Resultat fast immer zu hoch ausfallen.

2. *Methode, welche sich namentlich zur Analyse von nicht flüchtigen oder schwer flüchtigen Substanzen eignet, die mehr als 5 Proc. Schwefel enthalten; nach Kolbe*).*

Man bringt in den hinteren Theil einer rund zugeschmolzenen 40 bis 45 Cm. langen Verbrennungsröhre eine 7 bis 8 Cm. lange Schicht eines innigen Gemenges von 8 Thln. reinem, wasserfreiem kohlen-sauren Natron und 1 Theil reinem chlorsauren Kali**), hierauf die abgewogene schwefelhaltige Substanz, dann wieder eine 7 bis 8 Cm. lange Schicht desselben Gemenges, mischt die organische Verbindung mittelst des Mischdrahtes (Fig. 112, Seite 571) innig mit dem Salzgemenge, so dass sie sich auf die ganze Masse gleichförmig vertheilt, und füllt zuletzt den noch übrigen Theil der Röhre mit wasserfreiem kohlen-sauren Kali oder Natron, dem nur wenig chlorsaures Kali zugesetzt ist, stellt dann durch geeignetes Aufklopfen der Röhre einen weiten Canal her, legt die Röhre in einen Verbrennungsofen, erhitzt den vorderen Theil derselben zum Glühen und umgibt alsdann, langsam nach hinten fortschreitend, auch den mit glühenden Kohlen, welcher die Mischung enthält. — Bei sehr kohlehaltigen Substanzen ist es zweckmässig, in den hinteren Theil der Röhre noch einige Stückchen reines chlorsaures Kali zu bringen, damit alle Kohle verbrennt und die etwa gebildeten Verbindungen des Kalis mit niederen Oxydationsstufen des Schwefels vollkommen in schwefelsaures Salz verwandelt werden. Im Inhalte des Rohres bestimmt man die Schwefelsäure wie in 1.

3. *Methode, welche sich sowohl für nicht flüchtige, als namentlich auch für flüchtige Substanzen eignet; von Debus***).*

Man löst 1 Aeq. (149 Thle.) durch Umkrystallisiren gereinigtes saures chromsaures Kali mit 2 Aeq. kohlen-saurem Natron (106 Thle.) in

*) Supplemente zum Handwörterbuch S. 205.

**) Statt des Gemenges von chlorsaurem Kali und kohlen-saurem Natron wandte Hobson (Annal. d. Chem. u. Pharm. 102. 77) ein Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlen-saurer Magnesia an.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 76. 90.

Presenius, quantitative Analyse.

Wasser, verdampft zur Trockne, pulvert die citronengelbe Salzmasse (K_2O , $\text{CrO}_3 + \text{Na}_2\text{O}$, $\text{CrO}_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CO}_2$), glüht sie scharf in einem hessischen Tiegel und bringt sie noch warm in einen Kolben, wie ihn Fig. 109, S. 570 darstellt*). Von dem erkalteten Pulver bringt man eine 7 bis 10 Cm. lange Lage in ein gewöhnliches Verbrennungsrohr, schüttet darauf die Substanz und dann wieder 7 bis 10 Cm. des Salzgemenges. Man mischt mit dem Mischdrahte, füllt den noch leeren Theil des Rohres mit dem Salzgemenge und erhitzt dann die Röhre wie bei einer gewöhnlichen Elementaranalyse. Wenn das Ganze glüht, leitet man $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde lang einen langsamen Strom von trockenem Sauerstoffgas darüber. Nach dem Erkalten reinigt man die Röhre von Asche, zerschneidet sie über einem Bogen Papier in mehrere Stücke und übergießt diese in einem Becherglase mit einer zur Lösung der Salzmasse genügenden Menge Wasser. Man setzt jetzt Salzsäure in ziemlichem Ueberschuss, dann etwas Alkohol zu, erwärmt gelinde, bis die Auflösung schön grün geworden ist, filtrirt das durch die Verbrennung entstandene (schwefelsäurehaltige) Chromoxyd ab, wäscht es erst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol aus, trocknet es, bringt es in einen Platintiegel, fügt die Filterasche hinzu, mischt mit 1 Thl. chlorsaurem und 2 Thln. kohlsaurem Kali (oder Natron) und glüht bis zur vollkommenen Verwandlung des Chromoxyds in chromsaures Kali. Die geschmolzene Masse löst man in verdünnter Salzsäure, reducirt durch Erwärmen mit Alkohol, fügt diese Lösung zu der vom Chromoxyd abfiltrirten Hauptlösung und fällt aus der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Debus erhielt bei Anwendung dieser Methode auf Substanzen von bekanntem Schwefelgehalt sehr befriedigende Resultate, so statt 100 Schwefel 99,76 und 99,50, — so statt 30,4 Schwefel im Xanthogenamid 30,2 etc.

4. *Methode, welche sich ebenfalls bei festen wie bei flüssigen flüchtigen Verbindungen anwenden lässt; nach J. Russell**)* (auf Bunsen's Vorschlag).

Man bringt in ein hinten zugeschmolzenes 40 Cm. langes Verbrennungsrohr zuerst 2 bis 3 Grm. reines Quecksilberoxyd, dann ein Gemenge von gleichen Theilen Quecksilberoxyd und reinem wasserfreien kohlsauren Natron, gemischt mit der Substanz. Den Rest des Rohres füllt man mit kohlsaurem Natron, dem man auch etwas Quecksilberoxyd zusetzt. Das offene Ende des Rohres verbindet man mit einem unter Wasser tauchenden Gasleitungsrohre, damit die Quecksilberdämpfe

*) Die Salzmasse ist vor Allem zu prüfen, ob sie ganz frei von Schwefel ist. Man reducirt zu dem Behufe eine Probe mit Salzsäure und Alkohol, setzt Chlorbaryum zu, lässt 12 Stunden stehen und beobachtet alsdann genau, ob sich keine Spur eines Niederschlages zeigt.

***) Journ. f. prakt. Chem. 64. 230.

verdichtet werden. Vor dem Beginn des Erhitzens bringt man einen Schirm vor der Stelle an, wo die Substanz liegt, dann erhitzt man den vorderen Theil stark und erhält diese Temperatur während der ganzen Analyse. Gleichzeitig erhitzt man einen anderen Theil des Rohres näher am Ende, aber nicht so stark, damit es abwechselnd im Rohre Stellen gibt, wo das Quecksilberoxyd nicht zersetzt wird. Ist der vor dem Schirme befindliche Theil rothglühend, so entfernt man den Schirm, heizt jetzt die Mischung in der Art an, dass die Zersetzung in 10 bis 15 Minuten beendigt ist und erhitzt zu gleicher Zeit die vorher unerhitzt gebliebenen Stellen, zuletzt das reine Quecksilberoxyd am Röhrende. Von Zeit zu Zeit ist das Gas zu prüfen, ob es freien Sauerstoff enthält. Den Inhalt des Rohres löst man in Wasser, setzt etwas Quecksilberchlorid hinzu, um etwa gebildetes Schwefelnatrium zu zerlegen, säuert mit Salzsäure an, oxydirt etwa gebildetes Schwefelquecksilber mit chlorsaurem Kali und fällt endlich die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum. — Die Resultate, welche J. Russell bei den Analysen von reinem Schwefel, Rhodankalium und Schwefelkohlenstoff erhielt, sind sehr befriedigend.

b. Methoden auf nassem Wege.

1. Nach Beudant, Daguin und Rivot*) lässt sich der Schwefel in organischen Substanzen leicht bestimmen, indem man sie mit reiner Kalilauge erhitzt, 2 Volumina Wasser zusetzt und Chlor einleitet. Nach geschehener Oxydation fällt man die angesäuerte, durch Erhitzen von Chlorüberschuss befreite und filtrirte Lösung mit Chlorbaryum. Herr C. J. Merz hat in meinem Laboratorium diese Methode und daneben die in a. 1. beschriebene v. Liebig'sche bei der Analyse feiner Hornspäne angewandt. Sie erwies sich dabei als bequem und genau**).

2. Nach Carius***). Derselbe hat die Bestimmung des Schwefels (Phosphors, Chlors, Broms, Jods, Arsens und anderer Metalle) zum Gegenstande einer sehr sorgfältigen und umfassenden Untersuchung gemacht. Wir verdanken derselben folgende in geschickter Hand nicht schwierige Methoden, welche den früher beschriebenen gegenüber namentlich den Vorzug haben, dass nicht so grosse Mengen von Reagentien ins Spiel kommen, sondern in der Regel nur eine mässige Menge von Salpetersäure. Die sehr zahlreichen Beleganalysen lassen in Betreff der Genauigkeit nichts zu wünschen.

*) Compt. rend. 1853. 835; Journ. f. prakt. Chem. 61. 135.

**) Nach der v. Liebig'schen Methode wurde in zwei Versuchen gefunden in 100 Thln. bei 100° C. getrockneten Horns 3,37 und 3,345 Proc., nach der von Beudant, Daguin und Rivot 3,31 und 3,33.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 116. 11.

a. Methode, welche sich für alle schwefelhaltigen Substanzen (organische wie anorganische) eignet, mit Ausnahme derer, welche bei der Oxydation mit Salpetersäure unter gewöhnlichem Druck saure Aether der schwefligen Säure liefern.

Die Substanz (0,15 bis 0,40 Grm.) wird in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen abgewogen. Flüssigkeiten bringt man nach der S. 580 beschriebenen Weise in die Glaskügelchen. Fig. 136 stellt ein mit Flüssigkeit gefülltes Kügelchen dar. Die Menge der eingeschlossenen Luft sei gering, die Enden müssen gekrümmt und sehr dünn im Glase sein — Bei festen Körpern bedient man sich kleiner Kugelröhrchen (Fig. 137) von dünnem Glase und mit 2 bis 3 Millim. weitem Halse. In das gewogene Röhrchen wird die gepulverte Substanz gebracht, so dass die Kugel fast erfüllt ist. Man wägt und schmelzt alsdann mit der Vorsicht ab, dass die Substanz nicht zersetzt wird und doch auch nicht zu viel Luft eingeschlossen bleibt. Fig. 138 zeigt das zugeschmolzene Röhrchen.

Fig. 136.

Fig. 137.

Fig. 139.



Fig. 138.



Man bringt das Kügelchen sammt einer zur Oxydation genügenden Menge reiner Salpetersäure in ein am einen Ende rund zugeschmolzenes böhmisches Kaliglasrohr von 10 bis 12 Millim. innerem Durchmesser, dessen Länge man so wählt, dass der frei bleibende Theil nach dem Zuschmelzen mindestens eben so gross ist, als der mit Substanz und Salpetersäure gefüllte, lässt das obere Ende des Glasrohres vor der Lampe zu einem flaschenförmigen Halse zusammenfallen (Fig. 139) und zieht alsdann bei *a* zum engen, dickwandigen Capillarrohre aus.

Was die anzuwendende Menge der Salpetersäure betrifft, so ist zu beachten, wie viel Sauerstoff die zu oxydirende Substanz bedarf. Man nimmt so viel Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, dass der in NO_5 enthaltene Sauerstoff etwa vier Mal so viel beträgt, als die zur Oxydation wirklich nothwendige Menge, wobei vorausgesetzt wird, dass aller mit dem Stickstoff verbundene Sauerstoff abgegeben wird (1 Grm. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht enthält 0,215 Grm. solchen Sauerstoffs). Die Körper,

welche erhitzt werden, ziehen die Luft an, bis sie vollständig leere Capillarmeter wird, oder lose über einer Säure in einem wendigen ren...

welche
unge...

Mitt
erhit...

gezo
die I...

zu.
his

weit
Weit...

volls
leere...

Capil
mete...

wird
oder...

lose
über...

sion
eines...

röhr
in e...

wend
ren...

bark
Körp...

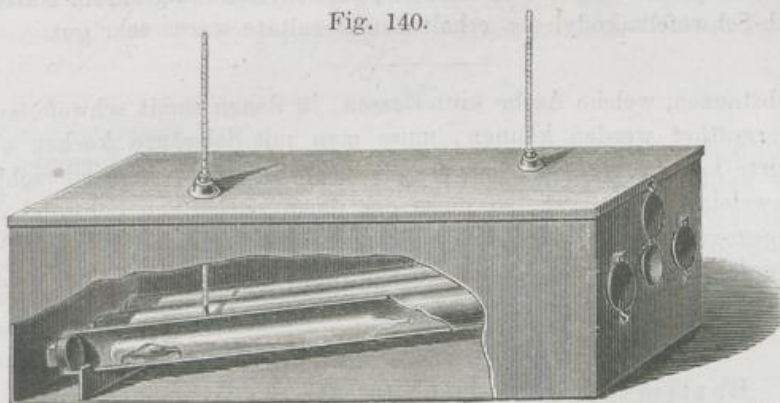
setzt
um a...

man

welche am wenigsten Sauerstoff zur Oxydation bedürfen, erfordern also ungefähr die 20fache, die, welche am meisten bedürfen, die 60fache Menge.

Die nach Angabe gefüllte und ausgezogene Röhre wird jetzt in der Mitte in einen eisernen Halter gespannt, die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt und das Rohr der Länge nach hin und her durch die Flamme gezogen, bis der Salpetersäuredampf heftig ausströmt. Sobald hierdurch die Luft aus der Röhre ausgetrieben ist, schmelzt man das Capillarrohr zu. Nachdem man etwas hat abkühlen lassen, schüttelt man so lange, bis die beiden Spitzen des die Substanz enthaltenden Kügelchens so weit abgebrochen sind, dass an beiden Enden Oeffnungen von nahe 1 Mm. Weite entstanden sind; es ist dies durchaus nöthig, um eine rasche und vollständige Oxydation zu bewirken. Beim Schütteln im erkalteten luftleeren Rohre schlägt die Flüssigkeit stark an, wodurch die Spitze des Capillarrohres, wenn dieses nicht sehr eng (wie ein gewöhnliches Thermometerrohr) und ziemlich dickwandig ist, leicht abbricht. Die Glasröhre wird nun, eingeschoben in eine eiserne Röhre, in einem Luft-, Paraffin- oder Metallbade mit der Vorsicht erhitzt, dass die Eisenröhre vorn nur lose verschlossen und so gegen die Ecke oder Wand eines Zimmers oder übergedeckten Holzkastens gerichtet ist, dass bei einer etwaigen Explosion kein Schaden entsteht. Ich bediene mich bei solchen Versuchen eines kupfernen Kastens mit vier eingenietheten schmiedeeisernen Gasröhren. Derselbe ist mit Paraffin gefüllt. In das Paraffin reicht ein in einer Hülse im oberen Boden befestigtes Thermometer. — Carius wendet das in Fig. 140 im Durchschnitt gezeichnete, ebenfalls vier Röhren enthaltende Luftbad von Eisenblech an.

Fig. 140.



Die Erhitzung wird je nach der leichteren oder schwereren Oxydirbarkeit der Substanz auf 120° , 140° C. und bei sehr schwer oxydirbaren Körpern zuletzt bis 180° C. gesteigert und 1 bis 8 Stunden lang fortgesetzt. Man erhitzt nach dem Erkalten die Spitze des Rohres vorsichtig, um alle in derselben enthaltene Flüssigkeit zurückzutreiben, dann bringt man die äusserste Spitze zum Glühen. Sie bläst sich auf und die Gase

entweichen. Ist man im Zweifel, ob die Oxydation vollständig war, so schmelzt man, sobald die Gase entweichen, die Spitze wieder zu und erhitzt nochmals. Wenn beim Oeffnen der Spitze keine Gase mehr ausströmen, ist die Oxydation beendigt. — Man spült jetzt die saure Flüssigkeit aus dem Rohre, verdünnt und bestimmt die Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum. Der geglühte schwefelsaure Baryt muss nach der Seite 324 angegebenen Methode gereinigt werden, bevor man ihn wägen kann.

β. Methode, welche bei den in α. ausgenommenen Körpern anzuwenden ist.

Für die Körper, deren Schwefelgehalt von Salpetersäure unter den in α beschriebenen Umständen nicht vollständig in Schwefelsäure übergeführt wird, wendet Carius ein Oxydationsverfahren an, bei welchem der Zweck hauptsächlich auf trockenem Wege erreicht wird. Die Substanz wird in etwa dem zwanzigfachen Gewicht Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht gelöst, die Flüssigkeit mit kohlenurem Natron neutralisirt, die ein und ein halbfache Menge der Substanz krystallisirtes kohlenures Natron zugefügt, die Lösung in der Silberschale zur Trockne verdampft, der Rückstand bei gelinder Hitze bis zum ruhigen Fliessen geschmolzen, in Wasser gelöst und mit Salpetersäure neutralisirt. Nachdem man schliesslich einen Tropfen Salzsäure zu der stark verdünnten heissen Flüssigkeit gesetzt hat, um etwa aus der Silberschale aufgenommenes Silber zu entfernen, filtrirt man und fällt mit Chlorbaryum. — Die auf diesem Wege bei äthylschwefligsaurem Ammon, naphthylschwefligsaurem Natron, Zweifach-Schwefelkakodyl etc. erhaltenen Resultate waren sehr gut.

Substanzen, welche Asche hinterlassen, in denen somit schwefelsaure Salze vermuthet werden können, muss man mit Salzsäure kochen und die filtrirte Lösung mit Chlorbaryum prüfen. Entsteht ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, so muss der darin enthaltene Schwefel von dem abgezogen werden, welchen man nach einer der angegebenen Methoden gefunden hat; die Differenz bezeichnet alsdann die Menge, welche sich in organischer Verbindung befindet.

D. Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen.

§. 189.

Mulder, welcher sich mit der Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen vielfach beschäftigt hat, empfiehlt dazu folgendes Verfahren.

Man löst eine gewogene Probe der Substanz durch Kochen mit Salzsäure, filtrirt wenn nöthig und bestimmt die darin etwa enthaltene Phosphorsäure nach der Methode Berthier's (§. 134. I. d.). Man kocht sodann eine zweite gewogene Portion der Substanz mit Salpetersäure und verföhrt ebenso. Erhält man in beiden Fällen einen gleichen Procentgehalt an Phosphorsäure, so enthielt die Substanz nur Phosphorsäure; beträgt dagegen die bei dem zweiten Versuche erhaltene Menge mehr als die des ersten, so bezeichnet die Differenz die durch Einwirkung der Salpetersäure aus Phosphor entstandene, der in nicht oxydirtem Zustande in der Verbindung enthalten war.

Durch Einäschern und Prüfen der Asche kann man auf Phosphorgehalt nicht prüfen. Vitellin, das, mit Salpetersäure behandelt, 3 Proc. Phosphorsäure liefert, hinterlässt kaum 0,3 Proc. Asche (v. Baumhauer).

Auch die in §. 188. a. 1. 2. 4. und b. 1. und 2. angegebenen Methoden lassen sich zur Bestimmung des Gesamt-Phosphors in organischen Substanzen benutzen. — Carius, welcher die Oxydation nach der in §. 188. b. 2. α . angegebenen Methode mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohre oder nöthigenfalls nach §. 188. b. 2. β . bewirkt, neutralisirt die saure Lösung mit Ammon, versetzt mit Chlorammonium und fällt dann die Phosphorsäure geradezu als phosphorsaure Ammon-Magnesia (§. 134. b.). Enthalten die Substanzen Schwefel und Phosphor, so fällt man die Schwefelsäure zuerst mittelst Chlorbaryums, entfernt dann den Barytüberschuss durch Schwefelsäure, um schliesslich im durch Eindampfen concentrirten Filtrate die Phosphorsäure zu bestimmen.

E. Analyse von Chlor (Brom oder Jod) enthaltenden organischen Substanzen.

§. 190.

Beim Verbrennen derselben mit Kupferoxyd bildet sich Kupferchlorür, welches sich bei einer auf gewöhnliche Weise angestellten Verbrennung in der Chlorcalciumröhre condensiren und so die Wasserbestimmung fehlerhaft machen würde. — Man beugt diesem und jedem anderen Fehler durch die Anwendung von chromsaurem Bleioxyd vor, indem man genau nach §. 176 verföhrt. Das Chlor wird alsdann in Chlorblei verwandelt und als solches in der Röhre zurückgehalten.

Verbrennt man mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome, so wird das Kupferchlorür durch den Sauerstoff in Kupferoxyd und freies Chlor zerlegt, welches letztere theils im Chlorcalciumrohre, theils im Kaliapparate zurückgehalten wird. — Städeler*) hat zur Vermeidung dieses Fehlers vorgeschlagen, den vorderen Theil der Röhre mit blanken, während der Verbrennung glühend zu erhaltenden Kupferdrehspänen zu füllen, damit

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 69. 335.

diese das Chlor zurückhalten. Der Sauerstoffstrom ist zu unterbrechen, sobald die Drehspäne sich zu oxydiren beginnen. — Nach A. Völker*) vermeidet man die genannte Chlorentwickelung leicht, wenn man dem Kupferoxyd $\frac{1}{5}$ Bleioxyd beimengt.

Was die Bestimmung des Chlors selbst betrifft, so geschieht dieselbe in der Regel entweder a. in der Art, dass man die Substanz mit Alkalien oder alkalischen Erden glüht, wobei alles Chlor als Chlormetall erhalten wird, oder b. indem man die Substanz mit Salpetersäure etc. im zugeschmolzenen Rohre oxydirt.

a. Da man durch Brennen von Marmor leicht chlorfreien Kalk erhalten kann, so wendet man vorzugsweise diesen zur Zersetzung an; doch muss man sich stets zuerst von der Abwesenheit des Chlors überzeugen. — Man bringt in eine etwa 40 Centimeter lange, hinten rund zugeschmolzene Verbrennungsröhre zuerst eine 6 Centimeter lange Schicht Kalk, dann die Substanz, fügt wieder eine 6 Centimeter lange Kalklage zu, mischt mit dem Mischdrahte, füllt die Röhre mit Kalk fast voll, klopft einen Canal und erhitzt wie gewöhnlich. Flüchtige Flüssigkeiten bringt man in kleinen Glaskugeln in die Röhre. Nach beendigter Zersetzung löst man den Kalk in verdünnter Salpetersäure und fällt mit Silberlösung (§. 141). Kolbe empfiehlt hierzu folgendes Verfahren. Man nimmt, nach beendeter Zersetzung, die Kohlen weg, verschliesst das offene Ende des Rohres mit einem Kork und steckt sie, von Asche völlig befreit, noch heiss, mit dem hinteren Theile zuerst, in ein mit destillirtem Wasser zu zwei Drittel gefülltes Becherglas, wodurch sie in viele Stücke zerspringt und sich ihres Inhaltes entleert. Da sich beim Glühen sehr stickstoffreicher Verbindungen Cyancalcium oder Cyannatrium bilden können, so hat man nöthigenfalls eine Trennung des Chlor- und Cyansilbers nach §. 169. 6. b. vorzunehmen (Neubauer und Kerner**). In chlorhaltigen Substanzen von saurem Charakter (z. B. der Chlorspiroylsäure) lässt sich das Chlor häufig auf einfachere Weise bestimmen. Man braucht sie nämlich nur in einem Ueberschusse von verdünnter Kalilauge zu lösen, die Lösung zu verdunsten und den Rückstand zu glühen, um alles Chlor in lösliches Chlormetall überzuführen (Löwig).

In derselben Weise, wie die organischen Chlorverbindungen, lassen sich auch die organischen Brom- und Jodverbindungen analysiren.

b. Carius hat die bereits oben (§. 188. b. 2. a.) besprochene Methode auch zur Bestimmung des Chlors, Broms und Jods bewährt gefunden. Sein anfängliches Verfahren, die Röhre nach geschehener Oxydation unter einer Lösung von schwefligsaurem Natron vorsichtig zu öffnen, hat er in einer späteren Abhandlung***) modificirt und verbessert. Man bringt danach in die Röhre ausser der Substanz und Salpetersäure (siehe §. 188.

*) Chem. Gaz. 1849. 245.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 324. 344.

***) N. Jahrb. f. Pharm. 16. 283.

b. 2. a.) noch salpetersaures Silberoxyd in kleinem Ueberschusse, schmelzt zu und erhitzt. Alles Chlor, Brom oder Jod der organischen Substanz wird als Chlorsilber etc. abgeschieden. Brom- oder Jodsäure können sich neben der gleichzeitig auftretenden salpetrigen Säure, die jene reduciren würde, nicht bilden. Die Zersetzung der organischen Substanzen findet bei Gegenwart von salpetersaurem Silber ausserordentlich leicht statt, bei den meisten Körpern theilweise sogar schon in der Kälte. Nur bei den Verbindungen der aromatischen Reihen ist die völlige Abscheidung der Halogene schwieriger; bei solchen Körpern ist es sehr zweckmässig, einen Zusatz von saurem chromsauren Kali zu machen. Die Oxydation findet dann leicht und vollkommen und zwar allein auf Kosten der Chromsäure statt. Das in letzterem Falle gleichzeitig entstehende chromsaure Silberoxyd wird leicht und vollkommen entfernt, wenn man die saure Flüssigkeit vor dem Abfiltriren des Chlorsilbers stark vordünnt und erhitzt. — Der Niederschlag von Chlorsilber wird in allen Fällen mit der zertrümmerten Glaskugel gewogen und deren Gewicht in Abzug gebracht. Vor dem Abfiltriren räth Carius den grössten Theil der freien Salpetersäure mit reinem kohlsauren Natron zu neutralisiren.

c. In leichter zersetzbaaren jod-, brom- oder chlorhaltigen Verbindungen, z. B. in den Substitutionsproducten von Säuren, lässt sich das Halogen auch in der Art bestimmen, dass man die Substanz durch mehrstündiges Zusammenstellen mit Wasser und Natriumamalgam zersetzt und dann die mit Salpetersäure angesäuerte Flüssigkeit mit Silberlösung fällt (Kekulé*).

F. Analyse von organischen Substanzen, welche unorganische Körper enthalten.

§. 191.

Bei organischen Substanzen, welche unorganische Körper enthalten, muss man natürlicher Weise zuerst den Gehalt an letzteren kennen, ehe man zur Kohlenstoff- etc. Bestimmung derselben schreiten kann, indem man ja im anderen Falle die Menge des in der Substanz enthaltenen organischen Körpers nicht kennt, dessen Bestandtheile die Kohlensäure, das Wasser etc. geliefert haben, und demnach nicht im Stande ist, die Quantität des Sauerstoffs aus dem Verluste zu bestimmen.

Sind die zu analysirenden Körper Salze oder ähnliche Verbindungen, so bestimmt man ihre Basen nach den im vierten Abschnitt angegebenen Methoden, — sind hingegen die unorganischen Körper mehr oder weniger als Verunreinigungen zu betrachten, wie z. B. die Asche in den Steinkohlen, so lässt sich die Menge in der Regel durch Verbrennen einer gewogenen Menge der Substanz in einem schief liegenden Platin-

*) Jahresber. von Kopp u. Will 1861. 832.

tiegel oder in der Platinschale unter Anwendung eines den Zug befördernden Cylinders (siehe Aschenanalyse) mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmen. — Substanzen, welche schmelzbare Salze enthalten, lassen sich oft auch durch sehr lange fortgesetztes Glühen nicht vollständig verbrennen, weil die Kohle von dem geschmolzenen Salze gegen die Einwirkung des Sauerstoffs geschützt wird. Bei diesen erreicht man seinen Zweck am besten, indem man zuerst verkohlt, mit Wasser auslaugt und den Rückstand alsdann einäschert. Die wässrige Lösung muss natürlicher Weise auch verdampft und das Gewicht ihres Rückstandes dem der Asche zugezählt werden. (Vergleiche den Abschnitt „Aschenanalyse“ im speciellen Theile.)

Hat man mit Verbindungen zu thun, deren Asche Kali, Natron, Baryt, Kalk oder Strontian enthält, und verbrennt man dieselben mit Kupferoxyd, so bleibt ein Theil der Kohlensäure bei den Basen zurück. Da diese Menge in vielen Fällen nicht constant ist, und die Resultate, auch abgesehen davon, genauer werden, wenn die ganze Quantität des Kohlenstoffs als Kohlensäure ausgetrieben und gewogen wird, so setzt man der Substanz, ehe man sie mit Kupferoxyd mischt, Körper zu, welche in der Hitze die kohlen-sauren Salze zerlegen, z. B. Antimonoxyd, phosphorsaures Kupferoxyd, Borsäure (Fremy) etc., oder man verbrennt die Substanz nach §. 176 mit chromsaurem Bleioxyd unter Zusatz von $\frac{1}{10}$ saurem chromsauren Kali. Diese letztere Methode ist besonders zu empfehlen. Genaue Versuche haben dargethan, dass dabei keine Spur Kohlensäure bei den Basen zurückbleibt.

Wägt man die aschegebende Substanz in einem kleinen Porzellan- oder Platinschiffchen ab und operirt nach der oben §. 178 beschriebenen Methode, so lässt sich Asche, Kohlenstoff und Wasserstoff in einer Portion bestimmen. Der erhaltenen Kohlensäure ist die zuzufügen, welche in der Asche enthalten ist; lässt sich diese nicht berechnen, wie bei kohlen-saurem Alkali, so kann man sie mit Boraxglas bestimmen (§. 139. II. c.).

Beim Verbrennen quecksilberhaltiger Substanzen lässt sich dem Umstande, dass Quecksilber ins Chlorcalciumrohr gelangt, dadurch vorbeugen, dass man in den vorderen Theil des Verbrennungsrohres eine Schicht von Kupferdrehspänen einschiebt und den äussersten Theil nicht zu heiss hält.

Substanzen mit metallhaltigen Radicalen, oder solche, welche flüchtige Metalle enthalten, lassen sich besonders gut nach der Carius'schen Methode (§. 188. b. 2. α.) analysiren. In der entstandenen salpetersauren Lösung bestimmt man die Metalloxyde nach den bekannten Methoden. Enthalten die Körper auch Schwefel oder Chlor, so kann man, sofern die Metalloxyde durch kohlen-saures Natron fällbar sind, erst diese mit Hilfe desselben abscheiden, dann im Filtrat die Säure bestimmen. — Etwas misslicher gestaltet sich die Sache, wenn bei der Oxydation unlösliche Niederschläge, z. B. schwefelsaurer Baryt, entstehen; man muss alsdann

die Glassplitter mechanisch auslesen, was, wenn sie gross sind, ohne Schwierigkeit gelingt. Im anderen Falle müsste man den mit feinen Glassplittern gemengten Niederschlag einer besonderen Analyse unterwerfen.

Anhang zu §. 171 bis 193.

§. 192.

Das von Cloëz modificirte Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, sowie des Stickstoffs.

Cloëz*) hat in der neuesten Zeit ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs (und Stickstoffs) in organischen Körpern beschrieben, welches sich für feste wie flüssige, nicht flüchtige wie flüchtige Körper eignet, sei es, dass sie nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, sei es, dass sie auch Stickstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod oder unorganische Körper enthalten. Um das Verfahren ungetrennt vorführen zu können, habe ich vorgezogen, es in diesem Anhang zu behandeln. Das Charakteristische des Verfahrens, welches im Allgemeinen dem in §. 178 beschriebenen nachgebildet ist, besteht darin, dass das Verbrennungsrohr von Glas ersetzt ist durch eine Röhre von Schmiedeeisen, und dass statt des Sauerstoffgases nur gereinigte Luft angewandt wird. Der Apparat bleibt in Folge der ersten Abänderung für zahlreiche Analysen brauchbar und eignet sich somit namentlich zur Verwendung bei grossen Versuchsreihen von wissenschaftlicher oder technischer Bedeutung. — Die Genauigkeit des Verfahrens ist durch zahlreiche Beleganalysen der verschiedensten Art erwiesen. Die meisten Resultate sind als durchaus befriedigende zu bezeichnen.

Das Verbrennungsrohr *AB* (Fig. 141 a. f. S.) ist von gezogenem Schmiedeeisen von 20 bis 22 Mm. Durchmesser und 115 Centimeter Länge. Es ragt auf jeder Seite 20 Centimeter aus dem Verbrennungsofen heraus. Man beginnt damit, die innere Oberfläche der Röhre zu oxydiren, indem man sie zum Rothglühen erhitzt und Wasserdampf hindurchstreichen lässt. Sobald der Zweck vollständig erreicht ist, bringt man in den mittleren Theil zwischen *E* und *F* eine lange Schicht von stark geglühtem groben Kupferoxyd und gibt derselben festen Halt durch an der Oberfläche oxydirte Kupferblechspiralen. Die leeren Theile der Röhre *FB* und *AE* sind bestimmt, lange halbcylindrische Schiffchen von starkem Eisenblech aufzunehmen, welche durch an dem einen Ende befestigte Eisendrähte herausgezogen werden können. Das in den vorderen Theil der Röhre bei *D* einzuschiebende Schiffchen ist 20 Centimeter lang; es wird bei Verbrennung von Substanzen, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, mit grobem Kupferoxyd gefüllt, oder — bei leicht verbrennlichen — gar nicht

*) Annal. de Chim. et de Phys. Sér. III. 68. 394.

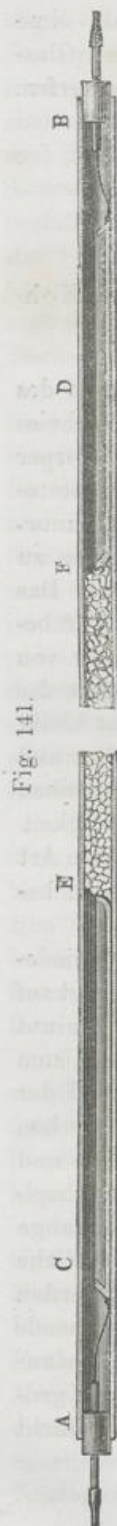


Fig. 141.

ingeschoben, bei stickstoffhaltigen füllt man es mit frisch reducirten Kupferdrehspänen, bei schwefel- oder chlorhaltigen mit Mennige oder mit chromsaurem Bleioxyd. Das in den hintern Theil der Röhre bei *C E* einzuschiebende Schiffchen ist 30 Centimeter lang. Bei Analysen von Substanzen, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, füllt man es mit mässig geglühtem Kupferoxyd, bei Analysen schwefel-, chlor- oder bromhaltiger Substanzen mit geschmolzenem und gepulvertem chromsaurem Bleioxyd. Zum Auffangen des bei der Verbrennung producirten Wassers wendet Cloëz ein U-förmiges, mit Schwefelsäure getränktem Bimsstein gefülltes Rohr an, dann folgt der Kaliapparat und ein U-förmiges, mit Kalihydratstückchen gefülltes Rohr. Die durch das Verbrennungsrohr zu leitende Luft lässt Cloëz zuerst durch ein kleines, verdünnte Kalilauge enthaltendes Fläschchen, in dessen Flüssigkeit die luftzuführende Röhre nur eben eingetaucht, streichen, dann durch einen stehenden, am unteren Ende eingeeengten Cylinder, welcher mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält (Fig. 61 auf S. 215), dann durch zwei lange, wagerecht befestigte Röhren mit aufgebogenen Enden, von denen das erste mit porösem Chlorcalcium, das zweite mit Kalihydratstückchen gefüllt ist.

Soll eine nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende feste Substanz verbrannt werden, so füllt man, wie erwähnt, die beiden Schiffchen mit Kupferoxyd, erhitzt das Rohr, so weit es im Ofen liegt und leitet 10 bis 15 Minuten lang einen langsamen Luftstrom hindurch; das vordere Ende bleibt offen. Man lässt alsdann den das Schiffchen *C E* enthaltenden Theil des Rohres erkalten, fasst das Rohr mit der Zange (Fig. 142), nimmt den Stopfen *A*

Fig. 142.



weg, zieht das Schiffchen heraus und lässt es in einem besonderen, nur zu diesem Zwecke bestimmten geschlossenen Eisenrohre erkalten, wenn man nicht vorzieht, es in dem Verbrennungsrohr erkalten zu lassen. Sobald das Schiffchen hinlänglich abgekühlt ist, so dass Verflüchtigung oder Zersetzung der zuzumischenden organischen Substanz nicht mehr zu befürchten ist, zieht man es mit der Zange heraus, stellt es auf ein dünnes Kupferblech und streicht mittelst des gestielten Hakens von polirtem Eisen (Fig. 143) einen

Theil des Kupferoxydes in die kleine Schaufel von Messingblech (Fig. 144). Man vertheilt jetzt rasch die zu verbrennende Substanz in der ganzen

Fig. 143.



Fig. 144.



Länge des Schiffchens auf die gebliebene Kupferoxydschicht, schüttet die in der Schaufel enthaltene rasch darauf, schiebt das Schiffchen sofort in die Verbrennungsröhre, welche man zuvor mit den Absorptionsapparaten

verbunden hat, schliesst das Rohr auch hinten mit seinem Kork und lässt die Luft langsam durch den Apparat streichen. Man leitet alsdann die Verbrennung wie gewöhnlich, d. h. man erhitzt die Substanz von vorn nach hinten fortschreitend, während man den mittleren und vorderen Theil der Röhre im Glühen erhält. Den Gang der Verbrennung und ihr Ende erkennt man aus der Vergleichung der in das Kalifläschchen des Luftreinigungsapparates einerseits und in den gewogenen Kaliapparat andererseits eintretenden Gasblasen. Nach der Beendigung nimmt man die gewogenen Absorptionsapparate weg, fährt mit dem Erhitzen der Röhre unter Durchleitung eines stärkeren Luftstromes fort, um das reducirte Kupfer wieder zu oxydiren, und schreitet dann sofort zur folgenden Analyse.

Flüssige nicht flüchtige Substanzen behandelt man in gleicher Weise, indem man sie mit Hülfe eines ausgezogenen Röhrchens auf die Kupferoxydschicht im Schiffchen *CE* bringt und ihr Gewicht durch Zurückwägen des Röhrchens bestimmt. — Flüchtige Kohlenwasserstoffe (Amylen, Benzin etc.) wägt man in einer kleinen verstopften Röhre mit ausgezogenem Ende ab. Nach Wegnahme des Stöpfchens legt man das Röhrchen auf die in dem Schiffchen *CE* befindliche Kupferoxydschicht und zwar an das Ende des Schiffchens, schiebt dieses in das Verbrennungsrohr und lässt einen langsamen Luftstrom die Röhre durchstreichen, deren vordere Hälfte rothglühend ist. Genügt der Luftstrom nicht, die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur dem Kupferoxyd zuzuführen, so erhitzt man den Theil des Rohres, in welchem sich die zu verbrennende Flüssigkeit befindet, zuletzt von vorn nach hinten fortschreitend.

Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen ersetzt man das mit Kupferoxyd gefüllte Schiffchen *D* durch ein mit Kupferdrehspänen gefülltes Kupferschiffchen, deren erst oxydirte Oberfläche durch Glühen im Wasserstoffstrom reducirt worden ist. Der Luftstrom muss alsdann besonders langsam und erst gegen Ende etwas stärker sein, damit der vordere Theil des Schiffchens immer noch metallisch und somit fähig bleibt, Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu reduciren.

Bei Analysen schwefelhaltiger, chlor-, brom- oder jodhaltiger Substanzen wendet man im Schiffchen *CE* chromsaures Bleioxyd und im Schiffchen *D* vollkommen trockne Mennige oder ebenfalls chromsaures Bleioxyd an und erhitzt das vordere Schiffchen nur zur beginnenden Rothgluth, damit der Inhalt desselben nicht schmelze.

Bei der Verbrennung organischer Substanzen, welche unorganische Körper enthalten, wählt man zur Aufnahme derselben ein Porzellanschiffchen, welches man auf einem Platinblech mit aufgebogenen Rändern mit Hilfe eines an diesem befestigten Drahtes bis an die bleibende Kupferoxydschicht in der Mitte des Rohres schiebt. Nachdem die Producte der trockenen Destillation verbrannt sind, verbrennt schliesslich die gebliebene Kohle auf Kosten des Sauerstoffs der durchgeleiteten Luft. Bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen, z. B. der graphitartigen Kohle, welche sich in Gasretorten ablagert, dauert die Operation zwar etwas länger, als wenn man Sauerstoff anwendet, die Resultate fallen aber nach Cloëz eben so genau aus.

Auch zur Bestimmung des Stickstoffes aus dem Volum nach dem Dumas'schen Principe (§. 185 aa.) lässt sich, nach Angabe des Verfassers, der beschriebene Apparat benutzen. Das vordere Schiffchen wird alsdann mit oxydirt gewesenen und reducirten Kupferdrehspänen, das hintere mit Kupferoxyd und der Substanz beschickt. In das hintere Ende des Rohres leitet man mittelst einer durch einen Hahn absperrbaren Röhre reine Kohlensäure ein, bis alle Luft aus demselben ausgetrieben ist. Sobald dieses der Fall, sperrt man durch Schliessen des genannten Hahnes die Kohlensäure ab, bringt das vorn am Rohre befestigte Gasleitungsrohr unter den mit Quecksilber und Kalilauge gefüllten Cylinder, erhitzt die zuvor nur in der Mitte und vorn zum Glühen gebrachte Röhre nun auch nach hinten zu, hebt zuletzt den Cylinder so weit thunlich, um den Quecksilberdruck möglichst zu verringern, und leitet nun, nach Oeffnung des Hahns, Kohlensäure durch das Rohr, bis alles Stickgas in den Cylinder übergeführt ist. Die Einzelheiten des Verfahrens sind im Uebrigen im §. 185. aa. nachzusehen. Bei Construction des Kohlensäureentwicklungsapparates muss darauf gesehen werden, dass dem Gase die nöthige Spannung gegeben werden kann, um den Quecksilberdruck zu überwinden.

III. Aequivalentbestimmung der organischen Verbindungen.

Die Methoden, nach welchen man das Aequivalent organischer Verbindungen bestimmt, weichen je nach den Eigenschaften derselben wesentlich von einander ab. Im Allgemeinen lassen sich drei Verfahrensweisen unterscheiden, die zu dem genannten Zwecke hinführen.

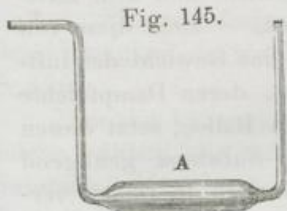
§. 193.

1. Man ermittelt die Menge eines Körpers von bekanntem Aequivalent, die sich mit der ihrem Aequivalente nach zu bestimmenden Substanz in einer gut charakterisirten Verbindung vereinigt findet.

Auf diese Weise bestimmt man das Aequivalent der organischen Säuren, der organischen Basen und vieler indifferenten Körper, welche die Fähigkeit haben, mit Basen oder Säuren Verbindungen einzugehen. — Wie aus den erhaltenen Resultaten das Aequivalent berechnet wird, werden wir unten bei „Berechnung der Analysen“ sehen; hier sprechen wir nur von der Ausführung.

a. *Bei organischen Säuren* bestimmt man das Aequivalent am liebsten aus dem Silbersalz, weil man dabei fast immer sicher sein kann, dass man nicht mit einer basischen oder wasserhaltigen Verbindung zu thun hat, und weil die Analyse ausserordentlich einfach ist. — Nicht selten werden jedoch auch andere Salze, so namentlich die Blei-, Baryt-, Kalkverbindungen angewandt. (Bei Bleiverbindungen muss man besonders darauf achten, dass man nicht basische Salze für neutrale hält, bei Baryt- und Kalksalzen hingegen, dass man nicht wasserhaltige Salze als wasserfrei betrachtet.) — Die Ausführung dieser Bestimmungen ist im vierten Abschnitte bei den betreffenden Basen ausführlich besprochen.

b. *Bei organischen Basen*, welche mit Schwefelsäure, Salzsäure oder einer anderen leicht bestimmbaren Säure gut krystallisirbare Salze bilden, kann man das Aequivalent einfach dadurch bestimmen, dass man in einer abgewogenen Menge die Quantität der Säure nach den gewöhnlichen Methoden ermittelt. — Krystallisiren die Salze nicht, so bringt man, nach v. Liebig, eine abgewogene Menge des getrockneten Alkaloids in eine Trockenröhre (Fig. 145), bestimmt das Gewicht derselben, leitet längere Zeit einen langsamen Strom von wohlgetrocknetem salzsauren Gas, zuletzt (während man die Röhre auf 100° C. erhitzt, Seite 55, Fig. 32), Luft hindurch und bestimmt die aufgenommene Salzsäure aus der Gewichtszunahme der Röhre. — Zur Controle kann man die salzsaure Verbindung in Wasser lösen und das Chlor mit Silberlösung fällen. — Auch aus den unlöslichen Doppelsalzen, welche man beim Füllen der salzsauren Basen mit Platinchlorid erhält, lässt sich das Aequivalent derselben bestimmen. Sie werden vorsichtig (§. 124) geglüht, und das zurückgebliebene Platin wird gewogen.



c. *Bei indifferenten Körpern* hat man öfters keine andere Wahl, als das Aequivalent aus der Bleiverbindung zu bestimmen, indem manche dieser Körper mit anderen Basen entweder gar keine oder keine rein darstellbaren Verbindungen eingehen. Bleibt hierbei über den Werth des Aequivalents auch leicht ein Zweifel, weil sich das Bleioxyd oft in verschiedenen Verhältnissen mit den Substanzen verbindet, so ist die Analyse solcher Verbindungen doch stets von Interesse, weil man daraus erfährt, ob die Substanz sich als solche mit dem Bleioxyd verbindet, oder ob bei der Verbindung Wasser austritt.

Zuweilen gehen organische Substanzen auch mit Wasser feste und krystallisirbare Verbindungen ein, aus deren Analyse sich das Aequivalent derselben ableiten lässt.

§. 194.

2. Man bestimmt das specifische Gewicht des Dampfes der Verbindung.

Von den vielen Methoden, welche zur Erreichung des genannten Zweckes in Vorschlag gekommen sind, beschreibe ich im Folgenden nur diejenigen zwei, welche in den Laboratorien als die einfachsten und zweckmässigsten häufiger ausgeführt werden. Bei allen Dampfdruckbestimmungen ist es erforderlich, dass die Temperatur, bei der sie vorgenommen werden, hinreichend hoch über dem Siedepunkte der betreffenden Substanzen liegt, so dass die Dämpfe den Ausdehnungscoefficienten der Gase besitzen. Die ausserordentliche Wichtigkeit dieses Satzes ergibt sich daraus, dass man bei den den Siedepunkt nur wenig übersteigenden Temperaturen höhere Dampfdrücke findet. Dieselben nehmen mit steigender Temperatur ab und werden erst bei einer bestimmten Grenze constant.

A. *Verfahren von Dumas.*

Die Umrisse dieser Methode sind folgende: Man wägt ein mit trockener Luft gefülltes Glasgefäss, dessen Inhalt später ermittelt wird, berechnet, wie viel die Luft wiegt, die es bei der Temperatur und dem Luftdrucke, bei denen die Wägung gemacht wurde, fasst, — zieht diese von dem erst erhaltenen Gewichte ab, und kennt somit das Gewicht des luftleeren Gefässes. — Man bringt alsdann die Substanz, deren Dampfdruck man bestimmen will, in überschüssiger Menge in den Ballon, setzt diesen so lange einer gleichmässigen, den Siedepunkt der Substanz genügend übersteigenden Temperatur aus, bis der Körper gänzlich in Dampf verwandelt und der Ueberschuss derselben nebst der zuvor im Ballon enthalten gewesenen Luft herausgetrieben ist, verschliesst sodann das Glasgefäss luftdicht, wägt es und zieht von dem erhaltenen Gewicht das des luftleeren Gefässes ab. Man kennt so das Gewicht des Dampfes bei gegebenem Volum und hat demnach die Anhaltspunkte zur Berechnung des specifischen Gewichtes desselben. Dass das Resultat nur dann richtig sein könne, wenn man das Volum der Luft und des Dampfes zuerst auf normalen Barometerstand und gleiche Temperatur reducirt, dass man demnach Barometer- und Thermometerstand kennen müsse sowohl bei der ersten Wägung, wie beim Verschliessen des mit Dampf erfüllten Gefässes, bedarf keiner Erwähnung.

Diese Methode ist, wie sich von selbst versteht, nur bei den Körpern anwendbar, welche sich ohne Zersetzung verflüchtigen; sie liefert nur dann genaue Resultate, wenn man absolut reine Substanzen anwendet. —

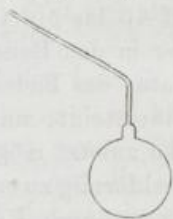
Wir beschreiben hier bloss die praktische Ausführung und verweisen hinsichtlich der Correction und Berechnung der Resultate, sowie in Betreff der Schlüsse, die man daraus auf die Zusammensetzung der Körper ziehen kann, auf „Berechnung der Analysen“ §. 204.

a. *Apparat und Erfordernisse.*

1. Die Substanz. Man bedarf von derselben 6 bis 8 Gramm. Ihr Siedepunkt muss einigermaassen genau bekannt sein.

2. Ein Glasballon mit ausgezogenem Halse. Man nimmt einen gewöhnlichen Ballon aus reinem, blasenfreiem Glase von 250 bis 500 Cubikcentimeter Inhalt, spült ihn mit Wasser sauber aus, trocknet ihn vollkommen, pumpt ihn luftleer, lässt trockene Luft eintreten, und wiederholt dies nochmals (hierzu dient der §. 174 Fig. 105 abgebildete Apparat). Man erweicht alsdann den Hals des Ballons nahe am Bauche vor der Lampe und zieht ihn in der Weise aus, dass man ein Gefäss von der in Fig. 146 dargestellten Form erhält.

Man schneidet die äusserste Spitze ab und schmelzt die Kanten über Fig. 146. der Weingeistlampe ein wenig rund. — (Da diese Spitze



später schnell und fest zugeschmolzen werden muss, so ist es sehr zweckmässig, das Glas des Ballons in dieser Hinsicht erst kennen zu lernen, was am einfachsten geschieht, indem man versucht, die an dem abgezogenen ursprünglichen Halse des Ballons befindliche Spitze zuzuschmelzen; — lässt sich dasselbe nicht leicht bewerkstelligen, so ist der Ballon unbrauchbar.)

3. Ein eisernes oder kupfernes Kesselchen zur Aufnahme der Flüssigkeit, in welcher der Ballon erhitzt werden soll (siehe Fig. 147, S. 626).

Was die Flüssigkeit in dem Kesselchen betrifft, so muss man eine solche wählen, die mindestens 30 bis 40° C. über den Siedepunkt der Substanz erhitzt werden kann. Mit Wasser oder Oel lassen sich fast alle Bestimmungen ausführen. Ein Chlorcalciumbad ist aber, wenn seine Temperatur (die sich bei völliger Sättigung bis 180° C. steigern lässt) hinreicht, angenehmer als ein Oelbad, weil sich der Kolben leichter reinigen lässt.

4. Ein Apparat zur Befestigung des Ballons. Man verfertigt sich denselben leicht selbst aus einem Stabe und Eisendraht. Derselbe wird bei der Operation in einen Retortenhalter gespannt, siehe Fig. 147.

5. Quecksilber, und zwar eine Quantität, welche mehr als hinreicht, den Ballon damit anzufüllen.

6. Eine genau calibrierte Messröhre von etwa 100 Cubikcentimeter Inhalt.

7. Gas- oder Weingeistlampe und Löthrohr.

8. Ein genaues Barometer.

9. Ein genaues Thermometer, mit entsprechend hoher Scala.

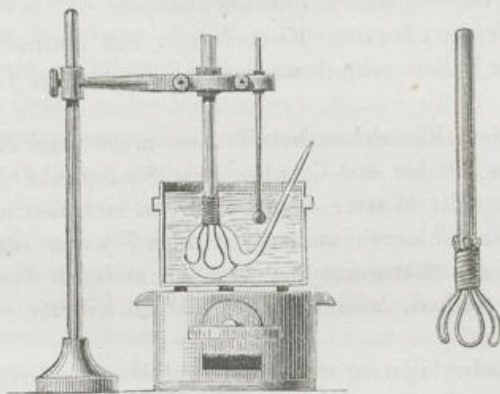
b. *Ausführung.*

α. Man legt den Ballon auf die Wage und bestimmt sein Gewicht. Gleichzeitig stellt man ein Thermometer in das Gehäuse der Wage. — Den Ballon lässt man 10 Minuten auf derselben liegen und beobachtet, ob sein Gewicht sich gleich bleibt. Sobald es sich unverändert zeigt, notirt man die Temperatur, welche das daneben stehende Thermometer angibt, sowie den Barometerstand.

β. Man erhitzt den Ballon gelinde und taucht seine Spitze in die entweder an und für sich flüssige, oder durch gelinde Wärme geschmolzene, etwa 8 Grm. betragende Substanz tief ein. (Hat dieselbe einen hoch liegenden Schmelzpunkt, so muss man nicht bloss den Bauch des Kolbens, sondern auch dessen Hals und Spitze erwärmen, damit die eintretende Flüssigkeit in demselben nicht erstarre.) Sobald der Ballon sich abkühlt (was bei sehr flüchtigen Substanzen durch Auftröpfeln von Aether zu befördern ist), tritt die Flüssigkeit in denselben ein und breitet sich darin aus. Mehr als 5 bis 7 Grm. lässt man nicht hineintreten.

γ. Man erhitzt den Inhalt des Kesselchens (a. 3.) auf 40 bis 50° C. und befestigt alsdann den Ballon, wie auch ein Thermometer in dem Bade, so wie es Fig. 147 zeigt. Man steigert jetzt die Temperatur des Bades, bis sie den Siedepunkt der Substanz um 30 bis 40° C. übersteigt, und bemüht sich (bei einem Chlorcalcium- oder Oelbad), dieselbe zuletzt mög-

Fig. 147.



lichst gleichförmig zu erhalten, was durch Regulierung des Feuers zu bewerkstelligen ist. Sobald die Temperatur im Kolben etwas über den Siedepunkt der Substanz gestiegen ist, strömt ihr Dampf aus der Spitze aus. Die Stärke des Stromes nimmt mit der Temperatur des Bades zu; allmählich aber lässt derselbe nach und zuletzt (etwa nach $\frac{1}{4}$ Stunde) hört er ganz auf. Sollte sich in der aus dem Bade hervorragenden Spitze ein wenig Dampf zu Tröpfchen verdichtet haben, so fährt man unter derselben mit einer glühenden Kohle einigemale hin und her, wodurch dieselben sogleich verflüchtigt werden. Sobald endlich bei der gewünschten Temperatur völliges Gleichgewicht eingetreten ist, schmelzt man die Spitze mit Hülfe einer Lampe und eines Löthrohres rasch und vollständig zu und notirt unmittelbar darauf den Thermometerstand. — Die Gewissheit, dass die Spitze hermetisch verschlossen

sei, erhält man, wenn man die aus dem Bade hervorragende Spitze durch Anblasen mit dem Löthrohre abkühlt. Von dem Dampfe verdichtet sich alsdann eine kleine Menge, und diese bildet eine Flüssigkeitssäule, welche durch die Capillaranziehung in dem Ende der Röhre festgehalten wird. Ist die Spitze nicht fest geschlossen, so zeigt sich diese Erscheinung nicht. — Man beobachtet alsdann auch den Barometerstand noch einmal und notirt ihn, falls er sich seit der ersten Beobachtung verändert haben sollte.

δ. Man nimmt den zugeschmolzenen Ballon aus dem Bade, wäscht ihn nach dem Erkalten aufs Sorgfältigste ab, trocknet ihn vollkommen und wägt ihn wie oben.

ε. Man taucht seine Spitze der ganzen Länge nach unter Quecksilber, macht unweit des Endes einen Feilstrich und bricht die Spitze ab. Alsobald stürzt das Quecksilber in den Ballon, indem durch Verdichtung des Dampfes ein luftleerer Raum in demselben entstanden ist. (Man legt hierbei den Bauch des Ballons in die hohle Hand und diese auf den Rand der Wanne.) Enthielt der Ballon beim Zuschmelzen keine Luft mehr, so füllt sich derselbe jetzt vollkommen mit Quecksilber, im anderen Falle bleibt eine Luftblase in demselben. In beiden Fällen misst man das im Ballon befindliche Quecksilber, indem man es in die graduirte Röhre (a. 6.) ausgiesst, im letzten füllt man den Ballon alsdann mit Wasser, und misst auch dieses. Die Differenz beider Messungen gibt die Menge der Luft an.

Auf die so erhaltenen Resultate, welche bei guter Ausführung der Wahrheit sehr nahe kommen, gründet man nun die Berechnung, wie unten bei „Berechnung der Analysen“ §. 204 gezeigt werden wird.

B. Verfahren von Gay-Lussac.

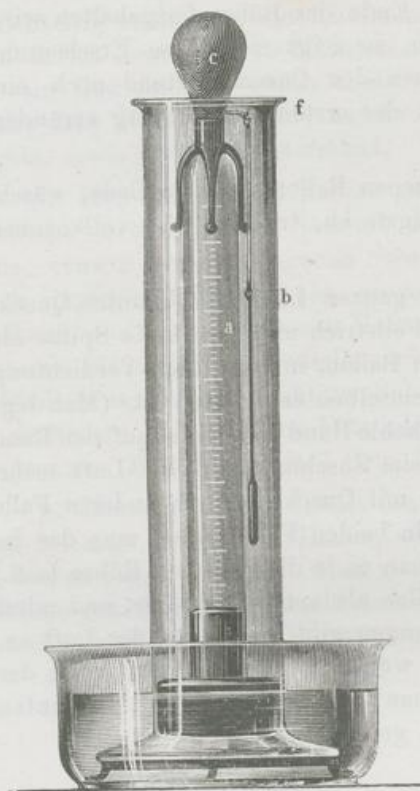
Während bei dem Dumas'schen Verfahren die Substanz nachträglich gewogen wird, deren Dampf einen bekannten Raum unter bestimmten Umständen erfüllt hat, wird bei dem Gay-Lussac'schen Verfahren ermittelt, welchen Raum der Dampf einer zuvor abgewogenen Substanzmenge unter bestimmten Umständen einnimmt. — Man führt die Methode zweckmässig in der von H. Schiff modificirten Art*) aus. Der Apparat zeichnet sich durch Einfachheit aus, ist aber nur für Temperaturen unter 200° C. anwendbar, hauptsächlich aber für Temperaturen unter 100° C. geeignet.

Der zum Messen des Dampfvolums bestimmte Cylinder *a* (Fig. 148 a. f. S.) sei 30 bis 35 Centimeter lang und etwa 2 Centimeter weit; er ist zum offenen Ende hin mit einer Millimetertheilung versehen; eine vorher zu entwerfende Tabelle gibt an, wieviel Cubikcentimeter die Röhre bis zu jedem Theilstriche fasst (Seite 26). — Der äussere Glascylinder *b* sei etwa 40 Centimeter lang und entsprechend weit. Die innere Höhe

*) Zeitschrift für analyt. Chem. 1. 320.

desselben muss in Millimetern genau bekannt sein. — Der mit Blei ausgegossene Handgriff *c* umfasst mittelst vier federnder Zungen das geschlossene Ende der Messröhre. Sein Gewicht muss genügen, um die mit Dampf gefüllte Röhre niederzudrücken, also im Hinblick auf die angegebenen Dimensionen des Messcylinders ungefähr 130 Grm. betragen. Seitlich trägt der Griff ein Häkchen, an welches das Thermometer aufgehängt wird.

Fig. 148.



In den äusseren Cylinder *b* bringt man eine etwa 15 Millim. hohe Quecksilberschicht. Den Messcylinder füllt man vollkommen mit Quecksilber, am besten mit darin ausgekochtem, und stürzt ihn in eine flache Quecksilberwanne um. Man bringt nun eine gewogene Menge der zu verdampfenden Flüssigkeit in ein vor der Lampe ausgeblasenes dünnwandiges Glaskügelchen (Fig. 149), lässt dasselbe

Fig. 149. in dem mit Quecksilber gefüllten Messcylinder aufsteigen, und transportirt denselben mit Hilfe eines langgestielten Eisenlöffels von der Form,



wie man sie bei Verbrennungen in Sauerstoffgas anzuwenden pflegt, in den weiteren Cylinder.

Das Springen des Glaskügelchens und die Damdbildung wird dadurch veranlasst, dass man den äusseren Cylinder *b* vorsichtig und bis zum Rande mit einer Flüssigkeit füllt. Je nach dem Siedepunkte der zu untersuchenden Substanz nimmt man hierzu entweder siedendes Wasser oder irgend eine Salzlösung, am besten etwas verdünntes Glycerin oder eine Lösung von Chlorcalcium in verdünntem Glycerin. Das spezifische Gewicht der heissen Flüssigkeit ist auf geeignete Art (nach H. Schiff mittelst eines Aräometers) zu bestimmen. Der äussere Cylinder steht auf einem starken, niedrigen Dreifuss in einer kleinen Glaswanne; dieselbe nimmt die bei der Damfbildung überfließende Flüssigkeit auf, und man füllt sie ausserdem noch nahezu bis zum Niveau des Quecksilbers im äusseren Cylinder mit der heissen Flüssigkeit, damit auch dieses die entsprechende Temperatur annehme. Nach wenigen Minuten ist die Abkühlung derart verlangsamt, dass man das Dampfvolument stationär betrachten kann. Man notirt Thermometer- und Barometerstand,

den Stand des Quecksilbers in der Messröhre, sowie den an der Scala der Messröhre abzulesenden des Quecksilbers im äusseren Cylinder und schreitet alsdann zur Berechnung nach §. 204.

C. Die Bestimmung der Dampfdichte von Körpern von hohen Siedepunkten geschieht nach der Methode von Deville und Troost*), in Betreff deren ich auf die Originalabhandlung verweise.

§. 195.

3. Eine grosse Anzahl indifferenten Körper lassen sich mit Basen oder Säuren schlechterdings nicht verbinden, oder nur zu Verbindungen, aus denen sich das Aequivalent nicht gut ableiten lässt. In solchen Fällen bestimmt man das Aequivalent derselben, indem man durch Einwirkung von Säuren, Basen, Halogenen etc. Spaltungs-, Substitutions- oder sonstige Umwandlungsproducte darstellt, deren Aequivalent bekannt ist oder bestimmt werden kann, — oder man erschliesst es aus der Bildungsweise der fraglichen Verbindung. Man nimmt in diesen Fällen dasjenige Aequivalent als das richtige an, welches die einfachste Erklärung der Entstehungs- und der Zersetzungsprocesse gestattet. — Diese Art der Aequivalentbestimmung greift demnach tief in die organische Chemie ein und kann, da sich allgemein anwendbare Verfahrensweisen nicht angeben lassen, hier nicht weiter besprochen werden.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 113. 42.

Zweite Unterabtheilung.

Berechnung der Analysen.

Ebenso wie bei der praktischen Ausführung der Analyse Kenntnisse in der allgemeinen Chemie vorausgesetzt wurden, so setzen wir hier das Verständniss der allgemeinen stöchiometrischen Gesetze einerseits, sowie die Kenntniss der einfachsten Rechnungsarten andererseits voraus. — Es ist ein grosser Irrthum, wenn man glaubt, um chemische Berechnungen ausführen zu können, müsse man ein guter Mathematiker sein. Man mag die Versicherung hinnehmen, dass man mit klarer Ueberlegung, mit Kenntniss der Decimalbrüche und der einfachen Gleichungen alle gewöhnlicheren Berechnungen auszuführen im Stande ist. — Ich sage dies nicht etwa, um junge Chemiker und Pharmaceuten von dem höchst wichtigen Studium der Mathematik abzuhalten, sondern nur in der Absicht, Solchen, welche nicht Gelegenheit hatten, tiefer in diese Wissenschaft einzudringen, die Scheu zu benehmen, welche sie, wie mich die Erfahrung lehrte, häufig vor chemischen Berechnungen hegen. — Ich habe aus diesem Grunde alle im Folgenden anzustellenden Berechnungen auf möglichst verständliche Art und ohne Logarithmen ausgeführt.

I. Berechnung des gesuchten Bestandtheils aus der gefundenen Verbindung, und Darstellung des Gefundenen in Procenten.

§. 196.

Wie sich aus den in der „Ausführung der Analyse“ beschriebenen Bestimmungs- und Trennungsmethoden ergibt, werden die Körper, deren Gewicht man bestimmen will, zuweilen als solche, meistens aber in Ver-

bindungen von bekannter Zusammensetzung abgeschieden. — In der Regel pflegt man die Resultate auf 100 Thle. Substanz zu berechnen, weil man dadurch eine deutlichere Uebersicht über dieselben erhält. Wurden die Bestandtheile unverbunden abgeschieden, so kann dies geradezu geschehen; hat man sie aber in einer Verbindung abgeschieden, so muss man aus dieser erst den gesuchten Bestandtheil berechnen.

1. Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente, wenn die gesuchte Substanz als solche abgeschieden wurde.

a. *Bei festen Körpern, Flüssigkeiten oder Gasen, die durch Wägung bestimmt werden.*

§. 197.

Bei diesen ist die Berechnung so einfach, dass ich sie nur der Vollständigkeit wegen durch ein Beispiel erläutere.

Man hat Quecksilberchlorür analysirt und das Quecksilber als Metall abgeschieden (§. 118. 1.) — 2,945 Grm. Quecksilberchlorür gaben 2,499 Grm. Quecksilber:

$$\begin{aligned} 2,945 : 2,499 &= 100 : x \\ x &= 84,85 \end{aligned}$$

d. h. nach unserer Analyse enthalten 100 Thle. Quecksilberchlorür 84,85 Thle. Quecksilber und demnach 15,15 Chlor.

Da man bereits weiss, dass das Quecksilberchlorür aus 2 Aeq. Quecksilber und 1 Aeq. Chlor zusammengesetzt ist, und die Aequivalentzahlen beider Elemente bekannt sind, so kann man hieraus die wahre procentische Zusammensetzung berechnen. — Analysirt man nun Substanzen von bekannter Zusammensetzung zur Uebung, so pflegt man, um die Genauigkeit der Analyse mit Leichtigkeit überschauen zu können, das gefundene und berechnete Resultat neben einander zu stellen, z. B.:

	gefunden		berechnet (vergl. §. 84. b.)
Quecksilber . . .	84,85	. . .	84,94
Chlor . . .	15,15	. . .	15,06
	100,00.		100,00.

b. *Bei Gasen, die gemessen wurden.*

§. 198.

Hat man ein Gas durch Messung bestimmt, so muss man, ehe man es auf Gewichtsprocente berechnen kann, wissen, welcher Gewichtsmenge das gefundene Volumen entspricht. Da man nun durch genaue Versuche ermittelt hat, wieviel bestimmte Volumina eines Gases wiegen, so ist auch diese Rechnung eine einfache Regel-de-Tri-Aufgabe, sofern man

Gelegenheit hat, das Gas unter denselben Umständen zu messen, auf welche sich das durch frühere Versuche gefundene Verhältniss des Volums zum Gewicht bezieht. — Die Umstände aber, welche hier in Betracht kommen, sind:

Temperatur und Luftdruck.

Ausserdem kann noch die

Spannung des Wasserdampfes

in Betracht kommen, sofern man sich des Wassers als Sperrflüssigkeit bedient hat oder überhaupt das Gas feucht gemessen wurde.

In der am Ende des Buches befindlichen Tabelle Nr. 5. nun, in welcher angegeben ist, wieviel Grämm je 1 Liter der dort genannten Gase wiegt, ist eine Temperatur von 0° und ein Luftdruck von 0,76 Meter Quecksilber angenommen. Wir müssen demnach vor Allem sehen, wie man bei anderen Temperaturgraden und anderem Barometerstande gemessene Gasvolumina auf 0° und 0,76 Barometerstand zurückführt.

α. Reduction eines Gasvolums von beliebiger Temperatur auf 0° oder eine beliebige andere Temperatur zwischen 0° und 100° C.

Man nahm früher, wie bekannt, in Bezug auf die Ausdehnung der Gase folgende Sätze allgemein an:

- 1) Alle Gase dehnen sich zwischen gleichen Temperaturgrenzen gleichviel aus.
- 2) Die Ausdehnung eines und desselben Gases zwischen denselben Temperaturgrenzen ist unabhängig von seiner anfänglichen Dichtigkeit.

Wenngleich nun die Richtigkeit dieser Annahmen durch die genauen Untersuchungen von Magnus und von Regnault nicht völlig bestätigt wurde, so kann man sich bei Temperaturreduction derjenigen Gase, welche bei Analysen am häufigsten gemessen werden, doch immer noch getrost an die alten Sätze halten, indem gerade für diese Gase die Ausdehnungscoefficienten kaum von einander abweichen und indem die Gase niemals unter bedeutend verschiedenem Drucke gemessen werden.

Als den der Wahrheit am nächsten kommenden Ausdehnungscoefficienten der Gase, d. h. als die Grösse, um welche sich Gase ausdehnen, wenn sie vom Gefrierpunkte bis zum Siedepunkte des Wassers erhitzt werden, haben wir nach den eben genannten Untersuchungen

0,3665

anzunehmen. Demnach dehnen sich die Gase für jeden Grad des Celsius'schen Thermometers um $\frac{0,3665}{100}$, d. i. um 0,003665 aus.

Fragen wir somit, wieviel Raum nimmt ein Cubikmeter Gas von 0° bei 10° C. ein, so finden wir

$$1 \times (1 + 10 \times 0,003665), \text{ d. i. } = 1,03665.$$

Fragt man, wieviel 100 CC. von 0° bei 10° C., so findet man

$$100 \times (1 + 10 \times 0,003665), \text{ d. i.}$$

$$100 \times 1,03665, \text{ d. i.} = 103,66500.$$

Fragt man, wieviel 1 CC. von 10° C. bei 0°, so findet man

$$\frac{1}{(1 + 10 \times 0,003665)}, \text{ d. i.} = 0,965.$$

Wieviel sind 103,665 CC. von 10° C. bei 0°?

$$\frac{103,665}{1 + (10 \times 0,003665)} = 100.$$

Fasst man die Berechnungsweisen allgemein, so lassen sie sich also ausdrücken.

Will man ein Gasvolum von einer niedrigeren Temperatur auf eine höhere berechnen, so sucht man zuerst, indem man zu 1 das durch Multiplication der Gradeunterschiede mit 0,003665 erhaltene Product addirt, die Ausdehnung für die Volumeinheit, und multiplicirt alsdann die so gewonnene Zahl mit der gegebenen Menge der Volumeinheiten. Reducirt man umgekehrt ein Gasvolum von höherer Temperatur auf ein solches von geringerer, so hat man die Menge der Volumeinheiten durch oben genannte Zahl zu dividiren; denn (man kann es sich so denken) durch Multiplication mit derselben kam sie ja auf die Grösse, in der sie uns erscheint.

β. Reduction eines Gasvolums von gewisser Dichtigkeit auf einen Barometerstand von 0,76 Meter oder einen beliebigen anderen.

Nach dem Mariotte'schen Gesetze sind die Volumina der Gase umgekehrt proportional dem Drucke, unter dem sie sich befinden. Ein Gas nimmt demnach einen um so grösseren Raum ein, je geringer der Druck ist, der auf ihm lastet, und einen um so geringeren, je grösser dieser ist.

Gesetzt also, ein Gas nehme bei einem Druck von 1 Atmosphäre 100 CC. ein, so wird es bei einem solchen von 10 Atmosphären 10 CC. und bei einem von $\frac{1}{10}$ Atmosphäre 1000 CC. einnehmen.

Nichts kann daher einfacher sein, als die Reduction eines Gases von gegebener Spannung auf den Normalbarometerstand (= 760 Millimeter Quecksilber) oder einen beliebigen anderen, z. B. den bei Gasanalysen öfters angewandten von 1000 Millimetern.

Nehmen wir an, ein Gas nehme bei einem Barometerstande von 780 Millimeter 100 CC. ein, wieviel wird es bei 760 einnehmen? Jedenfalls mehr, und zwar

$$760 : 780 = 100 : x$$

$$x = 102,63.$$

Wieviel betragen 100 CC. Gas, bei 750 Millimeter Quecksilberdruck gemessen, bei 760 Millimeter? Jedenfalls weniger; und zwar

$$760 : 750 = 100 : x$$

$$x = 98,68.$$

Wieviel sind 150 CC. Gas bei 760 Mm. gemessen, reducirt auf einen Druck von 1000 Mm.:

$$1000 : 760 = 150 : x$$

$$x = 114.$$

γ. Berechnung eines mit Wasserdampf gesättigten Gases auf sein Volum in trockenem Zustande.

Es ist bekannt, dass das Wasser bei jeder Temperatur ein Bestreben hat, sich in Gas zu verwandeln. Die Grösse dieses Bestrebens (die Spannung des Wasserdampfes), welche einzig und allein von der Temperatur, nicht aber davon, ob das Wasser sich im leeren Raum oder aber in irgend einer Gasatmosphäre befindet, abhängig ist, pflegt man auszudrücken, indem man die Höhe der Quecksilbersäule angibt, welche dieser Spannung das Gleichgewicht hält. Die folgende Tabelle gibt die Grösse der Spannung für die Temperaturgrade an, welche bei Analysen vorzukommen pflegen (vergl. Magnus, Poggend. Annal. Bd. 61. S. 247).

Temperatur in Graden C.	Spannkraft in Millimetern.	Temperatur in Graden C.	Spannkraft in Millimetern.
0	4,525	21	18,505
1	4,867	22	19,675
2	5,231	23	20,909
3	5,619	24	22,211
4	6,032	25	23,582
5	6,471	26	25,026
6	6,939	27	26,547
7	7,436	28	28,148
8	7,964	29	29,832
9	8,525	30	31,602
10	9,126	31	33,464
11	9,751	32	35,419
12	10,421	33	37,473
13	11,130	34	39,630
14	11,882	35	41,893
15	12,677	36	44,268
16	13,519	37	46,758
17	14,409	38	49,368
18	15,351	39	52,103
19	16,345	40	54,969
20	17,396		

Hat man demnach ein Gas über Wasser abgesperrt, so ist unter sonst gleichen Umständen sein Volum immer grösser, als wenn es durch Quecksilber abgesperrt wäre, indem eine der Temperatur des Wassers entsprechende Menge Wasserdampf sich dem Gase beimischt, und indem dessen Spannung einem Theile der das Gas zusammendrückenden Luftsäule das Gleichgewicht hält, so dass diese nicht ganz zur Wirkung kommen kann. Will man daher den wahren Druck kennen lernen, unter dem sich das Gas befindet, so muss man von dem scheinbaren den durch die Tension des Wasserdampfes in seiner Wirkung aufgehobenen Theil abziehen.

Gesetzt, wir hätten bei 759 Mm. Barometerstand und einer Temperatur des Sperrwassers von 15° C. 100 CC. Gas gemessen; welches Volum würde es im trockenen Zustande bei normalem Barometerstande einnehmen?

Die Spannung des Wasserdampfes ist nach der Tabelle bei 15° C. = 12,677, also befindet sich das Gas nicht unter dem scheinbaren Drucke von 759 Mm., sondern unter dem wirklichen von 759 — 12,677, d. i. von 746,323 Mm.

Nunmehr ist unsere Rechnung auf die in β . betrachtete zurückgeführt und wir sagen:

$$\begin{aligned} 760 : 746,323 &= 100 : x \\ x &= 98,20. \end{aligned}$$

Hat man nun durch die in α . und β . und respective γ . betrachteten Rechnungen das auf Gewichtsprocente zu berechnende Gas in die Verhältnisse gebracht, auf welche sich die Angaben der Tabelle 5. beziehen, so braucht man nur statt des Volums das Gewicht zu setzen, um alsdann durch einfache Regel-de-Tri-Ansätze sein Ziel zu erreichen.

Wie viel Gewichtsprocente Stickstoff sind in einer analysirten Substanz, wenn 0,5 Grm. 30 CC. trockenes Stickstoffgas bei 0° und 760 Mm. geliefert haben?

In der Tabelle finden wir, dass 1 Liter (1000 CC.) Stickgas von 0° und 760 Mm. 1,25456 Grm. wiegt; wir setzen daher an:

$$\begin{aligned} 1000 : 1,25456 &= 30 : x \\ x &= 0,0376, \end{aligned}$$

und ferner:

$$\begin{aligned} 0,5 : 0,0376 &= 100 : x \\ x &= 7,52, \end{aligned}$$

demnach sind in der untersuchten Substanz 7,52 Gewichtsprocente Stickstoff enthalten.

2. Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente, wenn die gesuchte Substanz in einer Verbindung abgeschieden wurde, oder wenn eine Verbindung aus einem ihrer Bestandtheile bestimmt werden soll.

§. 199.

Hat man eine zu bestimmende Substanz nicht als solche, sondern in einer anderen Form gewogen oder gemessen, z. B. Kohlensäure als kohlen-sauren Kalk, — Schwefel als schwefelsauren Baryt, — Ammoniak als Stickstoff, — Chlor durch titrirte Jodlösung etc., so muss man, um die Rechnung auf die in 1. betrachtete zurückzuführen, die Quantität des gesuchten Körpers aus der Menge des Gefundenen berechnen.

Um diesen Zweck zu erreichen, kann man entweder einen Regel-de-Tri-Ansatz machen, oder man kann sich abgekürzter Methoden bedienen.

Wir haben Wasserstoff als Wasser gewogen und 1,000 Grm. erhalten; wie viel Wasserstoff ist darin?

Ein Aequivalent Wasser besteht aus:

$$\begin{array}{r} 1 \text{ Gewichtstheil Wasserstoff,} \\ 8 \text{ Gewichtstheilen Sauerstoff,} \\ \hline 9 \text{ Gewichtstheile Wasser.} \end{array}$$

Wir setzen demnach an:

$$\begin{array}{l} 9 : 1 = 1,000 : x \\ x = 0,11111 \dots \end{array}$$

Aus dem eben betrachteten Ansatz ergibt sich folgende Gleichung:

$$\frac{1}{9} \times 1,000 = x$$

$$\text{d. i. } 0,11111 \dots \times 1,000 = x$$

oder allgemein ausgedrückt:

$$\text{Wasser} \times 0,11111 \dots = \text{Wasserstoff.}$$

Beispiel.

517 Wasser, wieviel Wasserstoff?

$$517 \times 0,11111 = 57,444.$$

Aus dem oben betrachteten Ansatz ergibt sich ferner folgende Gleichung:

$$\begin{array}{l} \frac{9}{1} = \frac{1,000}{x} \\ \text{also } 9 = \frac{1,000}{x} \\ \text{also } x = \frac{1,000}{9} \end{array}$$

oder allgemein ausgedrückt:

Wasser dividirt durch 9 = Wasserstoff.

Beispiel.

517 Wasser, wieviel Wasserstoff?

$$\frac{517}{9} = 57,444.$$

Auf diese Art kann man für eine jede Verbindung constante Zahlen finden, mit denen sie multiplicirt oder dividirt werden muss, damit man den gesuchten Bestandtheil findet (vergl. Tab. 3.).

So ergibt sich z. B. der Stickstoff aus dem Platinsalmiak, wenn man denselben durch 15,96 dividirt, oder mit 0,06269 multiplicirt, so der Kohlenstoff aus der Kohlensäure, wenn man dieselbe mit 0,2727 . . . multiplicirt, oder durch 3,666 . . . dividirt.

Diese Zahlen sind schon bei Weitem nicht so einfach und bequem als die, welche wir beim Wasserstoff fanden; sie lassen sich deshalb nicht so gut auswendig behalten. Daher merkt man sich z. B. bei der Kohlensäure besser einen anderen allgemeinen Ausdruck, nämlich den:

$$\frac{\text{Kohlensäure} \times 3}{11} = \text{Kohlenstoff},$$

welcher aus dem Ansatz

$$22 : 6 = \text{gefundene Kohlensäure} : x$$

abgeleitet ist; denn

$$22 : 6 = 11 : 3.$$

Auf eine sehr einfache Art erreicht man den genannten Zweck auch mittelst der hinten angehängten Tab. 4. — Auf dieser Tabelle findet man die Menge des gesuchten Bestandtheils für jede Zahl der gefundenen Verbindung von 1 bis 9 und somit braucht man bloss diese Werthe zu addiren.

So finden wir z. B. bei Wasserstoff:

Gefunden.	Gesucht.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Wasser.	Wasserstoff.	0,11111	0,22222	0,33333	0,44444	0,55555	0,66667	0,77778	0,88889	1,00000

Daraus ersehen wir also, dass in 1 Theil Wasser 0,11111 Theile Wasserstoff, — in 5 Theilen Wasser 0,55555 Theile Wasserstoff, — in 9 Theilen 1,00000 etc. enthalten ist.

Will man nun wissen, wieviel z. B. in 5,17 Wasser Wasserstoff ist, so findet man dies, indem man die für 5, für $\frac{1}{10}$ und für $\frac{7}{100}$ geltenden Zahlen zusammenzählt, also:

$$\begin{array}{r}
 0,55555 \\
 0,011111 \\
 0,0077778 \\
 \hline
 0,5744388.
 \end{array}$$

Warum man die Zahlen in der angegebenen Weise und nicht etwa so

$$\begin{array}{r}
 0,55555 \\
 0,11111 \\
 0,77778 \\
 \hline
 1,44444
 \end{array}$$

addiren müsse, ergibt sich von selbst; denn auf letztere Art hätten wir ja die für 5, für 1 und für 7 geltenden Werthe zusammengezählt, das heisst, wir hätten gefunden, wie viel in $5 + 1 + 7 = 13$, nicht aber wie viel in 5,17 Wasser Wasserstoff enthalten ist. — Aus derselben Betrachtung ergibt sich, dass man, um den Wasserstoff in 517 Wasser zu finden, die Komma also versetzen muss:

$$\begin{array}{r}
 55,555 \\
 1,1111 \\
 0,77778 \\
 \hline
 57,44388.
 \end{array}$$

3. Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente bei indirecten Analysen.

§. 200.

Aus dem Begriffe einer indirecten Analyse, welcher S. 434 festgestellt ist, geht zur Genüge hervor, dass man für die bei indirecten Analysen vorkommenden Rechnungen keine allgemein gültigen Regeln aufstellen könne. In jedem speciellen Falle muss sich der Verstand den richtigen Weg bahnen. Wir betrachten hier die Art der Berechnung bei den wichtigeren der im fünften Abschnitte angeführten indirecten Scheidungen. Sie mögen als Beispiele dienen für etwaige andere.

a. Indirecte Bestimmung des Natrons und Kalis.

Dieselbe wird ausgeführt, indem man entweder die Summe der schwefelsauren Alkalien und die darin enthaltene Schwefelsäure, oder die Summe der Chlormetalle und das darin enthaltene Chlor bestimmt.

Die Berechnung kann nach verschiedenen Arten ausgeführt werden. Ich führe im Folgenden zwei derselben an.

α. Man habe gefunden 1,9761 Grm. schwefelsaures Natron + schwefelsaures Kali und darin 1,000 Grm. Schwefelsäure.

Erste Berechnungsart.

Wäre die Schwefelsäure = 1,000 Grm. nur an Kali gebunden, so würde die Menge des schwefelsauren Salzes betragen 2,17775, nach dem Ansatz:

$$40 : 87,11 = 1,000 : x \cdot x = 2,17775.$$

Die Differenz zwischen dieser Zahl und der für die schwefelsauren Salze gefundenen, also $2,17775 - 1,9761 = 0,20165$ rührt daher, dass in dem Gemenge ein Theil des schwefelsauren Kalis ersetzt ist durch schwefelsaures Natron. Dieser Theil ist proportional der gefundenen Differenz und wird einfach durch folgenden Ansatz gefunden:

Die Differenz zwischen dem Aequivalent des KO, SO_3 und dem des NaO, SO_3 (16,11) verhält sich zu dem Aequivalent des schwefelsauren Natrons (71), wie die gefundene Differenz zu dem in dem Gemenge enthaltenen NaO, SO_3 .

$$\begin{aligned} \text{Also} \quad 16,11 : 71 &= 0,20165 : x \\ x &= 0,8887 = \text{NaO}, \text{SO}_3, \\ \text{und } 1,9761 - 0,8887 &= 1,0874 = \text{KO}, \text{SO}_3. \end{aligned}$$

Hieraus leitet sich folgende abgekürzte Rechnung ab:

Man multiplicire die gefundene Schwefelsäure mit 2,17775, — ziehe von dem Producte ab die Summe der schwefelsauren Salze und multiplicire den Rest mit 4,4072, so findet man die Menge des schwefelsauren Natrons.

Zweite Berechnungsart.

Setzen wir $k =$ schwefelsaures Kali und $n =$ schwefelsaures Natron, so ergibt sich die Gleichung:

$$\begin{aligned} k + n &= 1,9761 \\ \text{oder } k &= 1,9761 - n. \end{aligned}$$

In 1 Thl. schwefelsaurem Natron ist 0,56338, — in 1 Thl. schwefelsaurem Kali 0,45919 Schwefelsäure enthalten.

Die Quantität der in dem Gemenge von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kali enthaltenen Schwefelsäure, d. i. 1,000 Grm., muss also gleich sein $0,56338 \times$ der Quantität der vorhandenen Einheiten von schwefelsaurem Natron (d. i. \times der Quantität des vorhandenen schwefelsauren Natrons) $+ 0,45919 \times$ der Quantität der vorhandenen Einheiten von schwefelsaurem Kali (d. i. \times der Quantität des vorhandenen schwefelsauren Kalis).

Wir bekommen so die zweite Gleichung:

$$\begin{aligned} (k \times 0,45919) + (n \times 0,56338) &= 1,000 \\ \text{oder } k &= \frac{1,000 - (n \times 0,56338)}{0,45919} \end{aligned}$$

Setzt man jetzt statt k den oben dafür erhaltenen Werth, so bekommt man

$$1,9761 - n = \frac{1,000 - (n \times 0,56338)}{0,45919}$$

und bringt man den Nenner des Bruches weg:

$$(1,9761 \times 0,45919) - (n \times 0,45919) = 1,000 - (n \times 0,56338)$$

das ist

$$0,90741 - (n \times 0,45919) = 1,000 - (n \times 0,56338).$$

Bringt man jetzt die beiden n auf eine Seite, so erhält man

$$(n \times 0,56338) - (n \times 0,45919) = 1,000 - 0,90741,$$

oder

$$n = \frac{1,000 - 0,90741}{0,56338 - 0,45919} = \frac{0,09259}{0,10419} = 0,8887.$$

In dem Gemenge ist somit $0,8887 \text{ NaO, SO}_3$, folglich $1,9761 - 0,8887 = 1,0874 \text{ KO, SO}_3$.

Aus der genannten Entwicklung lässt sich nun folgende allgemeine Formel ableiten, wenn a gleich dem Gemenge, — n gleich dem darin enthaltenen NaO, SO_3 , — k gleich dem darin enthaltenen KO, SO_3 und s gleich der darin enthaltenen SO_3 ist:

$$n = \frac{s - (a \times 0,45919)}{0,10419}$$

$$\text{und } k = a - n.$$

Angenommen z. B., wir hätten schwefelsaures Kali + schwefelsaures Natron gefunden 20 Grm. und darin Schwefelsäure 10,5 Grm., wie viel ist von den einzelnen Salzen vorhanden?

$$\begin{aligned} n &= \frac{10,5 - (20 \times 0,45919)}{0,10419}, \text{ d. i.} \\ &= \frac{10,5 - 9,1833}{0,10419} = \frac{1,3162}{0,10419} = 12,63, \end{aligned}$$

$$k = 20 - 12,63 = 7,37.$$

Also bestehen die 20 Grm. des Gemenges aus 12,63 NaO, SO_3 und 7,37 KO, SO_3 .

β. Man habe gefunden 3 Grm. Chlornatrium und Chlorkalium und darin 1,6888 Chlor:

Aeq. des Chlors	:	Aeq. des KCl	=	Gefundenes Chlor.
35,46	:	74,57	=	1,6888 : x
		x	=	3,5514.

Wäre alles Chlor an Kalium gebunden, so hätten die Chlormetalle 3,5514 wiegen müssen. Da sie weniger wiegen, ist auch Chlornatrium zugegen und zwar eine der Differenz, d. i. $3,5514 - 3,000 = 0,5514$, proportionale Menge, welche gefunden wird nach dem Satze:

Die Differenz der Aequivalente des KCl und NaCl (16,11) verhält sich zu dem Aequivalent des NaCl (58,46), wie die gefundene Differenz zu dem vorhandenen Chlornatrium, also:

$$16,11 : 58,46 = 0,5514 : x$$

$$x = 2,000 \text{ NaCl}$$

$$\text{und } 3 - 2 = 1,000 \text{ KCl.}$$

Hieraus leitet sich folgende abgekürzte Rechnung ab:

Man multiplicire den Chlorgehalt des Gemenges mit 2,1029, — ziehe von dem Producte ab die Summe der Chlormetalle und multiplicire den Rest mit 3,6288, so findet man das im Salzgemenge enthaltene Chlornatrium.

Will man direct das Natrium und Kalium durch die Rechnung finden, so kann man sich folgender Formeln *) bedienen.

Kalium sei x, Natrium y, das Salzgemenge S, das gefundene Chlor A.

$$x = \frac{[(S - A) \cdot 1,54] - A}{0,63}$$

$$y = \frac{A - [(S - A) \cdot 0,91]}{0,63}$$

$$1,54 = \frac{\text{Cl}}{\text{Na}}$$

$$0,91 = \frac{\text{Cl}}{\text{K}}$$

$$0,63 = \frac{\text{Cl}}{\text{Na}} - \frac{\text{Cl}}{\text{K}}$$

b. Indirecte Bestimmung des Strontians und Kalks.

Dieselbe kann ausgeführt werden, indem man die Summe der kohlensuren Salze und die darin enthaltene Kohlensäure bestimmt (§. 154. 8.). Gesetzt wir hätten gefunden 2 Grm. kohlensaure Salze und darin 0,7383 Kohlensäure:

Aeq. der CO ₂	Aeq. des SrO, CO ₂	Gefundene CO ₂	
22	73,75	=	0,7383 : x
	x	=	2,47498.

D. h. wäre alle Kohlensäure an Strontian gebunden, so hätten die kohlensuren Salze wiegen müssen 2,47498 Grm. Das Mindergewicht = 0,47498 ist proportional dem vorhandenen kohlensuren Kalk, und es ergibt sich letzterer aus dem Ansatz:

Die Differenz der Aequivalente des SrO, CO₂ und des CaO, CO₂ (23,75) verhält sich zu dem Aequivalente des CaO, CO₂ (50), wie die gefundene Differenz zu dem vorhandenen kohlensuren Kalk, also

$$23,75 : 50 = 0,47498 : x$$

$$x = 1.$$

*) Bosse, siehe Otto's Lehrbuch, 3. Aufl., II, 2. 928.
Fresenius, quantitative Analyse.

Also bestand obiges Gemenge aus 1 Grm. kohlensaurem Kalk und 1 Grm. kohlensaurem Strontian.

Aus der Auseinandersetzung lässt sich folgende abgekürzte Rechnung ableiten:

Man multiplicire die gefundene Kohlensäure mit 3,3523, ziehe von dem Producte die Summe der kohlensauren Salze ab und multiplicire den Rest mit 2,10526, so findet man den kohlensauren Kalk.

c. *Indirecte Bestimmung des Chlors und Broms* (§. 169. 1.).

Gesetzt das Gemenge von Chlorsilber und Bromsilber hätte 2 Grm. gewogen, und die Gewichtsabnahme beim Ueberleiten des Chlors 0,100 Grm. betragen. Wie viel Chlor und wie viel Brom ist in dem Gemenge?

Hierbei hat man sich bloss zu vergegenwärtigen, dass die Gewichtsabnahme nichts anderes ist, als der Unterschied im Gewichte zwischen dem zuerst da gewesenen Bromsilber und dem an seine Stelle getretenen Chlorsilber, um ohne Mühe folgenden Ansatz zu verstehen: Die Differenz zwischen den Aequivalenten des Chlorsilbers und Bromsilbers verhält sich zum Aequivalent des Bromsilbers = die gefundene Gewichtsabnahme zu x, d. i. zu dem in dem Gemenge enthalten gewesenen Bromsilber, demnach in Zahlen:

$$44,54 : 187,97 = 0,1 : x$$

$$x = 0,422025.$$

In den 2 Grm. des Gemenges sind also 0,422025 Grm. Bromsilber, demnach $2 - 0,422025 = 1,577975$ Grm. Chlorsilber enthalten gewesen.

Als allgemeine Regel ergibt sich aus dieser Entwickelung, dass man die gefundene Gewichtsabnahme nur mit $\frac{187,97}{44,54}$, d. i. mit 4,22025 zu multipliciren brauche, um die Quantität des in dem Gemenge enthalten gewesenen Bromsilbers zu finden. — Kennt man aber die Menge des Bromsilbers, so kennt man auch die des Chlorsilbers, und aus diesen Daten berechnet man alsdann nach §. 199 die Mengen und nach §. 196 die Gewichtsprocente des Broms und Chlors.

A n h a n g z u I.

Mittlere Werthe, Verlust und Ueberschuss bei Analysen.

§. 201.

Wenn man bei der Analyse einer Substanz einen Bestandtheil aus dem Verlust bestimmt, d. i. wenn man seine Menge dadurch findet, dass man die Summe der übrigen von dem Ganzen abzieht, so ist es ersichtlich, dass man bei Berechnung auf Gewichtsprocente immer 100 als

Summe bekommen muss. Jeder Verlust oder Ueberschuss, den man bei Bestimmung der einzelnen Bestandtheile erhalten hat, trifft hier den einen aus dem Verlust bestimmten Bestandtheil, daher solche Bestimmungen nur dann hinlängliche Genauigkeit bieten, wenn die übrigen Bestandtheile mit gutem Resultat bestimmt wurden. Die Genauigkeit wird, wie leicht zu ersehen, um so grösser sein, je geringer die Anzahl der direct bestimmten Bestandtheile.

Hat man hingegen jeden Bestandtheil besonders bestimmt, so müsste man bei absolut genauen Resultaten in der Summe der einzelnen die Menge des Ganzen haben. Da aber, wie wir oben (§. 96) gesehen haben, jede Analyse mit gewissen Ungenauigkeiten behaftet ist, so wird man in Wirklichkeit bei Berechnung auf Gewichtsprocente bald mehr, bald weniger als 100 bekommen.

Auch in solchem Falle hat man die gefundenen Resultate geradezu anzuführen.

So fand z. B. Pelouze bei der Analyse des chromsauren Chlorkaliums:

Kalium	21,88
Chlor	19,41
Chromsäure	58,21
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	99,50

So fand Berzelius bei Analyse des Uranoxyd-Kalis:

Kali	12,8
Uranoxyd	86,8
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	99,6

So fand Plattner bei der Analyse des Magnetkieses:

	von Fahlun	von Brasilien
Eisen	59,72	59,64
Schwefel	40,22	40,43
	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>	<hr style="width: 50%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	99,94	100,07

Nicht zu gestatten ist es, den etwaigen Verlust oder Ueberschuss auf die sämmtlichen Bestandtheile nach Verhältniss zu vertheilen, weil er ja niemals von den einzelnen Bestimmungen in gleichem Maasse herrührt, und weil man durch solches Umrechnen Anderen die Möglichkeit benimmt, die Genauigkeit der Analyse zu beurtheilen. — Man braucht sich des Geständnisses nicht zu schämen, dass man etwas zu wenig oder zu viel bekommen hat, sofern der Verlust oder Ueberschuss innerhalb gewisser Grenzen liegt, die bei verschiedenen Analysen verschieden sind, und welche Kundige stets zu beurtheilen wissen.

Hat man eine Analyse zwei- oder mehrmal gemacht, so pflegt man in der Regel den mittleren Werth als das richtigste Resultat anzunehmen.

Dass ein solcher um so mehr Vertrauen verdient, je weniger er von den einzelnen Resultaten (welche immer entweder vollständig oder wenigstens in Betreff des Maximums und Minimums angeführt werden müssen) abweicht, liegt auf der Hand.

Da die Genauigkeit einer Analyse nicht abhängig ist von der Menge der angewandten Substanz, sofern man nur überhaupt nicht allzu geringe Mengen in Arbeit nahm, so hat man bei Bestimmung von Mittelwerthen diese unabhängig von den Mengen der zur Analyse verwandten Substanz zu machen, d. h. man muss nicht die Substanzmengen einerseits und die Gewichte des darin bestimmten Bestandtheils andererseits addiren und auf diese Art den Procentgehalt bestimmen, sondern man muss aus jeder einzelnen Analyse den Procentgehalt berechnen, und aus diesen Resultaten das Mittel ziehen.

Gesetzt eine Substanz AB enthielte 50 Proc. A. — Wir hätten bei zwei Analysen folgende Resultate erhalten:

	1)	2 Grm. AB gaben	0,99 Grm. A.
	2)	50 Grm. AB gaben	24,00 Grm. A.
Aus Analyse	1)	ergibt sich, dass AB enthält	49,50 Proc. A,
"	"	2) " " " AB "	48,00 " "
		Summa	97,50 Proc. A.
		Mittel	48,75 " "

Falsch wäre es, zu sagen:

$$2 + 50 = 52 \text{ AB gaben } 0,99 + 24,0 = 24,99 \text{ A,}$$

also enthalten 100 AB . . . 48,06 A, — denn man sieht leicht ein, dass bei dieser Art der Berechnung der Einfluss der besseren Analyse 1) auf den Mittelwerth, wegen der verhältnissmässig geringen Substanzmenge, so gut wie vollständig vernichtet wird.

II. Aufstellung empirischer Formeln.

§. 202.

Wenn man eine Verbindung in Hinsicht auf ihre procentische Zusammensetzung kennt, so kann man dafür eine sogenannte empirische Formel finden, d. h. man kann das relative Verhältniss der einzelnen Bestandtheile in Aequivalenten ausdrücken, in einer Formel, welche, wenn man sie wieder auf Gewichtsprocente berechnet, Zahlen gibt, die mit den gefundenen ganz oder nahezu übereinstimmen. — Auf die Aufstellung solcher empirischen Formeln bleiben wir bei allen den Substanzen beschränkt, bei welchen sich das Aequivalent nicht bestimmen lässt, z. B. bei Holzfaser, bei allen gemengten Substanzen etc.

Das Verhältniss des sehr einfachen Verfahrens wird sich aus folgenden Betrachtungen ohne Mühe ergeben.

Wenn man in Kohlensäure die relative Anzahl der Aequivalente finden wollte, wie würde man verfahren?

Man würde sagen:

Das Aequivalent des Sauerstoffs verhält sich zu der Sauerstoffmenge im Aequivalent der Kohlensäure, wie sich 1 verhält zu x , d. i. zu der Anzahl der Sauerstoffäquivalente in der Kohlensäure, also

$$\begin{aligned} 8 : 16 &= 1 : x \\ x &= 2. \end{aligned}$$

Auf dieselbe Art würde man die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente finden durch den Ansatz:

$$\begin{array}{rcl} 6 & : & 6 & = 1 : x \\ \text{(Aeq. des C)} & & \text{(Kohlenstoff in 1 Aeq.} \\ & & \text{Kohlensäure)} \\ x & = & 1. \end{array}$$

Setzen wir jetzt den Fall, wir wüssten das Aequivalent der Kohlensäure nicht, sondern nur die procentische Zusammensetzung,

$$\begin{array}{r} 27,273 \text{ Kohlenstoff} \\ 72,727 \text{ Sauerstoff} \\ \hline 100,000 \text{ Kohlensäure,} \end{array}$$

so muss sich doch das relative Verhältniss der Aequivalente herausstellen, wenn wir auch irgend eine beliebige Zahl als Aequivalent annehmen, z. B. 100.

Machen wir nun unter dieser Voraussetzung die obigen Ansätze, so bekommen wir:

$$\begin{array}{rcl} 8 & : & 72,727 & = 1 : x \\ \text{(Aeq. des O)} & & \text{(Sauerstoffmenge im an-} \\ & & \text{genommenen Aeq. 100)} \\ x & = & 9,0910, \end{array}$$

und ferner

$$\begin{array}{rcl} 6 & : & 27,273 & = 1 : x \\ \text{(Aeq. des C)} & & \text{(Kohlenstoffmenge im an-} \\ & & \text{genommenen Aeq. 100)} \\ x & = & 4,5455. \end{array}$$

Wir sehen, die Zahlen, welche das Verhältniss der Sauerstoff- und Kohlenstoffäquivalente ausdrücken, haben sich geändert, das Verhältniss aber ist geblieben; denn

$$4,5455 : 9,0910 = 1 : 2.$$

Allgemein lässt sich demnach das Verfahren also ausdrücken:

Man nimmt eine beliebige Zahl, am bequemsten 100, als Aequivalent der Verbindung an, und sucht, wie oft die Aequivalentzahl eines jeden Bestandtheiles in der Menge desselben Bestandtheiles enthalten ist, welche sich für das angenommene Aequivalent der Verbindung ergibt.

Hat man auf diese Art die das Verhältniss ausdrückenden Zahlen gefunden, so ist, wenn man will, die empirische Formel schon fertig. Man pflegt sie jedoch der Uebersichtlichkeit wegen auf den möglichst einfachen Ausdruck zu bringen.

Nehmen wir nun ein etwas complicirteres Beispiel vor, z. B. die Berechnung der empirischen Formel für Mannit.

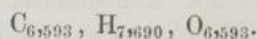
Die procentische Zusammensetzung des Mannits ist:

39,56	Kohlenstoff
7,69	Wasserstoff
52,75	Sauerstoff
100,00.	

Wir bekommen somit folgende Ansätze:

6	:	39,56	=	1 : x
		x	=	6,593
1	:	7,69	=	1 : x
		x	=	7,690
8	:	52,75	=	1 : x
		x	=	6,593

Wir haben nunmehr, wenn wir wollen, schon die empirische Formel für den Mannit, nämlich:



Man sieht auf den ersten Blick, dass die Anzahl der Kohlenstoff- und die der Sauerstoffäquivalente gleich ist, und es fragt sich jetzt, ob man die gefundenen Verhältnisse nicht durch kleinere Zahlen ausdrücken könne.

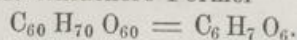
Diese Frage wird durch ein einfaches Rechenexempel beantwortet, welches auf verschiedene, am bequemsten aber auf folgende Weise angesetzt werden kann:

$$6,593 : 7,690 = 60 : x$$

(statt 60 könnte jede andere Zahl als drittes Glied der Proportion gesetzt werden, aber die genannte ist sehr passend, weil die meisten Zahlen darin aufgehen)

$$x = 70.$$

Wir haben demnach als einfachere Formel

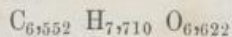


Die oben aufgeführte procentische Zusammensetzung des Mannits war die berechnete, also blieb über die Formel kein Zweifel. Nehmen wir jetzt die Resultate einer wirklichen Analyse desselben.

Oppermann erhielt von 1,593 Grm. beim Verbrennen mit Kupferoxyd 2,296 Kohlensäure und 1,106 Wasser. Daraus berechnet sich:

39,31	Kohlenstoff
7,71	Wasserstoff
52,98	Sauerstoff
100,00;	

und wenn wir die obigen Ansätze machen, so erhalten wir als ersten Ausdruck der empirischen Formel



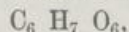
und durch den Ansatz

$$6,552 : 7,710 = 6,0 : x$$

finden wir

$$x = 7,06.$$

Betrachtet man nun diese Zahlen, so findet man, dass 7,06 ohne Ungenauigkeit mit 7,00 vertauscht werden könne, sowie dass der Unterschied zwischen 6,552 und 6,622 so gering, dass beide gleich zu setzen. Man kommt somit durch diese Betrachtungen ebenfalls zu der Formel



und den Prüfstein, ob die Formel recht ist, gibt nun die Zurückberechnung der Formel auf Procente ab. Je weniger die berechneten Procente von den gefundenen abweichen, um so mehr hat man Grund, die Formel als richtig zu betrachten. Weichen beide mehr ab, als durch die Fehlergrenzen der Methoden erklärlich ist, so hat man Ursache, die Formel als falsch zu betrachten und eine andere aufzustellen; denn man sieht leicht ein, dass für eine Substanz, sofern man ihr Aequivalent nicht kennt, aus einer und derselben oder aus sehr nahe übereinstimmenden Analysen verschiedene Formeln berechnet werden können, weil die gefundenen Zahlen niemals absolut richtig, sondern immer nur Annäherungen sind.

Z. B. bei Mannit:

berechnet				gefunden
für		für		
C ₆	39,56	C ₈	39,67	39,31
H ₇	7,69	H ₉	7,44	7,71
O ₆	52,75	O ₈	52,89	52,98
	<hr/>		<hr/>	<hr/>
	100,00		100,00	100,00

III. Aufstellung rationeller Formeln.

§. 203.

Kennt man ausser der procentischen Zusammensetzung auch das Aequivalent einer Substanz, so kann man dafür eine rationelle Formel aufstellen, d. h. eine solche, welche nicht nur das relative Verhältniss der Aequivalente, sondern auch ihre absolute Menge ausdrückt.

Folgende Beispiele mögen zur Erläuterung dienen.

1. Bestimmung der rationellen Formel der Unterschwefelsäure.

Durch die Analyse ist gefunden, erstens die procentische Zusammensetzung der Unterschwefelsäure, zweitens die procentische Zusammensetzung des unterschwefelsauren Kalis, nämlich:

Schwefel . . .	44,44	Kali	39,551
Sauerstoff . .	55,56	Unterschwefelsäure .	60,449
Unterschwefelsäure	100,00	Unterschwefelsaures Kali	100,000

(Aequivalent des Kalis = 47,11.)

Aus dem Ansatz

$$39,551 : 60,449 = 47,11 : x$$

$$x = 72$$

ergibt sich als x die Summe der Aequivalentzahlen der in der Unterschwefelsäure enthaltenen Bestandtheile, d. i. das Aequivalent der Unterschwefelsäure.

Wir brauchen jetzt bei der weiteren Berechnung kein hypothetisches Aequivalent mehr anzunehmen, wie wir dies §. 202 bei Mannit thun mussten, denn wir kennen ja das rechte, und können somit gleich ansetzen:

$$100 : 44,44 = 72 : x$$

$$x = 32,$$

d. i. gleich der Summe der Aequivalentzahlen des Schwefels, und ferner:

$$100 : 55,56 = 72 : x$$

$$x = 40,$$

d. i. gleich der Summe der Aequivalentzahlen des Sauerstoffs.

In 32 ist aber die Aequivalentzahl des Schwefels, d. i. 16, zweimal — und in 40 die Aequivalentzahl des Sauerstoffs, d. i. 8, fünfmal enthalten, die rationelle Formel der Unterschwefelsäure ist daher



2. Bestimmung der rationellen Formel der Benzoësäure.

Stenhouse erhielt von 0,3807 bei 100° C. getrockneten Benzoësäurehydrats 0,9575 Kohlensäure und 0,1698 Wasser.

0,4287 bei 100° C. getrocknetes benzoësaures Silberoxyd gaben 0,202 Silber. Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	68,67	Silberoxyd	50,67
Wasserstoff	4,95	Benzoësäure	49,33
Sauerstoff	26,38		
Benzoësäurehydrat	100,00		100,00

(Aequivalent des Silberoxyds 115,97.)

$$50,67 : 49,33 = 115,97 : x$$

$$x = 112,904,$$

d. i. das Aequivalent der wasserfreien Benzoësäure, demnach ist das des Benzoësäurehydrats = 112,904 + 9 = 121,904, und wir setzen somit an:

$$100 : 68,67 = 121,904 : x$$

$$x = 83,711$$

$$100 : 4,95 = 121,904 : x$$

$$x = 6,035$$

$$100 : 26,38 = 121,904 : x$$

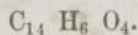
$$x = 32,158.$$

6 ist in 83,711 enthalten 13,95 Mal

1 " " 6,035 " 6,03 "

8 " " 32,158 " 4,02 "

Man sieht auf den ersten Blick, dass man 13,95 mit 14, — 6,03 mit 6, — und 4,02 mit 4 vertauschen kann, wodurch man alsdann für Benzoësäurehydrat die Formel erhält:



Sie liefert	berechnet	gefunden wurde
C	68,85	68,67
H	4,92	4,95
O	26,23	26,38
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00

3. Bestimmung der rationellen Formel des Theïns.

Stenhouse fand bei der Analyse des von seinem Krystallwasser befreiten Theïns folgende Zahlen:

- 0,285 Grm. Substanz gaben 0,5125 Kohlensäure und 0,132 Wasser.
- Mit Kupferoxyd verbrannt, wurde ein Gasgemisch erhalten $CO_2 : N = 4 : 1$.
- 0,5828 Grm. des Doppelsalzes aus salzsaurem Theïn und Platinchlorid gaben 0,143 Platin. Daraus ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	49,05
Wasserstoff	5,14
Stickstoff	28,61
Sauerstoff	17,20
	<hr/> 100,00

und als Aequivalent des Theïns 196,91.

Denn man hat allen Grund anzunehmen, dass die Formel des salzsauren Theïn-Platinchlorids sein werde:



Man findet nun das Aequivalent dieses Doppelsalzes durch den Ansatz:

$$0,143 : 0,5828 = 98,94 (\text{Aeq. des Pt}) : x$$

$$x = 403,23,$$

und folglich das Aequivalent des Theïns, wenn man die Summe eines Aequivalentes Platinchlorid (169,86) und eines Aequivalentes Salzsäure (36,46) von 403,23 abzieht:

$$403,23 - (169,86 + 36,46) \text{ ist aber} = 196,91.$$

Wir bekommen somit folgende Ansätze:

$$100 : 49,05 = 196,91 : x$$

$$x = 96,584$$

$$100 : 5,14 = 196,91 : x$$

$$x = 10,121$$

$$100 : 28,61 = 196,91 : x$$

$$x = 56,336$$

$$100 : 17,20 = 186,91 : x$$

$$x = 33,868$$

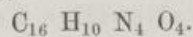
6 ist in 96,584 enthalten 16,09 Mal

1 " " 10,121 " 10,12 "

14 " " 56,336 " 4,02 "

8 " " 33,868 " 4,23 "

statt welcher Zahlen man 16, — 10, — 4, — und 4 setzen kann, wodurch man die Formel erhält:



Sie liefert

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	49,47	49,05
Wasserstoff	5,15	5,14
Stickstoff	28,89	28,61
Sauerstoff	16,49	17,20
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Das salzsaure Theïn-Platinchlorid liefert Platin:

berechnet	gefunden
24,70	24,53.

4. Bestimmung der rationellen Formeln bei Sauerstoffsalzen insbesondere.

a. Bei Verbindungen, welche keine isomorphe Bestandtheile enthalten.

Bei Sauerstoffsalzen kann man auch auf eine andere Art, nämlich durch Ermittlung des Verhältnisses, in dem die Sauerstoffmengen zu einander stehen, zu ihren rationellen Formeln gelangen. Diese Methode ist höchst einfach.

Bei der Analyse des krystallisirten schwefelsauren Natron-Ammons erhielt ich

Natron	17,93
Ammoniumoxyd . .	15,23
Schwefelsäure . .	46,00
Wasser	20,84
	100,00.

1 Aeq. NaO = 31 Gew.-Theile enthalten	8 O also	17,93	—	4,63
1 " NH ₄ O = 26 " " "	8 O "	15,23	—	4,68
1 " SO ₃ = 40 " " "	24 O "	46,00	—	27,60
1 " HO = 9 " " "	8 O "	20,84	—	18,52.

Die erhaltenen Sauerstoffmengen

$$4,63 : 4,68 : 27,60 : 18,52$$

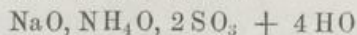
verhalten sich aber wie

$$1 : 1,01 : 5,97 : 4,00,$$

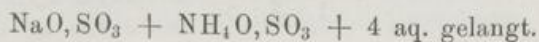
statt welcher Zahlen man ohne Ungenauigkeit

$$1 : 1 : 6 : 4$$

setzen kann, wodurch man zu der Formel



oder



b. *Bei Verbindungen, welche isomorphe Bestandtheile enthalten.*

Isomorphe Bestandtheile können sich, wie bekannt, in allen Verhältnissen vertreten. Will man daher für Verbindungen, welche isomorphe Substanzen enthalten, eine Formel aufstellen, so müssen die isomorphen Bestandtheile zusammengefasst, das heist, wie ein Körper in der Formel dargestellt werden. Es kommt dies bei der Berechnung von Formeln für Mineralien überaus häufig vor.

A. Erdmann fand im Monradit

	Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	56,17	29,957
Talkerde	31,63	14,601
Eisenoxydul	8,56	
Wasser	4,04	3,590
	100,40.	

$$3,59 : 14,601 : 29,957$$

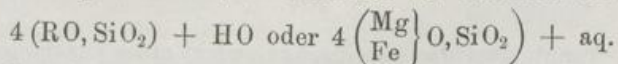
verhält sich aber wie

$$1 : 4,07 : 8,3,$$

statt welcher Zahlen man setzen kann:

$$1 : 4 : 8.$$

Nennen wir 1 Aeq. Metall R, so bekommen wir demnach die Formel:



Es sind jedoch nicht bloss isomorphe Substanzen, welche sich auf diese Art in Verbindungen vertreten, sondern überhaupt solche, welche

analoge Zusammensetzung haben. So findet man, dass sich KO, NaO, CaO, MgO u. s. w. vertreten. Auch diese müssen alsdann in der Formel als ein Ganzes betrachtet werden.

Abich fand im Andesin:

	Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	59,60	31,79
Thonerde	24,28	11,22
Eisenoxyd	1,58	0,48
Kalkerde	5,77	1,61
Talkerde	1,08	0,43
Natron	6,53	1,68
Kali	1,08	0,18
	<hr/>	
	99,92.	

3,90 : 11,70 : 31,79

verhält sich aber wie

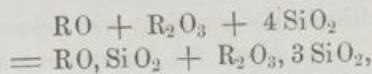
1 : 3,0 : 8,15,

statt welcher Zahlen man ohne Ungenauigkeit

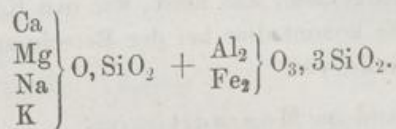
1 : 3 : 8

setzen kann.

Nennen wir wieder 1 Aeq. Metall R, so bekommen wir demnach die Formel:



welche man dann auch schreiben kann:



Man sieht hieraus, dass dieses Mineral Leucit (KO, SiO₂ + Al₂O₃, 3 SiO₂) ist, in welchem sich das Kali zum grössten Theil durch Kalk, Natron und Magnesia, und ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd vertreten findet.

Dass das, was hier von der Aufstellung der Formeln bei Sauerstoffsalzen bemerkt worden, auch auf Schwefelmetalle angewendet werden kann, liegt auf der Hand.

IV. Berechnung der Dampfdichte flüchtiger Körper und Anwendung des Resultates zur Controlirung der Analysen und zur Bestimmung des Aequivalents.

§. 204.

Es ist bekannt, dass das spezifische Gewicht eines zusammengesetzten Gases gleich ist der Summe der spezifischen Gewichte seiner Bestandtheile in einem Volum.

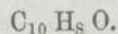
Z. B. 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas geben 2 Vol. Wasserdampf. — Gäben sie 1 Vol. Wasserdampf, so würde dessen specifisches Gewicht gleich sein der Summe des specifischen Gewichtes des Sauerstoffes und des doppelten specifischen Gewichtes des Wasserstoffes, das wäre

$$\begin{array}{r} 2 \times 0,0693 = 0,1386 \\ + 1,1083 \\ \hline = 1,2469. \end{array}$$

Da sie aber 2 Volumina geben, so kommt auf 1 Volum nur $\frac{1}{2}$, folglich $\frac{1,2469}{2} = 0,62345$.

Man erkennt ohne Mühe, dass die Kenntniss der Dampfdichte eines zusammengesetzten Körpers eine vortreffliche Controle dafür abgibt, ob man bei Aufstellung einer Formel die relativen Verhältnisse der Aequivalente richtig getroffen hat, vorausgesetzt, dass dasselbe richtig und bei einer Temperatur bestimmt ist, die mindestens 30 bis 40° C. über dem Siedepunkte der Substanz liegt, denn nur dann ist die Dampfdichte constant und als die wahre und eigentliche zu betrachten.

Z. B. Für Camphor ergibt sich aus den Resultaten der Elementaranalyse die empirische Formel:



Dumas fand das specifische Gewicht des Camphordampfes = 5,312. Woran erkennen wir nun, ob die aufgestellte Formel in Bezug auf die relativen Verhältnisse der Aequivalente richtig ist?

Specifisches Gewicht des Kohlenstoffdampfes	0,831
" " " Wasserstoffgases	0,0693
" " " Sauerstoffgases	1,108
10 Aeq. C = 10 Vol. = 10 × 0,831	= 8,310
8 Aeq. H = 16 Vol. = 16 × 0,0693	= 1,109
1 Aeq. O = 1 Vol. = 1 × 1,108	= 1,108
	10,527.

Man sieht, die erhaltene Summe ist fast genau zweimal so gross als die direct gefundene $\left(\frac{10,527}{2} = 5,263\right)$, zum Zeichen, dass die relativen Verhältnisse der Aequivalente in der aufgestellten Formel richtig sind. — Ob die Formel auch in Betreff der absoluten Anzahl der Aequivalente richtig ist, lässt sich aus der Dampfdichte allein mit Gewissheit nicht erkennen, weil man nicht wissen kann, wie viel Raumtheilen Camphordampf je 1 Aeq. Camphor entspricht. So nimmt z. B. v. Liebig an, es entspreche zwei Raumtheilen und setzt die Formel $C_{10} H_8 O$, während Dumas annimmt, es entspreche vier Raumtheilen, und die Formel $C_{20} H_{16} O_2$ setzt.

Die Kenntniss der Dampfdichte gibt demnach eigentlich nur eine Controle der Analyse, nicht aber ein sicheres Mittel zur Aufstellung einer rationellen Formel ab, und wenn man sie zu letzterem Behufe nichtstdestoweniger zugleich anwendet, so kann dies doch nur bei solchen Substanzen geschehen, bei denen man aus der Analogie auf ein gewisses Verdichtungsverhältniss schliessen kann; so lehrt z. B. die Erfahrung, dass bei den Hydraten der flüchtigen organischen Säuren, bei den Alkoholen etc. 1 Aeq. 4 Raumtheilen entspricht.

So fanden wir oben als rationelle Formel des Benzoësäurehydrats $C_{14}H_6O_4$; Dumas und Mitscherlich fanden als Dampfdichte 4,26.

Zu dieser Zahl aber gelangt man durch Division der Summe der specifischen Gewichte der Bestandtheile in einem Aequivalent Benzoësäurehydrat durch 4, es sind nämlich:

$$\begin{array}{r} 14 \text{ Volumina C} = 11,634 \\ 12 \quad \text{''} \quad \text{H} = 0,831 \\ 4 \quad \quad \text{''} \quad \text{O} = 4,432 \\ \hline 16,897 \\ 4 \quad \quad \quad = 4,224. \end{array}$$

Hermann Kopp *) hat darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man das Aequivalent einer Substanz auf $H = 1$ und die Dampfdichte auf atmosphärische Luft $= 1$ bezieht, die Division des Aequivalents durch die Dampfdichte die Quotienten

$$28,88 \qquad 14,44 \qquad 7,22$$

gibt, je nachdem die Formel 4, 2 oder 1 Volum Dampf entspricht.

$$\begin{array}{l} 28,88 \text{ entspricht einer Condensation zu 4 Volum} \\ 14,44 \quad \text{''} \quad \text{''} \quad \text{''} \quad \text{''} \quad 2 \quad \text{''} \\ 7,22 \quad \text{''} \quad \text{''} \quad \text{''} \quad \text{''} \quad 1 \quad \text{''} \end{array}$$

Diese Zahlen nennt Kopp Normalquotienten. Ist die Dampfdichte nicht völlig genau, sondern approximativ (durch den Versuch bestimmt), so erhält man statt dieser Zahlen andere, die ihnen jedoch nahe liegen müssen.

Man kann daher auf die leichteste Art sogleich erkennen, ob eine Dampfdichtigkeitsbestimmung annähernd richtig ist oder nicht, sofern das Aequivalent des Körpers bekannt ist.

Als Dampfdichte des Aethylalkohols fand Gay-Lussac 1,6133, — Dalton 2,1 **).

Welche Zahl ist die richtige? Das Aequivalent des Alkohols $C_4H_6O_2$ ist 46.

*) Compt. rend. 44. 1347; Chem. Centralbl. 1857. 595.

**) Gmelin's Handbuch der Chemie. 4. 550.

$$\frac{46}{2,1} = 21,9$$

$$\frac{46}{1,6133} = 28,5$$

Man sieht, die Gay-Lussac'sche Zahl ist die annähernd richtige, denn mit ihr wird ein dem Normalquotienten 28,88 ganz nahe liegender Quotient erhalten.

Ferner ist es in jedem Falle leicht, die theoretische Dampfdichte einer Substanz zu berechnen, wenn man ihr Aequivalent kennt und weiss, wie viel Volumina Dampf einem Aequivalent entsprechen.

Z. B. das Aequivalent des Benzoësäurehydrats ist 122. Dividirt man diese Zahl durch 28,88, so erhält man 4,224, d. h. dieselbe, welche wir auch oben als Dampfdichte des Benzoësäurehydrates gefunden haben.

Endlich kann man mit Hülfe der genannten Quotienten das Aequivalent eines Körpers approximativ berechnen, wenn man seine Dampfdichte annähernd (d. h. durch den Versuch) und wenn man ferner das Verdichtungsverhältniss kennt.

Z. B. die Dampfdichte des Essigäthers fand man = 3,112. Multiplicirt man diese Zahl mit 28,88, so erhält man als Aequivalent des Essigäthers 89,87, während das wirkliche Aequivalent 88 ist.

Nachdem wir so den Werth der Kenntniss der Dampfdichte zur Controlirung der Elementaranalyse kennen gelernt haben, wollen wir zur Berechnung derselben aus den nach §. 194 A. und B. gefundenen Resultaten übergehen.

Zu a. Wählen wir als Beispiel die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Camphordampfes von Dumas.

Die unmittelbaren Ergebnisse des Versuches waren folgende:

Temperatur der Luft	13,5° C.
Barometerstand	742 Mm.
Temperatur des Bades beim Zuschmelzen	244° C.
Gewichtszunahme des Ballons	0,708 Grm.
Volum des in den Ballon eingedrungenen Quecksilbers .	295 CC.
Zurückgebliebene Luft	0.

Um nun das specifische Gewicht finden zu können, müssen wir drei Fragen beantworten:

1. Wieviel wiegt die Luft, die der Ballon fasst? (Die Grösse müssen wir kennen zur Beantwortung der zweiten Frage.)
2. Wieviel wiegt der Camphordampf, den der Ballon fasst?
3. Welchem Volum entspricht der Camphordampf bei 0° und 760 Mm.?

Man sieht, die Beantwortung dieser Fragen ist an und für sich ganz einfach, und wenn die Berechnung in Wirklichkeit ein wenig weitläufiger erscheint, so kommt dies nur daher, dass einige Reductions- und Correctionsrechnungen erforderlich sind.

1. Der Ballon fasst, wie wir aus dem Volum des eingedrungenen Quecksilbers ersehen haben, 295 CC.

Wieviel betragen nun 295 CC. Luft von 13,5° und 742 Mm. Barometerstand, bei 0° und 760 Mm.?

Diese Frage beantworten wir nach §. 198 durch folgende Ansätze:

$$760 : 742 = 295 : x$$

$$x = 288 \text{ CC.}$$

(von 13,5° bei 760 Mm.)

und ferner

$$\frac{288}{1 + (13,5 \times 0,00366)} = \frac{288}{1,04941} = 274 \text{ CC. (bei 0° und 760 Mm.)}$$

Da nun 1 CC. Luft von 0° und 760 Mm. 0,00129366 Grm. wiegt, so wiegen 274, — $0,00129366 \times 274$, d. i. 0,35446 Grm.

2. Wieviel wiegt nun der Dampf?

Wir haben am Anfange des Versuches tarirt den Glasballon + der darin befindlichen Luft. Bei der Wägung legten wir auf die Wage den Glasballon + dem Dampf (aber nicht wieder die Luft); wollen wir also das wirkliche Gewicht des Dampfes finden, so dürfen wir nicht geradezu die Tara von dem Gewichte des mit Dampf gefüllten Ballons abziehen, denn (Glas + Dampf) — (Glas + Luft) ist nicht gleich Dampf; sondern wir müssen entweder das Gewicht der Luft von der Tara abziehen oder aber zu dem des mit Dampf gefüllten Ballons hinzufügen. — Thun wir das Letztere.

$$\text{Gewicht der Luft im Ballon} = 0,35446 \text{ Grm.}$$

$$\text{Gewichtszunahme des Ballons} = 0,70800 \text{ „}$$

$$\text{Gewicht des Dampfes demnach} = 1,06246 \text{ Grm.}$$

3. Welchem Volum bei 0° und 760 Mm. entsprechen nun die 1,06246 Grm. Dampf?

Aus den obigen Angaben wissen wir, dass sie 295 CC. bei 244° C. und 742 Mm. entsprechen. Ehe man die Reduction nach §. 198 machen kann, ist es nothwendig, erst folgende Correctionen anzubringen:

a) 244° des Quecksilberthermometers entsprechen nach den Versuchen von Magnus 239° wirklichen oder Luftthermometergraden (siehe Tabelle 6.).

b) Nach Dulong und Petit dehnt sich das Glas, wenn man von 0° ausgeht, für jeden Centesimalgrad um $\frac{1}{35000}$ seines Volumens

aus. Das Volum des Ballons war demnach im Augenblicke des Zuschmelzens $295 + \frac{295 \times 239}{35000} = 297 \text{ CC.}$

Machen wir jetzt die Temperatur und Barometerstandsreductionen, so erhalten wir durch den Ansatz:

$$760 : 742 = 297 : x$$

x (das sind CC. Dampf bei 760 Mm. und 239°) = 290 und durch die Gleichung

$$\frac{290}{1 + (239 \times 0,00366)} = x$$

x (das sind CC. bei 760 Mm. und 0°) = 154,6.

Es wiegen also nun 154,6 CC. Camphordampf von 0° und 760 Mm. 1,06246 Grm. — Folglich wiegt 1 Liter (1000 CC.) 6,87231 Grm., denn:

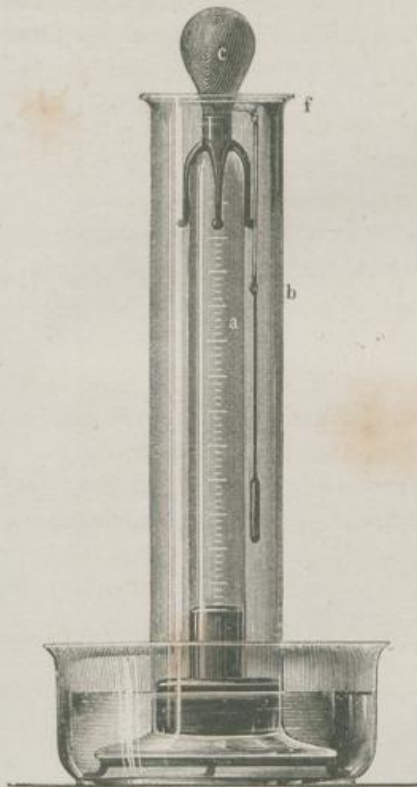
$$154,6 : 1,06246 = 1000 : 6,87231.$$

Nun wiegt aber 1 Liter Luft von 0° und 760 Mm. = 1,29366 Grm., folglich ist das specif. Gewicht des Camphordampfes = 5,312, denn

$$1,29366 : 6,87231 = 1 : 5,312.$$

Zu b. Hier mag eine gedachte Bestimmung der Dichte des Aetherdampfes als Beispiel der Berechnung dienen.

Fig. 150.



Glaskugel + Aether = 0,3445 Grm.

„ leer = 0,2040 „

Gewicht des Aethers = 0,1405 Grm.

Temperatur der Glycerinlösung im äusseren Cylinder 100° C.
 Specifisches Gewicht dieser Lösung bei 100° C. = 1.

Barometerstand = 752 Mm.

Entfernung zwischen dem Niveau des Quecksilbers im äusseren Cylinder und dem Niveau des Quecksilbers im inneren Cylinder = 50 Mm.

Höhe der Quecksilbersäule im äusseren Cylinder = 60 Mm.

Entfernung vom Boden des äusseren Cylinders bis zu seinem Rande f = 400 Mm.

Gemessenes Dampfvoluum, nach Ablesung der Scale aus der zur Röhre gehörigen Tabelle ersehen, = 60 CC.

Die Höhe der Glycerinlösung von 100° und dem specif. Gewichte 1

ist somit gleich $400 - 60 = 340$ Mm., entsprechend einer Quecksilbersäule von 25 Mm. Der Aetherdampf steht somit unter einem Drucke von $752 + 25 - 50 = 727$ Mm. 60 CC. Aetherdampf bei 100° und 727 Mm. Druck wiegen somit 0,1405. Wir haben jetzt nur zu berechnen, wieviel 60 CC. Luft unter gleichen Umständen wiegen, um das specif. Gewicht des Aetherdampfes zu finden.

1000 CC. Luft von 0° und 760 Mm. wiegen 1,29356 Grm. Denkt man sich die 1000 CC. von 0° auf 100° erhitzt, so nehmen sie (vergl. §. 198. α .) 1366,5 CC. bei 760 Mm. ein, und (vgl. §. 198. β .) bei 727 Mm. 1428,5 CC. Wiegen aber diese 1,29366, so wiegen 60 CC. Luft unter gleichen Umständen 0,05433 Grm.

$$\frac{0,1405}{0,05433} = 2,586, \text{ d. h. gleich der Dichte des Aetherdampfes.}$$