

## 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.

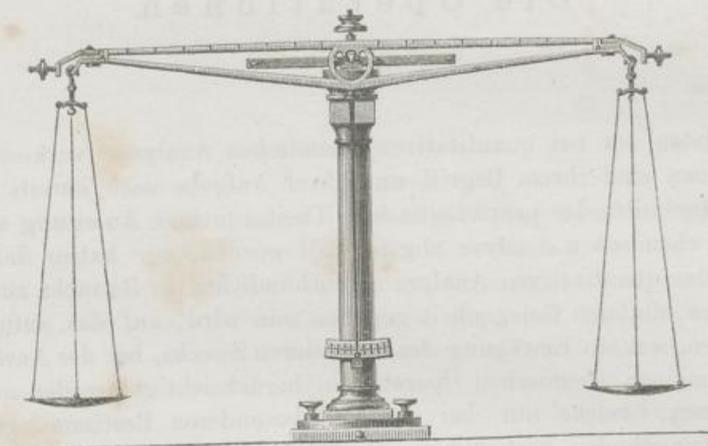
## 1. Die Gewichtsbestimmung.

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:  
 $\alpha$ . 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,  $\beta$ . 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  $16^{\circ}$  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 Raumeinheiten 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  
mess-

E  
trach

1  
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  
zwischen  
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.

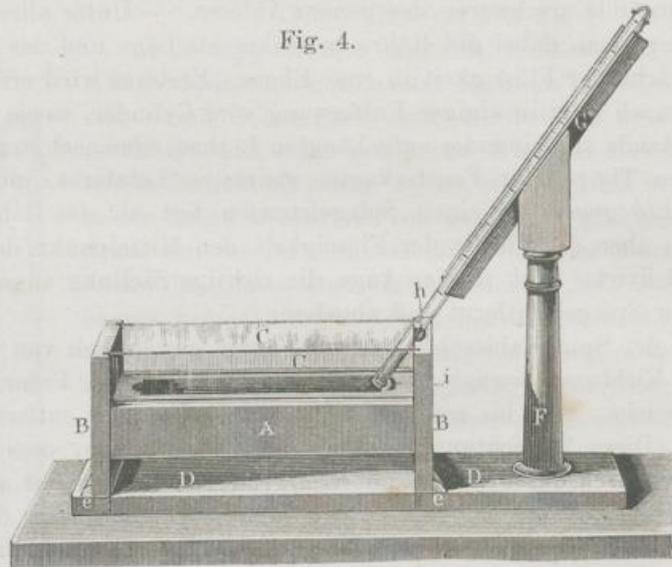
Liest man über Wasser ab, so hat man die Mitte der durch das am Glase sich hinaufziehende Wasser gebildeten dunklen Zone als wirkliche Oberfläche anzunehmen, — bei Quecksilber hingegen die Ebene, welche zwischen dem Scheitelpunkt der convexen Oberfläche und den Punkten, an denen sie das Glas berührt,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

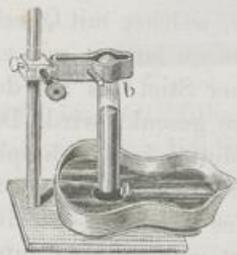
Man hat ferner darauf zu achten, dass das auf gleiche Temperatur gebrachte Gas beim Ablesen nicht wieder ausgedehnt werde. Man vermeide daher alle in dieser Beziehung schädlichen Einflüsse und umfasse namentlich die Röhre (etwa beim Niederdrücken in der Sperrflüssigkeit) nicht mit der warmen Hand, sondern 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<sup>mm</sup> und ist die Linie *ab* = 100<sup>mm</sup>, 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<sup>mm</sup> 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 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  $16^{\circ}$  C. füllt, dasselbe dann in besprochener Weise in ein tarirtes Gefäss auslaufen lässt und wägt. Wiegen 100 CC. Wasser von  $16^{\circ}$  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 Ablauen 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.

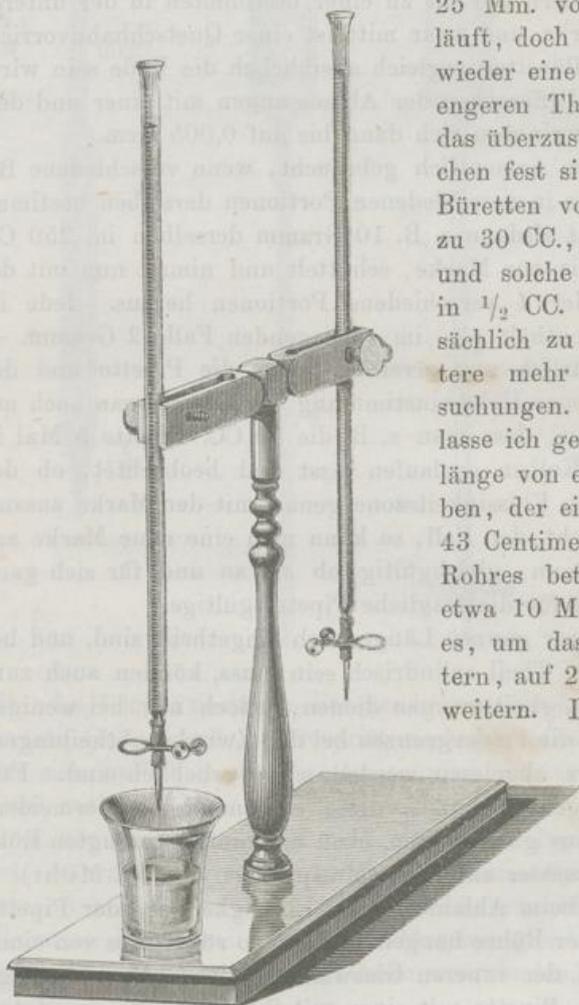
Von den mannigfachen Formen und Einrichtungen der Bürette erscheinen mir folgende als die vorzüglichsten.

### §. 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 gebrauchte 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

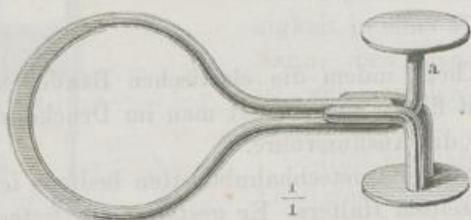
einander liegen. — Den 50 CC. Burette lasse ich gewöhnlich eine Länge des graduirten Theiles von 40 Centimeter geben.

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.

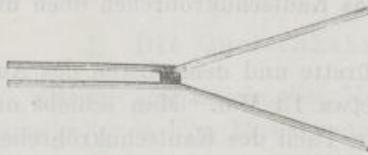
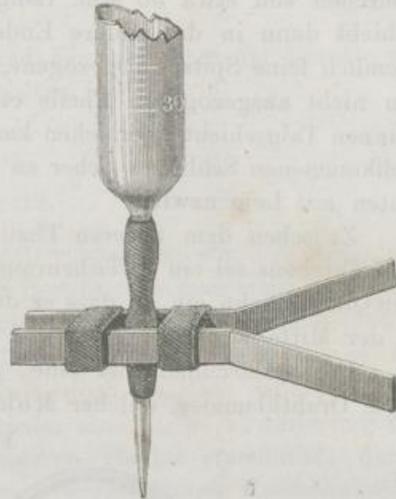


Fig. 16.



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.

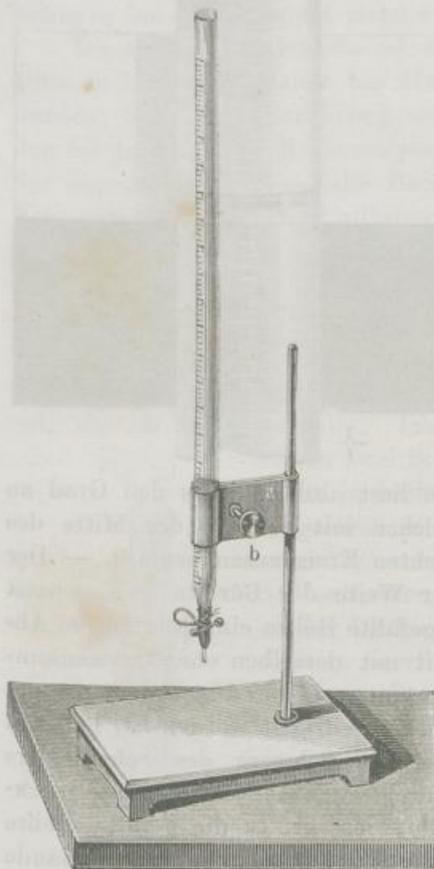
Soll die Quetschhahn-Bürette frisch gefüllt werden, so taucht man die untere Spitze in die Flüssigkeit, öffnet den Quetschhahn und saugt am oberen Ende, so dass ein wenig Flüssigkeit eindringt, jedenfalls so viel, dass sie bis in das Bürettenrohr reicht. Man schliesst jetzt den Quetschhahn und giesst 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

steh  
gel  
Die

ande  
ab, v  
folge  
Papi  
Able  
schen  
len Z  
dann  
sehr  
den  
zen  
lesen  
keits

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 Abmessungen genau ausfallen sollen; denn

Fig. 17.



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.

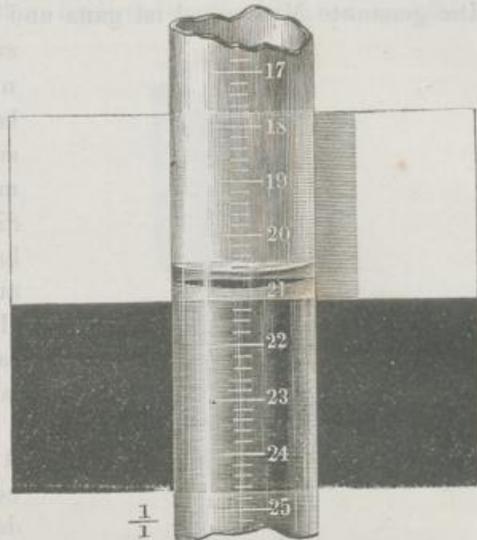
Will man allen Unsicherheiten beim Ablesen begegnen, so bedient

man sich des Erdmann'schen Schwimmers<sup>\*)</sup>. 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

<sup>\*)</sup> 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 sämmtlichen 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.; 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.

Fig. 22.



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.

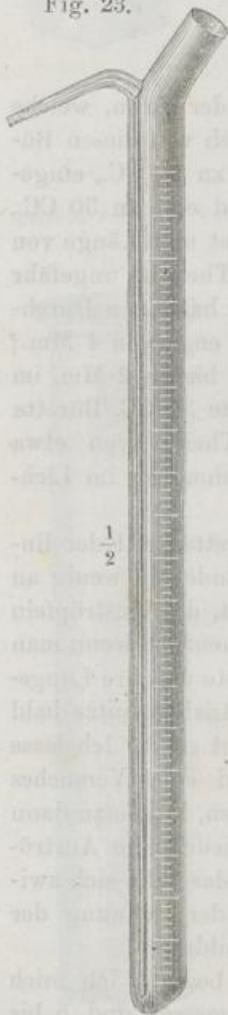
Um den Büretten einen festen Stand zu geben, bediene ich mich einer massiven Holzscheibe von 10 bis 12 Cm. Durchmesser und 5 bis

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

6 Centimeter Höhe, in welcher dem unteren Theile der Büretten entsprechende Höhlungen eingebohrt 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 herausgeförderten 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  $100^{\circ}$ , 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.

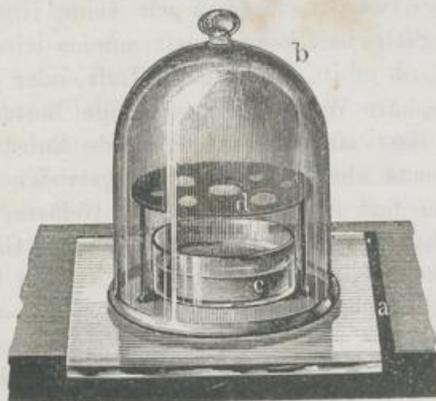
Man zerreibt dieselben, presst das Pulver, falls es sehr feucht ist, zwischen Papier (wie in a.) und lässt es nach dem Pressen noch eine Zeit lang in dünner Schicht auf Fliesspapier an einem vor Staub und directem Sonnenlicht geschützten Ort liegen.

## §. 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. 26.



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.

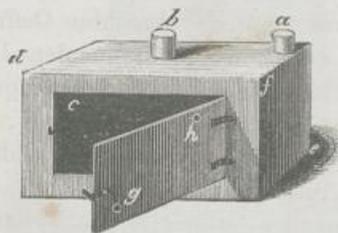


Fig. 29 stellt das am häufigsten in Gebrauch gezogene Wasserbad dar. Es ist entweder aus Weissblech, zweckmässiger aber aus Kupferblech gefertigt und, damit es auch als Oelbad benutzt werden kann, mit Messing gelöthet. Die Zeichnung macht jede

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.

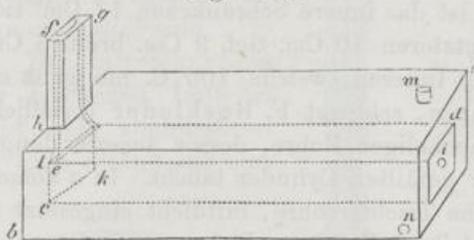
Die zum Gegeneinanderpressen der Uhrgläser dienenden Klammern,

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.

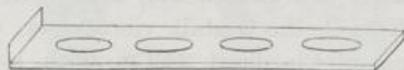
Die folgenden Apparate dienen dazu, in einem Luftstrome zu trocknen.

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

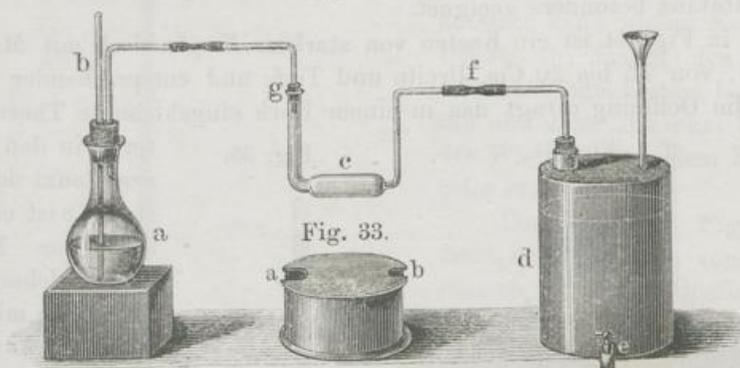
in  
lam  
dan  
che  
Wa  
säu  
erh  
wog  
Tro  
Da  
reic  
stat  
brin

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.



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.

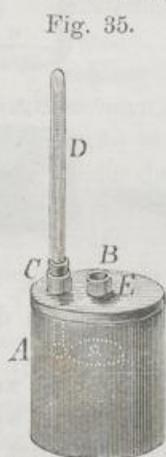


Fig. 35.

Es gelingt leicht, die Hitze mit geringen Schwankungen constant zu erhalten. Zweckmäßig ist es, um die Abkühlung von aussen möglichst zu beschränken, über

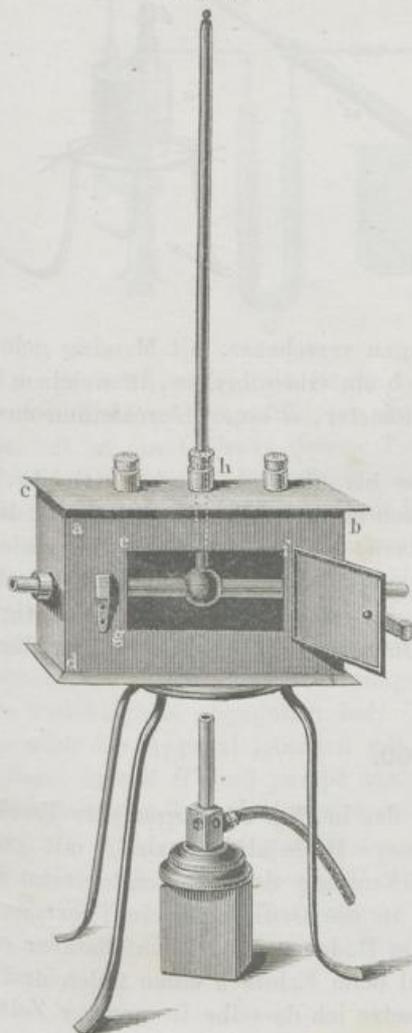
\*) Benutzt man das Gas zum Erhitzen, so bedient man sich mit bestem Erfolge des von Bunsen verbesserten Kemp'schen Regulators, um constante Temperaturen zu erzielen, wie solcher vom Mechanicus Desaga in Heidelberg geliefert wird.

den g  
beweg  
etwa  
den m  
zwei C  
telst e  
dämpf  
schloss  
bracht  
die Su  
Therm  
Draht

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.

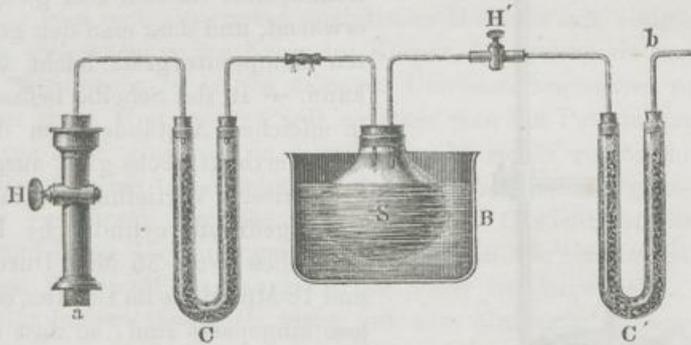
Als Oelbad dient in der Regel das in Fig. 29 dargestellte Trockenschränkchen von Kupfer, dessen äussere Hülle alsdann zu  $\frac{2}{3}$  mit geläutertem Rüböl gefüllt wird. Zur Erkennung der Temperatur setzt man mittelst eines durchbohrten Korkes in die Oeffnung *a* ein Thermometer ein, so dass seine 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 Röhrchen gewogen werden, so wählt man ein kürzeres Röhrchen, 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.



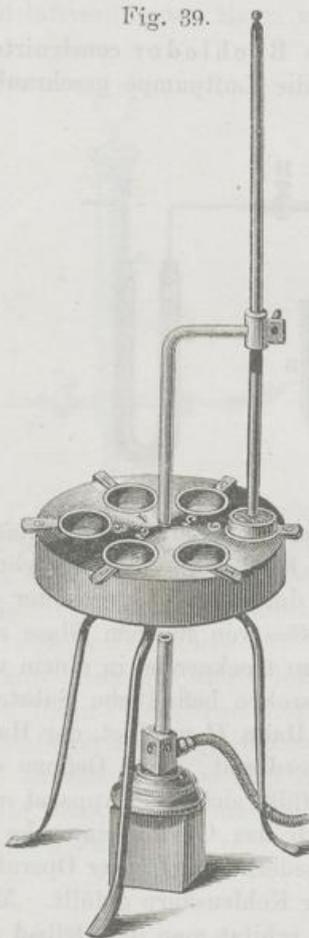
bei *b* ist der Apparat mit einem Kautschuksack (oder auch einer Blase), der mit Kohlensäure gefüllt ist, durch einen Kautschukschlauch verbunden. *B* ist ein Oelbad, dessen Temperatur durch ein Thermometer ersichtlich; in dem Bade befindet sich ein Gefäß von starkem Glase mit weiter Mündung *S*, welches 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  
Bestin  
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).

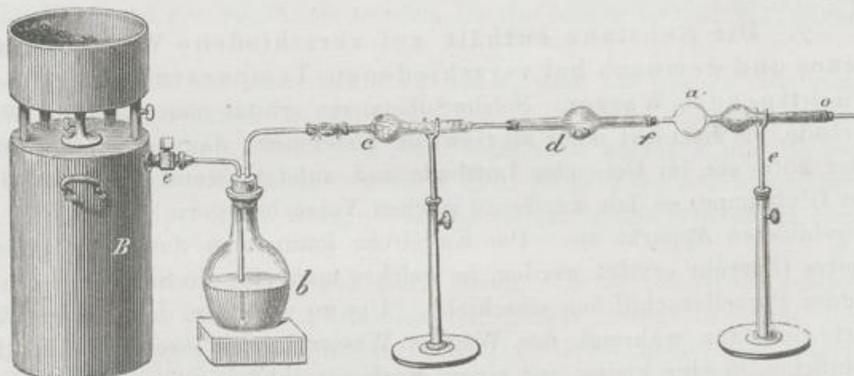
## §. 36.

## 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 geneigten 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 Kohlensäure 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 kohlensaurer 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 kohlensauren 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  
Koo  
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 kohlenstoffsaures 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.

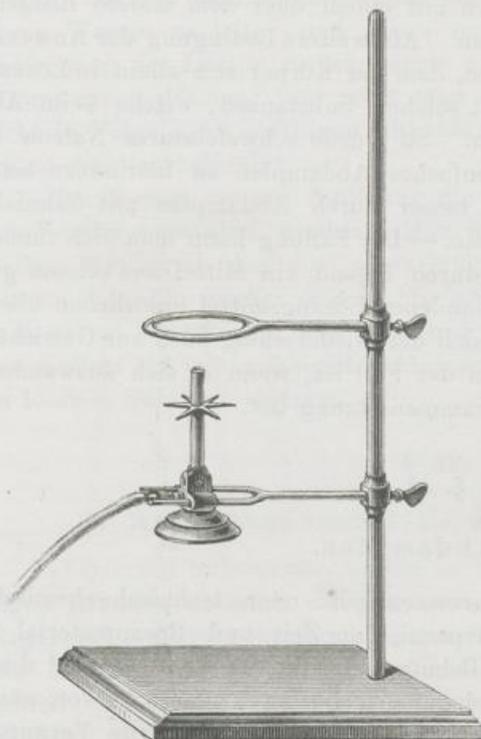
## a. Abdampfen.

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

1

a

c

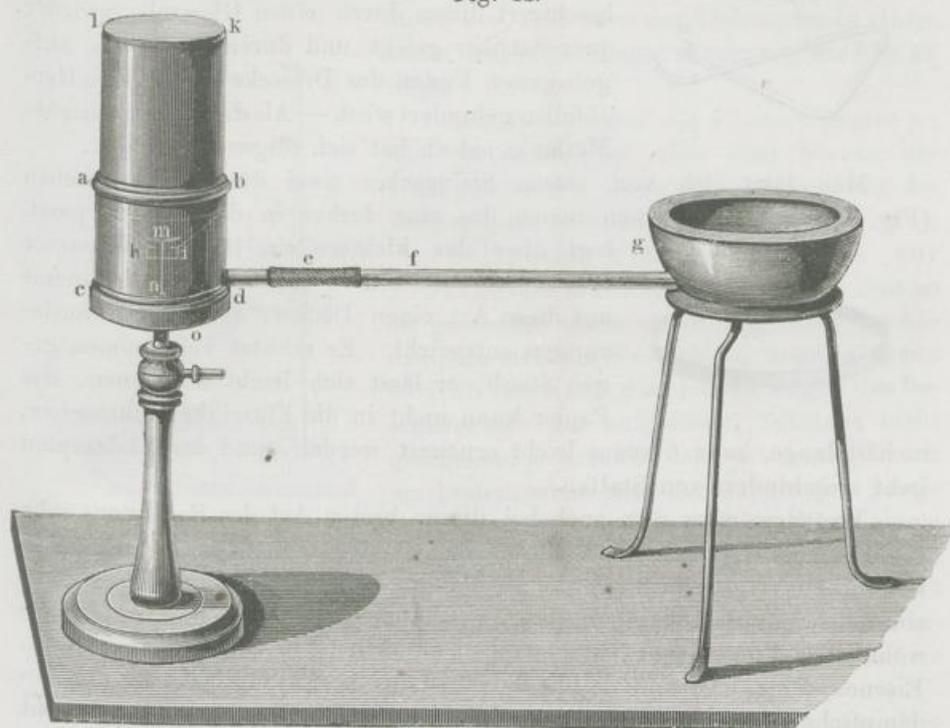


Ursach  
ist die  
es ein  
die Sc  
borato  
befind  
genug  
Schmu

\*)  
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

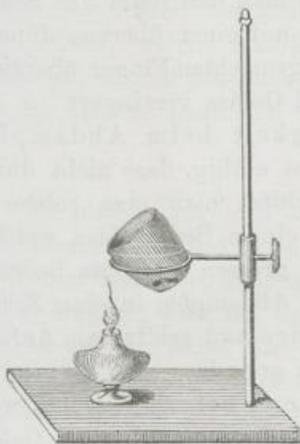
sobal  
aus d  
Mässi  
mitte

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 entgegnetreten, 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.

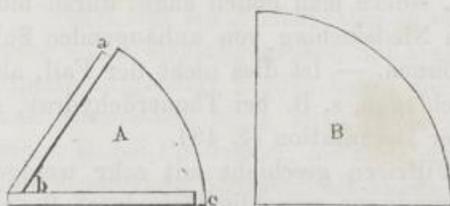
Es hält ziemlich schwer, sich Filtrirpapier zu verschaffen, welches diesen Anforderungen genügend entspricht. — Für das beste wird das unter dem Namen „schwedisches Filtrirpapier“ mit dem Wasserzeichen J. H. Munktell versehene gehalten und demgemäss am theuersten bezahlt. Doch entspricht auch dies nur 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 ( $60^{\circ}$ ) 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.

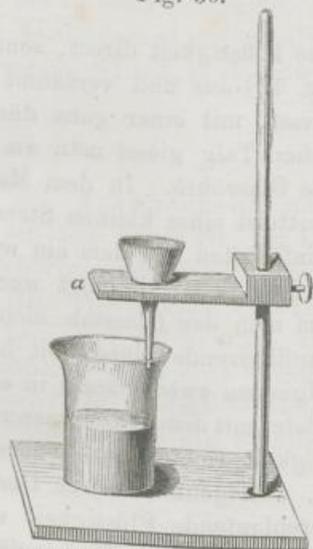
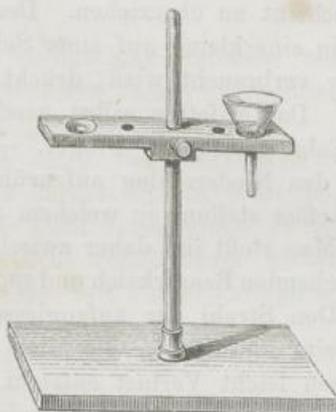


Fig. 51.



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 abzufiltrirende 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 beendigt, 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.

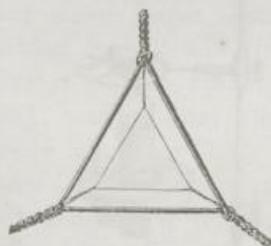
Was Grad und Dauer des Glühens betrifft, so hängen diese von der Beschaffenheit der Niederschläge ab, und würde man deren Eigenschaften und Verhalten in der Glühhitze nicht kennen oder nicht berücksichtigen, so müssten durch zu viel oder zu wenig, durch zu kurz oder zu lang erhebliche Fehler entstehen. 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<sup>\*)</sup> oder blankem Eisen

Fig. 58.

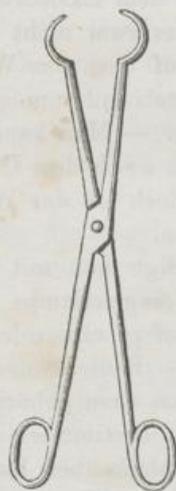


Fig. 59.

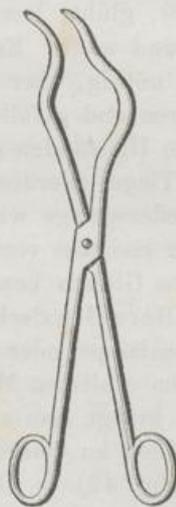
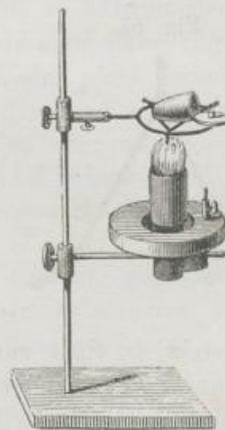


Fig. 60.



<sup>\*)</sup> 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 kohligten 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.