

EX LIBRIS

FREIHEIT IN BINDUNG

LÖSETE DORN ZWANG

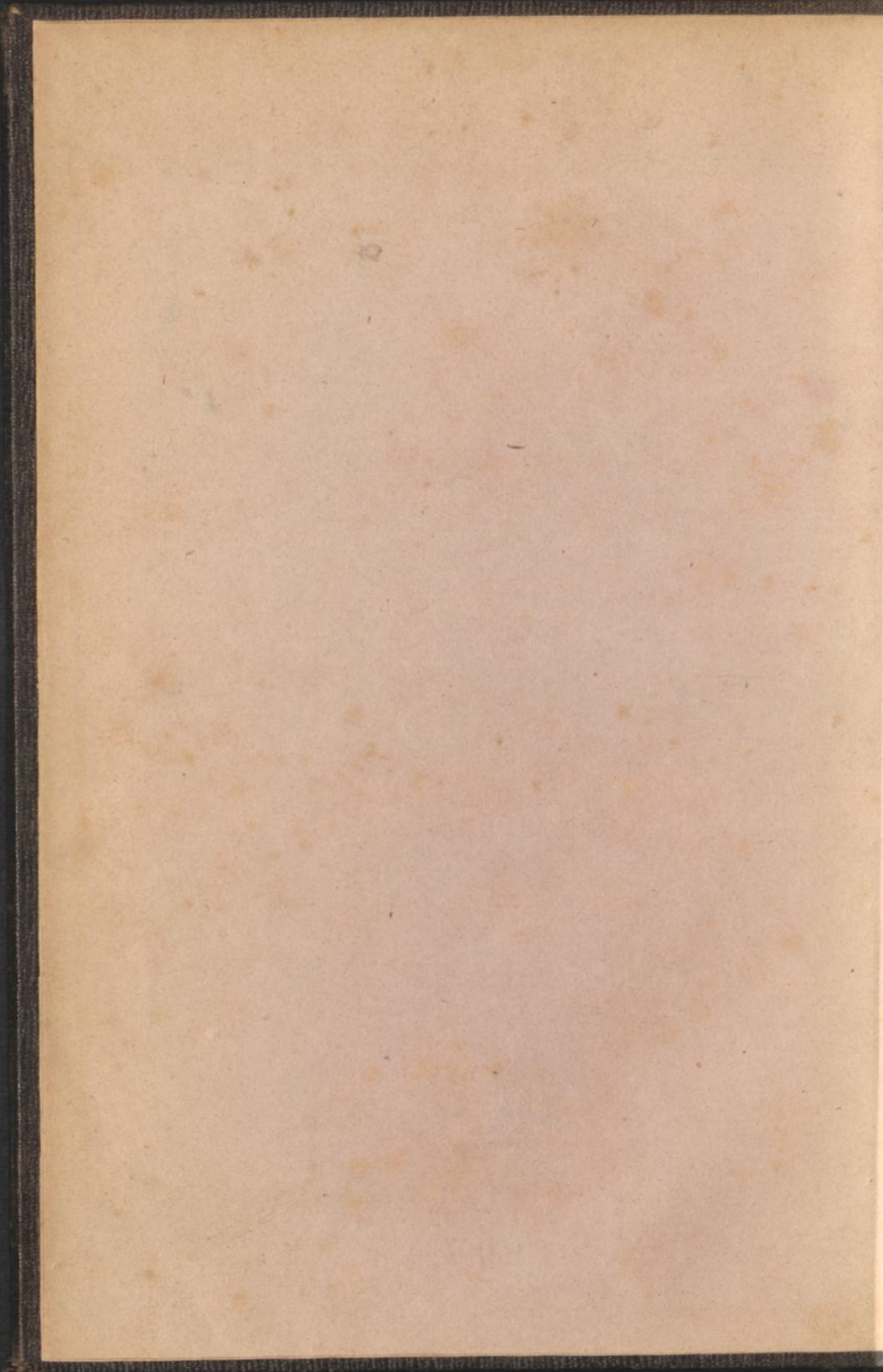
Dr. Helmut Bester



DV 356 | 1

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
- Med.-Naturwiss. Abt. -
DÜSSELDORF

V 198



LEHRBUCH
DER
CHEMISCH - ANALYTISCHEN
TITRIRMETHODE.

NACH
EIGENEN VERSUCHEN UND SYSTEMATISCH DARGESTELLT
VON

DR. FRIEDRICH MOHR,

Königl. Preuss. Medicinalrath,
pharmaceutischem Mitgliede des Medicinal-Collegiums zu Coblenz, vieler gelehrten
Gesellschaften Mitglied und Ehrenmitglied.

FÜR
CHEMIKER, ÄRZTE UND PHARMACEUTEN,
BERG- UND HÜTTENMÄNNER, FABRIKANTEN, AGRONOMEN,
METALLURGEN, MÜNZBEAMTE ETC.

IN ZWEI ABTHEILUNGEN.

ERSTE ABTHEILUNG.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND
ANGEHÄNGTEN BERECHNUNGSTABELLEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 5 9.

Die Herausgabe einer Uebersetzung in englischer, französischer und anderen
modernen Sprachen wird vorbehalten.

V o r r e d e.

Die maassanalytischen Methoden waren bis jetzt nur als vereinzelte Verfahrensarten und Hülfen der Analyse veröffentlicht und angewendet worden. Ich unternehme es, die einzelnen Arbeiten unter einem gemeinschaftlichen Gesichtspunkte zu sammeln und nach einem Systeme darzustellen. Dabei will ich jedoch von vornherein die Ansicht ablehnen, als betrachte ich die Maassanalyse als eine besondere Wissenschaft, und als sei schon damit etwas gewonnen, wenn man eine gute Gewichtsanalyse in eine Maassanalyse verwandelt habe. Im Gegentheil mögte ich gleich aussprechen, dass die chemische Analyse nur ein Ganzes ist, dass die verschiedenen Methoden sich ergänzen, bestätigen und begründen sollen, und dass die Gewichtsanalyse immer die Grundlage bleibt.

Die Vorzüge der Maassanalyse sind bedeutende Ersparniss an Zeit und Mühe, in den meisten Fällen gleich scharfe, in sehr vielen schärfere und genauere Resultate. Diese Vorzüge dürfen nicht aus den Augen gelassen werden, und es erklären sich aus dem Bestreben, sie zu erlangen, eine grosse Anzahl von Verirrungen, wo neu aufgestellte Titrirmethoden nicht nur weniger sicher und genau, ja sogar nicht einmal kürzer als die Gewichtsanalyse waren. Dieser Vorwurf trifft häufig jene Fälle, wo man durch analytische Operationen einen Körper ausgeschieden hatte, und nun densel-

ben wieder löste, um ihn durch eine Maassanalyse zu bestimmen, während man ihn ganz einfach hätte wägen können. Ich habe mir deshalb häufig die Frage gestellt, ob durch irgend eine Methode gegen die bekannten Verfahrensarten der gewöhnlichen Analyse etwas gewonnen worden sei.

Wenn die Gewichtsanalyse in vielen Fällen weit zeitraubender und umständlicher ist, so hat sie doch einen bis jetzt nicht genug hervorgehobenen Vorzug, dass sie dem Chemiker bekannte erkennbare Stoffe als Gewährleistung seiner Arbeit in die Hand giebt. Die Beschaffenheit des Chlorsilbers, des schwefelsauren Baryts, des metallischen Kupfers, des chromsauren Bleioxyds und anderer Stoffe geben dem mit den Erscheinungen Vertrauten die Gewissheit, dass er die bewussten Stoffe in Händen habe.

Bei der Maassanalyse liegt uns diese Sicherheit viel ferner. Die meisten Oxydule entfärben in gleicher Art das übermangansaure Kali, alle Salzbilder erzeugen in gewissen Arbeiten die blaue Farbe der Jodstärke, alle Säuren färben das Lackmuspigment roth, und alle Basen das rothe blau. Es muss also hier noch mehr Garantie geleistet werden, wenn man aus einer Erscheinung ein ganz bestimmtes Zahlenresultat ableiten will. Die Maassanalyse ist deshalb in unsicheren Händen ein äusserst gefährliches Hilfsmittel, mit dem man bei mangelnder Umsicht und Vorsicht weit grössere Fehler als mit der Gewichtsanalyse begehen kann. Ich habe mein besonderes Augenmerk auf diese Garantien gerichtet, und die Zuverlässigkeit einer Methode immer aus directen quantitativen Bestimmungen bekannter Mengen reiner Stoffe abgeleitet. Wenn diese Zweifel gehoben sind, so ist die Maassanalyse das werthvollste Geschenk, was die Chemie der neueren Zeit der Agricultur und Physiologie, der Technologie und Hüttenkunde, überhaupt der Menschheit gemacht hat. Sie vervielfältigt die Hände und die Zahl der von ihnen zu erlangenden Resultate, sie erlaubt Untersuchungen während des Fortganges einer technischen Operation vorzunehmen, die darauf vom grössten Einflusse sind; sie ist ein Mikroskop, womit man Zahlen augenblicklich sieht, welche man sonst mühsam erringen musste. Es können nun Fra-

gen gestellt werden, die man früher einem Chemiker vom Fache nicht stellen konnte, wenn er zu ihrer Beantwortung ganze Tage gebrauchte. Der Nutzen chemischer Thatsachen wird aus den Laboratorien der Chemiker in das Leben hinabsteigen, da diejenigen, denen es nicht um Pflege der Wissenschaft zu thun ist, für einzelne Operationen leicht Uebung genug erlangen können, um die Wissenschaft praktisch nutzbar zu machen. Das Lehrbuch der Wissenschaft hat alle diese Gewährleistungen zu übernehmen, während die Praxis dieselben ausbeutet.

Eine grosse Erschwerung der Methode waren die sehr abweichenden Stärken der Maassflüssigkeiten. Während die Arbeiten in den Händen der Chemiker abnahmen, häuften sich die Flaschen im Laboratorium zu einer unbequemen Masse an. Jeder Entdecker einer Methode gab seinen Maassflüssigkeiten entweder eine ganz beliebige Stärke oder eine solche, die nur mit dem gerade zu untersuchenden Stoffe in einem einfachen Verhältnisse stand. Wir erhielten da ganz verschiedene Probesäuren für Kali, Natron, Kalk, andere Lösungen des doppelt chromsauren Kalis für Eisen, für Jod, für Zinn. Um aus dieser Verwirrung herauszukommen, habe ich ein eigentliches System durchgeführt, welches mit der Art der Berechnung ein Ganzes ausmacht. Bestimmte Maassflüssigkeiten giebt es nunmehr von zweierlei Art. Das Litre enthält entweder 1 Atom, das kleine Atomgewicht in Grammen ausgedrückt, oder $\frac{1}{10}$ Atom wirksamer Substanz. Veränderliche Flüssigkeiten, wie die Lösungen des übermangansauren Kalis, des Zinnchlorürs und ähnliche, erhalten gar keine bestimmte Stärke, sondern man bestimmt den Tagestitre.

Da man mit Raumtheilen misst, so soll man auch mit Raumtheilen rechnen. Es ist eine umständliche und zeitraubende Methode, erst den Gehalt der Maassflüssigkeiten zu berechnen, und dann nach dem Atomgewicht die gesuchte Substanz. Die verbrauchten Cubikcentimeter Probeflüssigkeit geben mit dem tausendsten oder zehntausendsten Theile eines Atoms einer Substanz multiplicirt das Grammgewicht dieser selben Substanz. Diese Multiplication ist durch die dem Ende angehängten Tafeln, deren lau-

fende Nummern mit jenen in den Rubriken der Capitel übereinstimmen, im Voraus ausgeführt und führt dann zu einer Addition. Flüssigkeiten, welche keine bestimmte Stärke haben, führen immer auf ein bestimmtes Gewicht der titirenden Substanz. Durch eine Multiplication mit einer vorher berechneten Zahl findet man das Gewicht der gesuchten Substanz. In dieser Art ist die Mehrzahl aller Methoden und Thatsachen in ein System gebracht, und für eine neu einzuführende Substanz, ehe man sie kennt, die Stärke ihrer Lösung im Voraus gegeben, und eben so kann dieselbe Substanz nur in einer einzigen Lösung für alle Stoffe vorkommen.

Eine andere Sorge betraf die Messinstrumente. Ich habe bei den Büretten eine neue Form eingeführt, welche sich bis jetzt des allgemeinsten Beifalles und grosser Verbreitung zu erfreuen hatte. Die dabei vorkommende elastische Klammer hat im Laboratorium des Chemikers die mannigfaltigsten Anwendungen zum Durchlassen und Absperren von Gasarten und Flüssigkeiten gefunden. Wenn die Maassanalyse wirklich abkürzend sein sollte, so mussten die Volumina unmittelbar an der Röhre abgelesen werden können. Um dies mit der grössten Sicherheit thun zu können, musste die Methode der Theilung der Röhren vervollkommenet werden.

In Betreff des materiellen Inhaltes wird der sachkundige Leser eine umfangreiche Kritik des Vorhandenen und manches Neue bemerken.

Die Alkalimetrie ist durch Beseitigung der Kohlensäure zu einer Schärfe gelangt, welche die strengsten analytischen Operationen sonst nur auszuzeichnen pflegte. Die Bestimmung der alkalischen Erden durch eine titirte Salpetersäure, die Bestimmung der Kohlensäure durch den alkalimetrischen Werth des mitgefällten Baryts, die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure, des Essigäthers sind wesentlich neu.

Das Chamäleon hat in dem neu eingeführten schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak eine neue unveränderliche Titresubstanz erhalten, und es ist dadurch diese so scharfe und leichte Analyse zu einer bis dahin nicht geahnten Ausdehnung gelangt. Die

Braunstein- und Eisenanalyse hat neben höchster Schärfe eine grosse Leichtigkeit der Handhabung erlangt. Die Messung des im Wasser absorbirten Sauerstoffs ist zum erstenmale vortragen.

Die Chromanalyse hat in dem Zinnchlorür-Chlorammonium eine neue unveränderliche Titresubstanz erhalten, und endlich ist die von dem Verfasser angegebene Arsenikanalyse auf die meisten Oxydations- und Reductionerscheinungen mit absolutem Erfolg angewendet worden. Es sind jetzt in dieser Analyse zwei haltbare unveränderliche Stoffe als gegenwirkend gegeben, und die Operationen gegen gleichlaufende Methoden mit derselben Schärfe des Resultats auf die Hälfte abgekürzt.

Was die Form der Darstellung betrifft, so glaube ich erwähnen zu müssen, dass ich mich bemüht habe, den Gegenstand überall mit der grössten Deutlichkeit zu behandeln, dass er nicht nur dem Chemiker von Fach, sondern auch dem Fabrikanten, dem praktischen Berg- und Hüttenmanne leicht verständlich ist. Es bleibt Demjenigen, welcher die Chemie nicht als Wissenschaft betreibt, ganz freigestellt, sich das Verständniss des Zusammenhanges oder auch nur die praktischen Resultate und Methoden der Analyse anzueignen und sich wegen der Begründung auf die Angaben der Wissenschaft zu verlassen. Gerade für diese Analysen, welche bestimmt sind, von Technikern ausgeübt zu werden, sind die einfachsten, unzweideutigsten und leichtesten Methoden gesucht worden. Die Analysen des Braunsteins, der Eisenerze, der Schlacken, des Chlorkalks, der Soda, der Pottasche, die Bestimmung des Kalks im Mergel, im Brunnenwasser sind zu einer so grossen Leichtigkeit gelangt, dass sie selbst in wenig geübten Händen zu sicheren Resultaten führen können.

Die Entwicklung dieses Zweiges der Wissenschaft ist so ungemein rasch, dass jetzt bei Ausgabe des Werkes einige Methoden schon nicht mehr dieselbe Bedeutung haben, die sie während der Bearbeitung hatten, was in Betreff der Beurtheilung nicht ausser Augen zu lassen ist.

Mit Vergnügen sage ich auch Herrn Bosse (Assistenten am

chemischen Laboratorium des Collegii Carolini zu Braunschweig)
meinen Dank für die sachkenntnisreiche Revision des Werkes und
Durchrechnung sämtlicher Analysen.

Coblenz, im Juli 1855.

Dr. Mohr.

I n h a l t.

	Seite
Erster Abschnitt. Die Instrumente	1
Erstes Capitel. Einleitung	1
Zweites Capitel. Die Bürette	2
Drittes Capitel. Die Pipetten	20
Viertes Capitel. Maassflaschen. Metrisches Maass- u. Gewichtssystem	29
Zweiter Abschnitt. Gay-Lussac Alkalimetrie. Allgemeines	35
Erstes Capitel. Kleesäure als Grundlage der Alkalimetrie	35
Zweites Capitel. Darstellung der Normalprobesäure	37
Drittes Capitel. Darstellung der Normalnatronlösung	38
Viertes Capitel. Die Pflanzenpigmente	43
Fünftes Capitel. Die alkalimetrische Operation selbst	45
Sechstes Capitel. Kali	50
Siebentes Capitel. Natron	56
Achstes Capitel. Ammoniak	60
Neuntes Capitel. Gebundenes Ammoniak in neutralen Salzen	66
Zehntes Capitel. Alkalische Erden	68
Elftes Capitel. Baryt	72
Zwölftes Capitel. Strontian	76
Dreizehntes Capitel. Kalk	77
Vierzehntes Capitel. Bittererde	80
Fünfzehntes Capitel. Zinkoxyd	81
Acidimetrie	82
Sechszehntes Capitel. Salzsäure	84
Siebenzehntes Capitel. Salpetersäure	86
Achtzehntes Capitel. Schwefelsäure	87
Officinelle verdünnte Schwefelsäure	88
Nordhäuser Vitriolöl	89
Neunzehntes Capitel. Bestimmung der Schwefelsäure im gebundenen Zustande	90
Zwanzigstes Capitel. Essigsäure	94
Einundzwanzigstes Capitel. Weinsäure	97
Zweiundzwanzigstes Capitel. Weinstein	98
Dreiundzwanzigstes Capitel. Citronensäure	100
Vierundzwanzigstes Capitel. Kleesäure und Kleesalz (<i>Oxalium</i>)	101
Fünfundzwanzigstes Capitel. Kohlensäure. a) Im gebundenen Zustande	102
b) Freie Kohlensäure Bestimmung der Kohlens. in Mineralwässern	113
Nachtrag zur Kohlensäurebestimmung	122
Sechszwanzigstes Capitel. Säuremessung im Harn	127
Siebenundzwanzigstes Capitel. Essigäther	129
Verschiedene Arten der Methoden	132
Dritter Abschnitt. Oxydations- und Reductionsanalysen	135
Erstes Capitel. Allgemeines	135
1. Marguerite. Chamäleon minerale. Uebermangansaures Kali gegen Eisenoxydul oder Kleesäure	138
Zweites Capitel. Allgemeines Verhalten	138
Drittes Capitel. Bereitung des Chamäleons	142
Viertes Capitel. Titrestellung des Chamäleons	143
Fünftes Capitel. Eisenanalyse	151
Sechstes Capitel. Braunsteinanalyse	161
Siebentes Capitel. Kleesäure	185
Achstes Capitel. Kalk	186

	Seite
Neuntes Capitel. Indigo	189
Zehntes Capitel. Uebermangansäure	195
Elftes Capitel. Blei	197
Zwölftes Capitel. Kupfer	200
Dreizehntes Capitel. Traubenzucker (Honigzucker, Krümelzucker, Fruchtzucker, Harnzucker)	205
Vierzehntes Capitel. Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) Rothes Blutlaugensalz (Ferridcyankalium)	210
Fünftehntes Capitel. Salpetersäure	215
Sechszehntes Capitel. Phosphorsäure	218
Siebzehntes Capitel. Schwefelwasserstoff	229
Achtzehntes Capitel. Zink	231
Neunzehntes Capitel. Gold	233
Zwanzigstes Capitel. Absorbirter Sauerstoff im Wasser	234
Einundzwanzigstes Capitel. Schwefelsäure	237
Zweiundzwanzigstes Capitel. Chlorsäure	238
Dreiundzwanzigstes Capitel. Chromsäure	239
Vierundzwanzigstes Capitel. Chlor und unterchlorigsaure Salze	241
Fünfundzwanzigstes Capitel. Quecksilber	241
II. Robert Bunsen. Schweflige Säure gegen Jodlösung	242
Sechszwanzigstes Capitel. Geschichte und Wesen der Methode	242
III. August Streng. Doppelt chromsaures Kali gegen Zinnchlorür	250
Siebenundzwanzigstes Capitel. Allgemeines über die Methode	250
Achtundzwanzigstes Capitel. Die Maassflüssigkeiten	252
1) Die Zinnchlorürlösung	252
2) Die Lösung des sauren chromsauren Kalis	253
3) Die Stärkelösung	254
4) Jodkaliumlösung und Titrestellung	256
Neunundzwanzigstes Capitel. Zinn	264
Dreissigstes Capitel. Chromsäure	267
Einunddreissigstes Capitel. Schweflige Säure	272
Zweiunddreissigstes Capitel. Quecksilber	273
Dreiunddreissigstes Capitel. Ferridcyankalium	276
Vierunddreissigstes Capitel. Kupfer	277
Fünfunddreissigstes Capitel. Chlor, Brom	279
Sechszwanzigstes Capitel. Jod	280
Siebenunddreissigstes Capitel. Chlorsäure	281
Achtunddreissigstes Capitel. Jod- und Bromsäure	282
Neununddreissigstes Capitel. Blei, Mangan, Kobalt, Nickel	282
IV. Friedrich Mohr. Arsenigsäures Natron gegen Jodlösung	284
Vierzigstes Capitel. Bereitung der Maassflüssigkeiten	288
a) Zehend-Normal arsenigsäure Natronlösung	288
b) Die Jodlösung	292
Einundvierzigstes Capitel. Arsenige Säure	295
Zweiundvierzigstes Capitel. Schweflige Säure	298
Dreiundvierzigstes Capitel. Schwefelwasserstoff (Sulphydrometrie)	301
Vierundvierzigstes Capitel. Zinn	308
Fünfundvierzigstes Capitel. Chromsäure	311
Sechszwanzigstes Capitel. Chlor	315
Siebenundvierzigstes Capitel. Brom	318
Achtundvierzigstes Capitel. Jod	320
Neunundvierzigstes Capitel. Unterchlorigsaure Salze	322
Fünfzigstes Capitel. Chlorsäure	326
Einundfünfzigstes Capitel. Manganoxyde	327
Zweiundfünfzigstes Capitel. Kobaltoxyd	330
Dreiundfünfzigstes Capitel. Nickeloxyd	330
Vierundfünfzigstes Capitel. Ceroxyd	331
Fünfundfünfzigstes Capitel. Ozon	332
Tafel der Multipla der in der fünften Colonne in den Rubriken der Capitel ent- haltenen Zahlen	333

Inhalt zu den Nachträgen.

	Seite
Quetschhahn. Zu Seite 4	343
Litreflasche. Zu Seite 33	344
Normalkleesäure. Zu Seite 37	—
Normalnatronlösung. Zu Seite 38	345
Normalsäure und Alkali. Urprüfung. Zu Seite 42	346
Pflanzenpigmente. Zu Seite 43 u. 46	347
Gebundenes Ammoniak. Zu Seite 66	—
Kohlensäure. Zu Seite 102	350
Salpetersäure. Zu Seite 86	353
Acidimetrie. Zu Seite 82	354
Zinkoxyd und Bittererde. Zu Seite 80 u. 81	357
Thonerde. Zu Seite 131 (Neu)	358
Essigsäure. Zu Seite 94	362
Kupfer. Zu Seite 200	363
Harnsäure. Zu Seite 241 (Neu)	365
Streng'sche Methode. Zu Seite 250	368
Arsenige Säure. Zu Seite 295	371
Antimonoxyd. Zu Seite 337 (Neu)	—
Cyan in Verbindungen. Zu Seite 332 (Neu)	374
Jod. Durch Oxydation bestimmt. Zu Seite 320 (Neu)	377
Unterschwefligsaures Natron gegen Jodlösung. Zu Seite 332 (Neu)	382
Unterschweflige Säure. Zu Seite 332	383
Jod. Durch unterschwefligsaures Natron bestimmt. Zu Seite 320	385
Chlor. Zu Seite 315	—
Brom. Zu Seite 318	387
Kupfer. Zu Seite 200	—

Beim Gebrauche zu beachten.

Die Normaltemperatur der Flüssigkeiten ist $14^{\circ} \text{R.} = 17,5^{\circ} \text{Cent.}$

Die Atomgewichte sind die sogenannten kleinen, $\text{H} = 1$;
Wasser = HO .

(Dieselben wie in Fresenius' Anleitung zur quantitat. Analyse, 3. Aufl. S. 585).

CC. bedeutet Cubikcentimeter.

Grm. bedeutet Gramm.

Normalflüssigkeit bedeutet eine Lösung, welche 1 Atom Substanz,
in Grammen ausgedrückt, in 1 Litre enthält.

Zehend-Normalflüssigkeit bedeutet eine Lösung, welche $\frac{1}{10}$ Atom
Substanz, in Grammen ausgedrückt, auf 1 Litre enthält oder mit $\frac{1}{10}$ Atom
eines darin enthaltenen Körpers (z. B. Sauerstoff) wirkt.

A t o m g e w i c h t e .

N a m e n .	Z e i c h e n .	A t o m g e w i c h t H = 1.
Aluminium	Al	13,63
Antimon	Sb	129,00
Arsenik	As	75,00
Baryum	Ba	68,59
Blei	Pb	103,57
Boron	B	11,04
Brom	Br	79,97
Cadmium	Cd	55,74
Calcium	Ca	20,00
Chlor	Cl	35,46
Chrom	Cr	26,78
Eisen	Fe	28,00
Fluor	Fl	19,00
Gold	Au	196,67
Jod	J	126,88
Kalium	K	39,11
Kobalt	Co	29,49
Kohlenstoff	C	6,00
Kupfer	Cu	31,68
Lithium	Li	6,64
Magnesium	Mg	12,00
Mangan	Mn	27,57
Natrium	Na	23,00
Nickel	Ni	29,55
Palladium	Pd	53,24
Phosphor	P	31,36
Platin	Pt	98,94
Quecksilber	Hg	100,05
Sauerstoff	O	8,00
Schwefel	S	16,00
Silber	Ag	107,97
Silicium	Si	14,81
Stickstoff	N	14,00
Strontium	Sr	43,67
Wasserstoff	H	1,00
Wismuth	Bi	208,00
Zink	Zn	32,53
Zinn	Sn	58,82

Erster Abschnitt.

Die Instrumente.

Erstes Capitel.

Einleitung.

Die Titrimethode oder Maassanalyse, volumetrische Analyse bezweckt, chemische quantitative Analysen, auf leicht erkennbare, durch die Augen wahrnehmbare Erscheinungen gestützt, zu vollenden. Die anzuwendenden Flüssigkeiten haben einen bestimmten vorher festgestellten Gehalt oder Titre, woher der Name, und die angewendeten Mengen werden durch graduirte Glasröhren gemessen. Die Titrimethode erlaubt, viele Analysen in weit kürzerer Zeit und mit weit geringerer Mühe als nach der üblichen Gewichtsmethode zu vollenden, in den meisten Fällen auch mit einer weit grösseren Schärfe und Uebereinstimmung. Durch die Abkürzung der Zeit und der Operationen sind die Analysen viel weniger Zufälligkeiten und Unfällen unterworfen, welche nicht selten am Ende einer mühsamen Arbeit sich ereignen und die Resultate vieler Tage Arbeit vernichten. Von dem Range einer rein technischen Operation, mittelst deren die Güte der Pottasche und Soda ermittelt werden sollte, hat sie sich durch verbesserte Instrumente und Verfahrensarten zur Bestimmung von Atomgewichten und der specifischen Gewichte von Gasarten erhoben. Indem sie die Anzahl der Mitarbeiter in chemischen Felde und in ihren Händen den Umfang und die Zuverlässigkeit der Resultate vermehrt, verspricht sie der Chemie im Allgemeinen das zu leisten, was der berühmte Liebig'sche Kaliapparat der organischen Chemie, und dadurch der Agricultur und Physiologie geleistet hat. Die Titrimethode ist noch in ihrer vollsten Entwicklung. Jeder Tag bringt neue Bereicherungen, und jede neue gute Methode ist ein neuer Sinn, womit man chemisch wahrnehmen kann.

Titriren ist eigentlich ein Wägen ohne Wage, und dennoch sind alle Resultate nach dem Sinne des Ausspruchs der Wage verständlich. In letzter Instanz bezieht sich Alles auf eine Wägung. Man macht je-

doch nur eine Wägung, wo man sonst viele zu machen hatte. Die Genauigkeit der einen Normalwägung, ist in jedem mit der so bereiteten Flüssigkeit gemachten Versuche wiederholt. Mit einem Litre Probesäure kann man mehrere hundert Analysen machen. Die Darstellung von zwei und mehr Litre Probeflüssigkeit erfordert aber nicht mehr Zeit und nicht mehr Wägungen als die von einem Litre. Man wägt also, wenn man Zeit und Musse hat, im Voraus, und gebraucht die Wägungen, wenn man arbeitet.

Die Entscheidung über die Vollendung einer Operation wird auf sichtbare Erscheinungen gestützt. Es ist entweder die Veränderung einer Farbe, wie bei der Alkalimetrie, das Entstehen eines Niederschlags, wie bei der Cyanbestimmung, das Aufhören der Bildung eines Niederschlags, wie bei der Silber- und Chlorbestimmung, das Eintreten einer Farbe, wie beim Chamäleon minerale, der Jodbestimmung und ähnliche. Diese Kriterien sind nicht alle gleich an Werth, und um so besser, je weniger sie eine Unsicherheit lassen und je stärker die Erscheinung bei einer kleinen Menge zugesetzter Flüssigkeit eintritt. Das Aufsuchen neuer brauchbarer Erscheinungen ist eine Aufgabe der mit diesen Arbeiten beschäftigten Chemiker.

Bei jeder Arbeit aber werden gewisse Werkzeuge gebraucht, mittelst derer man die titrirte Flüssigkeit in die zu untersuchende bringt. Da man hierbei immer eine Zersetzung bis an ihre Grenze führt, und nicht, wie in der gewöhnlichen Analyse, mit Ueberschüssen des Fällungsmittels arbeitet, so müssen diese Werkzeuge ein sehr bestimmtes tropfenweises Ausgießen gestatten. Die verschiedenen dazu benutzten Instrumente werden im folgenden Capitel behandelt werden.

Zweites Capitel.

Die Bürette.

Von den verschiedenen in Anwendung gebrachten Büretten scheint mir die von mir angegebene Quetschhahn-Bürette die meisten Vortheile zu vereinigen. Ein längeres Arbeiten mit diesem Instrumente und ein absichtliches öfteres Uebergehen zu anderen bekannten Formen hat diese Ansicht nur bestätigt. Es hat sich diese Bürette auch des Beifalls von Liebig, Wöhler und vielen anderen in diesen Arbeiten geübten Chemikern zu erfreuen gehabt. In Fig. 1 ist das untere Ende der Bürette mit der Klemmvorrichtung in natürlicher Grösse abgebildet, in Fig. 2 erscheint die ganze Vorrichtung in einer einfachen Aufstellung.

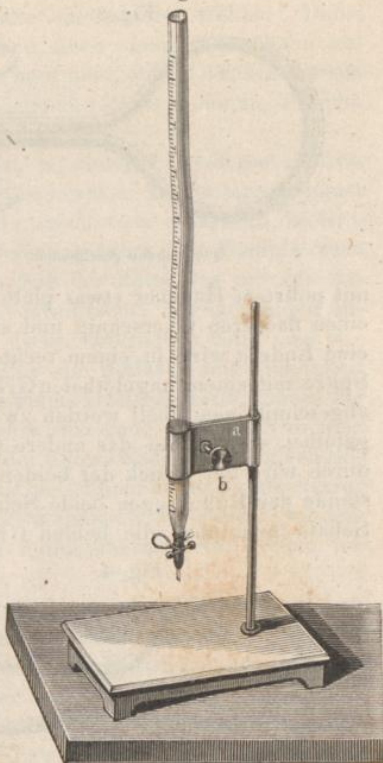
Auf einer Platte von Holz, oder noch besser aus Porzellan oder glasirtem Fayence, um die Farbenveränderungen gegen die weisse Unterlage besser sehen zu können, steht eine eiserne polirte Stange, von unten mit einer Mutter angeschraubt, welche die Bürette trägt. An das

Fig. 1.

Unteres Ende von Mohr's Quetschhahnbürette
in natürlicher Grösse.

obere Ende der Stange ist die federnde Messingplatte *a* angelöthet oder durch eine Stellschraube befestigt. Diese Platte ragt mit zwei hart geschlagenen elastischen Schenkeln über die Mitte des kleinen Tisches und hat an ihrem vorderen Ende eine cylinderförmige, klaffende Erweiterung. Eine messingene Stellschraube *b* zieht diese beiden Schenkel so zusammen, dass die Glasröhre in jeder Lage schweben bleibt und sich nach der Höhe des untergesetzten Gefässes höher und niedriger stellen lässt. In dieser höchst

Fig. 2.



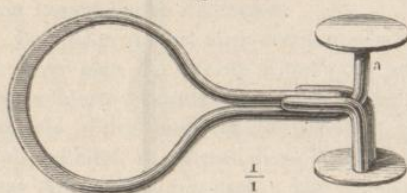
Mohr's Quetschhahnbürette.

I*

einfachen Vorrichtung hat die Bürette ihren Stand. Die auf die Röhre selbst angebrachte Theilung in ganze, halbe, fünftel oder zehntel Cubikcentimeter, welche im Verlauf mit CC. bezeichnet werden sollen, wird an die vordere Seite des Gestelles gerichtet, wo sie zwischen der Spalte der Messingschenkel *a* hindurchgeht und auf ihrer ganzen Höhe sichtbar ist. An das untere etwas ausgezogene Ende der Bürette ist eine vulcanisirte Kautschukröhre fest angebunden, und in ihr unteres Ende ein kleines ausgezogenes Glasröhrchen fest eingesteckt. Der mittlere Theil dieser kleinen, etwa 25^{mm} langen Kautschukröhre wird mit dem Quetschhahn geschlossen.

Diese kleine Vorrichtung ist in der vorgebrachten Gestalt wesentlich neu. Sie hat sich durch längeren Gebrauch als vollkommen zuverlässig, niemals versagend herausgestellt. Sie wetteifert mit dem besten gläsernen Hahn in wasser- und luftdichtem Schluss, und kostet etwa nur den zwanzigsten Theil davon. Der Quetschhahn wird aus hart gezogenem runden Messingdraht dargestellt. Der dazu angewendete Draht ist $2\frac{1}{2}$ bis 3 Millimeter dick.

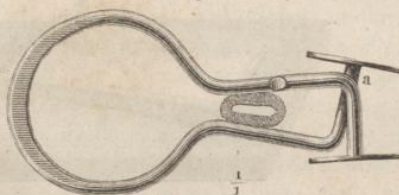
Fig. 3.



Quetschhahn geschlossen.

mit polirtem Hammer etwas platt geschlagen, um ihm in dieser Richtung einen flacheren Querschnitt und eine grössere Elasticität zu geben. Das eine Ende *a* wird in einem rechten Winkel umgebogen und an seiner Spitze mit einem angelötheten Griffplättchen versehen. Auf den anderen abgeschnittenen Theil werden zwei kleine Winkel desselben Drahtes aufgelöthet, welche auf das andere Griffplättchen gelöthet werden. Hierdurch wird der Druck der beiden Drahtschenkel ganz central. Im Zustande der Ruhe liegen beide Schenkel dicht auf einander, wie in Fig. 3. Sobald man aber die beiden Griffplättchen drückt, so öffnen sich die

Fig. 4.



Quetschhahn geöffnet.

Es wird zunächst der Draht, der in Fig. 3 in natürlicher Grösse dargestellt ist, in einen 20 — 22 Millimeter weiten Kreis zusammengebogen, und die Enden in der Richtung des Halbmessers neben einander fortgeführt. Dieser Bogen wird auf einem glatten Amboss

Schenkel, und die dazwischen geklemmte Kautschukröhre gestattet Durchfluss.

In Fig. 4 ist der Quetschhahn im Augenblick der Wirkung mit der dazwischen liegenden geöffneten elastischen Röhre im Durchschnitt dargestellt. Lässt man den

Griff nach, so schliesst er sich durch seine Elasticität von selbst, und man hat niemals zu befürchten, dass die Röhre, wenn man sie nicht gebraucht, auch nur einen Tropfen Flüssigkeit ausrinnen lasse. Dies ist ein wesentlicher Vorzug gegen den gläsernen Hahn, welcher halbverschlossen zurückbleiben, oder mit aus dem Lager gehobener Lilie (Kern des Hahnes) undicht einsitzen kann. Ich habe niemals einen einzigen Tropfen aus einem Quetschhahn nachrinnen gesehen. Die gläsernen Hähne zeigten mir immer entweder ein beständiges Rinnen, oder ein Effloresciren der Salze um den ganzen Hahn. Ich hatte sehr gute Hähne mit dichtem Schlusse zum Gebrauche. Blieben sie aber mit einer daraufsitzenden Säule einer Lösung eines krystallisirbaren Körpers, wie Kleesäure oder Aetznatron bei Kohlensäure-Aufnahme, längere Zeit stehen, so krystallisirte das Salz in den ringförmigen Räumen, womit sich Wand und Kern des Hahns berühren. Es hob sich dann der Kern etwas aus seinem Lager und nun fing der Hahn wirklich an zu tropfen. Ich musste deshalb immer die Röhren in den Zwischenräumen des Gebrauchs ausleeren. Bei der Röhre mit Quetschhahn lasse ich meistens die gefüllten Apparate von einem Gebrauche zum anderen stehen. Dabei krystallisirt nur der in dem Glasröhrchen unter dem Quetschhahn befindliche Theil der Flüssigkeit. Indem man aber einmal kräftig fließen lässt, entfernt man vor einem neuen Versuche diese wenigen Tropfen einer stärkeren Flüssigkeit.

Die Quetschhahnbürette kann, statt in einem besonderen Stative, auch in jedem Retortenhalter, deren in chemischen Laboratorien immer vorhanden sind, aufgestellt werden. Man richtet sie senkrecht, die Graduierung der Röhre vorn gegen die Person gekehrt, die Griffplättchen rechter Hand stehend, in solcher Höhe, dass der Rand des untergesetzten Glases beim Wegziehen nicht mehr daranstreift, dagegen einen anhängenden Tropfen mitnehmen muss. Beim Gebrauche füllt man die Bürette, in ihrem Stative sitzend, bis über die 0-Marke mit Flüssigkeit an, öffnet dann den Quetschhahn durch einen kräftigen Griff, damit alle Luft herausgetrieben werde und die Röhre sich ganz anfülle. Nun lässt man langsam die Flüssigkeit sinken, bis der untere Rand des concaven Bogens genau den Nullstrich berührt. Die Quetschhahnbürette kann ausser zum übermangansaurigen Kali zu allen Flüssigkeiten verwendet werden.

Zu den Vorzügen der stehenden Quetschhahnbürette rechne ich nun die folgenden:

1) Sie lässt sich leicht bis an die 0-Marke anfüllen, indem man diese Stelle dem Auge gerade gegenüber beobachtet und nun leise den Hahn drückt. Wenn der tiefste Theil des Flüssigkeitsspiegels den Nullstrich eben erreicht, tangirt, so lässt man den Griff los. Die Flüssigkeit bleibt dann tagelang unverändert stehen. Das erste Anfüllen macht bei Giessbüretten dadurch eine Schwierigkeit, weil man im Augenblick des Giessens nicht beobachten kann. Man muss also mehrere Versuche machen, oder die Bürette stehend mit einer Pipette füllen.

2) Man kann jede kleinste Menge, halbe und viertel Tropfen herauslassen, ganz nach dem Bedürfniss der Erscheinung. Bei der Giessbürette fließen immer ganze und ziemlich grosse Tropfen. Da man damit unter einem Tropfen nicht zugeben kann, so ist eine Eintheilung in zehntel CC. ganz unnütz. Durch Abstreichen kann man aus unserer Bürette sehr kleine Mengen von Flüssigkeit wegnehmen.

3) Die Flüssigkeit wird nicht durch die Hände erwärmt, weil man die Röhre nicht anfasst.

4) Bei einer Wiederholung des Versuches kann man gleich bis nahe an die Grenze des ersten Versuches gehen und nun die letzten Tropfen mit ungetheilter Aufmerksamkeit zugeben. Im letzten Augenblicke kann man den Versuch ganz allein im Auge behalten, und hat nicht darauf zu achten, dass die Bürette zurücklaufe oder einen Tropfen nebenbei verschütte.

5) Das Ausfliessenlassen eines Tropfens ist in allen Höhen der Füllung gleich leicht und sicher. Bei der Handbürette ist aber das Anfliessenlassen der Flüssigkeit sehr schwer, wenn sie unter die Hälfte geleert ist. Während man die Oeffnung der Röhre beachtet, dass nicht zu viele Tropfen kommen, verliert man den Versuch aus den Augen, und bleibt nicht selten darüber unsicher, was der letzte Tropfen gewirkt hat.

6) Die neue Bürette ist fast unzerbrechlich, da sie immer in ihrem Stative steht. Die Handbüretten, welche nicht allein frei stehen können, werden in leere Gläser, in Fensterecken, an Bücher angelehnt, wodurch sie häufig einen frühzeitigen Untergang finden.

7) Die Quetschhahnbürette kann in Höhen angewendet werden, welche eine Führung in der Hand nicht mehr gestatten. Dadurch kann mancher Versuch in einem Zuge vollendet werden, der sonst ein mehrmaliges Füllen der Bürette verlangt.

8) Sie ist nach Beendigung des Versuches gleich zum Ablesen bereit. Die Handbürette muss erst aufgerichtet und ablaufen gelassen werden, bis sie ihr Niveau nicht mehr verändert. Dies dauert aber bei fast leerer Bürette ziemlich lange.

Alle diese Eigenschaften geben der Quetschhahnbürette einen entschiedenen Vorzug in der Schnelligkeit und Sicherheit des Arbeitens. Die Schliessvorrichtung ist dieselbe bei den kleinsten, engsten und weitesten, längsten Röhren. Ich habe diese Instrumente in den verschiedensten Dimensionen ausgeführt und alle gleich bequem gefunden. Der Unterschied der Anwendung lag nur in der Menge von Flüssigkeit, welche ich gebrauchte, weshalb bei kleineren Mengen dünnere, feiner getheilte Röhren, bei grösseren dickere und weiter getheilte Röhren verwendet wurden.

Ich will nur einige Beispiele anführen:

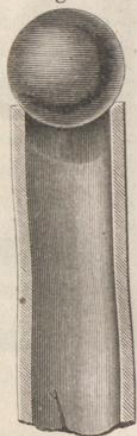
- 1) 680^{mm} lang, 14^{mm} innerer Durchmesser, hält 104 CC. in Fünftel getheilt. 1 CC. ist 6,5^{mm} lang. Bequem zu grösseren alkalimetrischen Versuchen

- 2) 500^{mm} lang, 12^{mm} innerer Durchmesser, hält 55 CC. in Zehntel getheilt, 1 CC. ist 8,84^{mm} lang. Zu allen sehr feinen Analysen von größerem Umfange.
- 3) 400^{mm} lang, 8,75^{mm} innerer Durchmesser, hält 19,5 CC. in Zehntel getheilt. 1 CC. ist 18,7^{mm} lang. Zu sehr minutiösen Analysen von kleinerem Umfange. Jedes Zehntel CC. hat eine Länge von 1,87, also beinahe 2^{mm}, und lässt sich noch leicht zur Hälfte ablesen.
- 4) Normalbürette für die meisten Fälle 500^{mm} lang, 13,5^{mm} innerer Durchmesser, hält 60 CC. in Fünftel getheilt. 1 CC. ist 7^{mm} lang.

Bei mehrfachen Beschäftigungen mit diesen Arbeiten wird man finden, dass es sehr bequem ist, für besondere Flüssigkeiten auch eigene Büretten ausschliesslich anwenden zu können. Man erspart die Mühe des öfteren Reinigens. Insbesondere soll man wenigstens 2 Normalbüretten von den Dimensionen der Nro. 4 besitzen, und dann noch eine ganz fein getheilte von Nro. 3.

Um das Auswittern der Salze an der Kautschukröhre zu verhindern, erwärme ich das Ende der Röhre und bestreiche es mit Talg, welcher alsbald schmilzt. Ich schiebe nun die Kautschukröhre darüber und binde sie mit Leinenzwirn sogleich fest, dann erwärme ich sie noch einmal von aussen, bis zum Schmelzen des Talges, und lasse erkalten. Wenn die Bürette von einem Versuche zum anderen mit Probeflüssigkeit gefüllt stehen bleiben soll, so muss man sie von oben verschliessen, um Verdunstung zu verhüten. Dazu kann man natürlich jeden guten Kork gebrauchen. Da jedoch die Korke nicht auf verschiedene Röhren passen und wegen ihrer Capillarität nicht verwechselt werden dürfen, dieselben auch zum Aufsetzen und Abnehmen zweier Hände bedürfen, die eine, um die Röhre festzuhalten, so habe ich es für sehr bequem gefunden, die Büretten mit steinernen Kugeln, Klickern, deren sich die Kinder zum

Fig. 5.

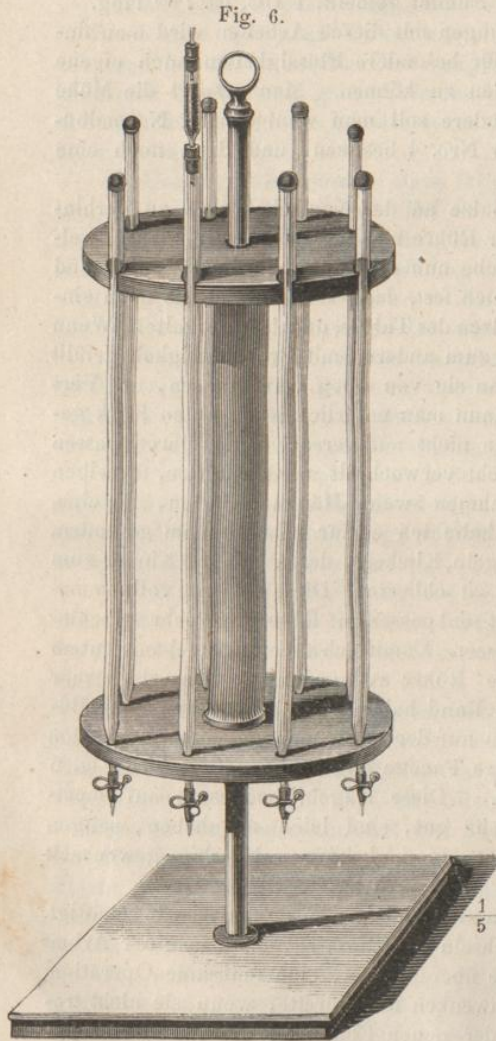
Schluss der Röhre
mit Steinkugel.

Spiele bedienen, zu schliessen. Diese sind von vollkommener Kugelgestalt und passen auf Röhren von sehr verschiedenem Durchmesser. Damit sich aber die Kugel mit gutem Schlusse auf die Röhre auflege, muss diese einen sehr geraden glatten Rand haben. Ich habe an meine Büretten auf einem auf der Drehbank laufenden Kegel von Blei eine schräge Facette angeschliffen, wie dies Fig. 5 zu ersehen ist. Diese Kugeln schliessen auf facetirte Röhren sehr gut, sind leicht abzuheben, saugen keine Flüssigkeit ein und können beliebig gewechselt werden.

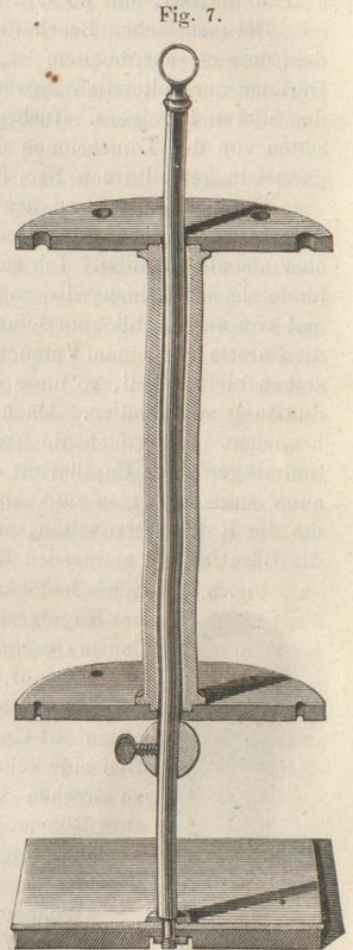
Wenn man sich viel mit Maassanalysen beschäftigt, so ist das Wechseln der Büretten, um von einer Arbeit auf eine andere überzugehen, eine mühsame Operation, die das Ausschwenken der Bürette, wenn sie nicht trocken ist, mit der neuen Flüssigkeit nothwendig macht. Man kommt dadurch von selbst zur Anwendung mehrerer

Büretten, die immer für eine Flüssigkeit bestimmt bleiben. Das Aufstellen so vieler Stativen ist dann aber hinderlich und raubt nutzlos einen brauchbaren Raum. Ich habe deshalb eine Anzahl von Büretten in einem Stativ vereinigt, worin sie sich sämtlich um eine Achse drehen lassen.

Eine solche Etagere ist in Fig. 6 abgebildet. Auf einem starken Brette von Nussbaumholz, 290—300^{mm} ins Gevierte, welches sehr zweckmässig mit Porzellan belegt ist, wird in der Mitte eine starke runde



Büretten-Etagere.



Dieselbe im senkrechten Schnitt.

eiserne oder messingene Stange solid befestigt, nämlich mit angedrehtem Ansatz, Unterlagscheibe und von unten mit einer Schraubenmutter angezogen.

Auf dieser Stange gleitet eine Vorrichtung, welche aus zwei horizontalen kreisrunden hölzernen Scheiben, die durch ein hölzernes Rohr verbunden sind, besteht. Das Rohr ist weiter durchbohrt, als die eiserne Stange ist, damit durch Werfen keine Klemmungen entstehen; nur die Endscheiben haben genau auf die Stange passende Oeffnungen, wodurch sich die Vorrichtung leicht, jedoch ohne zu schlottern, aus dem centralen Stand drehen lässt. Alle diese Details erhellen aus Fig. 7, sowie auch die bewegliche und durch eine Stellschraube arretirbare Kugel, welche das Gerüste höher und tiefer zu stellen erlaubt, je nach der Höhe der unterzustellenden Gefässe.

Die Büretten sind durch nahe an den Rand der beiden Scheiben gebohrte passende Löcher durchgesteckt und jene in der oberen Scheibe aufgesägt, um die Theilung der Röhre überall sehen zu können. Der freie Raum der beiden Scheiben wird zum Daraufliegen nöthiger Kleinigkeiten, eines Trichters zum Eingiessen (oben), eines Stückchens Talg, Ablesepapiers, Bleistifts und dergl. benutzt. Stellt man dies Gestell an den Rand des Arbeitstisches, so kann man, ohne seinen Platz zu wechseln, alle Büretten zur Anwendung bringen, indem man die Scheiben so lange dreht, bis die rechte Bürette vorn steht. Da man zu den meisten Arbeiten zwei Flüssigkeiten, also auch zwei Büretten gebraucht, wie z. B. Kleeensäure und Aetznatron, Zinnchlorür und chromsaures Kali, arsenigsaures Natron und Jodlösung, so bringt man die zusammengehörenden Flüssigkeiten in zwei neben einander stehende Büretten. In jedem Falle muss man aber die Büretten durch angesteckte Etiquetten genau bezeichnen, ohne welches eine heillose Verwirrung entstehen kann.

Beim Gebrauche beginnt man damit die Büretten bis an die 0-Marke zu füllen. Dies geschieht, indem man sie bis über die Marke anfüllt und bis 0 ablaufen lässt, weil nur auf diese Weise die Oberfläche der Flüssigkeit dieselbe Gestalt annimmt, die sie nach Beendigung der Arbeit hat. Das Ablesen findet dann unter ganz gleichen Verhältnissen Statt. Die zuviel eingelassene Flüssigkeit lässt man in die Flasche zurücklaufen, wobei man diese in der linken Hand seitlich am Tische gegen die Ausflussöffnung neigt, und mit der rechten Hand den Quetschhahn etwas nach vorn herüberführt. Das Auge ist der Theilung gegenüber, während die Hände unbeobachtet bleiben. Sobald der Flüssigkeitsmeniscus den 0-Punkt erreicht hat, setzt man sich an den Tisch und beginnt die Arbeit. Ist die erste Flüssigkeit abgemacht, so führt man das Gestell herum, bis die andere Bürette ankommt, und vollendet die Arbeit.

Es soll eine Regel sein, Alles sogleich aufzuschreiben, und zwar mit so vielen Worten, als nachher zum Verständniss der Operation nöthig ist, zu wissen. Will man die Bürette nicht frisch füllen, so muss man

ihren Stand genau notiren, wobei es zweckmässig ist, sie auf den nächsten ganzen Cubikcentimeter ablaufen zu lassen. Man notirt also beispielsweise: Normalkleesäure steht 22 CC.

Beim Eingiessen der Probeflüssigkeiten ist es wichtig, keine Blasen und Schaum zu veranlassen, was namentlich, bei alkalischen Flüssigkeiten und Chamäleon leicht geschieht. Man vermeidet dies, indem man an kleinen selbstgeblasenen Trichtern die untere Ausflussöffnung seitlich biegt, wodurch die Flüssigkeit an der Röhre hinabrinnt und ohne Blasen ankommt.

Ich habe nun noch Einiges über das Ablesen zu sagen. Dasselbe geschieht immer unter denselben Verhältnissen, d. h. bei dem ersten Einstellen auf 0 und bei dem Ablesen nach dem Versuche in ganz gleicher Weise. Bekanntlich steigt die Flüssigkeit in Gefässen, deren Wände davon benetzt werden, durch Anziehung an diese Wände seitlich in die Höhe. Da nun die hier anzuwendenden Röhren immer enge sind, so erstreckt sich der Einfluss dieser Anziehung über die ganze Oberfläche der Flüssigkeit, und kein Theil derselben stellt eine gerade Ebene vor, sondern die ganze Fläche bildet eine nach unten gebogene concave Fläche. Von dieser Fläche kann man nur mit Bestimmtheit den untersten Punkt messen. Es spiegelt sich aber die obere Fläche je nach der Natur der umgebenden Gegenstände und des einfallenden Lichtes sehr mannigfaltig, so dass man sich in jedem Zimmer eine Stellung des Apparates und seiner Person aussuchen muss, in welcher das Ablesen mit der grössten Schärfe geschieht. Es werden deshalb auch Abbildungen der Erscheinung nicht an jedem Orte richtig erscheinen.

Betrachtet man eine mit Wasser zum Theil gefüllte, äusserlich etwa 17^{mm} weite Glasröhre an der Stelle, wo das Wasser endigt, so erscheint sie etwa wie Fig. 8. Es erscheinen zwei concave Linien, welche durch Sehnen oben geschlossen sind. Alles ist ziemlich trüb und undeutlich. Betrachtet man dieselbe Röhre gegen eine hell beleuchtete Wand, so erscheint sie wie in Fig. 9. Die beiden concaven Linien schliessen einen

Fig. 8.



Ablesen gegen Dunkel.

Fig. 9.



Ablesen gegen Hell.

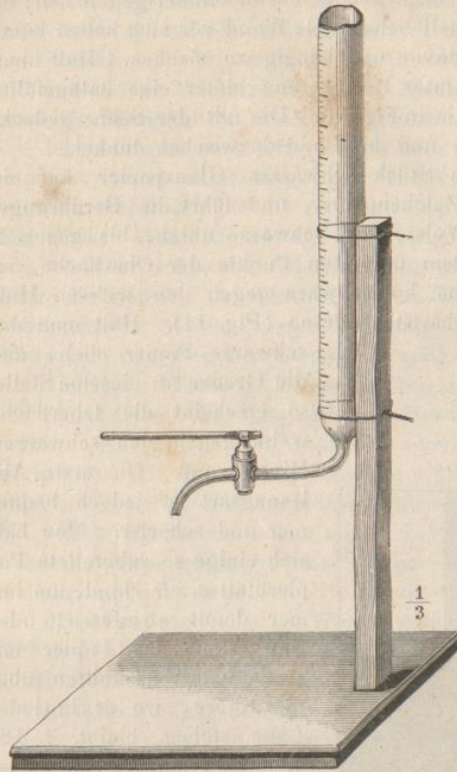
Fig. 10.



Ablesen gegen nahes Papier.

in einer dünneren Glasröhre sitzt, mit dieser angeschmolzen ist. Diese Hähne sind sehr schwer zu machen. Es muss die Hülse des Hahns aus

Fig. 12.



Bürette mit Glashahn.

einem Stücke einer Glasröhre bestehen, woran die beiden Röhren angeschmolzen sind. Die Löcher in der Hülse des Hahns werden erst nachher mit Stahl und Terpentinöl nachgebohrt. Die aus einer bloss gestauchten und dadurch angeschwellten Röhre gearbeiteten Hähne schliessen meistens sehr schlecht. Der Hahn muss senkrecht in seiner Hülse sitzen, da man ihn nicht wie einen Messinghahn mit Viereck und Schraube festhalten kann. Er muss also durch seine Lage selbst sicher halten. Dies macht die Kröpfung der Hahnröhre notwendig, welche selbst nun wieder zu einer sehr einfachen Befestigung des Ganzen die Hand reicht. Die Röhre ist mit zwei ausgeglühten dünnen Rothkupferdrähten an eine hölzerne Stange, die auf einer

Tischplatte sitzt, durch Umdrehen der Drahtenden fest angeschnürt. Die Theilung ist auf der vorderen Seite. An den Kopf des Hahns befestige ich ein langes Stückchen Rohr (*Arundo*), womit ich ihm die kleinsten Bewegungen gebe. Mit dieser Vorrichtung erlaubt die Hahnbürette, auch die kleinsten Theile eines Tropfens wegzunehmen, sie schliesst auch nicht den Gebrauch des Chamäleons aus. Dagegen hat sie den Nachtheil, dass sie im Allgemeinen zu theuer ist, indem ein guter Hahn allein fast soviel wie eine ganze Quetschhahnbürette kostet. Ferner ist der Hahn viel zerbrechlicher und vor Allem niemals so dicht schliessend.

Man kann auch den Hahn mittelst eines Korkes in die unten weit gelassene Röhre befestigen, in welchem Falle ebenfalls Chamäleon ausgeschlossen ist.

Die bis jetzt besprochenen Büretten sind sogenannte Stehbüretten, oder Ausflussbüretten (*burettes à l'écoulement*) und leiten aus ihrer unver-

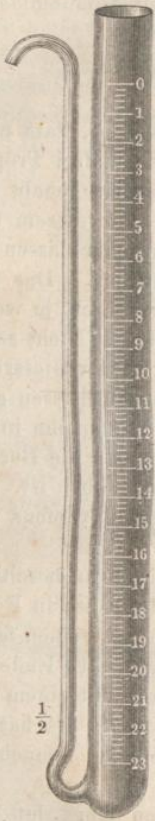
Der Hahn muss senkrecht in seiner Hülse sitzen, da man ihn nicht wie einen Messinghahn mit Viereck und Schraube festhalten kann. Er muss also durch seine Lage selbst sicher halten. Dies macht die Kröpfung der Hahnröhre notwendig, welche selbst nun wieder zu einer sehr einfachen Befestigung des Ganzen die Hand reicht. Die Röhre ist mit zwei ausgeglühten dünnen Rothkupferdrähten an eine hölzerne Stange, die auf einer

änderlichen Lage und aus dem Umstande, dass sie nicht durch Hände erwärmt werden, ihre wesentlichsten Vorzüge ab.

Gay-Lussac's Bürette.

Das verbreitetste Instrument, welches zu Titrioperationen gebraucht wurde und noch gebraucht wird, ist Gay-Lussac's Bürette, in der ursprünglichen, von ihrem berühmten Erfinder herrührenden Gestalt. Sie ist in Fig. 13 in ihrer halben natürlichen Grösse abgebildet. Sie besteht aus einer weiteren graduirten Röhre und einer engeren am Boden damit vereinigten dünneren Ausgussröhre. Der Anfangspunkt der Zahlen liegt noch tiefer als die Ausgussöffnung der engen Röhre. Die Flüssigkeit stellt sich in dem engen Rohre immer höher als in dem weiten durch die Wirkung der Capillarität. Es wird darauf nicht geachtet, und nur im weiten Rohre abgelesen, weil in demselben Sinne die Graduirung gemacht ist. Oben schiebt man vorsichtig zwischen die enge und weite Röhre ein passend ausgeschnittenes Stückchen Korkholz, um die Wirkung des Druckes der Hand auf die mit einem langen Hebelarme wirkende engere Röhre aufzuheben. Zweckmässig thut man das auch in der Mitte, wo der Daumen die engere Röhre drückt, wenn sie nicht auf der ganzen Länge dicht anliegt, was auch häufig geschieht. Die Bürette wird bis an den Nullstrich mit der Probestoffigkeit gefüllt, was die erste Schwierigkeit ist. Man hält die Bürette in der linken Hand, und giesst aus der in der rechten Hand gehaltenen Flasche hinein. Durch mehrmaliges Ausgiessen und Wiedereingiessen entfernt man das Zuviel und giebt das Zuwenig zu, bis das Einstehen stattfindet. Mit einer kleinen Hülfspipette kommt man schneller zum Ziele, hat aber noch ein zweites Gefäss beschmutzt. Vielleicht ist es das Kürzeste, die Flüssigkeit aus einer genügend weiten Pipette zu füllen. Da diese Büretten meist nur 22—25 CC. fassen, und auch nicht wohl mehr fassen können, wenn sie nicht zu dick werden und die Striche zu dicht kommen sollen, oder wenn sie nicht zu lang und dadurch unhandlich werden sollen, so ist das mehrmalige Wiederholen des Vollfüllens bei derselben Operation eine Mühe, für welche man kein Aequivalent hat. Man fasst nun die strichvolle Bürette in die rechte Hand in der Mitte ihrer Länge und neigt sie gegen das Glas, worin die zu prüfende Substanz ist. Man

Fig. 13.

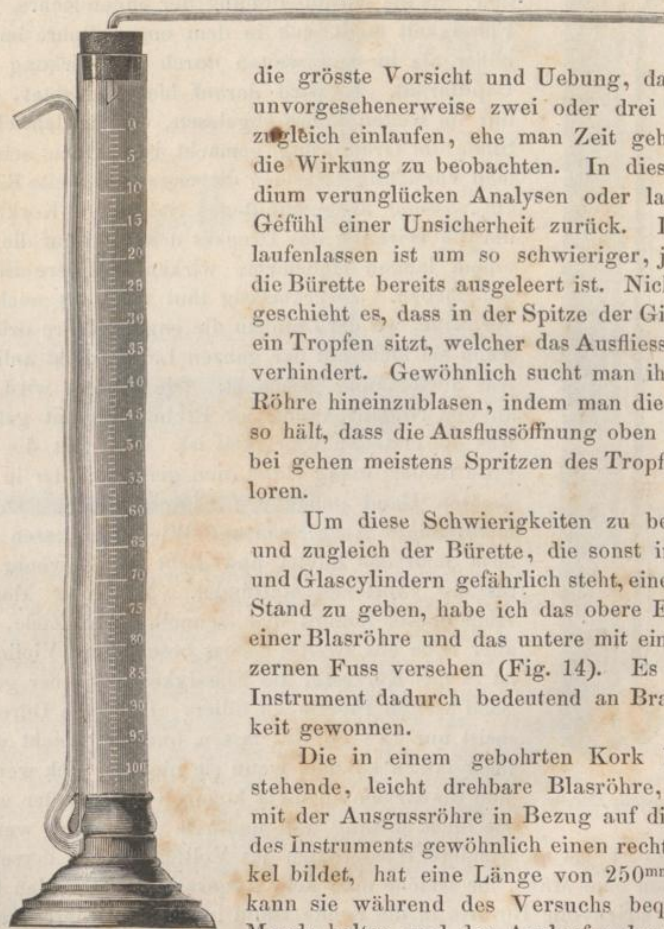


Gay-Lussac's Bürette.

sollen, so ist das mehrmalige Wiederholen des Vollfüllens bei derselben Operation eine Mühe, für welche man kein Aequivalent hat. Man fasst nun die strichvolle Bürette in die rechte Hand in der Mitte ihrer Länge und neigt sie gegen das Glas, worin die zu prüfende Substanz ist. Man

sieht nun bald die Flüssigkeit in dem engen Rohre wegen der Capillarität der engen Röhre höher steigen, den Gipfel der Ausgussröhre übersteigen und mit Beschleunigung in die Spitze eilen und ausfliessen. Die ersten Tropfen fallen meist rasch hinter einander. Indem man mit der linken Hand das Glas schwenkt, fährt man fort, mit der rechten Hand die Bürette zu neigen und Tropfen einfliessen zu lassen. Ein nicht zu vermeidender Uebelstand ist es, dass man die Flüssigkeit und die Bürette nicht gut zugleich beobachten kann. Während man die Flüssigkeit scharf beachtet, kann die Bürette zurückfliessen oder ein Tropfen verschüttet werden. Fließt die Bürette zurück und man ist bereits nahe an die Grenze der Zersetzung vorgeschritten, so erfordert das Anlaufenlassen

Fig. 14.



Gay-Lussac's Bürette mit
Fuss und Blascrohr.

die grösste Vorsicht und Uebung, dass nicht unvorgesehenerweise zwei oder drei Tropfen zugleich einlaufen, ehe man Zeit gehabt hat, die Wirkung zu beobachten. In diesem Stadium verunglücken Analysen oder lassen das Gefühl einer Unsicherheit zurück. Das Anlaufenlassen ist um so schwieriger, je weiter die Bürette bereits ausgeleert ist. Nicht selten geschieht es, dass in der Spitze der Giessröhre ein Tropfen sitzt, welcher das Ausfliessen ganz verhindert. Gewöhnlich sucht man ihn in die Röhre hineinzublasen, indem man die Bürette so hält, dass die Ausflussöffnung oben ist. Dabei gehen meistens Spritzen des Tropfens verloren.

Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen und zugleich der Bürette, die sonst in Ecken und Glascylindern gefährlich steht, einen festen Stand zu geben, habe ich das obere Ende mit einer Blascröhre und das untere mit einem hölzernen Fuss versehen (Fig. 14). Es hat das Instrument dadurch bedeutend an Brauchbarkeit gewonnen.

Die in einem gebohrten Kork luftdicht stehende, leicht drehbare Blascröhre, welche mit der Ausgussröhre in Bezug auf die Achse des Instruments gewöhnlich einen rechten Winkel bildet, hat eine Länge von 250^{mm}. Man kann sie während des Versuchs bequem im Munde halten, und das Auslaufen der Tropfen reguliren, auch durch Blasen einen vollen

Strahl ausfliessen lassen. Durch schwaches Ansaugen bringt man den in der Ausflussspitze hängenden Tropfen, welcher die Beweglichkeit der Säule in der engen Röhre hindert, zurück in diese Röhre, wodurch die Mündung frei wird, und das Anlaufenlassen hat nicht mehr die geringste Schwierigkeit, selbst wenn die Bürette schon weit entleert ist. Nebenbei ist die in der Bürette befindliche Flüssigkeit gegen Verdunstung und Staub geschützt.

Einen wesentlichen Einfluss auf die Arbeit hat die Länge des frei herabgehenden Theiles der Giessröhre. Je kürzer derselbe ist, desto mehr muss man die ganze Röhre neigen, ehe man ihren Inhalt ausgeleert hat, desto grössere Gefahr ist vorhanden, dass man Flüssigkeit aus dem weiten Theile der Röhre verschütte. Je länger dieser Theil ist, desto weniger Gefahr des Verschüttens, allein mit desto grösserer Beschleunigung sinkt die Flüssigkeit beim Anlaufenlassen, indem dieser herabgehende Theil als Heber wirkt.

Wenn in Fig. 15 der Schnabel der Ausgussröhre nur bis *a* geht, so

Fig. 15.



Tiefe des Ausleerens.

wird sich bei der angenommenen Neigung die Hauptröhre bis *a'* entleeren; wenn dagegen der Schnabel die Länge bis *b* hat, so wird sich die Bürette bis *b'* ausleeren. Lässt man die Bürette anlaufen, so muss man sie viel horizontaler halten, ehe die Flüssigkeit über den Bogen der Giessröhre hinübergeht; dann aber senkt sie sich um so rascher, je länger dieser Schenkel ist, und man muss die Bürette wieder bedeutend aufrichten. Um die Bürette in der ersten Voraussetzung ganz auszuleeren, müsste man sie neigen, wie in Fig. 16, in der zweiten Vor-

wird sich bei der angenommenen Neigung die Hauptröhre bis *a'* entleeren; wenn dagegen der Schnabel die Länge bis *b* hat, so wird sich die Bürette bis *b'* ausleeren. Lässt man die Bürette anlaufen, so muss man sie viel horizontaler halten, ehe die Flüssigkeit über

Fig. 16.



Fig. 17.



Neigung der Büretten beim Entleeren.

aussetzung wie in Fig. 17. Es ist aber entschieden ein Vorzug, wenn man weniger zu neigen hat, weil weniger Gefahr des Verschüttens vorhanden ist. Wollte man dies nicht so ängstlich vermeiden, so hätte man gar keine besondere Giessröhre nothwendig, sondern könnte sich einer einfachen Röhre bedienen, mit welcher jedoch Niemand arbeiten möchte.

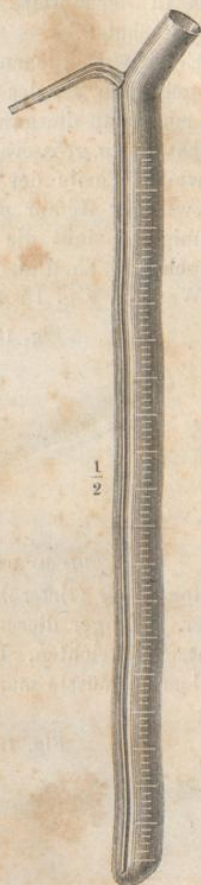
Leicht herzustellende Modificationen der Gay-Lussac'schen Bürette mit äusserer Giessröhre sind in Fig. 18 und 19 (a. f. S.) abgebildet.

In Fig. 18 ist die Hauptröhre nur etwas ausgezogen und durch ein Kautschukrohr mit der Giessröhre verbunden. Beide Röhren sind durch weichen Kupferdraht aneinander geschnürt. In Fig. 19 ist die Verbindung durch einen in Wachs getränkten Kork bewerkstelligt.

Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 20.



Bürette mit Kautschuk.

Bürette mit Kork

Die Zerbrechlichkeit der äusseren dünnen Giessröhre hat Geissler in Bonn veranlasst, diese Röhre in die weite hineinzulegen (Fig. 20).

Die Hauptröhre ist verengert und seitlich in einen Hals aufgebogen. An dem Buge zwischen Hals und Röhre geht die Giessröhre durch. Das äussere Stück ist stark von Glas, das in die Röhre hineingebrachte Stück ist sehr dünn von Glas, hat aber dasselbe Lumen wie das äussere Stück. Die Anfertigung dieser Röhren fordert eine sehr geschickte Hand. Die Enge der Giessröhre erlaubt, mit Leichtigkeit aus jeder Lage und bei jeder Füllung der Bürette tropfenweise anzugiessen, allein das Ausgiessen dauert dann etwas lange. Es wird vorgeschlagen, die Hauptmasse der Flüssigkeit aus dem schiefen Halse der Röhre auszugliessen und den Schluss der Arbeit mit Tröpfeln zu machen. Die Giessröhre geht bis nahe auf den Boden in das schief abgestutzte Ende der Bürette. Man kann sehr vollständig ausgiessen; da aber die Theilung nicht bis auf den Boden der Röhre gehen kann, so muss man früher

Geissler's Bürette.

mit Ausgiessen aufhören, das Verbrauchte notiren und frisch auf Null anfüllen.

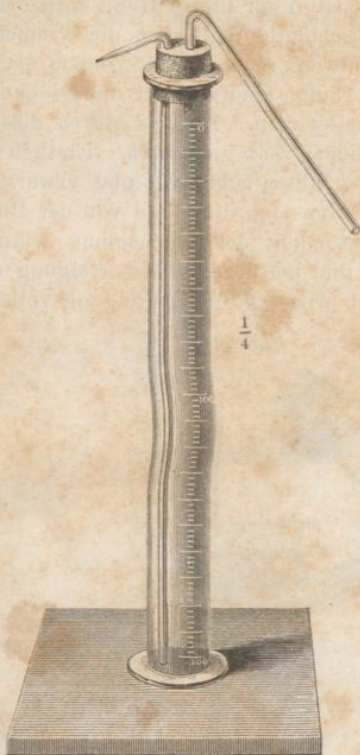
Eine noch einfachere Gestalt habe ich der Gay-Lussac'schen Bürette dadurch gegeben, dass ich die Giessröhre ganz getrennt davon lasse und nur eben einstelle.

Fig. 21. Die Bürette ist ein unten zugeblasenes möglichst calibrisches Glasrohr. Zur Giessröhre wähle ich ein ebenfalls möglichst calibrisches dünnes Glasrohr. Ich habe den äusseren Durchmesser der letzteren 4mm , und den inneren $2,5\text{mm}$ stark genommen. Diese Röhre wird, nachdem das

Fig. 21.

Einfache
Gay-Lussac'sche
Bürette.

Fig. 22.



Fussbürette.

Giessende beinahe unter einem rechten Winkel 30 bis 40mm lang angebogen ist, so weit abgeschnitten, dass, wenn sie oben mit dem gebogenen Ende auf dem Rande der Haupt- röhre hängt, sie unten den Boden beinahe berührt. Man bezeichnet beide Röhren mit einem Diamante in gleicher Art, zum Zeichen, dass sie zusammen gehören. Auch kann man sich von demselben Stücke eine zweite Giessröhre zur Seite legen, für den Fall, dass eine verloren geht oder zerbrochen wird. Diese Bürette ist eine vollkommen Gay-Lussac'sche, weil sie ebenfalls den Ausfluss von unten hat. Sie wird ganz wie diese behandelt, gefüllt, geleert und abgelesen, und theilt auch ihre Mängel, nur dass sie weniger leicht

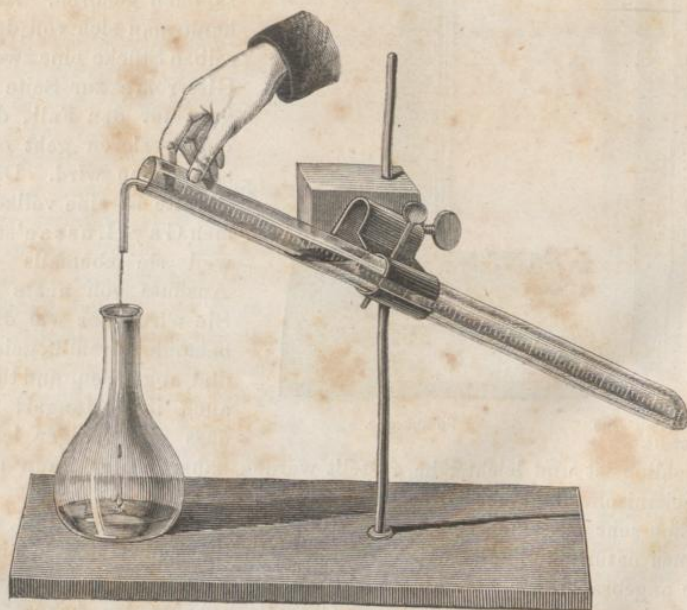
zerbrechlich ist und leichter hergestellt werden kann. Auch kann man sie mechanisch leicht überall reinigen.

Eine sehr zweckmässige Modification ist in Fig. 22 abgebildet. Sie hat einen natürlichen Glasfuss. Ausguss- und Blaseröhre sind in einem Korke angebracht, welcher aber nicht von der Flüssigkeit benetzt wird, weshalb man diese Form auch zu Chamäleon anwenden kann. Die

Cylinder mit Fuss sind jedoch wenig calibrisch, weshalb im Allgemeinen der Körper besser aus einer zugeschmolzenen Glasröhre gemacht und, wie in Fig. 14, mit einem hölzernen Fuss versehen wird.

Eine wesentliche Verbesserung erhalten alle diese Vorrichtungen, wenn man sie nicht in der Hand hält, sondern in einem Stative bewegt, welches sich um eine horizontale Achse drehen lässt. Man kann dazu die gewöhnlichen hölzernen Retortenhalter der Laboratorien anwenden. Die Bürette ist in der Mitte festgeklemmt und stört dadurch niemals das Gleichgewicht. Der Retortenhalter ist nur so stark angeschraubt, dass er sich leicht um seine Achse drehen lässt und dennoch in jeder Lage durch Reibung stehen bleibt. Wenn die Bürette gefüllt ist, kommt man ihr anfänglich mit dem Glase in der linken Hand entgegen, später stellt man das Glas auf die Tischplatte und lässt die Tropfen hineinfallen. Man bewegt die Bürette mit der rechten Hand, indem man sie an ihrem leeren Theile anfasst. Je sanfter und sicherer die Drehung des Statives ist, desto angenehmer arbeitet man. Es sind durch diese Vorrichtung mehrere Vortheile zu gleicher Zeit gewonnen. Erstlich fasst man die Röhre nicht mehr an der gefüllten Stelle an und erwärmt die Flüssigkeit nicht mehr. Sodann kann man die Hand von der Bürette abziehen und seine ganze Aufmerksamkeit der Erscheinung widmen, während diese immer gefüllt steht und bei der leisesten Neigung einzelne Tropfen giebt. Jede Operation wird mit einer Neigung vollendet, wodurch

Fig. 23.



Gießbürettenstativ

man nicht mehr anlaufen zu lassen hat. Man kann sich von der Bürette entfernen, kann inzwischen kochen, filtriren, absetzen lassen und den Versuch augenblicklich ohne Gefahr wieder aufnehmen. Die Capillarität des vordersten Tropfens bewirkt, dass man mit der Röhre einen kleinen Bogen durchlaufen kann, ohne dass ein Tropfen fällt, oder dass die Flüssigkeit zurückläuft. Diese Latitude der Bewegung macht die Arbeit sehr leicht. Man stellt beim Entfernen von der Bürette diese etwas hinauf; der Tropfen zieht sich dann concav in die Röhre, rinnt aber von der nassen Röhre noch nicht ab. Ich würde Allen, welche mit Giessbüretten arbeiten, rathen, sich dieser Vorrichtung vorzugsweise zu bedienen. Um nicht die Retortenhalter zu lange zu entbehren, habe ich eine besondere messingene Klammer dazu anfertigen lassen, welche in Fig. 23 (a. v. S.)

Fig. 24.



Bürettenklammer.

Fig. 26.



Englische Bürette.

Fig. 25.



Korkcharnier.

in Gebrauche, in Fig. 24 allein dargestellt ist. Auf einer senkrechten Metallstange bewegt sich ein parallelepipedisches Klötzchen und kann in jeder Höhe durch eine Schraube arretirt werden. Durch dieses Klötzchen geht ein runder Stift der messingenen Klammer entweder einfach mit Reibung hindurch, oder es kann eine Doppelmutter auf der Schraube dieses Stiftes bewegt und dadurch jede beliebige Neigung gegeben werden.

Noch einfacher kann die nöthige Reibung durch einen engdurchbohrten Kork (Fig. 25), der sich selbst auf der Stativstange, und durch den sich die runde Stange der Klammer gedräng bewegt, hervorgebracht werden.

In England hat man sich zu technischen Zwecken ziemlich weiter Büretten mit Fuss bedient, und die Flüssigkeiten direct von der Oberfläche und nicht vom Boden an abfließen gelassen. Diese Formen sind alle mehr oder minder yerunglückt und ganz unbrauchbar.

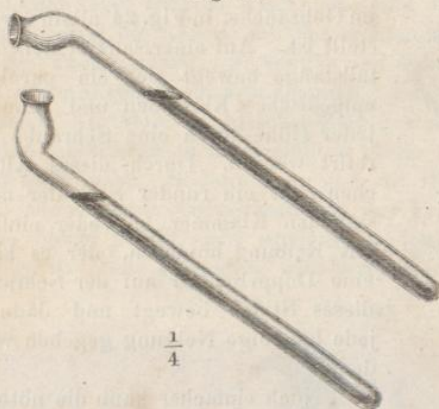
Von den fehlerhaften Formen will ich zunächst Fig. 26 erwähnen. Es ist gleichsam Fig. 20 ohne die auf den Boden gehende Röhre. Allein darin liegt auch die Unbrauchbarkeit dieser Bürette. Um ihren Inhalt ganz auszuleeren, muss man die Bürette in die horizontale Lage bringen. Noch lange vorher nimmt die Oberfläche der Flüssigkeit eine ungeheure Länge ein. Die kleinste Bewegung bringt Schwanken und Wellenschlag hervor und wirft viele Tropfen auf einmal in das Ausgussrohr. Die Verlängerung des Ausgussrohrs in Fig. 18 bis 20 hat gerade den

Zweck, dass bei bedeutender Entleerung der Bürette die Oberfläche der Flüssigkeit doch nur klein ist.

Aehnlich verhält es sich mit jener Form der Bürette, wo ein auf seinem Fuss stehender Cylinder mit einem Glaspfropfen geschlossen ist, in welchen auf entgegengesetzten Seiten zwei Längsrinnen eingeschliffen sind, die eine um Luft herein, die andere um Flüssigkeit herauszulassen. Man muss ebenfalls horizontal halten, wenn man ausleeren will. Je leerer die Bürette, desto schwerer ist es, tropfenweise zu giessen, also gerade wo es gilt.

Wesentlich von den bisher beschriebenen Büretten weicht die von Kersting*) angegebene ab. Sie besteht (Fig. 27) aus einer geraden

Fig. 27.



Kersting's Bürette.

Röhre, an welche ein bauchförmig erweitertes Gefäss unter einem stumpfen Winkel angesetzt ist. Das Ausgiessen geschieht dadurch, dass man erst die Flüssigkeit in das weite Gefäss und aus diesem in das Probirglas fallen lässt. Nähert man sich dem Ende des Versuchs, so neigt man das lange Ende des Rohrs wieder herab, wodurch sich die in dem bauchförmigen Gefässe gefangene Flüssigkeit durch blosses

Drehen der Röhre um ihre Längsachse tropfenweise ausgiessen lässt. Man hat den Vortheil, dass die vor dem Ausgusse vorhandene Flüssigkeitsschicht niemals gross ist. Diese Bürette ist leicht anzufertigen. Weniger als einen Tropfen kann man nicht wohl ausgiessen, auch ist der Uebelstand des Erwärmsens der Probeflüssigkeit durch die Hand, und dass die Bürette keinen Stand hat, dabei nicht vermieden. Ich kenne diese Bürette nicht aus eigener Prüfung.

Drittes Capitel.

Die Pipetten.

Unentbehrlich und sehr die Arbeit abkürzend sind die Pipetten oder Saugröhren. Die Flüssigkeit wird aus den Gefässen unmittelbar in die

*) Annal. der Pharm. 87, 33.

Pipetten gesaugt, und durch den Druck des Zeigefingers der rechten Hand auslaufen gelassen. Die Pipetten müssen in einer bestimmten Beziehung zu den Standgefässen der titrirten Flüssigkeiten stehen, nämlich dass sie alle in dieselben bis nahe an den Boden eintauchen können. Nichts ist unbequemer, als wenn die Pipetten unten weite Gefässe haben. Man muss dann die Flüssigkeit jedesmal in ein weiteres Gefäss ausgiessen, woraus Verdunstung und grössere Concentration, Absorption von Kohlensäure, Verlust von Ammoniak, in jedem Falle aber unnütze Mühe entsteht. Ich möchte also voraus annehmen, dass die Weite des Halses der zum Aufbewahren der titrirten Flüssigkeiten bestimmten Flaschen 18—20^{mm} betrage, und dass die Pipette höchstens 15^{mm} dick

Fig. 28. Fig. 29. sei, oder wenigstens eine untere Saugspitze habe, die bei einer Länge von 170—180^{mm} nicht dicker als 15^{mm} ist. Man wird alsdann die Flüssigkeiten aus allen Flaschen in der grössten Reinheit herausziehen können. Dies bietet die grössten Vortheile dar.

Beim Ausgiessen der Flüssigkeiten in weitere Gefässe werden Niederschläge (wie ein solcher in der Chamäleonlösung fast immer vorhanden ist), aufgeführt, ätzende Alkalien werden am Rande kohlensauer und von der vorbeilaufenden Flüssigkeit abgespült, Salze krystallisiren und verstärken die vorbeirinnende Flüssigkeit. Alles dies findet nicht statt, wenn man die ruhende Flüssigkeit aus der stillstehenden Flasche aufsaugt.

Die kleineren Pipetten bis zu 20 und 25 CC. Inhalt gehen ohne Weiteres mit ihrem Körper in die Flaschen und bedürfen deshalb keiner dünneren Röhre unter dem Gefässe. Man unterscheidet auch unter diesen Vollpipetten und Messpipetten.

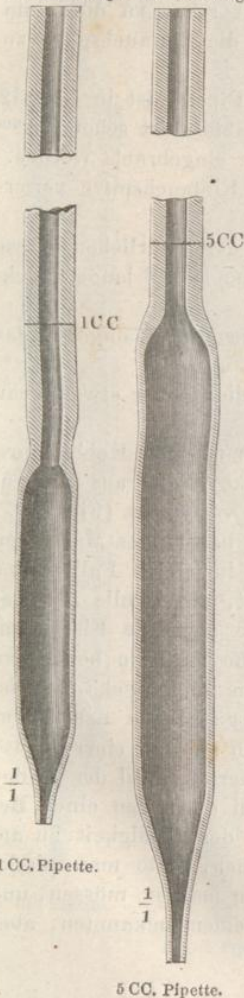
Die Vollpipetten haben nur eine einzige Marke, und sind bestimmt, ein bestimmtes Volum abzumessen. Man hat sie bis zu 150 CC.

Die Messpipetten sind cylindrisch und auf der ganzen Länge getheilt. Sie sind eigentlich Büretten, deren Ausfluss durch den Druck des Fingers regulirt wird. Sie sind in ihrer Gestalt von den Vollpipetten verschieden.

Die Vollpipetten hat man von 1, 2, 5, 10, 20, 25, 50, 100 und 150 CC. Für jedes dieser Maasse finden sich besondere Anwendungen.

Die 1 CC. Pipette ist in Fig. 28 in natürlicher Grösse mit Auslassung eines Stückes des Stiels abgebildet. Die Marke ist im engen Theil

Fig. 28. 240 Mm. lang.
Fig. 29. 265 Mm. lang.



1 CC. Pipette.

5 CC. Pipette.

der Röhre, wie bei allen Pipetten. Diese Pipette wird gebraucht, kleine Mengen concentrirter Flüssigkeiten, Eisessig, Essigäther, Säuren, Ammoniak, deren specif. Gewicht man kennt, statt zu wägen, zu messen, und dann das absolute Gewicht daraus zu berechnen.

Die 5 CC. Pipette (Fig. 29, a. v. S.) hat dieselbe Form; sie wird zum selben Zwecke bei verdünnteren Flüssigkeiten angewendet, wie bei gemeinem Essig.

Die 10 CC. Pipette (Fig. 30) dient schon zum Richtigmachen von Probeflüssigkeiten. Man muss davon mindestens zwei Stück ganz gleiche haben.

Die 20 CC. Pipette kann bei gleicher Dicke die doppelte Länge von Fig. 30 haben.

Eine schlechte Form, welche die thüringischen Glasbläser viel anfertigen, ist in Fig. 31 dargestellt. Das Gefäss ist schon zu dick, um in die meisten Flaschen hinein zu kommen, und die Eintauchspitze zu kurz.

Eine ebenfalls fehlerhafte Form der 20 CC. Pipette ist in Fig. 32 in $\frac{1}{2}$ der natürlichen Grösse dargestellt. Das Gefäss ist schon 23^{mm} dick und kann in keine gewöhnliche Flasche mehr eingebracht werden.

Von hier an müssen die Pipetten mit langer Eintauchspitze verfertigt werden.

Die 25 CC. Pipette, welche in Fig. 33 in $\frac{1}{3}$ der natürlichen Grösse abgebildet ist, hat ein 26^{mm} weites Gefäss und eine 190^{mm} lange Tauchspitze.

Die 50 CC. Pipette hat die Tauchspitze ebenso lang, dagegen das Gefäss ungefähr 37^{mm} dick und 60^{mm} lang.

Die 100 CC. Pipette hat das Gefäss ebenso dick, aber etwas mehr als doppelt so lang.

Die 150 CC. Pipette, welche ich zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern anwende, hat eine 70^{mm} dicke Kugel aus starkem Glase geblasen und mit Röhren an beiden Seiten verlängert (Fig. 34).

Alle diese Pipetten dienen dazu, ein ganzes bestimmtes Maass von einer Flüssigkeit herauszunehmen. Dadurch ist in vielen Fällen eine grosse Abkürzung der Arbeit erreicht. Gesetzt, man wolle in einer Flüssigkeit einen Bestandtheil bestimmen, dürfte aber die Flüssigkeit nicht alle dazu verwenden, weil noch andere Stoffe darin zu bestimmen wären. Man bringt dann die Flüssigkeit in eine Messflasche, welche z. B. 400 CC. bis an eine Marke fasst. Man ergänzt nun das Volum mit destillirtem Wasser bis zur Marke; saugt man nun mit einer Pipette 100 CC. heraus, so hat man darin genau den vierten Theil der in der ganzen Flüssigkeit enthaltenen Stoffe; man kann darin den einen Bestandtheil bestimmen, und behält noch genau $\frac{3}{4}$ der Flüssigkeit zu anderen Versuchen übrig. Um dasselbe zu erreichen, hätte man mindestens zwei Wägungen mit schweren Glasgefässen machen müssen, und dann doch den herausgenommenen Theil nur in einem bekannten, aber

nicht einfachen Verhältniss erhalten. Regelmässige Verdünnungen bei Prüfung von Reactionserscheinungen werden am sichersten und leichtesten mit Pipetten bewirkt.

Die Leichtigkeit, womit man aus einer Flasche Flüssigkeit, ohne sie zu bewegen, herausnehmen kann, die Schärfe, womit man diese Flüssigkeit aus der Pipette tropfenweise rinnen lassen kann, hat die Pipette schon lange zur Vollendung der feinsten Analysen empfohlen. In diesem Falle hat die Pipette kein erweitertes Gefäss, sondern sie ist eine möglichst cylindrische, von oben nach unten getheilte Röhre.

Fig. 30.

295 Mm. lang.



10 CC. Pipette.

Fig. 31.



10 CC. Pipette.

Fig. 32.



20 CC. Pipette.

Fig. 33.



25 CC. Pipette.

Fig. 34.



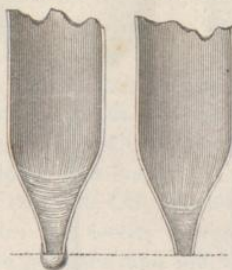
Grosse Pipette.

Bei Handhabung der Pipetten sind drei verschiedene Methoden des Auslaufenlassens im Gebrauch.

- 1) Freies Auslaufen,
- 2) Auslaufen mit Abstrich,
- 3) Ausblasen.

Die Pipette muss nach demselben Grundsatz gebraucht werden, wornach sie geaicht ist. Bei der ersten Methode hält man die Pipette senkrecht und lässt ruhig ablaufen. Die in der Pipette hängen bleibenden Tropfen werden mit ihr zurückgezogen und gehören nicht zur Arbeit. Diese Methode hat das Unangenehme, dass man einen dieser Tropfen leicht beim Entfernen der Pipette über den Tisch verschüttet, und dass das Ausfliessen gegen Ende sehr langsam geht. Dieses Hinderniss wird durch die Cohäsion des an der Spitze sich bildenden Tropfens gebildet. Nimmt man diese Cohäsion dadurch weg, dass man die Spitze der Pipette an die nasse Wand anhält, oder dass man diese leicht in die Flüssigkeit eintaucht, so findet das letzte Ausrinnen viel schneller statt, und man kann die gut entleerte Pipette beliebig wegführen, ohne einen Tropfen zu verlieren. Fig. 35 zeigt die Spitze der 10 CC. Pipette, wie sie sich nach dem freien Abfliessen gestaltet. Berührt man mit der Spitze eine nasse Glasfläche, so rinnt so viel Wasser aus,

Fig. 35. Fig. 36.



Freies Ausfliessen. Ausfliessen mit Abstrich.

dass die Flüssigkeit wie in Fig. 36 erscheint. Bei einem Versuche zeigte sich, dass 0,080, ein andermal, dass 0,0825 Grm. Wasser von 14° R. nachflossen. Wurde nun das letzte Wasser aus Fig. 36 ausgeblasen, so zeigte sich dies in drei Versuchen 0,0205, 0,0175 und 0,0170 Grm. schwer. Man würde demnach an einer Pipette für dieselbe Menge Flüssigkeit drei verschiedene Marken haben können; die oberste bei freiem Ausfluss (*écoulement libre*), die zweite bei Abstrich an eine nasse Wand, die unterste bei Ausblasen.

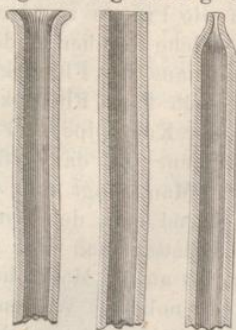
Ich habe mich in allen Fällen für den Abstrich entschieden. Das Ausblasen ist unbequem, weil man sich häufig bei grossen Gefässen stellen müsste, um mit dem Munde an die Pipetten zu kommen, und das freie Ausfliessen geht zu langsam vor sich. Ich halte deshalb die Spitze der im Auslaufen begriffenen Pipette in die Flüssigkeit hinein, und ziehe sie nachher langsam heraus; oder bei grösserer Eile blase ich den Inhalt aus, und tupfe die Spitze noch einmal ein, wenn keine andere als die ausfliessende Substanz in der Flasche vorhanden ist.

Es ist nun auch noch die Gestalt der Saugspitze näher zu betrachten. Man hat dafür drei verschiedene Formen angenommen: 1) erweitert, Fig. 37, 2) cylindrisch, Fig. 38 und 3) eingezogen, Fig. 39.

Die Pipette wird oben durch den Druck des Zeigefingers der rech-

ten Hand geschlossen. Im Verhältniss, als man Luft zwischen Zeigefinger und Glas eindringen lässt, rinnt unten die Flüssigkeit ab. Bei

Fig. 37. Fig. 38. Fig. 39.



Oberes Ende der Pipette.

der grossen Düntheit der Luft wird ausser in dem Falle, dass man voll ablaufen lässt, niemals der Finger ganz aufgehoben, sondern nur der Druck etwas vermindert. Es kommt deshalb darauf an, dass man den Druck so stark gebe, dass ungeachtet der senkrecht hängenden Wassersäule keine Luft eindringe. Ein gegebener Druck wird aber auf jedem einzelnen Punkte um so weniger lasten, je mehr Punkte es sind, worauf er sich vertheilt. Vergleichen wir die drei Figuren 37 bis 39, so sehen wir deutlich, dass man auf die Form 37 mehr drücken müsse als auf 38, und darauf wieder mehr als auf 39, wenn keine Luft

eindringen soll. An jedem einzelnen Punkte ist der Druck, welcher das Eindringen der Luft verhindert, bei allen Figuren ganz gleich, allein bei Fig. 37 sind wegen des grösseren Umfanges mehr solcher Punkte zu belasten. Man hält die Pipette zwischen Daumen und Mittelfinger. Drückt man mit dem Zeigefinger auf die Spitze, so muss man auch mit Daumen und Mittelfinger stärker pressen, wenn man nicht die Pipette durch die Hand durchschieben will.

Es ist deshalb das Arbeiten mit weit geöffneten Pipetten sehr anstrengend, da man an zwei Stellen mehr Kraft aufwenden muss. Ich habe in allen Fällen an meinen Pipetten die obere Spitze nach Fig. 39 verengert, und finde, dass die Leichtigkeit der Handhabung damit wesentlich gewinnt. Selbst hohe Pipetten schliessen dadurch ganz luftdicht, und halten ohne Anstrengung der rechten Hand die Flüssigkeit vollkommen zurück. Wenn die Hand durch starkes Arbeiten rissig geworden ist, so gelingt es gar nicht, auf einer weitrandigen Pipette einen Schluss zu gewinnen. Es sind alsdann so viele Risse über dem Glasrande, dass unvermeidlich immer Luft eindringt. Bei einem engeren Rande findet sich noch eine genügend grosse glatte Stelle der Oberhaut. Die eingezogene Spitze ist auch zum Ansaugen bequemer.

Die Spitze des Fingers, welche auf die Spitze der Pipette aufgelegt wird, muss einen gewissen Feuchtigkeitszustand haben. Ist sie ganz trocken, so schliesst sie nur bei sehr starkem und anstrengendem Druck; ist sie sichtbar nass, so schliesst sie bei der leisesten Berührung luftdicht und lässt auch ohne vollkommenes Lüften keine Luft ein, in welchem Falle aber die Flüssigkeit stossweise und im vollkommenen Strahle ausläuft. Am besten streicht man die Fingerspitze über die feuchte Lippe und reibt sie einmal gegen den Daumen. Es bleibt alsdann gerade Feuchtigkeit genug zurück, um mit leichtem Drucke nach Willkür

Flüssigkeit tropfenweise ausrinnen zu lassen. Wenige Versuche zeigen dies augenblicklich.

Wenn man die Pipette füllen will, so taucht man sie in die Flüssigkeit ein und saugt sanft in die Höhe. Hält man die Pipette zu wenig in die Flüssigkeit, so steigen Luftblasen mit auf, welche nachher hinderlich sind. Saugt man zu rasch, so reisst sich Luft aus der Flüssigkeit los und bildet oben einen hinderlichen Schaum; auch kann Flüssigkeit bis in den Mund gelangen. Namentlich kann in der Kugelpipette (Fig. 34) der aufspritzende Strahl in das Mundrohr dringen. Ist das Gefäss zum Theil gefüllt, so ist diese Gefahr beseitigt. Man saugt nun bis über die Marke auf und fährt augenblicklich, während man den Mund abzieht, mit der Spitze des Zeigefingers auf die Pipette; man hält sie gerade vor sich und lässt die Flüssigkeit langsam bis an die Marke herabsinken. Die Art des Haltens ist in Fig. 40 versinnlicht. Was man

Fig. 40.



Halten der Pipetten.

dabei mit dem Zeigefinger machen muss, kann man nicht sagen, denn es ist gleichsam nur ein Wollen, ein Denken, so leise ist die Bewegung des Fingers. Soll nur ein Tropfen fallen, wie es immer bei Vollendung einer Analyse stattfindet, so braucht man es nur zu denken und er kommt schon. Allenfalls schiebt man den Finger leise vorwärts, gelüftet wird er aber dazu niemals. Die Uebung, einzelne Tropfen ganz nach Willkür fallen lassen zu können, muss vorher vollkommen erlangt werden, und man macht Versuche mit Wasser, bis man sicher ist. Es ist nichts unangenehmer, als eine fast vollendete Arbeit durch einen unerwarteten Guss ganz zu vernichten.

Die Messpipetten sind cylindrische Röhren, welche oben und unten in Spitzen auslaufen. Man hat sie von 20 CC. abwärts bis zu 1 CC.!

Eine Pipette von 20 CC. Inhalt, abgestrichen, ist 330^{mm} lang, und 205^{mm} lang getheilt. Jeder CC. ist 10^{mm} lang und in fünf Theile getheilt. Die Theilung ist in natürlicher Grösse in Fig. 41 abgebildet. Sie dient vielfach zu Chamäleonanalysen.

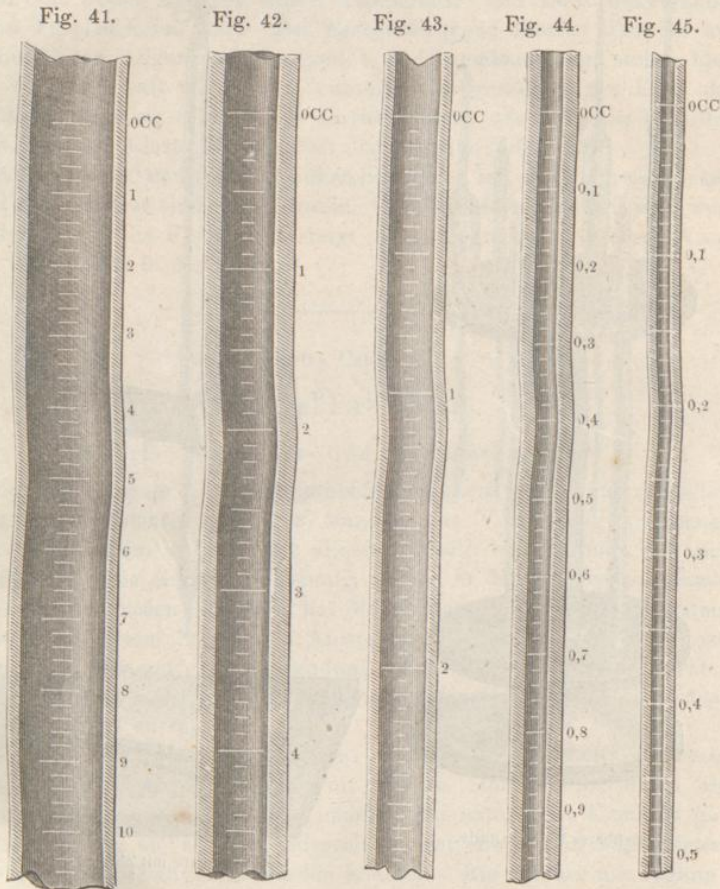
Zwei Pipetten von 10 CC. Inhalt, abgestrichen, 390^{mm} lang, und 255^{mm} lang getheilt. 1 CC. ist 24^{mm} lang, in 10 Theile getheilt, und lässt sehr gut noch halbe Zehntel schätzen. Diese beiden Pipetten, welche einander ganz gleich sein müssen, dienen zu sehr vielen Arbeiten.

Man vollendet damit alkalimetrische Operationen, man gebraucht sie zum Stellen der Normalflüssigkeiten.

Die Theilung ist aus Fig. 42 zu ersehen.

Pipetten, worin 1 CC. eine Länge von 27^{mm} einnimmt. Die Theilung ist aus Fig. 43 zu ersehen. Die Zehntel-Cub.-Cent. sind noch einmal in halbe getheilt.

Pipetten, worin 1 CC. eine Länge von 99 bis 100^{mm} einnimmt. Die Theilung ist aus Fig. 44 zu ersehen. Ist direct in Funfzigstel-Cub.-Cent. getheilt, von denen die Hälften, also Hundertstel-Cub. Cent., noch mit aller Schärfe abgelesen werden können.



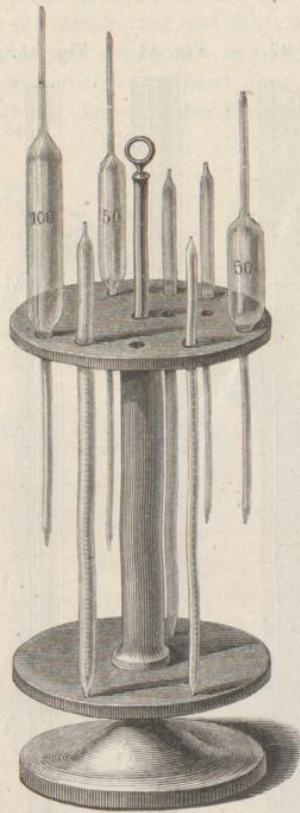
Pipettenröhren in natürlicher Erscheinung der Theilung.

Eine Pipette, worin 1 CC. eine Länge von 200mm einnimmt, ist direct in $\frac{1}{100}$.CC. getheilt, Fig. 45 (s. v. S.). Man liest Hundertstel direct ab und kann Tausendstel schätzen. Sie hat eine sehr feine Spitze, damit Theile von Tropfen abgestrichen werden können.

Alle diese Pipetten werden nach Bedürfniss angewendet.

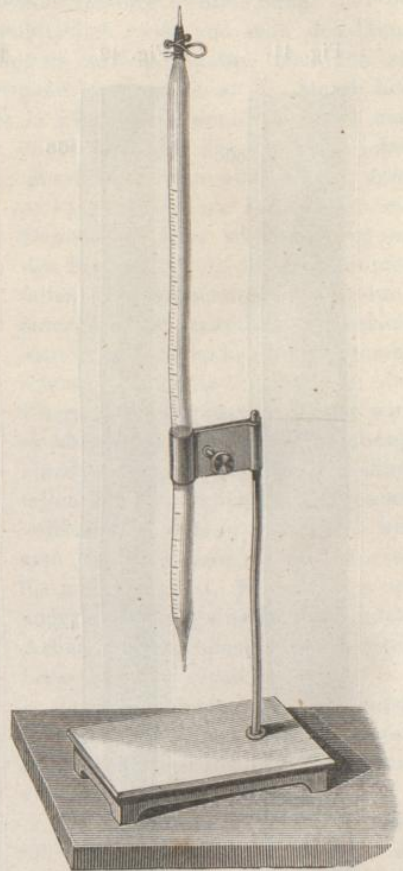
Um sie gegen Bruch zu schützen, sie leicht greifen zu können und damit sie in der Ruhe abrinnen und trocknen, bewahre ich die Pipetten ebenfalls auf einer Etagère, Fig. 46, worin dieselben theils stehen, theils

Fig. 46.



Drehbares Pipettenstativ.

Fig. 47.



Maasspipette mit oberem Schluss.

hängen. Sie besteht ebenfalls aus zwei horizontalen Holzscheiben, welche durch eine hölzerne hohle Röhre verbunden sind. Die untere Scheibe ist undurchlöchert, die obere hat eine Anzahl ungleich weiter runder Löcher. Die innere Eisenstange sitzt in einem schweren, mit Blei aus-

gegossenen Fusse und die Tragevorrichtung dreht sich um diese Stange auf dem Fusse. Eine Hoch- und Tiefstellung ist nicht vorhanden, da sie keinen Zweck hat.

Eine Pipette mit Quetschhahnschluss am oberen Ende ist Fig. 47 abgebildet. Sie hat den Zweck, die Berührung der Flüssigkeit mit dem Cautschuk zu vermeiden, was bei Chamäleon von Wichtigkeit ist. Durch leises Drücken des Quetschhahns geht Luft ein und Flüssigkeit fliesst aus. Ich habe diese Form nicht bequem finden können. Es ist schwer, so leise zu drücken, dass nur Tropfen ausfliessen, und wider Willen kommt oft ein Strahl. Man kann diese Pipette nicht gefüllt stehen lassen, weil sie bei dem besten Schlusse durch Temperatur- und Luftdruckveränderungen Tropfen fallen lässt. Bei Erschütterungen fiessen Tropfen aus und Luftblasen steigen auf, die gerade im Chamäleon lange stehen bleiben. Je mehr Luft die Pipette enthält, also gerade gegen Ende der Operation, folgt sie dem Willen am wenigsten, wie das ganz natürlich ist, da dann die Elasticität der Luft den grössten Effect hat.

Alle Pipetten und Ausflussspitzen bestreiche ich, nachdem sie trocken und etwas erwärmt sind, mit Paraffin. Die ausfliessenden Tropfen werden kleiner und die Flüssigkeit steigt niemals an der äusseren Wand durch Capillarität in die Höhe.

Viertes Capitel.

Maassflaschen.

Metrisches Maass- und Gewichtssystem.

Zur Herstellung der Normalprobeflüssigkeiten, sowie zur schnellen Abmessung bestimmter grösserer Maasse, zur Vertheilung gegebener Mengen von Stoffen in bestimmte aliquote Theile bedient man sich der Maassflaschen. Die einfache Beziehung, welche in dem metrischen Maasssysteme der Franzosen obwaltet, hat dieses Maass- und Gewichtssystem allgemein zu diesem Zwecke in Anwendung gebracht. Da die ganze Titirmethode sich auf eine Anwendung dieses Maasses und Gewichtes gründet, so ist es am Orte, über das metrische Maass- und Gewichtssystem hier etwas zu sagen.

Bekanntlich hat die Commission, welche die Bearbeitung dieses Gegenstandes übernommen hatte, die Grösse eines Erdmeridians als Urmaass angenommen. Es sollte nämlich ein natürliches Urmaass genommen werden, an welches jederzeit wieder die davon abgeleiteten Maassstäbe (*étalons*) angelegt werden könnten. Ein solches uns zugängliches Urmaass ist aber auf unserer Erde nicht vorhanden, als gerade die Grösse der Erde selbst, und diese kann nur durch eine sehr schwierige, zeitraubende und kostspielige Operation, nämlich eine Gradmessung, gefunden werden. Eine andere, viel leichter zugängliche und leicht

bestimmbare absolute Grösse war in der Länge des Secundenpendels gegeben. Es ist nämlich aus inneren mechanischen Gründen nicht anders möglich, als dass die Umwälzung der Erde um ihre ideale Achse, der Sternentag, absolut immer gleich lang sein müsse. Sobald diese Gleichheit der Zeit gegeben ist und die Attractionskraft der Erde unter einer bestimmten Breite ebenfalls constant ist, was sie bei ihrer gleichbleibenden Masse sein muss, so ist auch die Länge des Secundenpendels gegeben. Wenn man deshalb ein Secundenpendel so regulirt, dass es genau in einem Sternentage 86400 Schwingungen macht, so ist die Länge dieses Pendels von seinem Aufhängungspunkte bis zu seinem Schwingungspunkte eine constante Grösse. Dies zu erreichen bietet aber das Kater'sche Reversionspendel ein sehr genaues Mittel, und es erscheint darin die Länge des Secundenpendels als die absolute Entfernung zweier sehr harter und scharfer Stahlschneiden. Man konnte also dabei eine wirklich messbare Grösse mit unseren Maassstäben vergleichen. Die Commission hat aber in der Ueberschwänglichkeit jener Zeit dieses Mittel verworfen, weil es noch einen Factor, nämlich die Zeit, einschloss, und hat dafür ein Urmaass genommen, welches keinem einzelnen Menschen zugänglich ist und dessen Bestimmung unendlich vielen Veranlassungen zu Fehlern unterworfen ist. In der That hat auch Bessel später nachgewiesen, dass das Meter nicht genau der zehnmillionste Theil eines Meridianquadranten ist. Es ist dabei Niemandem eingefallen, das abgeleitete Maass jetzt nach dem genaueren festgestellten Urmaasse corrigiren zu wollen, und das Meter wird seine angenommene Länge behalten, selbst wenn sich herausstellen sollte, dass es um mehrere Zolle falsch wäre. Das Meter ist uns also ein absolutes Maass, dessen Urmodell in den Staatsarchiven zu Paris niedergelegt ist. Von diesem Urmaass ist nun das Gewicht abgeleitet. Das Gewicht eines Würfels Wasser, dessen Seite $\frac{1}{10}$ Meter ist, wie der schwarze Strich, Fig. 48, bei dessen grösster Dichtigkeit, bei 4° Cent., soll heissen Kilo-

Fig. 48.

 Ein Zehntel Meter.

gramm und sein Volum Litre. Theilt man dieses Gewicht in 1000 gleiche Theile, so heisst ein solcher Theil ein Gramm. Dieses ist also das Gewicht eines Würfels Wasser, dessen Seite $\frac{1}{10}$ von der obigen Länge, Fig. 48, ist, denn ein Würfel, dessen Seite 10 Längeneinheiten hat, hat einen Inhalt von 1000 Cubikeinheiten. Die Fläche eines solchen Würfels

Fig. 49.



Quadratcentimeter.

Fig. 50.



Cubikcentimeter.

ist in Fig. 49 in natürlicher Grösse abgebildet. Da Fig. 48 schon $\frac{1}{10}$ Meter ist, so ist die Kante dieses kleinen Würfels $\frac{1}{1000}$ Meter oder ein Centimeter, und sein Würfel heisst Cubikcentimeter (Fig. 50). Das Gewicht eines Cubikcentimeters Wasser bei 4° Cent.

ist nun das Gramm. Dies ist der einfache Zusammenhang zwischen Maass und Gewicht bei allen hier angewendeten Werkzeugen. Die Temperatur von 4° C. ist für uns von keiner Bedeutung und wir wählen constant eine andere Temperatur, bei welcher das Wasser eine eben so bestimmte Ausdehnung hat als bei dem Punkte seiner grössten Dichtigkeit. Die Temperatur von 4° C. könnte man nur eine kurze Zeit des Jahres haben und müsste alsdann in einer unbehaglichen Umgebung arbeiten. Ich habe überall die Temperatur von 14° Réaumur = 17½° Centesimal angenommen. Man kann sie im höchsten Sommer durch Einsetzen der Flaschen in frisches Brunnenwasser leicht herstellen; im Winter haben in einer wohlgeheizten Stube (15° R.) die meisten Gegenstände die Temperatur von 14° R., und im Frühjahr und Herbst stellt sich in geschlossenen Räumen ebenfalls die Temperatur nicht weit davon. Uebrigens ist auch eine Abweichung um einige Grade von der Normaltemperatur von geringer Bedeutung. Betrachten wir die Tabelle der wahren Volumina des Wassers von Despretz (Pouillet-Müller's Lehrbuch der Physik, 3. Aufl. 2. Bd. S. 313), so finden wir, dass das Volum des Wassers, welches bei 17° C. 1,0012, bei 20° C. 1,00179 ist. Die Differenz ist 0,00059 = $\frac{1}{1700}$. Die Flüssigkeit wäre also für eine Vernachlässigung von 3 Graden um $\frac{1}{1700}$ zu viel ausgedehnt. Dies würde auf 1700 CC. einen ganzen CC. ausmachen. Da aber die meisten Versuche unter 100 CC. bleiben, so würde selbst für 100 CC. der Fehler nur $\frac{1}{17}$ CC. betragen. Dies bezieht sich immer noch auf das Volum des Wassers bei 4° C.; auf das Volum bei 17° C. bezogen, macht es noch weniger. Wollte man solche Wärmecorrectionen anbringen, so bietet uns die erwähnte Tafel von Despretz dazu die Grundlage, unter der Voraussetzung, dass sich alle die sehr verdünnten Salzlösungen wie reines Wasser verhielten. Wir haben nämlich hier:

	Wahres Volumen des Wasser, das bei 4° C. als 1 gesetzt.	Wahres Volumen, das bei 17° C. als Einheit gesetzt.	Correction der Flüssigkeit für m Cub.-Cent.
12° C.	1,00047	0,99927	+ 0,00073 m
13° C.	1,00058	0,99938	+ 0,00062 m
14° C.	1,00071	0,99951	+ 0,00049 m
15° C.	1,00087	0,99967	+ 0,00033 m
16° C.	1,00102	0,99982	+ 0,00018 m
17° C.	1,00120	1	
18° C.	1,00139	1,00018	— 0,00018 m
19° C.	1,00158	1,00037	— 0,00037 m
20° C.	1,00179	1,00058	— 0,00058 m
21° C.	1,00200	1,00080	— 0,00080 m

Man ersieht aus dieser Tafel, wie klein die Correctionswerthe sind, und dass, wenn man die Normaltemperatur nicht in zu schreiender Weise überschreitet, man keinen grossen Fehler zu begehen in Gefahr ist. Auch müsste bei Anbringung der Correction die Reactionserscheinung ungemein scharf und hervorspringend sein, indem ein Tropfen mehr oder weniger auf 100 CC. schon die Grösse dieser Correction übersteigt. Es würde nun doch unbegründet sein, eine so scharfe Correction anzubringen, wenn man in der Beobachtung der Erscheinung nicht bis auf diese Grösse hin sicher wäre. Auf der anderen Seite kann man sich durch den Anblick der obigen Tafel beruhigen, wenn man bisher eine solche Correction noch nicht anzubringen für nöthig gefunden hat.

Bei Graduierung der Flaschen und Pipetten beobachte man die Normaltemperatur ganz genau, weil dies nur eine einmalige Mühe von dauerndem Nutzen ist.

Die am meisten gebrauchte Maassflasche ist die Litreflasche. Ihr Inhalt ist ein Würfel von $\frac{1}{10}$ Meter Seite (Fig. 48, Seite 30). Für uns ist ihr Inhalt das Volum von 1 Kilogramm Wasser bei 14° R.

Die Litreflasche muss die Marke im engen Theile des Halses haben, damit eine Haarbrette höher oder tiefer wenig ausmacht. Es muss noch über der Marke ein ansehnlicher Luftraum bleiben, damit man gut umschütteln kann.

Um eine Litreflasche machen oder controlliren zu können, muss man eine grosse und gute Wage und ein richtiges Kilogramm haben. Meine Wage, welche ich zu diesen Arbeiten benutze, ist stark genug, um auf jeder Seite 5 Kilogramm zu tragen und doch noch einen Ausschlag bei 5 Milligramm Uebergewicht zu geben.

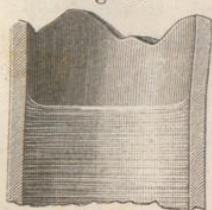
Um ein richtiges Kilogramm zu erhalten, habe ich mir lange Mühe gegeben. Ein solches, welches ich aus der Münze zu Paris mitgebracht hatte, war bedeutend unrichtig, da es sich im Inneren oxydirt hatte. Durch die Gefälligkeit des Herrn Repsold in Hamburg erhielt ich ein massives Kilogramm, welches eine genaue Copie des Platinkilogramms des kürzlich verstorbenen Etatsraths Schuhmacher in Altona ist. Schuhmacher hatte sein Platinkilogramm durch ein sehr mühsames, aber zuverlässiges Verfahren mit dem gesetzlichen Kilogramm der Archive in Paris verglichen. Dieses Urkilogramm, welches ein Cylinder von Platina ist, wurde von einer Commission, an deren Spitze Laplace stand, am 22. Juni 1799 in den Archiven der französischen Republik deponirt, dort von dem *Garde des Archives*, Herrn Camus, in Empfang genommen, sogleich in einen doppelten eisernen Schrank gelegt und unter vier Schlössern eingeschlossen. Mit diesem Kilogramm wurde dasjenige des Herrn Etatsraths Schuhmacher unter Mitwirkung von Arago verglichen und als Mittel von 51 Wägungen gefunden, dass seines 0,41 Milligramm leichter sei als das gesetzliche Kilogramm der Archive. Mit diesem Kilogramm Schuhmacher's ist das in meinem Besitze befindliche Kilogramm von Repsold verglichen und nach dem

vom 8. April 1851 datirten Briefe von A. und G. Repsold in Hamburg bis auf 0,000001 (1 Milliontheil) seines Gewichtes als richtig anzusehen, indem es sich bei der Vergleichung um 1,1 Milligramm zu leicht erwies. Dieses Kilogramm gebrauche ich nur alle Paar Jahre einmal, um meine übrigen Gewichte, von oben anfangend, darnach zu reguliren. Ein direct und möglichst genau davon copirtes Kilogramm dient zur Anfertigung der Litreflaschen.

Ich bringe zunächst eine vorläufig durch Wasser probirte und gut gefundene ganz trockene Flasche mit dem Kilogramm auf eine Schale der Wage und stelle das Gleichgewicht durch metallische Körper her. Wenn dies geschehen ist und die Wage scharf einsteht, so nehme ich das Kilogramm von der Wage und giesse destillirtes Wasser von 14° R. hinein. Das letzte scharfe Einstehen wird durch eine sehr spitze Pipette hervorgebracht.

Sobald dies geschehen, setze ich ein dünnes Thermometer, welches in einem die Flasche genau schliessenden Korke sitzt, Kork und Thermometer mit destillirtem Wasser benetzt, in die Flasche, so dass die Kugel im Wasser hängt. Die Flasche ist nun geschlossen und wird geschüttelt, bis das Thermometer 14° R. zeigt, zu welchem Zwecke man sie entweder in kaltes oder warmes Wasser setzt, bis dieser Erfolg eingetreten ist. Man kann sie jetzt nach Entfernung des Thermometers und sorgfältigem Abtrocknen noch einmal auf die Wage setzen, um zu sehen, ob sich nichts geändert habe. Die Flasche wird jetzt auf einen horizontalen Tisch gestellt und auf ein angeklebtes Stück Papier mit einem Bleistift ein Probestrich gemacht, wobei man an einem horizontal davor gehaltenen Lineale möglichst horizontal visirt. Nachdem dieser Strich gelungen ist, legt man die Flasche fest in eine Schieblade auf den Rand eines Tisches und überträgt den Bleistiftstrich mit einem Schreibediamant auf das Glas. Der Strich erscheint auf der Flasche gegen das Wasser wie in Fig. 51 und die erste und zweite Litreflasche wie in Fig. 52 und 53 (a. f. S.), welche in $\frac{1}{4}$ der natürlichen Grösse abgebildet sind, damit man beim Auswählen passender Flaschen einen Anhaltspunkt für die Maasse haben möge.

Fig. 51.



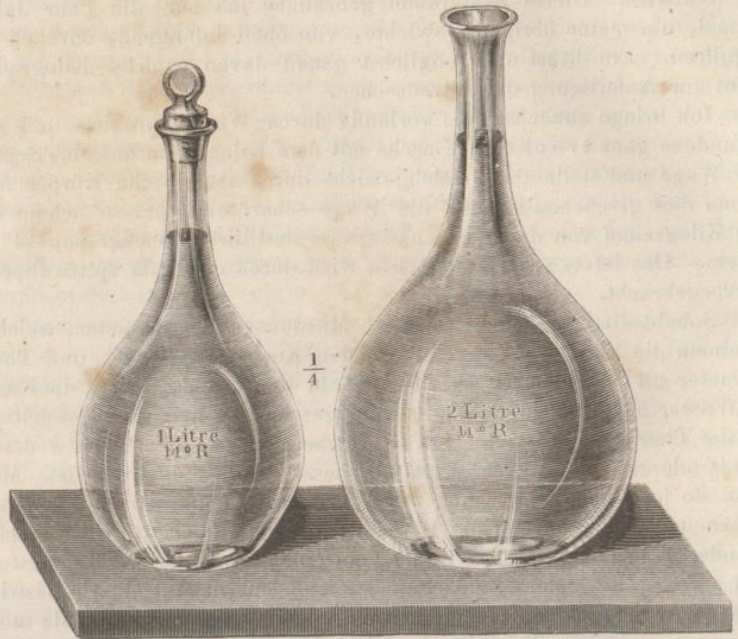
Flüssigkeit im Hals der Litreflasche.

Ausser diesen Flaschen gebraucht man noch kleinere Flaschen zu 100, 200, 300, 500 CC., welche man in ähnlicher Weise darstellt. Diese Flaschen dienen dazu, um kleine Mengen Substanz in beliebige aliquote Theile zu theilen. Es giebt keine andere so genaue Methode der Eintheilung als diese, oder um sehr kleine Mengen einer Substanz allein herauszunehmen. Gesetzt, man wolle 1 Milligramm Jodkalium allein haben, so nehme man 0,5 Grm. Jodkalium, löse es in destillirtem Wasser und ergänze das Volum zu 500 CC. Ein mit der Pipette herausgezogenes CC. Flüssigkeit enthält alsdann genau 0,001 Grm. Jodkalium. Oder man wolle das kohlenzure Natron bestimmen, welches in einer

gegebenen Flüssigkeit, die man nicht ganz verwenden dürfe, enthalten ist, so verdünne man die Flüssigkeit auf 300 oder 500 CC., steche mit

Fig. 52.

Fig. 53.



Litreflaschen.

der Pipette 100 CC. heraus, titrire sie und multiplicire das Product mit 3 oder 5. Man hat alsdann noch Flüssigkeit genug übrig, um andere Bestandtheile darin zu bestimmen.

Zweiter Abschnitt.

G a y - L u s s a c.

Alkalimetrie.

Allgemeines.

Die Alkalimetrie umfasst alle Aufgaben, welche sich auf die Operation des Sättigens von Alkalien und Säuren gründen. Es wird also die Acidimetrie ebenfalls dahin gerechnet, da man durch Uebersättigen mit einer bestimmten Menge Alkali jede acidimetrische Aufgabe in eine alkalimetrische, und umgekehrt, verwandeln kann.

Die alkalimetrische Probe wird immer nach der sichtbaren Farbenveränderung beurtheilt, welche gewisse organische Farbstoffe durch Alkalien und Säuren erleiden. Als solche sind allgemein angewendet das Lackmus, das Fernambuk- und Campechenholz.

Als Grundlage dient, nach meinem System, für die ganze Alkalimetrie die krystallisirte Kleesäure. Darnach stelle ich ein vollkommen kohlenstoffreies Aetznatron und nach diesem eine reine Salpetersäure her, welche also mit der Kleesäure gleichwerthig ist.

Erstes Capitel.

Kleesäure als Grundlage der Alkalimetrie.

Die krystallisirte Kleesäure ($C_2O_3 + 3 \text{ aq.} = 63$) stellt luftbeständige, farblose Krystalle von bedeutend saurem Geschmack und starker Wirkung auf Pflanzenfarben dar. Sie kommt in ziemlicher Reinheit im Handel vor und lässt sich durch Umkrystallisiren sehr leicht in noch grösserer Reinheit darstellen.

Wenn man die rohe Kleesäure des Handels in Wasser auflöst, so bleibt ein weisses Pulver ungelöst zurück, welches kleesaure Kalk ist.

Er wird, im verschlossenen Platintiegel geglüht, grau, braust dann mit Säuren und giebt die Reaction von Kalk. Er rührt offenbar von Anwendung des Brunnenwassers zum Umkrystallisiren her.

Eine andere Verunreinigung besteht in einem kleinen Rückhalte von saurem klee-saurem Kali. Wenn man die umkrystallisirte Säure in einem Platintiegel sublimirt und zuletzt zerstört, so bleibt eine kleine Menge eines weissen Körpers übrig, der sich als kohlen-saures Kali herausgestellt hat. Er ist in Wasser löslich, reagirt dann stark alkalisch und giebt mit Chlorplatin den bekannten krystallinischen Niederschlag. Bei einem Versuche hinterliess eine zweimal krystallisirte Säure von 50 Grm. Säure 0,118 Grm. kohlen-saures Kali, welche als saures klee-saures Kali vorhanden waren. Man hätte nun hieraus schon eine corrigirte Zahl für diese Kleesäure berechnen können, allein ich zog es doch vor, dieselbe lieber ganz rein darzustellen.

Bei den Lösungen der Kleesäure bemerkt man, dass gegen Ende ein sehr schwerlöslicher Salzrest bleibt, welcher nur mittelst Anwendung von Wärme in Lösung übergeht. Wenn man diesen Salzrest ganz zurücklässt, statt ihn durch Wärme zu lösen, so erhält man aus der Lösung fast ganz reine Krystalle. Ich führe deshalb die Reinigung der Kleesäure in der Art aus, dass ich die rohe Säure pulvere und mit lau-warmem destillirtem Wasser in einem Kolben übergiesse, so dass noch ein grosser Theil der Säure ungelöst zurückbleibt. Ich filtrire nun sogleich und stelle die Flüssigkeit zur Krystallisation hin. Die Krystalle lasse ich auf einem Trichter abtropfen und dann auf Filtrirpapier an freier Luft abtrocknen, bis nicht mehr das geringste Haften von Krystallen an einander und am Papier stattfindet. Diese so gereinigte Kleesäure dient zur Grundlage der Alkalimetrie. Sie empfiehlt sich zu diesem Zwecke durch folgende Eigenschaften:

1) Sie ist stark sauer und steht der Schwefelsäure in ihrer Wirkung auf Pflanzenpigmente kaum nach.

2) Sie ist im trockenen Zustande unveränderlich. Sie zerfliesst nicht und verwittert nicht. Man kann sie deshalb mit der grössten Ruhe und Sicherheit auf der Wage in beliebiger Menge auswägen. Hierin hat sie einen wesentlichen Vorzug vor der Schwefelsäure, welche als eine Flüssigkeit an sich nicht leicht in beliebiger Menge abgewogen werden kann, dann auch während des Abwägens rasch Wasser anzieht.

Die Reinheit der Schwefelsäure als wirkliches erstes Hydrat ist schwer festzustellen, wenn sie auch gleich nach der Bereitung dieser Bedingung entsprochen hätte, so wird sie doch durch öfteres Oeffnen der Flasche und schlechten Verschluss allmählig wasserhaltiger und man kann den ganzen Inhalt einer Flasche nicht mit absoluter Sicherheit ausgebrauchen. Nach den Versuchen von Marniac ist aber selbst die durch Abdestillation concentrirte Schwefelsäure nicht das erste Hydrat, sondern hält constant $\frac{1}{12}$ Atom Wasser mehr. Die Kleesäure ändert sich aber weder in der Flasche, noch an freier Luft.

Wollte man die Stärke der Schwefelsäure gegen trockenes kohlen-saures Natron feststellen, so hat man zwar einen leicht rein darzustel-lenden Stoff als Grundlage, allein eine Sättigungsoperation, welche we-gen der bis zu Ende sich entwickelnden Kohlensäure und ihrer Wirkung auf Lackmus in hohem Grade unsicher ist. Da man nun keine reine kohlen-säurefreie Alkalien in bestimmter Zusammensetzung herstellen kann, so zog ich es vor, als Grundlage der Alkalimetrie eine luftbestän-dige Säure zu nehmen.

3) Die Kleesäure zersetzt sich nicht in Lösung, sie schimmelt nicht wie Weinsäure und Citronensäure, mit denen sie die Eigenschaft des festen Zustandes gemein hat.

4) Sie ist nicht flüchtig in heissen und kochenden Flüssigkeiten.

5) Einzelne verschüttete Tropfen trocknen ein, ohne eine Zerstö-rung von Kleidungsstücken nach sich zu ziehen. Schwefelsäuretropfen erscheinen auch anfänglich nur als Feuchtigkeit, durch Eintrocknen con-centriren sie sich und zerstören das damit befeuchtete Gewebe. Beim Arbeiten im Sitzen ist dies nicht zu übersehen. Die Anwendung der Kleesäure als alkalimetrisches Mittel ist im November 1854 von Astley Price in der Chemical-Gazette veröffentlicht worden. Ich bemerke, dass ich die Methode schon im September 1852 bei der Versammlung deutscher Naturforscher in Wiesbaden vorgetragen habe.

Zweites Capitel.

Darstellung der Normalprobesäure.

Man wäge auf einer guten Wage genau 63 Grm. = 1 Atom in Grammen ausgedrückt, krystallisirte Kleesäure ab, bringe sie, auf Glanz-papier gelegt, vorsichtig in eine Litreflasche, fülle diese zwei Drittel mit destillirtem Wasser voll und bewirke die Lösung durch Umschwen-ken; dann fülle man destillirtes Wasser bis nahe an die Marke nach und bringe die Temperatur der Flüssigkeit auf 14° R.; alsdann fülle man eine Pipette mit destillirtem Wasser, halte die Litreflasche schwe-bend an dem obersten Theile des Halses zwischen Zeigefinger und Dau-men der linken Hand gerade vor die Augen und lasse nun destillirtes Wasser aus der Pipette nachfliessen, bis der unterste Punkt der con-caven Flüssigkeitscurve mit der Marke zusammenfällt.

Man verschliesse die Litreflasche und schüttle mehrere Male tüchtig durch.

Diese nun richtig gestellte Normalprobesäure fülle man in eine dazu bestimmte Flasche, welche gut verschlossen ist. Ich bezeichne die Säure, ausser der Etiquette, mit einem daran geklebten grossen Stücke von rothem Papier, sowie die Normalnatronlösung mit blauem Papier,

welche Farben mit ihrer Wirkung auf Lackmustinctur übereinstimmen. Diese Bezeichnung hat ihren sehr guten Grund, dass man nicht in der Hitze der Arbeit einmal eine nicht ganz entleerte Pipette in ein unrechtes Glas ausleere, wodurch dann die ganze Menge der Probeflüssigkeit unbrauchbar würde. Es kann dies nur zu leicht geschehen, wenn beide Flüssigkeiten in ähnlichen Flaschen mit ähnlichen Aufschriften enthalten sind. Man glaubt die rechte Flasche zu greifen und liest die Aufschrift nicht; die Farbe des angeklebten Papiers fällt aber so sehr in die Augen, dass man diesen Fehler nicht leicht begehen kann.

Drittes Capitel.

Darstellung der Normalnatronlösung.

Zur Normalalkalilösung hat man kohlen-saures Natron, Aetzammoniak genommen, und ich habe Aetznatron dazu in Anwendung gebracht. Das kohlen-saure Natron ist zwar leicht rein und wasserleer zu haben, allein da es beim Sättigen durch Säuren Kohlensäure entwickelt, so entsteht im letzten Augenblicke doppelt kohlen-saures Natron, welches eine nur schwache Wirkung auf Lackmuspigment hervorbringt. Es wird dadurch der Uebergang der Farbe aus Roth in Blau verlangsamt.

Das Ammoniak bietet uns ein sehr leicht kohlen-säurefrei und rein darzustellendes Alkali. Jedoch wegen seiner Flüchtigkeit eignet es sich nicht gut zu diesen Versuchen. Giesst man es in Büretten ein, so riecht man es deutlich in der Umgebung, was einen offenbaren Verlust bekundet. Zum Gebrauche mit Pipetten eignet es sich besser, weil bei dem Ansaugen von Flüssigkeit Luft in die Flasche eintritt. Da jedoch mit Pipetten nur sehr kleine Mengen Flüssigkeit verwendet werden, so wird eine Flasche von einem Litre Inhalt sehr oft geöffnet werden müssen, ehe sie verbraucht ist, und dies bedingt denn doch immer eine Schwächung der letzten Antheile. Aus diesen Gründen habe ich mich für Aetznatron entschieden, welches vor dem Kali nur den Vorzug hat, dass man es leichter frei von Schwefelsäure und Kieselerde erhalten kann.

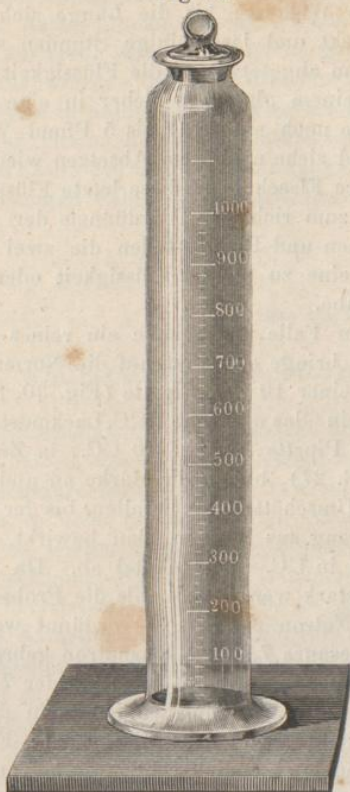
Ich nehme dazu ein ganz reines krystallisirtes kohlen-saures Natron, da bei der Titirung von Barytsalzen in der Kohlensäurebestimmung die Schwefelsäure einen Niederschlag veranlasst, der, wenn auch den Versuch nicht unbrauchbar machend, ihn doch wenigstens minder deutlich macht. Das Aetznatron muss vollkommen kohlen-säurefrei dargestellt werden. Zu diesem Zwecke nehme man 1 Pfund gebrannten Kalk und bringe ihn in einem gusseisernen, mit Deckel versehenen Grapen mit 6 bis 8 Pfund destillirtem Wasser zusammen und lasse das Ganze unter öfterem Umrühren zu einem zarten Schmant zergehen. Man füge

Wasser bis zu 20 Pfund hinzu, erhitze zum Kochen und bringe allmählig 4 Pfund krystallisirtes reines kohlen-saures Natron hinein und koche zuletzt unter Ersatz des verkochten Wassers, bis die Lauge sich ganz kohlen-säurefrei zeigt. Man bedeckt und lässt einige Stunden stehen. Der kohlen-saure Kalk hat sich dann abgesetzt und die Flüssigkeit ist so weit erkaltet, dass man sie mit einem gläsernen Heber in eine Glasflasche abziehen kann. Man giesse noch einmal 4 bis 5 Pfund Wasser auf den Kalkabsatz, rühre um und ziehe nach dem Absetzen wieder ab und, wenn man will, in eine andere Flasche, da diese letzte Flüssigkeit gewöhnlich zu schwach ist und zum richtigen Verdünnen der ersten dient. Es sind nun beim Verdünnen und Richtigstellen die zwei Fälle möglich, nämlich dass man nur eine zu starke Flüssigkeit oder eine zu starke und eine zu schwache habe.

Wir beginnen mit dem ersten Falle, man habe ein reines Aetznatron, welches zu stark ist. Man bringe es zuerst auf die Normaltemperatur von 14° R. und steche mit einer 10 CC. Pipette (Fig. 30, S. 23) dieses Maass Normalprobesäure in ein Glas und füge 1 CC. Lackmustinctur dazu. Nun fülle man eine andere Pipette, welche 10 CC., in Zehntel-Grade getheilt, enthält (Fig. 42, S. 27), bis an die Marke an und lasse tropfenweise das Aetznatron unter Umschütteln hineinfallen, bis der letzte Tropfen plötzlich den Farbenübergang aus Roth in Blau bewirkt. Nun lese man das verbrauchte Natron in CC. und Zehntel ab. Da dieses Natron dem Volum nach eben so stark werden soll, als die Probesäure, so muss offenbar das verbrauchte Natron zu 10 CC. verdünnt werden. Gesetzt, man habe zu 10 CC. Probesäure 7,5 CC. Aetznatron gebraucht, so müssen 7,5 CC. Aetznatron zu 10 CC. verdünnt werden, oder 75 CC. zu 100 oder 750 CC. müssen zu 1000 verdünnt werden. Zu diesem Zwecke bedient man sich des Mischcylinders oder der Mischflasche, Fig. 54 und 55 (a. f. S.). Es ist dies ein hoher, ziemlich weiter, geradwandiger Cylinder, der mit einem Glasstopfen verschlossen ist. Derselbe hat auf der ganzen Länge eine Graduirung in Cubikcentimeter von 5 zu 5 oder von 10 zu 10. In dem oben erwähnten besonderen Falle würde man von dem angewandten Aetznatron 750 CC. in diese Flasche einfüllen und dann mit destillirtem Wasser bis zu 1000 CC. verdünnen. Nachdem man gut umgeschüttelt hat, macht man mit dem Gemenge eine Probe. Man hebt 10 CC. Säure mit der Pipette aus der Flasche und lässt 10 CC. des gemengten Natrons zufließen. Es muss dabei der letzte Tropfen die blaue Farbe der bis dahin rothen Mischung hervorbringen. Sollte dies nicht der Fall sein, so ist entweder die Flüssigkeit schon früher blau geworden, in welchem Falle das Natron zu stark ist. Man setzt alsdann etwas Wasser zu, schüttelt um und wiederholt die Probe. Wenn sie damit stimmt, so macht man den Versuch mit zwei ganz genauen und gleichen Fünfzig-Cubik-Centimeter-Stechpipetten. Es ergibt sich alsdann vielleicht noch ein Fehler, welcher bei der kleineren Bürette unbemerkbar war und den man durch kleine Zusätze von Wasser oder

starkem Natron und nachherige Prüfung corrigirt. Ist man einmal so

Fig. 54.



Mischeylinder.

nahe gekommen, dass wenige Tropfen bei 10 CC. den ganzen Fehler ausmachen, so kommt man bei einem blossen Tasten schneller zum Ziele, als mit Berechnungen.

Der zweite Fall ist der, dass man zwei verschiedene Natronflüssigkeiten von der Bereitung her hat, indem die zweite Flüssigkeit für sich allein zu schwach ist. Alsdann verfährt man, wie in dem folgenden, ganz concreten Falle beschrieben ist.

Von der schwachen Flüssigkeit waren 15,1 CC. nothwendig, um 10 CC. Probesäure zu sättigen, von der starken nur 2,3 CC. Die Stärke der Flüssigkeiten ist offenbar umgekehrt, wie die Anzahl CC., welche man davon bedarf, um einen gleichen Effect hervorzubringen, und die beiden Flüssigkeiten, von denen man 15,1 und 2,3 CC. gebrauchte, verhalten sich in ihrer Stärke wie $\frac{1}{15,1}$ und $\frac{1}{2,3}$,

während die Stärke der normalen Flüssigkeit $\frac{1}{10}$ sein soll. Nehmen wir nun von der ersten Flüssigkeit x CC. und von der zweiten y CC., so ist

$$\text{I.} \quad \frac{x}{15,1} + \frac{y}{2,3} = \frac{x+y}{10}$$

und die zweite Gleichung ist selbstredend

$$\text{II.} \quad x + y = 1000.$$

Aus I. findet sich $\frac{x = 116,5 y}{11}$, aus II. ist $x = 1000 - y$; beide

Werthe gleichgesetzt giebt

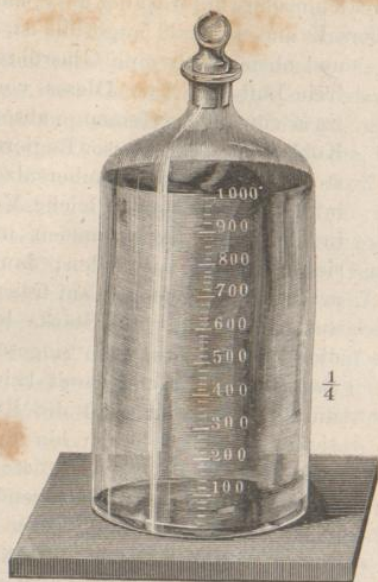
$$\frac{116,5 y}{11} = 1000 - y,$$

woraus $y = 89,9$ CC.,

also $x = 910,1$ CC.

Es wurden demnach 89,9, d. h. nahe 90 CC. von der starken Flüssigkeit in die Misch-

Fig. 55.



Mischflasche.

sigkeit in die Mischflasche gegeben und dann von der schwachen bis zu 1000 CC. nachgefüllt. Beim Probiren zeigte sich die Mischung vollkommen richtig, indem genau 50 CC. der einen und der anderen Flüssigkeit sich beim Zusatze des letzten Tropfens umfärbten.

Wenn man die Probe so ausführt, dass man misst, wie viel CC. Probesäure für je 10 CC. der zu mischenden Flüssigkeiten zu nehmen sind, um die blaue Farbe in roth zu ändern, so geben die erhaltenen CC. direct die Stärke

der Flüssigkeiten an und die Gleichung hat eine andere Gestalt.

In einem speciellen Falle forderten 10 CC. der starken Flüssigkeit 20,5 CC. Probesäure und der schwachen 4,85 CC. Nehme ich von der starken x CC., also von der schwachen $1000 - x$ CC., so ist

$$20,5 x + (1000 - x) 4,85 = 10 \cdot 1000, \text{ woraus } x = 329.$$

Es wurden demnach von der starken Flüssigkeit 329 (d. h. nahe 330) CC. in die Mischflasche gegeben und von der schwachen bis 1000 nachgefüllt. Beim Probiren erforderten 10 CC. des neuen Gemenges 10 CC. und 3 Tropfen Probesäure. Es war also sehr nahezu richtig, aber noch um die 3 Tropfen zu stark. Es wurden nun, da die übrigen 990 CC. um 99mal 3 Tropfen zu stark sind und etwa 30 Tropfen in dieser Bürette 1 CC. ausmachten, noch 9 CC. Wasser zugesetzt, wodurch die Mischung ganz richtig war.

Sobald die Flüssigkeit richtig hergestellt ist, kommt es darauf an, sie ohne Veränderung zu bewahren. Das ätzende Natron zieht in allen noch so gut verschlossenen Gefässen Kohlensäure an, indem die Wechsel des Barometerstandes und der Wärme ein beständiges Ein- und Ausreten von Luft veranlassen. Da man nun durch den besten Verschluss diesen Luftwechsel nicht verhindern kann, so dachte ich darauf, denselben gar nicht zu hindern, vielmehr auf einem vorgeschriebenen Wege frei

zu gestatten. Ich verschliesse deshalb die Flasche mit einem in Wachs getränkten Korkstopfen, den ich noch warm einsetze und bringe in diesem Kork eine sogenannte Chlorcalciumröhre an, die aber mit einem ausgetrockneten Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk angefüllt ist, Fig. 56,

Fig. 56.



Aufbewahrung von Aetznatron.

und oben durch eine Glasröhre in die freie Luft offen ist. Dieses von Graham empfohlene Gemenge absorbiert die Kohlensäure mit grosser Begierde. Man stosst krystallisirtes Glaubersalz und gebrannten Kalk, etwa gleiche Volumina, in einem Mörser zusammen und lässt sie vollständig ausquellen, dann trocknet man das Gemenge auf freiem Feuer aus. Man füllt die Stücke locker in die Glasröhre auf einen eingeschobenen Baumwollenpauisch, damit kein Pulver durchfalle. Man prüft die Röhre, ob sie nach beiden Seiten hin durchwegsam ist. Ich bewahre in dieser Art im Keller den Vorrath von ätzenden Alkalien und die Standgefässe im Laboratorium. Man findet nie eine Spur Kohlensäure in den Flüssigkeiten. Eine Füllung der Röhre kann viele Jahre lang vorhalten. In gleicher Art bewahre ich Barytwasser, welches die Flaschen innerlich sehr leicht mit einem weissen Ueberzuge bekleidet. Jahrelang aufbewahrtes Barytwasser ist vollkommen klar und die Flaschen durchsichtig.

Wenn man sich zu gewissen Zwecken des Ammoniaks mit Pipetten bedienen will, wie z. B. bei der Schnellessigfabrikation, so ist dazu das officinelle Ammoniak der Apotheken ganz brauchbar. 10 CC. Probe-säure, mit Lackmus versetzt, erforderten 1,7 CC. Ammoniak. Es kommen also auf das Litre 170 CC. Ammoniak und der Rest Wasser. Natürlich muss noch eine Probe nach der Mischung geschehen.

Viertes Capitel.

Die Pflanzenpigmente.

Man hat verschiedene Pflanzenkörper, welche durch ihre Farbenveränderung das Vorwalten von Alkali oder Säure anzeigen, immer zur Alkalimetrie angewendet. Der wichtigste und brauchbarste darunter ist das Lackmus. Es stellt bekanntlich kleine, blaue, würfelförmige Körper dar, in welchen der eigentliche Farbestoff mit absichtlich zugesetzten Erden verdickt ist. Aus diesen zu Pulver zerriebenen Stückchen wird der Farbestoff durch heisses Wasser ausgezogen. Man bringt auf 1 Thl. Lackmus 6 Thle. Wasser und stellt das Ganze längere Zeit ins Wasserbad oder erhitzt bis zum Kochen, worauf man nach einigem Erkalten filtrirt. Um diese Tinctur haltbar zu machen, setze ich 1 Thl. starken Weingeist zu und bewahre sie in unverschlossenen Gefässen. Die Lackmустinctur steht unter den Chemikern im Rufe der Nichthaltbarkeit. Dies ist allerdings der Fall, wenn man sie, wie es gewöhnlich geschieht, in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Indem ich einmal eine so zersörte und stinkende Lackmusflüssigkeit weggoss, das Glas aber mit seinem kleinen Reste offen hinstellte, bemerkte ich, dass nach zehn Minuten die entfärbte Flüssigkeit wieder eine schöne blaue Farbe angenommen hatte. Ich machte nun von Neuem eine Tinctur, verschloss sie luftdicht und hatte bald das Vergnügen, die Tinctur gestört zu sehen. Ich goss sie dann in eine offene Schale und sie nahm in Kurzem und zusehends wieder die blaue Farbe an. Indem die Farbe durch Luftzutritt hergestellt wird, muss sie offenbar durch eine Desoxydation zerstört worden sein. Sogar eine Tinctur, welche in einem offenen Glase bis in den engen Hals hinein stand, wurde entfärbt, weil hier der Luftzutritt zu klein war. Ich bewahre jetzt die Lackmустinctur in nicht ganz vollen offenen Flaschen auf und habe solche schon mehrere Jahre lang ohne Zersetzung stehen. Der kleine Zusatz Weingeist schützt sie um so mehr, ist aber auch entbehrlich. Diese so erhaltene Tinctur ist stark blau, im durchscheinenden, besonders künstlichen Lichte violett roth gefärbt. Sie enthält noch eine kleine Menge freies Alkali, welches man vorsichtig abstumpft. Man hat dazu zwei Wege. Entweder tröpfelt man vorsichtig eine verdünnte Säure hinzu, bis die Farbe aus dem tief Blauen in das Blauviolette übergeht, oder man kocht die Tinctur in einem offenen Gefässe mit Zusatz von etwas Salmiak. Es entwickelt sich dann Ammoniak; rothes Lackmuspapier, was darüber gehalten wird, nimmt eine blaue Farbe an. Aus diesem Grunde muss man eine Zeit lang kochen, damit das Ammoniak entweiche. Da kohlen-saures Kali und Natron, mit Salmiak gekocht, neutral wird, so ist auch anzunehmen, dass in diesem Falle eine neutrale Flüssigkeit hergestellt werde und dass die blauviolette Farbe die eigentliche Farbe des Lackmus ist, welche durch Säuren roth, durch Alkalien klar blau wird. Es erscheinen im

neutralen. Violett die beiden Farbentöne der sauren und alkalischen Reaction einfach gemischt. Dagegen ist es auch wichtig, keinen Salmiak im Ueberschuss anzuwenden, indem Fälle vorkommen, wo alkalische Flüssigkeiten heiss mit der Lackmustinctur zusammenkommen. Es würden alsdann kleine Mengen des fixen Alkalis durch Zersetzung des Salmiaks und Verflüchtigung des Ammoniaks gesättigt werden.

Wenn man die Tinctur durch Säuren empfindlich machen will, so darf man auch nicht jede Säure nehmen, so z. B. nicht Schwefelsäure, weil bei Barytoperationen Niederschläge entstehen. Dasselbe gilt von der Kleesäure. Man würde deshalb solche Säuren vorziehen, welche nur lösliche Salze haben, wie Essigsäure und Salpetersäure.

Die fertig gemachte Tinctur bewahrt man in einem offenen Glase mit darin stehender Pipette, Fig. 57, an welcher ganze CC. markirt sind. Es ist dadurch immer Luftzutritt gegeben und man hat an der Pipette ein bequemes Maass, um immer gleiche Mengen Tinctur nehmen zu können.

Fig. 57.



Lackmustinctur mit Pipette.

Andere bedienen sich statt des Lackmus der geistigen Tinctur von Campechen- und Fernambukholz. Diese haben eine deutlich gelbe Farbe, welche durch Säuren sehr hell wird. Durch Alkalien wird Fernambuktinctur schön klar violett, die Campechenholztinctur dunkel violett.

Die doppelt kohlensauren Alkalien und die freie Kohlensäure wirken ebenfalls auf das Pigment, und eine fast gelbe Lösung lässt sich wieder violett kochen, indem man die doppelt kohlensauren Alkalien zerstört. Wenn man destillirtes Wasser mit diesen Tincturen färbt, so ist der Farbenübergang allerdings sehr scharf bei einem Tropfen; sind aber grössere Mengen von Salz vorhanden, worunter kohlensaures Alkali, so ist der Uebergang langsamer und nicht so zuverlässig. Bei öfterem Uebergange von einem zum anderen habe ich den Farbenwechsel des Lackmuspigmentes immer am deutlichsten gefunden.

Sehr wünschenswerth wäre ein Farbestoff, der im sauren Zustande ganz farblos und im alkalischen erst gefärbt erschiene. Ein solcher ist mir jedoch nicht bekannt. Man hat ein solches in der sauren Auflösung des gallussauren Eisenoxyds gesucht. Dieser Körper ist erst in einer grösseren Menge freier Säure löslich und wird bei der Fällung dann allmählig niedergeschlagen, so dass die ganze Erscheinung der Färbung längere Zeit dauert. Nimmt man nur sehr wenig, so tritt die Färbung schwach ein, nimmt man mehr davon, so dauert die Fällung so lange, als die zur Lösung nöthige Säure im Sättigen begriffen ist.

Als acidimetrisches Mittel hatte ich eine Auflösung von Chlorsilber in Aetzammoniak vorgeschlagen. Sobald die letzte Menge des Ammoniaks gesättigt ist, schlägt sich aus der wasserklaren Flüssigkeit weisses Chlorsilber bleibend nieder. Die Erscheinung ist ziemlich deutlich, allein die Flüssigkeit leidet an der Flüchtigkeit des Ammoniaks und an dem Umstande, dass nun die zu prüfende Substanz in Natura oder in passender Verdünnung aus dem Maassgefässe zugesetzt werden muss, während bei der anderen Methode immer dieselben vorbereiteten Flüssigkeiten in der Bürette bleiben.

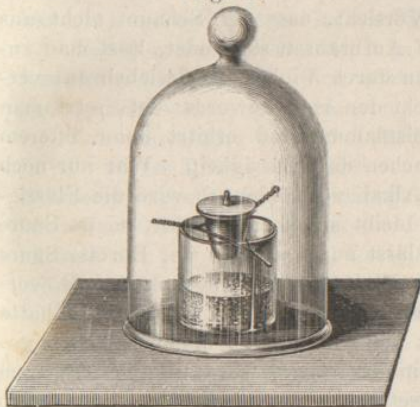
Ein mit Kupfersalz blau gefärbtes Ammoniak hat dieselben Nachtheile und zeigt das Verschwinden der blauen Farbe noch langsamer *).

Fünftes Capitel.

Die alkalimetrische Operation selbst.

Die Alkalien, welche einer alkalimetrischen Werthbestimmung unterworfen werden, enthalten ohne Ausnahme eine gewisse Quantität Wasser, welche zum Theil zufällig ist, zum Theil auch von selbst dazu gehört, wenn sie im krystallisirten Zustande vorhanden sind. Dieses Wasser wird in dem ersten Falle jedesmal vorher entfernt, weil es, obgleich es den alkalimetrischen Werth der Waare um sein ganzes Gewicht schwächt, dennoch nicht so nachtheilig ist, als wenn statt seines Gewichtes andere Salze vorhanden wären. Die Wasserbestimmung ge-

Fig. 58.



Exsiccator.

schieht durch Glühen in dem Platintiegel und Bestimmung des Gewichtsverlustes. Man wägt im Tiegel eine beliebige Menge der Substanz, etwa 3 bis 4 Grm. ab, erhitzt sie über der Spirituslampe bis zum Glühen und lässt unter einer Glasglocke mit Chlorcalcium erkalten, Fig. 58. Nach dem vollständigen Erkalten setzt man den bedeckten Platintiegel auf die Wage und bestimmt den Gewichtsverlust, indem man den Rückstand auswägt und durch Abzug des Restes von dem ganzen Gewichte denselben findet.

*) In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Kieffer (Ann. d. Chemie und Pharm. Bd. 93, S. 386) wird dieses Mittel zur alkalimetrischen Maassanalyse empfohlen. Ich fand jedoch keine Veranlassung, das oben bereits Gedruckte zu ändern.

Man berechnet den Wassergehalt auf Procente und giebt ihn als solchen in der Analyse an.

Die geglühte Substanz, welche man eben gewogen hat, kann man mit diesem Gewichte zur Analyse nehmen. Man bringt sie in eine Kochflasche, setzt destillirtes Wasser zu und löst auf. Im Falle erdige Bestandtheile zurückbleiben, muss man davon abfiltriren und vollständig auswaschen. Löst sich aber die Substanz vollkommen auf, so setzt man sogleich 1 bis 2 CC. Lackmustinctur zu und bringt das Glas unter die mit Normalkleesäure bis 0 gefüllte Bürette, Fig. 1. In diese giesst man die Säure mit Hülfe eines Trichters, welcher unten seitwärts gebogen ist, damit die Flüssigkeit an die Wände rinne, nicht direct falle und keinen Schaum bewirke. Man giesst einen Finger hoch über die Marke, öffnet dann den Quetschhahn durch einen kräftigen Druck einmal ganz, damit sich das Ausflussröhrchen mit Flüssigkeit fülle, dann lässt man die Flüssigkeit langsam bis an diesen Strich sinken. Die noch abfließenden Tropfen lässt man in ein anderes Gefäss oder in das Gefäss der Normal-säure zurückfallen, wozu die bewegliche Cautschukröhre das Mittel bietet. Um dieses erste Füllen recht scharf machen zu können, hält man mit der linken Hand das halbschwarze Papier (Fig. 11) hinter die Röhre, so dass volles Tageslicht auf das Papier falle. Der schwarze Theil wird zu unterst gehalten und der Rand des schwarzen Papiers ungefähr 2 Millimeter unter den mit 0 bezeichneten Strich. Mit der rechten Hand fasst man die Griffplatten des Quetschahns und drückt sanft, bis die Flüssigkeit genau, wie in Fig. 11, bis an die Marke herabgesunken ist. Dies verrichtet man gewöhnlich im Stehen. Man setzt sich nun vor die Bürette und lässt Säure in vollem Strahl in das Alkali laufen. Es findet nach einer gewissen Zeit Aufbrausen statt, welches man durch Umschütteln befördert, mit der Vorsicht, dass der Schaum nicht aus dem Glase steige. So lange noch Aufbrausen stattfindet, lässt man zu-laufen, bis die Farbe sich aus Blau durch Violett ins Zwiebelrothe ver-wandelt. Sobald die Farbe entschieden roth geworden ist, setzt man die Kochflasche auf eine Weingeistflamme und erhitzt unter öfterem starken Umschwenken bis zum Kochen der Flüssigkeit. War nur noch unzersetztes doppelt kohlen-saures Alkali vorhanden, so wird die Flüssig-keit durch Kochen wieder blau; bleibt sie aber hellroth, so ist Säure im Ueberschuss vorhanden. Man lässt nun noch aus der Bürette Säure hinzu bis zu der nächsten ganzen Zehnerzahl. Hatte man z. B. vor-läufig nur 37,5 CC. gehabt, so lässt man bis 40 CC. ablaufen, hatte man erst 64 CC. gehabt, so lässt man bis 70 CC. ablaufen. Dies ge-schieht deshalb, weil die Zehner in der Bürette direct durch Abwägen des ausfließenden Wassers festgesetzt, die Zwischenzahlen aber durch Eintheilung gewonnen sind. Man hat nun eine stark saure Flüssigkeit, aus welcher man durch Kochen und Ausblasen alle Kohlensäure leicht entfernen kann. Man hält eine ziemlich weite Glasröhre in die heisse Kochflasche und bläst erst hinein, um das Uebermaass der Kohlensäure

zu entfernen, dann saugt man aus, wodurch gewöhnliche Luft in die Flasche hineintritt. Es muss jetzt die Menge der zu viel zugesetzten Säure bestimmt werden. Man kann dies mit einer in Zehntel-CC. getheilten Bürette oder Pipette thun.

Da die Operation sehr schnell vor sich geht, so nehme ich häufig die Pipette von 10 CC. (Fig. 42, S. 27). Man saugt aus der Natronflasche auf, bis über 0, schliesst die Pipette mit dem an den Lippen befeuchteten Finger und lässt bis 0 ablaufen. Jetzt bringt man die Pipette über die Kochflasche, hält die Spitze hinein bis durch den Hals und lässt einlaufen, während man mit der linken Hand umschwenkt. Wenn durch die ersten Tropfen gar keine blaue Färbung entsteht, so ist viel Säure im Ueberschuss und man kann etwas stärker laufen lassen. Sobald aber die hineinfallenden Tropfen immer grössere blaue Stellen machen, lässt man tropfenweise fallen und schüttelt zwischen jedem Tropfen um. Es entsteht gegen Ende der Sättigung ganz kurz eine violette Nüance, die beim nächsten Tropfen in Blau übergeht. Man liest nun die verbrauchten CC. an der Pipette ab und notirt sie. Da das Alkali sich mit der Säure Volum gegen Volum sättigt, so zieht man die verbrauchten CC Alkali von denen der Säure ab und erhält dann die CC. Säure, welche von der zu untersuchenden Substanz gesättigt worden sind. Daraus berechnet man nun die Menge der Substanz, deren Natur man schon vorher kennt. Es wird durch diese Operation nicht erkannt, ob man Natron oder Kali vor sich habe, sondern nur wie viel Natron oder Kali, wenn man anderweitig weiss, dass es nur Natron oder Kali ist. Das Titriren ist also ein Wägen und die Wage giebt auch nur die Menge des Chlorsilbers, des schwefelsauren Baryts an, wenn man sicher weiss, dass es diese Körper sein müssen. Einen unbekanntem Körper zu wägen hat am Ende der Analyse keinen Sinn.

Die Berechnung der Körper geschieht in diesem Werke nach einem bestimmten Princip, nämlich nach Atomgewichten, welche inmer in ganzen Litren enthalten sind.

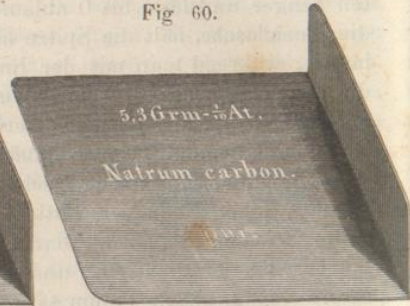
Die Probesäure enthält 1 Atomgewicht = 63 Grm. Kleesäure im Litre. Dieses Litre sättigt also von jedem Alkali ebenfalls ein Atom in Grammen ausgedrückt, folglich von kohlen-saurem Kali 69,11 Grm., von kohlen-saurem Natron 58 Grm., von Aetzkalk 28 Grm. u. s. w. Arbeitet man mit 100 CC. = $\frac{1}{10}$ Litre, so wird diese Menge auch $\frac{1}{10}$ Atom Alkali, in Grammen ausgedrückt, sättigen, folglich von kohlen-saurem Kali 6,911 Grm., von kohlen-saurem Natron 5,8 Grm., von Aetzkalk 2,8 Grm. Wenn man also 100 CC. Probesäure in die Bürette einfüllt, so würden diese bei chemisch reinen Stoffen, die man zu $\frac{1}{10}$ Atomgewicht abgewogen, ganz verbraucht werden und jedes CC. würde 1 Proc. der chemisch reinen Substanz vorstellen. Ist aber die Substanz nicht rein, so braucht man weniger als 100 CC. und die wirklich gebrauchten CC. stellen die Procente an chemisch reiner Substanz vor. Für Fabrikanten und für solche Geschäfte, worin sich dieselbe Arbeit

häufig wiederholt, ist es zweckmässig, die Atomgewichte in eigens zu-rechtgemachten Gewichtsstücken zu besitzen, die man dann ohne Wei-teres auf die im Gleichgewicht stehende Wage zu legen hat. Ich habe solche Gewichte aus Argentanblech gemacht, welches Metall sich wegen seiner Härte, seiner chemischen Indifferenz ganz besonders als Gewicht-metall empfiehlt. Die Plattenform bietet Raum genug, um die Bedeu-tung des Stückes mit Stahlbuchstaben darauf zu schlagen, Fig. 59 u. 60.

Fig. 59.



Fig. 60.



Atomgewichte zum Abwägen.

Diese Platten geben einen anschaulichen Begriff von der relativen Grösse der Atomgewichte. Man kann sie natürlich für andere Körper in glei-cher Art darstellen, wozu jedoch nur bei häufiger Wiederholung der-selben Arbeit Veranlassung ist. Wägt man also den zu prüfenden Kör-per mit diesem Gewichte ab, so stellt jedes verbrauchte CC. ein Procent der reinen Substanz dar. Man kann aber auch den Körper sogleich auf einen anderen Körper berechnet erhalten, wenn man das Atomgewicht des anderen Körpers abwägt. Das Atomgewicht des wasserleeren Kalis ist 47,11. Dieser Körper existirt gar nicht, würde aber, wenn er exi-stirte, in diesem Gewichte 1 Atom Kleesäure sättigen; ebenso würden 4,711 Grm. Kali 100 CC. Normalprobesäure sättigen. Wägt man also das kohlen-saure Kali im Atomgewicht des reinen wasserleeren Kalis ab, also 4,711 Grm., so stellt jedes verbrauchte CC. Säure 1 Proc. wasser-leeres Kali vor. Wägt man 5,611 Grm. ab ($47,11 + 9 = 56,11$), so würde der CC. 1 Proc. Kalihydrat vorstellen.

Man hat demnach bei allen Operationen, die so einfach sind, dass sich gleiche Atome sättigen oder zersetzen, immer nur $\frac{1}{10}$ Atom des-jenigen Körpers abzuwägen, dessen Gehalt oder Product man finden will, um in den verbrauchten CC. sogleich die Procente dieses Körpers zu haben. Beispielsweise: 1 At. Kohlen-säure wiegt 22; wägt man also 2,2 kohlen-saures Kali ab, so geben die CC. Säure die Procente an Kohlen-säure an.

1 At. Jodkalium wiegt 165,99; wägt man 16,599 Grm. kohlen-saures Kali ab, so geben die verbrauchten CC. Säure die Procente Jod-kalium an, die man aus dem vorliegenden kohlen-sauren Kali durch Sättigung mit Jodwasserstoffsäure oder mit Eisenjodür erhalten könnte.

Es giebt aber auch viele Fälle, wo man nicht gerade ein bestimmtes Gewicht nehmen kann, sondern den Gehalt an einem gegebenen Objecte finden will. In diesem Falle findet eine einfache Berechnung statt nach den ursprünglichen Zahlen der Atomgewichte. Gesetzt, man hätte zu einer unbestimmten Menge kohlen-sauren Kalis 45 CC. Säure verbraucht, so hat man ganz einfach den Ansatz: 100 CC. : 6,911 kohlen-saurem Kali = 45 CC.: x kohlen-saurem Kali, woraus $x = \frac{6,911 \cdot 45}{100}$ = 3,109 Grm. kohlen-saurem Kali gefunden wird.

Um diese Proportionalrechnung in eine einfache Addition zu verwandeln, kann man im Voraus die Berechnung auf die neun Ziffern ausführen. Wir wissen, dass 1000 CC. Probesäure 69,11 Grm. kohlen-saures Kali anzeigen; jeder CC. zeigt also $\frac{69,11}{1000} = 0,06911$ Grm. kohlen-saures Kali an. Wir erhalten also eine Tafel von folgender Gestalt:

	Cubikcentimeter								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kohlen-saur. Kali	0,06911	0,13822	0,20733	0,27644	0,34555	0,41466	0,48377	0,55288	0,62199

Berechnen wir nach dieser Tafel die beispielsweise angenommenen 45 CC., so haben wir

40 CC. = 2,7644 (nämlich in der Columne 4 das Komma eine Stelle rechts)

+ 5 CC. = 0,3455

macht 3,1099 Grm., wie oben.

Es ist demnach in allen Fällen die Berechnung in eine einfache Addition verwandelt, welche eben so genau ist wie die Proportionalrechnung, wenn man die ganzen Atomgewichte in die Tafel aufnimmt.

Bei vielen anderen Analysen, wie bei den Reductions- und Oxydationsanalysen, der Bestimmung des Silbers, der Blausäure werden die Flüssigkeiten zu $\frac{1}{10}$ der gewöhnlichen Stärke genommen. Es kommt also auf das Litre statt 1 Atomgewicht nur $\frac{1}{10}$ At. und auf 100 CC. nur $\frac{1}{100}$ At. Dies hier nur beiläufig. Solche Flüssigkeiten werden Zehend Normal genannt.

Sechstes Capitel.

K a l i.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 C. . Normalsäure ist gleich
1) Kalium	K	39,11	3,911 Grm.	0,03911 Grm.
2) Kali	KO	47,11	4,711	0,04711
3) Kalihydrat . . .	KO + HO	56,11	5,611	0,05611
4) Kohlensaur. Kali	KO + CO ₂	69,11	6,911	0,06911
5) Doppelt kohlen. Kali	KO + 2CO ₂ + HO	100,11	10,011	0,10011

Das wichtigste Kalisalz, welches alkalimetrisch bestimmt wird, ist die Pottasche. Sie kommt aus verschiedenen Ländern in ungleicher Qualität und mit ungleichen Beimengungen. Die gemeine Landpottasche enthält neben dem reinen kohlen-sauren Kali noch viel schwefelsaures Kali, etwas kieselsaures Kali, Chlorkalium und unlösliche Erdsalze mit Eisenoxyd und Spuren von Manganoxyd. Von diesen Stoffen müssen die Erden, welche wie die kohlen-sauren Alkalien abstumpfend wirken, durchaus entfernt werden. Um jedoch hier nicht das Gewicht der Substanz zu alteriren, muss diese erst gewogen und ihr Wassergehalt durch Glühen bestimmt werden. War die Probe schlecht verschlossen oder in Papiersäcken oder Blasen verpackt verschickt, so hat die Wasserbestimmung keinen Werth mehr, weil sie doch mit der ursprünglichen Substanz nicht mehr stimmt. Man glüht alsdann die Pottasche ohne Weiteres und wägt von derselben $\frac{1}{10}$ Atom = 6,92 Grm. oder sonst eine beliebige Menge ab. Die gewogene Menge bringt man in eine Glasflasche, einen Stehkolben, giesst Wasser darauf und löst. Es wird dann das Ganze auf ein Filtrum gebracht und dieses vollkommen mit destillirtem Wasser nachgewaschen, bis das Ablaufende rothes Lackmuspapier nicht mehr blau macht. Um des Auswaschens überhoben zu sein, kann man das rohe Gewicht in einem Dreihundert-Cub.-Cent.-Kolben auflösen, bis an die Marke mit Wasser verdünnen und nun filtriren. Von dem Filtrat pipettirt man 100 CC. heraus und nimmt die verbrauchten CC. dreimal. Der Fehler, den man wegen des Schlammes macht, ist ausserordentlich unbedeutend. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Lackmüstinctur versetzt und nach dem im vorigen Capitel beschriebenen Verfahren gesättigt. Man erfährt so die Anzahl CC., welche von dem Kali gesättigt wurden, und diese sind ohne Weiteres die Procente an kohlen-saurem Kali

wenn man 6,911 Grm. davon in Arbeit genommen hat. Im anderen Falle werden die CC. nach der an der Spitze stehenden Tafel berechnet.

Alle neutralen Salze, welche in der Pottasche enthalten sein können, stören die Erscheinung nicht; denn wenn sie auch von der Probesäure zersetzt würden, so würde die Wirkung der freigemachten Säure ganz gleich der der Probesäure selbst sein. Es können aber keine neutralen Salze eher durch die Probesäure zersetzt werden, bis das kohlen-saure Kali selbst zersetzt ist, und dieser Punkt giebt sich durch die Färbung der Lackmustinctur zu erkennen. Da die Kleesäure wohl beim Kochen Chlorwasserstoffsäure austreiben könnte, so ist die Zersetzung nur durch starkes Erwärmen und öfteres Schütteln zu bewirken. In jedem Falle ist die Kleesäure nicht so gefährlich, wie die Schwefelsäure, welche leicht Salzsäure austreiben könnte, aber auch nicht bei starker Verdünnung.

Aetzkali wirkt wie kohlen-saures Kali und wird als solches berechnet. Kommt es darauf an, seine Menge genau zu bestimmen, so genügt diese Methode nicht.

Kiesel-saures Kali wirkt wie kohlen-saures Kali, indem die Kiesel-erde in Freiheit gesetzt wird und gemeiniglich in Lösung bleibt. Allein das kiesel-saure Kali wirkt auch in der Anwendung wie kohlen-saures Kali, mag es nun durch Aetzkalk bei der Seifenbereitung oder durch Essigsäure, Jodwasserstoffsäure oder sonst wie zersetzt werden. Man hat deshalb nicht nöthig, darauf eine besondere Rücksicht zu nehmen.

Schwefelkalium wirkt ebenfalls alkalisch. Man erfährt seine Anwesenheit dadurch, dass die Probe beim Uebersättigen nach Schwefelwasserstoff riecht. Die Mengen sind im Allgemeinen sehr unbedeutend und auch, wie das kiesel-saure Kali, in den meisten Fällen derjenigen Menge kohlen-sauren Kalis äquivalent, welche durch die zu ihrer Zersetzung nöthige Menge Probesäure angezeigt wird. Schwefelkalium giebt bei der Sättigung mit Säuren reines Kalisalz und selbst bei der Seifenbereitung Seife. Bei der Anwendung der Pottasche verschwindet es bald, wenn sie gelöst ist und verwendet wird. In der amerikanischen Pottasche war es sonst in einiger Menge vorhanden, so dass sie stellenweise roth und gelbroth aussah. Wegen seines seltenen Vorkommens und der Aehnlichkeit seines Verhaltens mit reinem Kali bedarf es keiner besonderen Berücksichtigung.

Analysen.

1) 2,3035 Grm. chemisch reines kohlen-saures Kali aus Weinstein durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Eindampfen in einer silbernen Schale dargestellt. Die Menge war willkürlich und wurde nach dem Glühen im Platintiegel bestimmt. Das Abwägen bestimmter Mengen hat bei diesem Körper wegen seiner grossen wasseranziehenden Kraft weniger Sicherheit. Es wurden 35 CC. Normalprobesäure zu-

gelassen und nachher durch 3,1 CC. Normalnatronlösung die blaue Farbe wieder hergestellt. Es waren also $35 - 3,1 = 31,9$ CC. Säure verbraucht worden. Diese berechnen sich nach der Tabelle:

$$30 \text{ CC.} = 2,0733$$

$$1 \text{ „} = 0,06911$$

$$0,9 \text{ „} = 0,062199$$

$$\text{Summa} \dots 2,204609 \text{ Grm. statt } 2,2035 \text{ Grm.}$$

2) Eine Portion frisch geglühtes reines kohlen-saures Kali wog 2,373 Grm. Es wurde dazu das Aequivalent Kleesäure zu 2,160 Grm. berechnet und diese Menge ganz genau abgewogen. Beide Körper wurden vorsichtig in eine Kochflasche gebracht, Wasser hinzugefügt und abgekocht. Nun wurde Lackmustinctur hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde violett roth. 1 Tropfen Normalnatronlösung machte klar blau, der zweite Tropfen stark blau ohne allen rothen Schein, der dritte Tropfen that nichts mehr; 1 Tropfen Normalsäure zugesetzt that nichts; der zweite Tropfen machte etwas violett, der dritte Tropfen roth violett, der vierte Tropfen sichtbar roth. Man sieht also, dass die Aequivalente dieser Stoffe in der Ausführung sich vollkommen sättigen, dass man höchstens nur um einen Tropfen der Probestlüssigkeit im Unklaren ist und dass man die Sättigung bis zur violetten Farbe treiben muss, ohne darüber hinaus zu gehen. Ich lese deshalb ab, wenn die Farbennüance violett ist und lasse noch einen Tropfen Natronlösung nachfallen; wenn dieser dann ganz blau macht, so lasse ich es bei der vorherigen Ablesung bewenden; bringt er aber nicht blau hervor, so lese ich nach dem Tropfen ab und lasse noch einen Tropfen Natronlösung hinzukommen, der jetzt fast immer die Wirkung hervorbringt.

3) 3,129 Grm. chemisch reines kohlen-saures Kali wurden gelöst, mit Lackmus versetzt und aus zwei neben einander stehenden Büretten, die eine mit Probesäure, die andere mit Probenatron gefüllt, abtitrirt. Da beide Büretten immer die ausgelaufene Quantität Flüssigkeit zeigen, so kann man jede verdorbene Analyse sogleich wieder in Ordnung bringen, wenn man von Neuem mit Säure übersättigt und dann mit Alkali nachfolgt, so dass der letzte Tropfen violett macht. Es wurden deshalb die Ablesungen immer gleich nach der Sättigung gemacht. Das erste Mal wurden 50 CC. Säure gegeben und dagegen 4,9 CC. Natron gebraucht. Nun wurde die Säure in beliebigem Gusse hinzugelassen und nach der Sättigung abgelesen. Jede Ablesung ist eine Analyse. Es zeigten sich die folgenden Zahlen:

Stand der Säurebürette.	Stand der Alkalibürette.	Verbrauchte CC. Säure.
50	4,9	45,1
52,4	7,8	45,1
53,3	8,2	45,1
53,9	8,8	45,1
55,6	10,45	45,15
56,2	11,1	45,1

Die überwiegende Zahl der Ablesungen gab 45,1 CC. Säure und diese berechnen sich nach der Tafel:

$$40 \text{ CC.} = 2,7644$$

$$5 \text{ „} = 0,34555$$

$$0,1 \text{ „} = 0,006911$$

$$\text{Summa} \dots 3,116861 \text{ Grm. statt } 3,129 \text{ Grm.}$$

4) 2,3555 Grm. reines kohlen-saures Kali, dazu 37 CC. Säure und rückwärts 2,9 Natronlösung = 34,1 CC. Säure.

Diese berechnen sich zu 2,356651 Grm. statt 2,3555. Differenz 1 Milligramm.

5) 1,857 Grm. reines kohlen-saures Kali, dazu 32 CC. Säure und 5,1 Natronlösung = 26,9 CC. Säure = 1,859 Grm. kohlen-saures Kali statt 1,857. Differenz 2 Milligramm.

Alle diese Proben waren Controlproben, indem die Menge der Substanz bekannt war. Das kohlen-saure Kali war aufs Schärfste auf Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure geprüft und frei gefunden worden. Man ersieht aus diesen Beispielen, dass sich die Methode in der vorliegenden Form weit über die Anforderungen des technischen Bedürfnisses hinausbewegt und vollkommen den analytischen Methoden anschliesst, ja bei diesen Körpern, den Alkalien, welche zufällig keine guten analytischen Methoden darbieten, dieselben bei Weitem übertrifft. Wie wollte man kohlen-saures Natron analytisch bestimmen, wenn es noch mit Chlornatrium gemischt wäre? Mit Schwefelsäure zu sättigen und als Glaubersalz zu bestimmen, nöthigt zu einer quantitativen Bestimmung des Chlornatriums; ebenso die Zersetzung mit Salmiak und Bestimmung des Chlors durch Silber. Es erreicht demnach in diesem Falle die analytische Methode nicht das Titirverfahren an Genauigkeit, geschweige an Ersparung von Zeit und Mühe.

Ein ganz wesentlicher Vorzug des Titirverfahrens besteht darin, dass man von dem unsichern Gewichte grosser Gefässe, der Platintiegel, der Entwicklungsapparate, der Filteraschen ganz befreit ist. Die so schöne Methode von Fresenius und Will zur Bestimmung der Alkalien aus dem Verluste von Kohlensäure giebt wegen der grossen

hyroskopischen Fläche der Apparate kein so sicheres Resultat, als man davon erwarten sollte. Die Gefäße müssen zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure erwärmt werden und nehmen nachher nicht leicht wieder ihr voriges Gewicht an. Dasselbe gilt von der Braunsteinanalyse.

Nachdem die Zuverlässigkeit der Methode an Substanzen von bekanntem Gehalte geprüft ist, kann es erlaubt erscheinen, dieselbe zu Substanzen von unbekanntem Gehalte, also zu wirklichen Analysen anzuwenden.

6) 2 Grm. calcinirte Tresterpottasche, frisch geglüht, sehr reine Stücke:

Säurebürette	34	36	40	41
Natronbürette	9,6	11,4	15,7	16,6
Verbrauchte CC. Säure . .	24,4	24,6	24,3	24,4

Im Mittel 24,4 CC. = 1,686 Grm. kohlen-saures Kali = 84,31 Proc.

7) 2 Grm. Pottasche, welche körnige Stücke enthielt, die nicht gleichartig waren:

Säurebürette	25,1	26	28	30	32
Natronbürette	1,2	2,1	4,2	6,2	8,2
Verbrauchte CC. Säure . .	23,9	23,9	23,8	23,8	23,8

Im Mittel 23,85 CC. = 1,6482 Grm. = 82,41 Proc. kohlen-s. Kali.

8) 3 Grm. derselben Pottasche gebrauchten im Mittel von fünf Repetitionen 35,5 CC. Säure = 2,4534 Grm. = 81,78 Proc. kohlen-saurem Kali.

9) 3,455 Grm. = $\frac{1}{20}$ Atom gemeine Landpottasche wurde filtrirt. 36 CC. Säure, 3 CC. Natron = 33 CC. verbrauchter Säure = 66 Proc. kohlen-saurem Kali.

Da hier nur $\frac{1}{20}$ statt $\frac{1}{10}$ Atom abgewogen wurde, so mussten die CC. Säure verdoppelt werden, um Proc. zu erhalten. Derselbe Versuch wiederholt gab genau dasselbe Resultat.

10) 5,088 Grm. Büchenholzkohlenasche, abgeseibt und frisch geglüht, wurden mit Wasser gekocht und filtrirt. Das Filtrat mit 14 CC. Probesäure hochroth und gekocht, wurde durch 5,4 CC. Probenatron violett-blau. Eine Repetition gab 15 CC. Säure und 6,4 CC. Natron, also in beiden Fällen 8,6 CC. verbrauchter Säure. Der Nachlauf des Filters, auf einem anderen Glase mit 0,2 CC. Säure versetzt, erforderte aus einer sehr dünnen Pipette, welche Hundertstel CC. zeigte, 0,07 CC. Normalnatron; also verbraucht 0,13 CC. Normalsäure. Dies zu den obigen 8,6 CC. addirt, giebt 8,73 CC. Säure = 0,6032 Grm. = 11,85 Proc. kohlen-saurem Kali.

11) 3,1025 Grm. frisch geglühte Cigarrenasche erhielt 3,6 CC. Säure, hochroth, dagegen 0,93 CC. Natron, bleibt 2,67 CC. verbrauchter Säure = 0,184 Grm. = 5,930 Proc. kohlen-saurem Kali.

12) 4,166 Grm. Aetzkalihydrat aus gewöhnlicher Pottasche bereitet. 64 CC. Säure, 1,9 CC. Natron = 62,1 CC. verbrauchter Säure = 3,48 Grm. = 83,64 Proc. Kalihydrat. Es zeigte sich gegen Ende

der Sättigung ein leichtes Aufbrausen, so dass ein Theil des Kalis im kohlen-sauren Zustande vorhanden gewesen sein musste. Es lässt sich das im kohlen-sauren Kali enthaltene Aetzkali, so wie das in dem Aetzkali enthaltene kohlen-saure Kali leicht und sicher durch Titriren bestimmen.

Barreswill hat für den ersten Fall die Methode angegeben, mit überschüssigem Chlorbaryum zu fällen und nach dem Filtriren den dem ätzenden Kali äquivalenten Aetz-baryt mit kohlen-saurem Gase zu fällen und sein Gewicht zu bestimmen. Ich glaube dieses Verfahren wesentlich verbessert und vereinfacht zu haben.

Man bestimmt den Werth des ganzen Alkalis durch Titriren mit Kleesäure, dann fällt man eine gleiche Menge Alkali durch Chlorbaryum, indem man mit vielem heissen destillirten Wasser verdünnt, trennt den kohlen-sauren Baryt durch Filtriren und bestimmt seine Menge durch Titriren mit Normalsalpetersäure, deren Darstellung und Anwendung unter „Baryt“ genauer wird gezeigt werden. Ich will hier nur sagen, dass die Normalsalpetersäure, der Normalkleesäure äquivalent, sich und das Normalnatron zu gleichen Volumen genau sättigt.

Es ist auch hier am besten die Beschreibung in einem concreten Falle mitzuthemen.

Es war eine Aetzkalilauge vorhanden, welche, wie das so üblich ist, auch etwas kohlen-saures Kali enthielt. Es sollen die Mengen beider Stoffe durch Titriren bestimmt werden.

5 CC. Aetzkalilauge wurden in ein vorher genau tarirtes Gläschen einlaufen gelassen und ausgewogen. Ihr Gewicht betrug 6,020 Grm.

Das specif. Gewicht ist also $\frac{6,020}{5} = 1,204$. Die Aetz-lauge wurde mit viel heissem Wasser in eine Dreihundert-Cub.-Cent.-Flasche gespült, mit Chlorbaryum versetzt, bis 0 angefüllt und verschlossen umgerüttelt, dann hingestellt. Da sich der Niederschlag nicht vollständig absetzte, so wurde rasch filtrirt. Von dem Filtrat wurden 100 CC. herausgenommen und mit Kleesäure titrirt. Sie erhielten 6,85 CC. Normalkleesäure (roth) und rückwärts 0,5 CC. Normalnatron (blau) = 6,35 CC. Normalkleesäure. Das zweite Drittel von der ganzen Menge wurde mit Normalsalpetersäure titrirt und es gingen ebenfalls 6,35 CC. darauf. Im Ganzen würden also dreimal 6,35 CC. = 19,05 CC. Normalkleesäure das Maass des ätzen-den Kalis sein. Es ist bei dieser Fällung nur nothwendig, eine zur Zersetzung des kohlen-sauren Kalis nöthige Menge Chlorbaryum zuzu-setzen, da es ganz gleichgültig ist, ob im Filtrat Aetzkali oder Aetz-baryt vorhanden sei. Nur darf kein Aetz-baryt gefällt und ungelöst sein.

Der mit heissem Wasser ausgewaschene kohlen-saure Baryt wurde nach durchstossenem Filtrum mit der Spritzflasche in eine Kochflasche gespült. Er erhielt 2,5 CC. Normalsalpetersäure, wurde dann zur Ver-treibung der Kohlen-säure stark erhitzt und dann mit Normalnatron blau titrirt, wovon 1 CC. gebraucht wurde. Es ist demnach 1,5 CC. Normal-salpetersäure das Maass des kohlen-sauren Kalis.

Es wurden nun zur Controle 5 CC. derselben Aetzkallilauge im Ganzen titirt und sie sättigten 21 CC. Normalkleesäure. Im ersten Falle hatten sie $19,05 + 1,5 = 20,55$ gesättigt, was also bis auf $\frac{1}{2}$ CC. übereinstimmt. Da jedoch die letzte Verfahrensart, die Alkalität im Ganzen, und das kohlen saure Alkali durch Fällung mit Chlorbaryum allein zu bestimmen, unsicher ist, so halte ich die zuletzt gewonnene Zahl für zuverlässiger. Demnach ist $1,5$ CC. Normalkleesäure = $0,10366$ Grm. kohlen saurem Kali und $21 - 1,5 = 19,5$ CC. = $1,094145$ Grm. Kalihydrat. Diese Mengen auf die 5 CC. = $6,020$ Grm berechnet, geben

kohlen saures Kali	1,722 Proc.
Kalihydrat	18,175 „
Wasser und Neutralsalze . . .	80,103 „
	<hr/> 100,000

Ist die Menge des kohlen sauren Alkalis vorwaltend, wie in der amerikanischen Pottasche und einigen Sodaarten, so titirt man die Alkalität im Ganzen; eine gleich grosse Menge fällt man mit Chlorbaryum, filtrirt rasch, bedeckt und titirt die Alkalität des Filtrats, welche dem ätzenden Alkali entspricht. Dass die Natronsalze in ganz gleicher Art behandelt und nur nach den vor Natron stehenden Zahlen berechnet werden, bedarf keiner Auseinandersetzung. So würde z. B. die obige Analyse, wenn sie für Aetnatron gegolten hätte,

kohlen saures Natron	1,320 Proc.
Natronhydrat	12,958 „
Wasser und Neutralsalze . . .	85,722 „
	<hr/> 100,000

gegeben haben.

Siebentes Capitel.

N a t r o n .

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
6) Natrium	Na	23	2,3 Grm.	0,023 Grm.
7) Natron, wasserleer	NaO	31	3,1	0,031
8) Natronhydrat	NaO + HO	40	4,0	0,040
9) Trocknes kohlen saures Natron	NaO + CO ₂	53	5,3	0,053
10) Krystallisirtes kohlen saures Natron	NaO + CO ₂ + 10 aq.	143	14,3	0,143
11) Doppelt kohlen saures Natron	NaO + 2CO ₂ + HO	84	8,4	0,084

Das wichtigste Natronsalz, welches durch Alkalimetrie bestimmt wird, ist das kohlen saure Natron mit und ohne Wasser. Dasselbe kommt im Handel unter dem Namen calcinirte und krystallisirte Soda vor. In Fabriken wird nur die calcinirte Soda verwendet. Sie stellt ein weisses oder etwas graues Pulver dar, welches grösstentheils aus reinem kohlen saurem Natron, daneben aus schwefelsaurem Natron und Kochsalz besteht. Häufig ist ein Theil des Natrons im ätzenden Zustande vorhanden. Dieses wird in der alkalimetrischen Probe als kohlen saures bestimmt, dem es auch in seiner Verwendung zu Seife und Glas ganz gleichkommt.

Mechanische Verunreinigungen, wie mit Kohle, kohlen saurem Kalk, Schwefelcalcium, werden durch Filtriren entfernt. Eine Sodaprobe, die sich nicht klar auflöst, wird vor der Sättigungsoperation filtrirt und das Filtrum gut ausgewaschen.

Kieselsaures Natron erscheint gleich dem kohlen sauren seinem Natrongehalt entsprechend alkalisch, ist übrigens selten und nur in kleiner Menge vorhanden.

Schwefelnatrium giebt sich durch den Geruch nach Schwefelwasserstoff bei der Sättigung zu erkennen. Es liesse sich allerdings durch Jodlösung titriren, wird aber von dem Fabrikanten nicht so hoch angeschlagen, um eine solche Mühe zu lohnen.

Unterschwefligsaures Natron ist ebenfalls zuweilen vorhanden. Man erkennt es, wenn die filtrirte Sodalösung, mit Schwefelsäure übersättigt und zum Kochen erhitzt, sich trübt. Das unterschwefligsaure Natron hat die Formel: $\text{NaO} + \text{S}_2\text{O}_2 + 5 \text{ aq.}$ Es reagirt nicht alkalisch. Wenn es durch Säuren zersetzt und die unterschweflige Säure durch Kochen zerstört wird, so zerfällt die unterschweflige Säure $= \text{S}_2\text{O}_2$ in 1 At. schweflige Säure, SO_2 , und 1 At. Schwefel, S. Das schwefligsaure Natron wird aber durch freie Säuren zersetzt und sein Natron sättigt einen Theil der Probesäure, wodurch die Soda etwas stärker erscheint, als sie in der That ist. Man bemerkt alsdann beim Kochen der sauren Lösung den Geruch nach schwefliger Säure.

Die Behandlung der Sodaprobe ist ganz wie die der Pottasche.

Analysen.

1) 2,283 Grm. frisch geglühtes, chemisch reines kohlen saures Natron erhielten 47 CC. Probesäure, und dagegen bis zur violetten Farbe 4,2 CC. Natron. Es sind also 42,8 CC. Säure verbraucht worden. Dies giebt 2,2684 Grm. kohlen saures Natron statt 2,283. Differenz 0,0146 Grm.

2) 7,628 Grm. frisch geglühtes reines kohlen saures Natron wurden zu 300 CC. gelöst in einer genau mit einem Strich geaicheten Flasche. Von dieser Lösung wurde $\frac{1}{6} = 50$ CC. herausgenommen und dazu 28 CC. Probesäure gegeben. Zur Sättigung wurden 4,1 CC. Probenatron zugefügt, so dass 23,9 CC. Probesäure verbraucht waren. Diese sechs-

mal genommen, würden für die ganze Menge 143,4 CC. Probesäure geben. Dies auf das Atomgewicht des kohlensauren Natrons zu 53 berechnet, würde 7,6002 Grm. kohlensaures Natron geben.

3) 3 Grm. trockenes kohlensaures Natron mit Lackmus, dazu 60 CC. Säure, ab 3,4 CC. Natron = 56,6 CC. verbrauchter Säure.

62 CC. Säure, ab 5,4 CC. Natron = 56,6 CC. verbrauchter Säure = 2,9998 Grm. kohlensaurem Natron statt 3 Grm.

Bis zum Eintreten der blauen Farbe titirt 62 CC. Säure, ab 5,5 CC. Natron = 56,5 CC. verbrauchter Säure = 2,9945 Grm. statt 3 Grm.

4) 3 Grm. trockenes kohlensaures Natron mit Lackmus und dazu gesetzt 3 Grm. Glaubersalz.

Es wurden durch Repetition folgende Mengen verbrauchter Säure erhalten: 56,8, 56,75, 56,7 und 56,7 CC. Das Mittel ist 56,74 CC., welche 3,007 Grm. statt 3 Grm. geben. Die neutralen schwefelsauren Salze der Alkalien haben, wie auch schon Gay-Lussac bemerkte, eine ganz schwach alkalische Reaction. Man sieht aber, dass sie so unbedeutend ist, dass sie innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler bleibt.

5) 3 Grm. trockenes kohlensaures Natron mit Fernambuktinctur gab in vier Repetitionen 56,4 CC. verbrauchter Säure = 2,9892 statt 3 Grm.

6) 5 Grm. krystallisirtes kohlensaures Natron, in einer geheizten Stube abgetrocknet und sehr wenig weiss geworden, gab in vier Repetitionen 34,8 CC. verbrauchter Säure = 4,9764 Grm. krystallisirtes kohlensaures Natron statt 5; berechnet man die verbrauchte Säure auf wasserleeres kohlensaures Natron, so geben sie 1,8444 Grm. Zur Controle wurden 5 Grm. von demselben krystallisirten kohlensauren Natron in einer Porcellanschale vollkommen entwässert und der Gewichtsverlust auf der Wage genau bestimmt. Der Gewichtsverlust betrug 3,150 Grm. = 63 Proc. Es sind also 37 Proc. kohlensaures Natron darin enthalten; 37 Proc. von 5 Grm. sind 1,85 Grm., und gefunden wurden 1,8444 Grm., mithin so genau, als es die schärfsten Gewichtsanalysen bei diesem Körper nicht geben können.

Ich will hierbei bemerken, dass frisch krystallisirtes kohlensaures Natron wegen zwischen den Blättern eingeschlossener Mutterlauge immer einen etwas grösseren Gehalt an Krystallwasser giebt. Man muss sich in Acht nehmen, dieses Salz nicht in einem Platin- oder Silberriegel auszutrocknen und zu glühen. Es sprengt leicht den Boden des Tiegels heraus oder bewirkt einen bedeutenden Riss an dem Rande des Bodens. Man muss deshalb eine flache Porzellanschale mit Tiegeldeckel von Porzellan zu dieser Arbeit nehmen.

Sämmtliche eben mitgetheilte analytische Belege haben eine solche Uebereinstimmung mit dem vorausbekannten Gewichte, dass man nun diese Methode mit Zuverlässigkeit auf Körper von unbekanntem Gehalte anwenden kann.

7) Ein im Brohlthale ausgewittertes Salz, vollkommen getrocknet. Es enthielt kein Kali und die Lösung brauste stark mit Säuren. Es musste also kohlensaures Natron enthalten.

3 Grm. dieses Salzes, mit kochendem destillirtem Wasser ausgezogen und filtrirt, dazu 25 CC. Probesäure, ab 11,7 Natron, lassen 13,3 CC. verbrauchte Säure = 0,7049 kohlensaurem Natron = 23,49 Proc.

8) 3 Grm. einer calcinirten Soda aus dem Handel, die für 85 Proc. ausgegeben wurde, im wasserleeren Zustande abgewogen, mit Lackmustinctur und Probekleesäure versetzt und mit Probenatron rückwärts titrirt, erhielt in drei Repetitionen:

Säure . .	51	52	53 CC.
Natron . .	2,5	3,8	4,6 „
	48,5	48,2	48,4 CC. Probesäure.

9) 3 Grm. derselben Soda mit Probesalpetersäure behandelt, erhielt in zwei Repetitionen:

Probesalpetersäure .	50	51
Probenatron	1,6	2,6
	48,4	48,4 CC. Probesäure.

Berechnen wir beide Analysen im Mittel zu 48,4 CC., so erhalten wir 2,5652 Grm. kohlensaures Natron = 85,5 Proc.

10) 8 Stück *Pastilles de Rippoldsau*, welche, wie die *Pastilles de Vichy*, doppelt kohlensaures Natron enthalten, in Wasser gelöst und erwärmt, wobei sich schon kohlensaures Gas entwickelte. Es wurden 4 CC. Probekleesäure zugegeben, wodurch das Gemenge hellroth wurde. Rückwärts 0,8 CC. Probenatron. Es sind also 3,2 CC. Probesäure gesättigt worden. Dies multiplicirt mit 0,084 (dem tausendsten Theile des Atoms des doppelt kohlensauren Natrons) giebt 0,27044 Grm. doppelt kohlensaures Natron. Demnach kommen auf 30 Stück *Pastilles* 1 Grm. doppelt kohlensaures Natron.

11) Aetznatronlauge.

Man pipettirt 5 oder 10 CC. in ein tarirtes Glas. Man erhält dadurch das absolute und specifische Gewicht der Flüssigkeit.

Man versetzt die pipettirte Menge mit Lackmustinctur, lässt Normalkleesäure bis zur deutlichen Röthung hinzuffliessen, erhitzt etwas, um kleine Mengen Kohlensäure auszutreiben und geht dann mit Normalnatron rückwärts.

Von einer vorhandenen Aetznatronlauge wurden 5 CC. mit der Pipette in ein genau tarirtes Glas einlaufen gelassen. Das Gewicht betrug in zwei Versuchen 6,030 Grm. und 6,02 Grm.; Mittel 6,025 Grm. Der fünfte Theil dieses Gewichtes ist das specifische Gewicht, also = 1,205.

5 CC. Aetznatronlauge erhielten:

- 1) 23,2 CC. Normalkleesäure (roth) und 0,6 CC. Normalnatron = 22,6 CC. Normalkleesäure.
- 2) 23 CC. Kleesäure und 0,6 CC. Normalnatron = 22,4 CC. Normalkleesäure.
- 3) 23 CC. Kleesäure und 0,4 CC. Normalnatron = 22,6 CC. Normalkleesäure.

Zwei Versuche geben also übereinstimmend 22,6 CC. Normalkleesäure.

Multiplieirt man diese Zahl mit 0,031, als dem tausendsten Theile von 1 Atom Natriumoxyd, so erhält man 0,7006 Natron, welche in 6,025 Grm. Lauge enthalten = 11,79 Proc. trockenem Aetznatron.

Multiplieirt man mit 0,040, als dem tausendsten Theile von $\text{NaO} + \text{HO}$, so erhält man 0,904 = 15,004 Proc. Natronhydrat.

Das in der Natronlauge enthaltene kohlen saure Natron ist natürlich als Aetznatron berechnet, gerade wie man bei der Sodaanalyse das Aetznatron als kohlen saures Natron bestimmt. Will man beide getrennt wissen, was bei käuflichen ätzenden Alkalien, die zur Seifensiederei angewendet werden, von Bedeutung ist, so bestimmt man einmal den Natrongehalt im Ganzen und die Kohlen säure durch Austreiben und Auffangen in Chlorcalciumammoniak, wie dies weiter unten gezeigt werden wird.

Auch kann man die Natronlauge mit einer sehr verdünnten warmen Chlorbaryumlösung mischen und absetzen lassen, dann die überstehende Flüssigkeit abgiessen oder abziehen, den Niederschlag auf einem Filtrum heiss auswaschen, bis das abfließende Wasser rothes Lackmuspapier nicht mehr blau färbt, das Filtrum mit dem Niederschlag zurück in die Fällungsflasche bringen und den gefällten kohlen sauren Baryt mit Normalsalpetersäure und Natron bestimmen, wie dies unter Kohlen säure genauer beschrieben wird.

Achtes Capitel.

A m m o n i a k.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
12) Ammoniak . .	NH_3	17	1,7 Grm.	0,017 Grm.
13) Salmiak	$\text{NH}_3 + \text{ClH}$	53,46	5,346	0,05346

Reines Ammoniak.

Das reine, in Wasser gelöste Ammoniak titirt sich mit der grössten Leichtigkeit. Man kann entweder das mit Lackmustrinctur versetzte, gewogene oder gemessene Ammoniak mit Kleesäure aus der Bürette violett titiren, oder man bestimmt die Menge des Ammoniaks, welche nothwendig ist, eine gemessene Quantität Kleesäure, die man mit der Pipette herausziehen kann und mit Lackmustrinctur versetzt, violett zu machen. Der folgende Tropfen macht vollkommen blau.

Um jedoch nicht das Ammoniak zu wägen, was zeitraubend ist, bestimmt man dessen specifisches Gewicht in beliebiger Weise und zieht mit der Pipette eine Anzahl Cubikcentimeter heraus, welche, mit dem specifischen Gewichte multiplicirt, das absolute Gewicht des Ammoniaks in Grammen geben. Gesetzt, man habe das specif. Gewicht = 0,96 gefunden, so wiegen 10 CC. genau zehnmal 0,96 oder 9,6 Grm. Wenn nun auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes ungefähr eben so viele Arbeit macht, als eine einmalige Abwägung von Ammoniak, so kann man diese Bestimmung zu Wiederholungen der Analyse benutzen, indem man nur mit der Pipette immer ganz gleiche genau gewogene Mengen Flüssigkeit mit einem Griffe herausnehmen kann. Man kann sich deshalb dieser Methode sehr bequem zur Bestimmung des specifischen und absoluten Gewichtes einer Flüssigkeit bedienen.

Man nehme dazu die Pipette, Fig. 61, welche bis an den Strich genau 10 CC. destillirtes Wasser von 14° R. ausfliessen lässt, und zwar, wie immer, mit Abstrich. Man bringe auf einer empfindlichen Wage ein leichtes Gläschen, welches 15 — 20 CC. fassen kann, ins Gleichgewicht, fülle die Pipette bis an den Strich mit der zu prüfenden Flüssigkeit und lasse den Inhalt in das Gläschen laufen, indem man zuletzt an den nassen Hals des Gläschens anstreicht. Nun wäge man die eingegossene Menge der Flüssigkeit aus. Man erhält so direct das absolute Gewicht der Flüssigkeit in Grammen ausgedrückt, und wenn man das Komma um eine Stelle zur Linken setzt, das specifische Gewicht gegen destillirtes Wasser bei 14° R. Denn da das Volum des Wassers genau 10 CC. ist, so ist das absolute Gewicht eines gleich grossen Volums einer anderen Flüssigkeit das specifische Gewicht derselben gegen Wasser als 10 angenommen und durch Versetzung des Kommas gegen Wasser als 1 angenommen,



10 CC. Pipette.

Eine Aetzammoniakflüssigkeit von 14^o R. wurde auf einer Wage (Pharmaceutische Technik 2. Aufl. S. 349, Fig. 297) gewogen und das spezifische Gewicht zu 0,9618 gefunden.

Die Cub.-Cent.-Pipette wurde von Neuem geprüft und genau zu 10 Grm. destillirtem Wasser von 14^o R. richtig gefunden. Es wurde diese Pipette mit dem Aetzammoniak gefüllt und in das vorher genau tarirte Gläschen auslaufen gelassen und das Gewicht mit Grammen ausgewogen; es fanden sich das erste Mal 9,6175 Grm. und bei einer Wiederholung das zweite Mal 9,618 Grm. Nach der letzten Angabe war das spezifische Gewicht 0,9618, welches vollkommen mit dem auf anderem Wege gefundenen spezifischen Gewichte stimmt, und zwar vollkommener, als ich es erwarten konnte. Man hat also in dieser Pipette immer 9,618 Grm. Flüssigkeit gefasst.

Fasst man eine Fünf-Cub.-Cent.-Pipette voll Ammoniak, so hat man fünfmal 0,9618 = 4,809 Grm. Ammoniak. Eine solche Menge forderte 26,9 CC. Normalkleesäure zur Hervorbringung der violetten Farbe. 26,9 CC. Säure entsprechen nach der oben gesetzten Tabelle 0,4573 Grm. wasserleerem Ammoniak, enthalten in 4,809 Grm. flüssigem Ammoniak = 9,509 Proc.

10 CC. = 9,618 Grm. Ammoniak forderten 54,2 CC. Probesäure = 0,9214 Grm. Ammoniak in 9,618 Grm. enthalten = 9,552 Proc.

20 CC. Probesäure wurden in ein Gläschen gebracht und aus einer in 50stel CC. getheilten Pipette das Ammoniak bis zum Farbenwechsel hinzugeköpft. Es waren 3,7 CC. Ammoniak verbraucht worden. Diese wiegen 3,7mal 0,9618 oder 3,558 Grm. 20 CC. Probesäure entsprechen nach der Tafel 0,34 Grm. Ammoniak, folglich sind in 3,558 Grm. flüssigem Ammoniak 0,34 Grm. trockenes enthalten. Dies berechnet sich zu 9,555 Proc.

Wir haben also in drei mit ganz verschiedenen Instrumenten und Methoden gemachten Versuchen die Zahlen 9,509, 9,552 und 9,555 Proc. gefunden. Diese stimmen in den Zehntelprocenten vollständig und variiren erst in den Hundertstelprocenten.

Otto hat in seiner Tabelle für ein Ammoniak von 16^o C. = 12,8 R. bei einem specifischen Gewichte von 0,9616 die Procentzahl 9,375, welches etwas weniger ist, als ich gefunden habe.

In jedem Falle sieht man die Anwendbarkeit und Schärfe der Methode zur Genüge.

Dagegen ist es umgekehrt schwierig, mit Natron eine mit Säure übersättigte Lösung eines Ammoniaksalzes blau zu titiren. Dies liegt an der Eigenschaft der Ammoniaksalze, selbst im neutralen Zustande die Lackmustinctur violett zu machen.

Es wurden zu zwei gleichen Mengen destillirtem Wasser mit einer Pipette gleiche Mengen Lackmustinctur gegeben. Beide Flüssigkeiten würden tief violett. Zu der einen wurde eine kleine Menge sublimirten Salmiaks gesetzt, und beide wurden zum Kochen erhitzt. Die reine

Flüssigkeit kochte sich ein wenig blauer, indem der Kohlensäuregehalt des destillirten Wassers entwich; die mit Salmiak versetzte Menge kochte sich hellroth, indem das freie Alkali des Lackmus sich mit der Säure des Salmiaks verband und das Ammoniak entwich.

Meine Versuche, das kohlen saure Ammoniak durch Uebersättigen mit Kleesäure und Rückwärtsgehen mit Natron zu titriren, gaben nicht so übereinstimmende Resultate, als ich sie bei anderen alkalimetrischen Prüfungen zu erhalten gewohnt war.

Ich gebe hier einige Details, wie ich sie erhalten habe:

1) 3,110 Grm. kohlen saures Ammoniak von unbekannter Beschaffenheit, welches aber nach seiner Weisse einen Gehalt an doppelt kohlen saurem Salze verrieth, erhielten 46 CC. Kleesäure und rückwärts 4,2 CC. Aetznatron. Es waren also 41,8 CC. Säure verbraucht worden. Diese berechnen sich zu 0,7106 Grm. Ammoniak = 22,85 Proc.

2) 4,704 Grm. kohlen saures Ammoniak mit 65 CC. Probesäure, davon 3,7 CC. Natron, lassen 61,3 CC. verbrauchter Säure; diese berechnen sich zu 1,0421 Grm. Ammoniak = 22,15 Proc.

Aehnliche Differenzen zeigten sich mir bei Wiederholungen, welche ich nicht alle anführen will. Es ist wesentlich, dass man die erhitzte saure Flüssigkeit erst ganz abkühlen lasse, ehe man das Natron zu der übersäuerten Flüssigkeit setzt. Versäumt man dies, so verflüchtigt sich das in Freiheit gesetzte Ammoniak, und die blaue Farbe der Flüssigkeit wird von selbst wieder violett und röthlich.

3) Aus der hiesigen Steinkohlengasfabrik wurde mir eine Salzmasse von gelblicher Farbe und starkem Geruche nach Steinkohlentheer gebracht, welche sich in den Kühlräumen abgesetzt hatte. Sie war auf Platinblech vollkommen flüchtig, die Dämpfe unsichtbar und entwickelte mit Säuren Kohlensäure. Das Salz war durchsichtig, sehr hart, aber leicht in grossen Massen abzubröckeln und roch gar nicht nach Ammoniak. Selbst auf einem erhitzten Ofen verflüchtigte es sich nur wenig. Da es nach obigen Proben kohlen saures Ammoniak sein musste, so wurde es der maassanalytischen Prüfung unterworfen.

3,02 Grm. des lufttrockenen Salzes erhielten 40 CC. Normalkleesäure und bis zur violetten Farbe 2,2 CC. Normalnatron. Es waren also 37,8 CC. Normalkleesäure gesättigt. Diese Zahl mit 0,017 multiplicirt, giebt 0,6426 Grm. Ammoniak oder $\frac{0,6426 \cdot 100}{3,02} = 21,27$ Proc. Ammoniak.

3,088 Grm. desselben Salzes mit reinem Ammoniak versetzt und dann mit Chlorbaryum im Ueberschuss gefällt und gekocht, gab einen reichlichen Niederschlag von kohlen saurem Baryt, welcher mit heissem Wasser ausgewaschen und nach der unter „Baryt“ näher zu beschreibenden Methode mit Normalsalpetersäure und Natron bestimmt wurde. Der Niederschlag hatte 88,9 CC. Normalsalpetersäure und 12,2 CC. Normalnatron erhalten, als die Lackmustinctur die Abstumpfung der freien Säure anzeigte. Es waren also 76,7 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden.

Diese mit 0,022 (dem tausendsten Theile des Atomgewichtes der CO_2) multiplicirt, geben 1,6874 Grm. CO_2 . Diese auf 3,08³ berechnet, geben 54,64 Proc. CO_2 .

Unter den von Rose*) untersuchten Arten des kohlensauren Ammoniaks findet sich das doppelt kohlensaure Ammoniak von der Zusammensetzung:

		das vorliegende Salz
1 At. Ammoniak . . .	21,6	21,27
2 „ Kohlensäure . . .	55,72	54,64
2 „ Wasser	22,68	23,09.

Es ist demnach das in den Gasreinigungsapparaten sich absetzende feste Salz reines doppelt kohlensaures Ammoniak mit 2 At. Wasser. Im vorliegenden Falle kommt der kleine Gehalt an brenzlichem Oel unter die Columne Wasser, und es erscheinen demnach die beiden anderen Bestandtheile in gleichförmig verminderter Menge. Es erklärt sich durch diese Zusammensetzung die Geruchlosigkeit des Salzes.

Boussingault**) hat in einer Reihe von Versuchen den Ammoniakgehalt von Regen, Schnee, Fluss-, Quell- und Brunnenwasser durch Maassanalysen bestimmt. Seine Methode gründet sich darauf, dass bei der Destillation von Wasser, welches nur wenig Ammoniak enthält, dies in den ersten Portionen des Destillates vollständig enthalten sei. Er destillirt von 1 Litre Wasser, welchem zur Zersetzung der Ammoniaksalze und Bindung der Kohlensäure etwas Aetzkali oder Kalkmilch zugesetzt ist, 400 CC. ab, bei guter Abkühlung und der Vorsicht, dass nichts mechanisch überspritze. Die Menge des Ammoniaks bestimmt er mit einer titrirten Schwefelsäure, welche $\frac{1}{10}$ Atom der grossen Berzelius'schen Atomgewichte, also 61,250 Grm. Schwefelsäurehydrat im Litre enthält. Da unsere Normalsäure nur 49 Grm. Schwefelsäurehydrat enthalten würde, so ist sie noch schwächer, also empfindlicher, und kann unbedenklich statt dieser Säure genommen werden. Bei sehr geringem Ammoniakgehalt nimmt er die Säure noch schwächer, was uns auch bei unserer Stärke freisteht.

Ferner bedient er sich eines verdünnten Aetzkalis, welches vorher auf die Schwefelsäure titrirt oder ihr gleichgestellt ist. Hierbei bemerkt er auch, dass die bereits blau gewordene Flüssigkeit später wieder in Roth übergehe; es sei also abzulesen, wenn die Flüssigkeit zuerst in ihrer ganzen Masse eine blauliche Farbe zeige. Er übersättigt also das ammoniakalische Destillat mit einer gemessenen Menge seiner Normalschwefelsäure und geht dann mit dem Aetzkali rückwärts. Es ist dies

*) *Annal. der Pharmacie*, Bd. 30, S. 82.

**) *Annal. de Chim. et Phys.* 257; *Annal. der Chem. u. Pharm.* 88, 391; *Dingler's polytechn. Journal* 153, 453.

das Verfahren, welchem ich wegen der Wirkung der neutralen Ammoniaksalze auf Lackmustinctur eine geringere Schärfe zugeschrieben habe.

Es will mir scheinen, als seien Mengen von 1 Litre von so schwach ammoniakalischen Flüssigkeiten, als die natürlichen Wässer der Erde, zu klein, um zuverlässige Resultate zu erhalten, und auch dass man Brüche von Milligrammen weder mit der Maass- noch mit der Gewichtsanalyse genau bestimmen könne. Bei etwas grösseren Mengen geht dies ganz gut.

Ich will hier eine Analyse des Gaswassers auf seinen Ammoniakgehalt einschalten, da diese Bestimmung von technischer Wichtigkeit ist und die dazu anzuwendende Methode in die Reihe der technischen eintreten soll.

Das Gaswasser war nicht ganz frei von Regenwasser und also schwächer, als gewöhnliche gut aufgefangene Gaswasser zu sein pflegen. Dies ist jedoch hier ohne besondere Bedeutung.

75 CC. eines stark gelblichen Gaswassers wurden in einer passenden Kochflasche in dem nebenstehenden Apparate mit etwas Kalkmilch

Fig. 62.



Röhrenkühler.

vermischt und der Destillation unterworfen. Das Ende der Kühlröhre war durch eine Kautschukröhre mit einem knieförmig gebogenen Glasrohr versehen, welches die Destillate bis nahe an den Boden der Vorlageflasche führte, welche etwas destillirtes Wasser enthielt. Die einzelnen fractionirten Destillate wurden mit Lackmustinctur versetzt und mit Normalkleesäure roth titirt.

Es wurden verbraucht für das

erste Destillat	von	0	—	26	CC.
zweite	„	26	—	27,5	„
dritte	„	27,5	—	27,6	„
vierte	„	27,6	—	27,61	„

Das fünfte Destillat wurde durch den ersten Tropfen Kleesäure roth, folglich die Entwickelung des Ammoniaks beendigt. Da ich aber

mit blauer Lackmustinctur gearbeitet hatte, so mussten die sämmtlichen vereinigten Flüssigkeiten, welche 27,61 CC. Normalkleesäure erhalten hatten, mit Normalnatron wieder blau gemacht werden. Dazu wurden 0,2 CC. Normalnatron verbraucht, folglich ist das Maass des Ammoniaks, welches durch die vollständige Zersetzung des Gaswassers erhalten wurde, gleich 27,41 CC.; und diese sind gleich 27,41 mal 0,017 = 0,46597 Grm.

100 CC. würden demnach 0,621 Grm. und das Litre Gaswasser 6,21 Grm. Ammoniak enthalten.

Da das Gaswasser nur nach Maass angewendet wird, so war es nicht nothwendig, sein specifisches Gewicht zu bestimmen.

Neuntes Capitel.

Gebundenes Ammoniak in neutralen Salzen.

Wenn Ammoniaksalze ganz neutral sind, so bietet die Anwendung des titrirten ätzenden Natrons das bequemste Mittel, den Säuregehalt des Ammoniaksalzes und folglich auch den Ammoniakgehalt sehr genau zu bestimmen.

Wenn ein neutrales Ammoniaksalz mit überschüssigem ätzendem Natron anhaltend gekocht wird, so verflüchtigt sich das Ammoniak vollständig und die Säure bleibt an das Natron gebunden. Sie hat einen äquivalenten Theil des Natrons gesättigt und man hat nur noch den nicht gesättigten Theil durch Kleesäure aus der Bürette abzutitriren, um daraus den Ammoniakgehalt zu finden. Da hierbei alles Ammoniak entfernt ist, so hat man nur Aetznatron durch Kleesäure zu sättigen, wobei der Farbenwechsel sehr bestimmt und sichtbar ist.

Man muss in jedem Falle einen Ueberschuss von Natron angewendet haben. Ist dies nicht der Fall, so kocht sich die blaue Flüssigkeit violett. Die Operation führt sich in der folgenden Art aus.

Zunächst muss das fragliche Ammoniaksalz oder das Gemenge, worin ein solches enthalten ist, auf seine Neutralität geprüft werden. Ohne dies würde man unsicher bleiben, ob das Salz nicht mit freier Säure einen Theil des Natrons gesättigt habe, dem nun kein Theil des Ammoniaks entspricht. Wenn das Salz vollkommen neutral ist, so wägt man es in einer passenden Menge (2 bis 4 Grm.) genau ab, bringt diese in eine Kochflasche und giebt mit einer Pipette eine überschüssige Menge Probenatron nebst etwas Lackmustinctur hinzu.

Nach unserm Systeme, worin 1 Atom auf 1 Litre kommt, würden 100 CC. Probenatron $\frac{1}{10}$ Atom = 5,346 Grm. Salmiak zersetzen. Man hatte demnach für 100 CC. Probenatron weniger als 5,346 Grm. Salmiak zu nehmen. Z. B. auf 20 CC. Probenatron 1 Grm. Salmiak. In jedem Falle ist dann Natron im Ueberschuss. Die Kochflasche bringt

man auf eine Spiritusflamme und lässt kochen, indem man die Flasche mit einem Korkstopfen schliesst, der mit einer dünnen, offenen Glasröhre versehen ist. Die Wasser- und Ammoniakdämpfe strömen dann aus einer engen Oeffnung aus und man kann durch ein in den Dampfstrahl gehaltenes rothes Lackmuspapier oder noch besser durch ein in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getränktes Papier (Otto, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 93, S. 375), welches geschwärzt wird, aufs Schärfste erkennen, ob in dem Dampfe noch Ammoniak enthalten ist. Wenn durch die ausströmenden Wasserdämpfe das eine oder andere Papier gar nicht mehr verändert wird, kann man die Operation als beendet ansehen. Man lässt die Flasche etwas erkalten, bringt sie unter die mit Normalkleesäure gefüllte Bürette und lässt unter Umschwenken tropfenweise die Säure hineinfallen, bis die blaue Farbe in die violette verwandelt ist. Der folgende Tropfen macht dann ganz roth. Zieht man die verbrauchten CC. Säure von der Menge des ursprünglich zugesetzten Natrons ab, so erhält man die Menge des durch die Säure des neutralen Ammoniaksalzes gesättigten Probenatron. Nach der Tabelle berechnet man dann die Menge des neutralen Salzes oder des reinen Ammoniaks je nach dem Zweck der Analyse.

Analysen.

1 Grm. sehr reinen sublimirten Salmiaks mit 20 CC. Probenatron gekocht, bis die Dämpfe nicht mehr alkalisch reagirten, erforderte 1,2 CC. Kleesäure, um die blaue Farbe in violett zu verwandeln. Es waren also 18,8 CC. Natron gesättigt worden. Diese Zahl mit dem tausendsten Theile des Atomgewichts des Salmiaks 53,46 multiplicirt, giebt 1,005 Grm. Salmiak statt 1 Grm.

1 Grm. Salmiak in derselben Weise mit 20 CC. Probenatron behandelt, erforderte 1,3 CC. Kleesäure. Verbrauchtes Natron 18,7 CC. = 0,9997 Grm. Salmiak statt 1 Grm.

Das Mittel aus beiden Versuchen ist 1,00237 Grm. statt 1 Grm., was als sehr genau anzusehen ist.

Aus dem Umstande, dass sich ein neutrales Ammoniak Salz schärfer als kohlen-saures Ammoniak bestimmen lässt, wurde ich zu dem Versuche geführt, das kohlen-saure Ammoniak durch Salmiak hindurchzuführen und den Säuregehalt in diesem zu bestimmen.

2 Grm. kohlen-saures Ammoniak wurden in verdünnte Salzsäure geworfen und während des Aufbrausens eine Glasschale darüber gelegt. Die Flüssigkeit war nach der Lösung entschieden sauer, was durch einen Tropfen Lackmustinctur gefunden wurde. Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, eine stärkere Erhitzung des Salmiaks aber vermieden. Der trockene Salmiak wurde mit Wasser in eine Kochflasche gespült, mit 40 CC. Probenatron bis zur Vertreibung des Ammoniaks gekocht und dann mit Säure violett titirt. Es waren 12,5 CC. Säure

verbraucht worden. Das gesättigte Natron betrug demnach 27,5 CC. = 0,4675 reinem Ammoniak = 23,375 Proc.

Zum Gegenversuch wurden 2 Grm. desselben kohlen-sauren Ammoniaks mit 30 CC. Probesäure gekocht und nachher noch 2,6 CC. Natron erfordert. Es sind demnach 27,4 CC. Säure gesättigt worden = 0,4658 Grm. = 23,29 Proc. Ammoniak.

Zehntes Capitel.

Alkalische Erden.

Zur maassanalytischen Bestimmung der alkalischen Erden, so wie der Metalloxyde im reinen und kohlen-sauren Zustande eignet sich die Kleesäure nicht, weil sie mit diesen Körpern unlösliche Verbindungen bildet, welche die noch ungelösten Bestandtheile umhüllen und ihre fernere Zersetzung verhindern. Es musste demnach eine andere Säure gewählt werden, welche frei von diesem Fehler ist. Als eine solche bot sich mir die Salpetersäure dar, und die damit gemachten Versuche und Bestimmungen zeigten eine solche Schärfe, dass man auch füglich diese Säure als alkalimetrisches Mittel hätte anwenden können. Die Salpetersäure wirkt in der Verdünnung von 1 Atom aufs Litre sehr stark auf Lackmuspigment, und sie ist selbst beim Kochen in dieser Verdünnung nicht flüchtig, abgesehen davon, dass sie durch die Versuche selbst noch weit mehr verdünnt wird und vor der Erhitzung immer schon ein grosser Theil derselben gesättigt ist. Die Salpetersäure hat gegen die Kleesäure den Nachtheil, dass sie nicht sogleich durch eine einfache Lösung eine titrirte Flüssigkeit giebt, sondern dass erst der Titre durch einen Versuch bestimmt werden muss. Dagegen hat sie vor der Schwefelsäure und Salzsäure den Vorzug, dass sie mit allen Oxyden neutrale lösliche Salze giebt. Aus diesem Grunde eignet sie sich ganz besonders zur Bestimmung der Kohlensäure im gebundenen und freien Zustande. Die Salpetersäure muss vorher titriert werden, entweder ihr Werth festgestellt zu einem basischen Oxyde, oder sie muss auf eine bestimmte Stärke, beispielsweise unsere Normalstärke, gestellt werden.

Richtigstellung der Salpetersäure.

Man nimmt reine chlorfreie Salpetersäure, welche durch Rectification der rohen Säure des Handels von 1,4 — 1,45 specif. Gewicht, nachdem die chlorhaltigen Theile vorweg abgenommen sind, erhalten worden ist, und verdünnt sie in einem Kolben mit destillirtem Wasser, bis sie farblos ist. Alsdann erhitzt man die Flüssigkeit im Kolben, wodurch sie sich noch einmal gelb färbt, bringt sie zum Kochen und lässt sie eine Zeit lang fortkochen, bis alles Stickoxydgas und Untersalpetersäure verflüchtigt ist. Man behält nun nach dem Erkalten eine farb-

und geruchlose chemisch reine Salpetersäure übrig, welche keine andere Oxydationsstufen des Stickstoffs enthält. Sie lässt sich mit Jodkalium ohne alle Färbung mischen. Aus dieser Salpetersäure wird die titrirte dargestellt. Um zu zeigen, wie dies geschieht, nehme ich gleich einen concreten Fall.

5 CC. Salpetersäure wurden mit einer Pipette herausgezogen und in eine passende Kochflasche gebracht, dann Lackmustinctur hinzugesetzt. Es wurde nun das Probenatron aus der bis Null gefüllten Bürette zulaufen gelassen, bis der letzte Tropfen tief violett färbte. Es waren 43,6 CC. Probenatron verbraucht worden. Obige 5 CC. Salpetersäure müssen demnach zu 43,6 CC. Volum verdünnt werden. Berechne ich dies auf 1 Litre, so finde ich, dass 114,7 CC. Salpetersäure zu einem Litre verdünnt werden müssen. Es wurden 114,7 CC. Salpetersäure mit Pipetten ausgezogen, erst 100 CC., dann mit einer anderen Pipette 14,7 CC., diese in eine Litreflasche gebracht und bis an den Strich mit destillirtem Wasser nachgefüllt. Von dem Gemenge wurden 10 CC. herausgenommen und mit Probenatron geprüft: es fand sich das Gemenge richtig bis auf einige Tropfen.

Da aber die Salpetersäure nach dem Natron, dieses nach der Klee-säure gestellt war, so hatte man sich schon zu weit von dem Ausgangspunkte entfernt, um der absolutesten Schärfe sicher zu sein, und ich hielt es für sicherer, hier eine neue Urprüfung eintreten zu lassen, welche zugleich als Titre für alle Analysen mit reinen und kohlen-sauren Erden dienen konnte. Als Grundlage für die Salpetersäure habe ich den kohlen-sauren Baryt genommen. Er lässt sich leicht chemisch rein darstellen und leicht wasserleer abwägen, was bei geglühtem kohlen-saurem Natron weniger der Fall ist, und hat ein hohes Atomgewicht, was die Sicherheit der Abwägung wesentlich begünstigt.

Vollkommen eisen-, kalk- und strontianfreies Chlorbaryum wird in destillirtem Wasser aufgelöst und mit kohlen-saurem Ammoniak unter Zusatz von ätzendem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, als das Waschwasser noch mit Silberlösung eine Trübung giebt. Der Niederschlag wird auf Filtrir-papier mit einem Hornspatel ausgestochen, trochiscirt, getrocknet und die trockenen Klumpen in einer Porzellanschale zerrieben und stark er-hitzt, bis ein hineingehaltener kalter Spatel sich nicht mehr mit weissem Staube belegt. Man füllt das heisse Pulver in ein vorher heiss gemachtes und mit einer Glasröhre ausgesogenes Glas ein.

Von diesem kohlen-sauren Baryt wurden 3 Grm. genau abgewogen und dazu in einer Kochflasche mit der Pipette, so lange noch Auf-brausen stattfand, Salpetersäure zugegeben. Es waren 35 CC. Salpeter-säure verwendet worden. Das Glas wurde, mit einem Glastrichter be-deckt, auf eine Spirituslampe gesetzt und so lange erwärmt, bis die letzten Spuren von kohlen-saurem Baryt unter Aufbrausen sich gelöst hatten. Es wurde stark geschüttelt und die Kohlensäure aus dem Glase

herausgesogen. Dieses Glas wurde nun unter die mit Probenatron gefüllte Quetschhahnbürette gebracht und vorsichtig bis zum Blauwerden abtitrirt. Es waren 4,8 CC. verbraucht worden. Von den angewendeten 35 CC. Salpetersäure waren also 30,2 CC. gesättigt worden. Ein zweiter Versuch gab ganz genau dasselbe Resultat. Nehmen wir das Atomgewicht des kohlen sauren Baryts zu 98,59, welches 1 Litre Normalsäure entsprechen soll, so stellen die 30,2 CC. Salpetersäure (nach der Proportion $1000 : 98,59 = 30,2 : x$) 2,9774 Grm. kohlen sauren Baryt statt 3 Grm. vor. Dieses Resultat, welches sich rückwärts auf die Kleesäure gründet, ist schon der Wahrheit so nahe, dass man sich damit beruhigen könnte und darin eine Garantie für die Methode besäße, die bei zwei Uebertragungen nur einen so kleinen Fehler machte; allein wir haben in dem gemachten Versuche selbst ein Mittel, die Schärfe auf noch einen höheren Grad zu treiben.

Wenn nämlich 3 Grm. kohlen saurer Baryt 30,2 CC. Salpetersäure sättigen, so würde 1 Atom = 98,59 Grm. 992,5 CC. Salpetersäure sättigen. Das Atom sollte aber nach unserem System 1000 CC. sättigen, es wäre also die Salpetersäure nach diesem Verhältniss zu verdünnen. Zu 992,5 CC. Salpetersäure müssen 7,5 CC. destillirtes Wasser zugefügt werden. Diese Menge wurde aus einer Pipette hinzugelassen, alles tüchtig durch Schütteln gemischt und nun ein neuer Versuch gemacht.

3 Grm. kohlen saurer Baryt mit 35 CC. der neuen Salpetersäure versetzt, erwärmt bis zur Lösung und dann mit Lackmustinctur und Natron, welches sich der Salpetersäure ganz gleich zeigte, blau titrirt, erforderten 4,5 CC. Natron, so dass 30,5 CC. Salpetersäure verbraucht waren.

Berechnen wir nun diese 30,5 CC. Salpetersäure nach der Voraussetzung von 1 Atom aufs Litre (nach dem Ansatz $1000 \text{ CC.} : 98,59 \text{ Grm.} = 30,5 \text{ CC.} : x \text{ Grm.}$), so erhalten wir 3,00699 Grm. kohlen sauren Baryt statt 3 Grm., was der vorausbekannten Wahrheit so nahe kommt, dass ich durch keine neue Correction zur Hülfe zu kommen wage.

Es stehen demnach hier zwei verschiedene Wege der Anwendung der Salpetersäure offen. 1) Man bestimmt die Anzahl CC. Salpetersäure, welche eine bestimmte, vorher gewogene Menge kohlen sauren Baryts sättigen und wendet dies Resultat auf alle späteren Analysen an, indem man sich eine Correctionstabelle für die Salpetersäure macht. (In dem obigen Falle waren für 992,5 CC. Salpetersäure immer 1000 zu rechnen, wenn 1 CC. $\frac{1}{1000}$ Atom eines jeden Körpers darstellen soll. Man macht diese Berechnung für die neun ganzen Zahlen der ersten Dekade.) Oder 2) man corrigirt die Salpetersäure in der Wirklichkeit, indem man berechnet, wie viel Wasser noch zuzusetzen sei, wenn sie der Bedingung, 1 Atom Säure im Litre zu haben, oder mit 1 Litre 1 Atom kohlen sauren Baryt zu sättigen, entsprechen soll.

Der erste Weg ist sehr genau, macht aber für jede Menge verbrauchter Säure eine Berechnung nothwendig; der zweite Weg ist an-

fänglich etwas mühsamer, weil das genaue Stellen der Säure schwierig ist, er erspart aber später die Berechnungen. Da man nun immer ein Natron hat, welches der Kleesäure äquivalent ist, und man jedenfalls ein solches haben muss, welches der Salpetersäure äquivalent ist, indem die Correction nur für die zum Sättigen verbrauchten CC. Salpetersäure stattfindet, also nach Abzug der CC. Natron, so ist das richtige Stellen der Salpetersäure vorzuziehen.

Die nach dem kohlen-sauren Baryt corrigirte Salpetersäure zeigte sich nun ganz gleichwerthig mit dem Probenatron, welches selbst nach der Kleesäure gestellt war. Es sind also hier doppelte Garantien für die Richtigkeit der Basis gegeben.

Elftes Capitel.

B a r y t.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
14) Baryum	Ba	68,59	6,859 Grm.	0,06859 Grm.
15) Baryt	BaO	76,59	7,659	0,07659
16) Barythydrat . .	BaO + HO	85,59	8,559	0,08559]
17) Barytkrystalle	BaO + 9 HO	157,59	15,759	0,15759
18) Kohlens. Baryt	BaO + CO ₂	98,59	9,859	0,09859
19) Chlorbaryum .	BaCl	104,05	10,405	0,10405
20) Salpeters. Baryt	BaO + NO ₃	130,59	13,059	0,13059

Wie in dem vorigen Capitel gezeigt worden ist, hat die Probesalpetersäure eine Stärke erhalten, welche entweder nach kohlen-saurem Baryt gemessen ist oder welche direct dem kohlen-sauren Baryt nach dem Grundsatz des Atoms auf ein Litre gleich ist. Es ist einleuchtend, dass man den kohlen-sauren Baryt selbst, so wie den reinen Baryt und alle Verbindungen, die in normaler Weise kohlen-sauren Baryt geben können, mit dieser Säure wird titriren können. Es versteht sich von selbst, dass keine anderen Stoffe, welche in derselben Art wirken können, dabei sein dürfen. Dies liegt aber auch ausserhalb der Titrimethode, denn sie ersetzt eigentlich die Wägung, aber nicht die Analyse. Sind keine andere störende Stoffe vorhanden, so wägt man den zu bestimmenden Stoff aus einer Menge indifferenten Stoffe heraus, ohne

ihn isolirt zu haben. Sind aber störende Stoffe vorhanden, so müssen diese durch analytische Operationen entfernt werden oder es wird ein falsches Resultat erhalten.

Aetzbaryt.

Der Baryt in Gestalt einer wässerigen Lösung, Barytwasser, lässt sich mit Leichtigkeit sowohl mit Kleesäure als mit Salpetersäure bestimmen.

Man bestimmt das specif. Gewicht des Barytwassers und zieht mit der Pipette eine gewisse Anzahl CC. heraus, welche mit dem specif. Gewicht multiplicirt das absolute Gewicht des genommenen Barytwassers geben. Auch kann man auf der Wage eine beliebige Anzahl Gramme abwägen. Z. B. 25 CC. Barytwasser bei 20° R. gesättigt, wogen 25,77 Grm. Das specif. Gewicht ist also $\frac{25,77}{25} = 1,031$.

Man lässt diese Menge Barytwasser oder eine beliebige andere in eine Flasche laufen, setzt Lackmustinctur hinzu und lässt nun so lange Probesäure hinzulaufen, bis die Flüssigkeit plötzlich aus Blau in Roth übergeht. Da hierbei keine Kohlensäure vorhanden sein kann, so ist der Farbenwechsel augenblicklich und sehr scharf. Wendet man Kleesäure an, so entsteht ein dicker Niederschlag von kleeurem Baryt, der aber die Erkennung der Farbe nicht hindert. Das Gemenge ist trüb blau, bis es plötzlich trüb rosenroth wird.

Wendet man Probesalpetersäure an, so bleibt das Gemenge ganz klar; es bilden sich nur einige gefärbte Flocken, welche ein Lack des Farbestoffs mit Baryt sind und die Erscheinung durchaus nicht stören.

Analysen.

1) 25 CC. des genannten Barytwassers, worin noch Krystalle schwammen, erforderten zur Sättigung in vier Versuchen 9,25 CC. und 9,3 CC. Kleesäure, ferner 9,2 und 9,25 CC. Probesalpetersäure, im Mittel 9,25 CC. Säure.

Das Atomgewicht des Barythydrats ist 85,59, also ist 1 CC. Probesäure = 0,08559 Grm. Barythydrat; die 9,25 CC. sind also 9,25mal 0,08559 = 0,7917 Grm. Barythydrat; diese sind in 25,77 Grm. Barytwasser enthalten, betragen folglich 3,07 Proc.

2) 25 CC. eines bei 10° R. gesättigten Barytwassers erforderten in drei Versuchen 6,2, 6 und 6,1 CC. Säure. Da ich versäumt hatte, das specif. Gewicht zu nehmen, so kann ich die Berechnung nicht nachholen. Man ersieht aber, dass die Stärke annähernd $\frac{2}{3}$ von dem obigen Barytwasser sein wird.

3) 2 Grm. trockener Barytkrystalle wurden in Wasser gelöst und mit Probesalpetersäure hellroth titirt, nachdem vorher etwas Lackmustinctur zugesetzt war. Der Uebergang war sehr deutlich. Es wurden 12,7 CC. Salpetersäure verbraucht. Nehmen wir die Formel der Baryt-

krystalle $BaO + 9HO$, so ist das Atomgewicht 157,59, und 1 CC. Probesäure ist 0,15759 Grm. Barytkrystalle. Obige 12,7 CC. sind also $= 12,7 \times 0,15759 = 2,0013$ Grm. Barytkrystalle statt 2 Grm.

Eine Wiederholung mit derselben Menge gab genau wieder 12,7 CC. Probesäure.

4) 3 Grm. Barytkrystalle erforderten in zwei Versuchen 19,3 CC. Probesalpetersäure. Dies entspricht nach der angenommenen Formel 3,04148 Grm. Barytkrystallen statt 3 Grm.

Berechnet man den Gehalt an wasserleerem Baryt, indem man die 19,3 CC. mit 0,07659 ($= \frac{1}{1000}$ des Atomgewichts des Baryts) multiplicirt, so erhält man 1,47818 Grm. Baryt in 3 Grm. Krystallen $= 49,272$ Proc. Die Formel verlangt 48,6. Der Versuch 3) giebt, auf reinen Baryt berechnet, 48,63 Proc.

Diese Uebereinstimmung der Resultate unter sich und mit der Berechnung bestätigen die Richtigkeit der Formel mit 9 At. Wasser, welche durch einige Versuche zweifelhaft war, indem Rose und Noad 10 At. Wasser annahmen. Die Krystalle des Baryts sind aber plattenförmig und schliessen leicht Mutterlauge ein. Die Formel mit 10 At. Wasser verlangt 54 Proc. Wasser, während Noad nur 53,06 und Rose 53,34 Proc. erhalten hatte.

Die Möglichkeit der Bestimmung des kohlen-sauren Baryts ist bereits oben dargethan worden, und da die Salpetersäure danach gestellt ist, diese Stärke auch genau mit der Normalkleesäure übereinstimmt, so ist einleuchtend, dass diese Analyse keine Zweifel übrig lässt.

Um sogleich eine Anwendung dieser Methode zu versuchen, wurde sehr schön krystallisirter natürlicher kohlen-saurer Baryt (Witherit) fein gerieben, genau abgewogen, mit Probesalpetersäure versetzt und nach der Auflösung die noch freie Salpetersäure mit Probenatron abgemessen.

1 Grm. Witherit erhielt 12 CC. Salpetersäure, worin es sich unter Erwärmen leicht und vollständig löste; dagegen 1,75 CC. Probenatron lässt 10,25 Probesäure $= 1,0105$ statt 1 Grm. Auf stark blau titirt, waren 1,8 CC. Natron zugegeben worden $= 10,2$ CC. Säure $= 1,0056$ statt 1 Grm.

2 Grm. Witherit erhielten 22 CC. Probesalpetersäure, dagegen 1,4 CC. Probenatron $= 20,6$ CC. Probesäure. In vier Repetitionen wurden jedesmal 20,6 CC. Probesäure erhalten $= 2,0309$ statt 2 Grm. Witherit.

2 Grm. Witherit erhielten 22 CC. Probesäure, dagegen 1,5 CC. Probenatron. In vier Repetitionen wurden jedesmal 20,5 CC. Probesäure verbraucht $= 2,02109$ statt 2 Grm. Witherit.

Alle diese Analysen hatten einen kleinen Ueberschuss gegeben. Der Witherit enthält gewöhnlich etwas kohlen-sauren Kalk, welcher ein kleineres Atomgewicht hat und deshalb diesen Ueberschuss erklärt.

Ein zweiter Versuch gab ganz genau dasselbe Resultat. Es ist demnach auch hier ein kleiner Gehalt von kohlen-saurem Kalk zu vermuthen.

Da sich nun der kohlen saure Baryt mit Leichtigkeit quantitativ bestimmen lässt, so kann man die Analyse der Barytsalze auf diesen Körper zurückführen, indem man die löslichen Barytsalze mit kohlen saurem Ammoniak fällt, den Niederschlag auswäscht, mit einer bestimmten Menge Probesalpetersäure versetzt, die in jedem Falle ein Ueberschuss ist, durch Kochen löst und die Kohlensäure verjagt und dann mit Natron rückwärts titirt.

Man erfährt alsdann die Anzahl CC. Probesäure, welche von dem kohlen sauren Baryt gesättigt wurden, und durch Berechnung die Menge des zu untersuchenden Barytsalzes.

Um diese Methode zu prüfen, wurden

1) 2 Grm. fein gepulverter und heiss getrockneter chlorfreier salpetersaurer Baryt, genau abgewogen, in destillirtem Wasser heiss gelöst und mit kohlen saurem Ammoniak unter Zusatz von ätzendem gefällt, das Gemenge stark erhitzt und auf ein Filtrum gebracht. Der Niederschlag wurde ausgesüsst, bis das ablaufende Wasser rothes Lackmuspapier nicht mehr bläute, dann ablaufen gelassen. Das ganze Filtrum wurde mit Vermeidung von jedem Verluste in eine Kochflasche gebracht, mit Lackmustinctur versetzt und nun Probesalpetersäure hinzulaufen gelassen. Die rasch roth werdende Flüssigkeit wurde wieder durch Umschütteln blau, bis ein Ueberschuss von Salpetersäure zugegeben war. Durch Erhitzen klärte sich die Flüssigkeit auf, in welcher nur die Stücke des Filtrums herumschwammen. Nachdem alle Kohlensäure durch Schütteln und Saugen entfernt war, wurde die Flüssigkeit mit Probenatron blau titirt. Bei jedem Tropfen fällt ein Niederschlag von Aetzbaryt örtlich nieder, der sich aber durch Umschütteln in der sauren Flüssigkeit rasch wieder löst, bis plötzlich die Farbe aus roth in blau übergeht. Es waren im vorliegenden Falle 8,6 CC. Probenatron verbraucht worden, welche, von den 24 CC. Säure abgezogen, 15,4 CC. verbrauchter Salpetersäure übrig lassen. Diese multiplicirt mit dem tausendsten Theile des Atomgewichts des salpetersauren Baryts (= 0,13059), geben **2,011** Grm. salpetersauren Baryt statt 2 Grm.

2) Wiederholung mit 2 Grm. salpetersauren Baryts. Da nur 15,4 CC. Salpetersäure verbraucht waren, so wurden 16 CC. davon hinzugegeben und im Uebrigen wie in 1) behandelt. Es waren 0,7 CC. Natron verbraucht worden. Es sind demnach 15,3 CC. Salpetersäure gesättigt worden. Diese mit 0,13059 multiplicirt, geben **1,998** Grm. salpetersauren Baryt statt 2 Grm.

3) 3 Grm. salpetersaurer Baryt, ebenso behandelt. 25 CC. Salpetersäure, 2 CC. Natron bis zur hellblauen Farbe, macht 23 CC. verbrauchter Säure. Diese mit 0,13059 multiplicirt, geben **3,00357** Grm. salpetersauren Baryt statt 3 Grm.

Derselbe Versuch noch einmal mit denselben Gewichten wiederholt, gab ganz genau dasselbe Resultat.

4) 3 Grm. lufttrockenes krystallisirtes Chlorbaryum wurden in Wasser gelöst, mit kohlen-saurem Ammoniak gefällt und behandelt wie oben.

In zwei Repetitionen wurden erhalten:

Probesalpetersäure	26,2	27	CC.
Probenatron	1,8	2,5	„
Verbrauchte Salpetersäure .	24,4	24,5	CC.
Mittel	24,45		CC.

Das Atomgewicht des zweifach gewässerten Chlorbaryums zu 122,05 gerechnet, giebt 2,98412 Grm. Chlorbaryum statt 3 Grm.

Ein anderer Versuch gab 2,989 statt 3 Grm.

5) 5 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum = 40,3 CC. Probesäure = 4,9186 Grm. statt 5 Grm. (schlecht).

6) 2 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum = 16,3 CC. Probesäure = 1,9894 Grm. statt 2 Grm.

Es zeigte sich, dass das Chlorbaryum im krystallisirten Zustande wegen der plattenförmigen Gestalt seiner Krystalle sehr schwer mit dem richtigen Wassergehalte zu erlangen ist, indem es sehr leicht kleine Mengen Mutterlauge einschliesst. Das vollständige Austrocknen des Chlorbaryums ist ebenfalls eine unsichere Operation, indem die Temperatur, wobei das letzte Wasser fortgeht, sehr nahe an diejenige gränzt, wobei das Chlorbaryum bei Luftzutritt oxydirt und zersetzt wird. Glüht man Chlorbaryum im Platintiegel, so löst es sich nicht mehr klar auf, reagirt stark alkalisch und beim Durchströmen von kohlen-saurem Gase lässt es kohlen-sauren Baryt fallen.

Ich versuchte deshalb das Chlorbaryum in einer Porzellanschale bei starker Hitze, aber ohne zu glühen, zu entwässern. Die auf einer Wage abtarirte Schale verlor selbst nach stundenlanger Erhitzung immer an Gewicht. Als dies nicht mehr merkbar der Fall war, wurden zwei Proben von 2 Grm. jede genau abgewogen und nach der beschriebenen Methode bestimmt. Sie titrirten sich zu 1,944 und 1,9336 Grm. statt 2 Grm., welches ein zu bedeutendes Manco und in einem Rückhalte von Wasser zu suchen ist.

Eine Portion dieses Salzes wurde in einem Porzellantiegel noch stärker erhitzt, jedoch immer noch nicht zum Glühen. Zwei Proben, zu 2 Grm. jede, titrirten sich beide zu 1,9648 Grm. statt 2 Grm. Es ist also hier wiederum eine Zunahme eingetreten, jedoch immer noch nicht das Gewicht so annähernd in den Milligrammen erhalten worden, als ich bei anderen Versuchen gewohnt war. Ich schliesse daraus, dass das Chlorbaryum weder im krystallisirten noch im wasserleeren Zustande als Grundlage der Salpetersäurestellung anzunehmen ist, weil man des richtigen Wassergehaltes oder Verlustes nicht sicher sein kann. Es bleiben also nur zwei Salze übrig, welche sich dazu eignen, nämlich der kohlen-saure und salpetersaure Baryt. Der kohlen-saure Baryt, auf den ich oben auch die Stärke der Salpetersäure zurückgeführt habe, bietet

den Vortheil, dass er bereits rein ist und nicht erst durch Fällung und Auswaschung hergestellt werden muss.

Der salpetersaure Baryt ist ein sehr leicht wasserleer herzustellendes und abzuwägendes Salz, welches insbesondere bei der Schwefelsäuretitrirung den Vortheil hat, in abgewogener Menge sogleich einen bestimmten Gehalt an löslicher Baryterde zu geben. Der kohlen saure Baryt liesse sich auch dazu verwenden, müsste aber jedesmal gelöst werden. Auch zieht er während des Wägens leichter Wasser an als der salpetersaure Baryt.

Leider ist der salpetersaure Baryt so schwer löslich, dass man daraus keine titrirte Lösung von unserer Normalstärke darstellen kann. Es würden danach 130,59 Grm. zu 1 Litre zu lösen sein, also etwa 1 Thl. Salz in 8 Thln. Wasser, während es, nach Gay-Lussac, bei 15° C. 12,5 Thle. gebraucht. Es würde demnach eine mit den Atomgewichten stimmende Lösung dieses Salzes nur $\frac{1}{2}$ Atom oder 65,295 Grm. auf 1 Litre enthalten dürfen.

Zwölftes Capitel.

Strontian.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
21) Strontium . . .	Sr	43,67	4,367 Grm.	0,04367 Grm.
22) Strontian . . .	SrO	51,67	5,167	0,05167
23) Kohlensaurer Strontian . . .	SrO + CO ₂	73,67	7,367	0,07367
24) Chlorstrontium	SrCl	79,13	7,913	0,07913
25) Salpetersaurer Strontian . . .	SrO + NO ₃	105,67	10,567	0,10567

Da der Strontian genau dasselbe Verhalten zeigt, wie der Baryt, so konnte die Menge der Versuche hier übergangen werden.

2 Grm. schön krystallisirten Strontianits von Drensteinfurt erhielten 30,1 CC. Normalsalpetersäure und 1,8 CC. Normalnatron. Dies macht 28,3 CC. Normalsalpetersäure. Diese mit 0,07367 multiplicirt, geben 2,0848 Grm. kohlen sauren Strontians statt 2 Grm.

Dreizehntes Capitel.

K a l k.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Normsäure=1 Prc. Substanz.	1 CC. Normsäure ist gleich
26) Calcium	Ca	20	2 Grm.	0,020 Grm.
27) Kalk	CaO	28	2,8	0,028
28) Kohlensaurer Kalk	CaO + CO ₂	50	5	0,050
29) Chlorcalcium .	CaCl	55,46	5,546	0,05546
30) Krystallisirtes Chlorcalcium .	CaCl + 6 HO	109,46	10,946	0,10946
31) Schwefelsaurer Kalk	CaO + SO ₃	68	6,8	0,068
32) Gyps	CaO + SO ₃ + 2HO	86	8,6	0,086
33) Salpetersaurer Kalk	CaO + NO ₃	82	8,2	0,082

Der reine und kohlensaure Kalk lassen sich leicht mit der nach kohlensaurem Baryt titrirten Salpetersäure alkalimetrisch bestimmen. Der Farbenübergang ist so deutlich, wie bei Baryt.

Die zur Bestimmung angewendete Säure, welche dem Natron gleich war, hatte längere Zeit gestanden und es wurde deshalb vorgezogen, ihren Titre von neuem mit kohlensaurem Baryt zu bestimmen.

2 Grm. kohlensaurer Baryt erforderten in zwei ganz übereinstimmenden Versuchen 20,2 CC. Salpetersäure. Danach würde 1 Atom = 98,59 Grm. kohlensaurer Baryt 995,8 CC. Salpetersäure erfordern. Setze ich für diese 995,8 CC. 1000 CC., was sie nach unserem System sein müssen, so ist statt 1 CC. immer 1,0042 CC. zu setzen, wenn die Säure nicht in der Wirklichkeit, sondern nur in Rechnung corrigirt werden soll.

Es wurde 1 Grm. chemisch reiner kohlensaurer Kalk, aus Chlorcalcium und kohlensaurem Ammoniak bereitet, trocken abgewogen und mit dieser Probesalpetersäure und Aetznatron abtitrirt. In zwei ganz übereinstimmenden Versuchen wurden 19,9 CC. Probesalpetersäure verbraucht.

Multipliciren wir diese mit 1,0042, so erhalten wir statt 19,9 19,98358 CC. Probesäure, und diese mit 0,050 (dem tausendsten Theile des Atoms des kohlensauren Kalks) multiplicirt, geben 0,999179 Grm.

kohlensauen Kalks statt 1 Grm. Eine grössere Uebereinstimmung konnte ich nicht erwarten.

Analysen.

1) 2 Grm. weisser körniger kohlensaurer Kalk, von Auerbach an der Bergstrasse, wo er einen liegenden Stock im Gneiss bildet, erhielten 40 CC. Salpetersäure und 4,1 CC. Probenatron. Es sind also 35,9 CC. Säure verbraucht worden, welche, mit der Zahl 1,0042 multiplicirt, 36,050 CC. geben, die, mit 0,050 multiplicirt, 1,8025 Grm. kohlensauen Kalk geben. Es enthält demnach der körnige kohlensaure Kalk 90,2 Proc. reinen kohlensauen Kalk. Es blieb ein körniges Pulver übrig, welches nach Abgiessen der Flüssigkeit von neuem mit 3 CC. Probesalpetersäure erhitzt wurde. Nachdem Lackmustinctur hinzugesetzt war, wurde mit Probenatron titrirt und genau 3 CC. gebraucht. Es ist demnach nichts weiter gelöst worden und die obige Kalkbestimmung bleibt stehen.

2) 2 Grm. Liaskalk von Wiesloch bei Heidelberg erhielten 40,5 CC. Probesalpetersäure und rückwärts 5,9 CC. Natron. Dies giebt 34,6 CC. Probesalpetersäure, welche, auf die normale Stärke reducirt, 34,744 CC. machte. Diese auf kohlensauen Kalk berechnet, geben 1,7372 Grm. = 86,86 Proc.

Bei der Auflösung in Salpetersäure hatte sich ein dunkel gefärbter unlöslicher Rückstand ausgeschieden, welcher das Lackmuspigment so verdichtete, dass die Flüssigkeit, die deswegen durch Filtration getrennt werden musste, vollkommen farblos erschien. Es musste vor dem Zusatz des Probenatrons eine neue Menge Lackmustinctur zugefügt werden.

3) 2 Grm. Jurakalk von Sigmaringen von hellgelber Farbe. 41 CC. Salpetersäure, davon 2,2 CC. Natron = 38,8 CC. Säure, corrigirt nach dem obigen Titre 38,96 CC. Säure = 1,9481 Grm. kohlensauem Kalk = 97,4 Proc. Filtration war nicht nöthig.

4) 2 Grm. frisch geriebene Kreide des Handels. 40 CC. Säure, 1,1 CC. Natron = 38,9 CC. Säure. Corrigirt nach obigem Titre 39 CC. Säure = 1,95 Grm. kohlensauem Kalk = 97,5 Proc. Filtration war nicht nöthig.

5) 2 Grm. blendend weisser Kalkspath von Wiesloch bei Heidelberg, feingerieben und getrocknet, erhielten 41 CC. Probesalpetersäure, dagegen 1,25 CC. Natron, lässt 39,75 CC. verbrauchter Säure. Diese, nach dem obigen Titre corrigirt, geben 39,916 CC. = 1,9958 CC. kohlensauem Kalk = 99,79 Proc.

6) 2 Grm. desselben Kalkspaths, wie oben, erhielten 41 CC. Salpetersäure, dagegen in zwei Repetitionen 1,3 CC. Natron = 39,7 CC. Säure. Diese corrigirt betragen 39,866 CC. = 1,9933 Grm. kohlensauem Kalk = 99,66 Proc.

7) Kalkwasser.

100 CC. frischbereitetes, heissfiltrirtes Kalkwasser auf 14° R. abgekühlt, mit Lackmustinctur versetzt, erforderten 2,764 CC. (sind corrigirt) Probesalpetersäure = 0,0774 Grm. wasserleerem Kalk.

Danach ist 1 Thl. Kalk in 1290 Thln. Wasser gelöst.

100 CC. Kalkwasser aus der Apotheke erforderten in zwei gleichlautenden Versuchen 4,87 CC. Probesalpetersäure = 0,1363 Grm. Kalk. Danach ist 1 Thl. Kalk gelöst in 733 Thl. Wasser.

100 CC. frisch bereitetes, in Schnee abgekühltes und kalt filtrirtes Kalkwasser erforderten 5 CC. Probesalpetersäure = 0,140 Grm. Kalk. Danach ist 1 Thl. Kalk gelöst in 714 Thln. Wasser.

8) Mörtel vom Drusenthurm bei Mainz.

2 Grm. des gröblich gepulverten Mörtels wurden durch Erhitzen mit Normalsalpetersäure zersetzt. Die zugleich beigegebene Lackmustinctur blieb bei 8,1 CC. Normalsalpetersäure dauernd roth, dagegen 1,8 CC. Normalnatron. Es bleiben also 6,3 CC. Normalsalpetersäure als gesättigt zu betrachten.

Derselbe Versuch, mit 2 Grm. Mörtelpulver wiederholt, gab 6,2 CC. Normalsalpetersäure als gesättigt. Mittel 6,25 CC. = 0,3125 Grm. oder 15,62 Proc. kohlen-saurem Kalk. Der Rest war ein sehr grobkörniger quarziger Sand.

9) Die Cigarrenasche enthält bekanntlich ein Doppelsalz aus kohlen-saurem Kali und kohlen-saurem Kalk. Der Gehalt an freiem Alkali ist ausserordentlich gering. Bei der Ausziehung der Cigarrenasche mit Wasser geht immer eine kalkhaltige Flüssigkeit durch, welche nach einiger Zeit kohlen-sauren Kalk absetzt.

a) 1 Grm. Cigarrenasche (sie betrug 22,65 Proc. der trockenen Cigarre) wurde auf einem Filtrum mit heissem destillirtem Wasser übergossen und vollständig ausgewaschen.

Das Filtrat sättigte 0,8 CC. Normalkleesäure.

Der unlösliche Theil der Cigarrenasche wurde im Ganzen mit Normalsalpetersäure heiss zersetzt, die Flüssigkeit abfiltrirt, mit Lackmustinctur versetzt und mit Normalnatron blau titirt. Es wurden 12,3 CC. Normalsalpetersäure verbraucht.

Aus dieser Flüssigkeit wurde der Kalk mit kohlen-saurem Natron gefällt und auf einem Filtrum heiss ausgewaschen. Dann wurde er allein mit Normalsalpetersäure und Natron bestimmt. Er hatte 4,8 CC. Normalsalpetersäure gesättigt. Zieht man diese von 12,3 CC. ab, so bleiben 7,5 CC. als das Maass des kohlen-sauren Kalis, welches mit dem kohlen-sauren Kalk in unlöslicher Verbindung war.

Wir haben also erhalten

0,8 CC. Normalkleesäure = 0,05528 Grm. freiem kohlen-saurem Kali,
7,5 CC. Normalsalpetres. = 0,5183 Grm. gebundenem kohlen-saur. Kali,
4,8 CC. Normalsalpeters. = 0,240 Grm. kohlen-saurem Kalk oder

lösliches kohlen-saures Kali	5,528 Proc.
unlösliches kohlen-saures Kali	51,832 „
kohlen-saurer Kalk	24,000 „
unlöslicher Rest (durch Abzug)	18,640 „
	100.

Vierzehntes Capitel.

B i t t e r e r d e .

Meine Versuche, die Bittererde auf alkalimetrischem Wege zu bestimmen, haben keinen genügenden Erfolg gehabt. Die Resultate waren weder übereinstimmend noch richtig.

Wenn man zu gebrannter Bittererde und Lackmustinctur Normal-salpetersäure zusetzt, so geht die Farbe sogleich in Roth über, aber nach sehr kurzer Zeit wieder in Blau. Dies geschieht, so lange eine Spur ungelöster Bittererde vorhanden ist. Setzt man nun Salpetersäure zu, bis die Farbe entschieden hellroth bleibt, und geht nun mit Normalnatron rückwärts, bis auf blau, so erhält man Resultate, welche zu wenig Bittererde ausgeben. Dieselbe Erscheinung findet auch mit kohlen-saurer Bittererde statt.

1 Grm. officinelle kohlen-saure Bittererde erhielt 20,5 CC. Normal-salpetersäure und 2,6 CC. Normalnatron; es waren mithin 17,9 CC. Normal-salpetersäure gesättigt.

1 Grm. derselben Magnesia geglüht, hinterliess 0,414 Grm. gebrannte Bittererde. Diese erhielten 18,3 CC. Normal-salpetersäure und 0,4 CC. Normalnatron; es waren also ebenfalls 17,9 CC. Normal-salpetersäure gesättigt. Die 17,9 CC. mit 0,020 multiplicirt, geben 0,358 Grm. Bittererde statt 0,414 Grm.

2 Grm. heiss gefällte kohlen-saure Bittererde von der grössten Reinheit erhielten 42 CC. Normal-salpetersäure und 3,5 CC. Normalnatron; es sind also 38,5 CC. Säure gesättigt worden, und diese entsprechen 0,770 Grm. Bittererde.

Als aber 2 Grm. derselben kohlen-sauren Bittererde geglüht wurden, hinterliessen sie 0,848 Grm. reine Bittererde, für welche nur 0,770 Grm. gefunden wurden.

Lässt man zu neutraler schwefelsaurer Bittererde Normalnatron fliessen, so scheidet sich reine Bittererde aus. Diese ist aber in Wasser etwas löslich, und die noch nicht zersetzte Flüssigkeit bläut schon das rothe Lackmuspapier. Es musste also auch dieser Weg verlassen werden.

2 Grm. Bittersalz mit kohlen-saurem Natron kochend gefällt, ausgewaschen und der Niederschlag sammt Filtrum im Fällungsgefässe mit

Salpetersäure und Natron behandelt, gab ein Mal 1,205 und das andere Mal 1,414 Grm. Bittersalz statt 2 Grm.

Der Grund dieses letzten Verlustes liegt wohl darin, dass die kohlen-saure Bittererde sich ohne vollständiges Austrocknen in der Fällungs-flüssigkeit nicht absolut fällt, dann auch wohl, dass sie im Waschwasser etwas löslich ist. Auch wäre dieser Weg so umständlich, dass gegen die Gewichtsanalyse nichts gewonnen würde, indem die Bittererde erst von allen anderen basischen Körpern getrennt werden müsste, was in den meisten Fällen umständliche analytische Operationen erfordert.

Funfzehntes Capitel.

Z i n k o x y d.

Dieses Oxyd lässt sich nicht mit Säuren titriren. Es löst sich in einem Ueberschuss von titrirter Salpetersäure allerdings vollständig auf, setzt man aber Natron zu, so fällt sich das Oxyd in Flocken, ohne dass darum die Lackmustinctur blau wird. Wenn sich die Flocken nicht mehr auflösen, so hat die Flüssigkeit eine violette Farbe angenommen. Setzt man jetzt tropfenweise Salpetersäure zu, so dass sich die Flocken eben lösen, so erhält man immer noch ein zu kleines Resultat.

1 Grm. kohlen-saures Zinkoxyd hinterliess geglüht 0,681 Grm. Zink-oxyd. Diese erhielten 19 CC. Normalsalpetersäure und rückwärts bis zur violetten Farbe 3 CC. Natron. Bis zur Lösung wurden noch 0,4 CC. Säure zugefügt. Es sind also 16,4 CC. Säure verbraucht worden. Nimmt man das Zinkoxyd zu 40,2 (Gmelin), so giebt diese Anzahl 0,6592 Grm. Zinkoxyd; nimmt man es zu 40,6, wie Andere thun, so giebt dies 0,6658 statt 0,681 Grm., welches zu wenig ist, um für eine gute Analyse zu gelten.

A c i d i m e t r i e .

Die Acidimetrie oder Säuremessung ist eine Umkehrung der alkalimetrischen Operation. Es wird dabei die alkalische Lösung als gegeben vorausgesetzt und die Wirkung der sauren Substanz gefunden.

Als alkalische Normallösung wende ich Aetznatron an in derjenigen Stärke, wie die Normalkleesäurelösung. Da diese 63 Grm. krystallisirte Kleesäure = 1 Atom, in Grammen ausgedrückt, im Litre enthält, so ist auch die durch Versuche ihr an Werth im Volum gleichgestellte Aetznatronlösung als normal anzusehen. Eine Lösung von kohlen-saurem Natron könnte man direct durch Abwägen des wasserleeren chemisch reinen Salzes darstellen, allein die Gegenwart der Kohlensäure trübt und verwirrt alle Erscheinungen. Man kann niemals Volum gegen Volum sättigen, sondern muss immer die alkalische Lösung übersättigen und nach dem Wegkochen der Kohlensäure mit reinem Natron rückwärts gehen. Man kann deshalb mit kohlen-saurem Natron nur in der Siedhitze arbeiten, was eine grosse Belästigung ist. Das Aetznatron erlaubt bei jeder Temperatur die Sättigung vorzunehmen.

Ich ziehe das Natron dem Kali vor, weil man sich leicht ein chlor- und schwefelsäurefreies Salz verschaffen kann.

Das Ammoniak habe ich wegen seiner Flüchtigkeit aufgegeben. Bei dem Eingiessen in Büretten streicht tropfenweis vertheiltes Ammoniak an atmosphärischer Luft vorbei, wodurch sich Ammoniak losreisst und die Flüssigkeit im geschwächten Zustande zurückbleibt. Man ist sich der Grösse dieses Verlustes nicht bewusst, muss öftere Controlen anstellen und nach Befund die Flüssigkeit wieder recht stellen. Zudem haben die neutralen Ammoniaksalze eine Wirkung auf die Lackmustrinctur, wie man sogleich sieht, wenn man einige Körnchen Salmiak in Lackmustrinctur wirft. Da diese Wirkung schon in der Kälte und im verschlossenen Gefässe eintritt, so kann sie einem Verlust an Ammoniak nicht zugeschrieben werden. Das Ammoniak wirkt weniger energisch auf Pflanzenfarben, als die fixen ätzenden Alkalien.

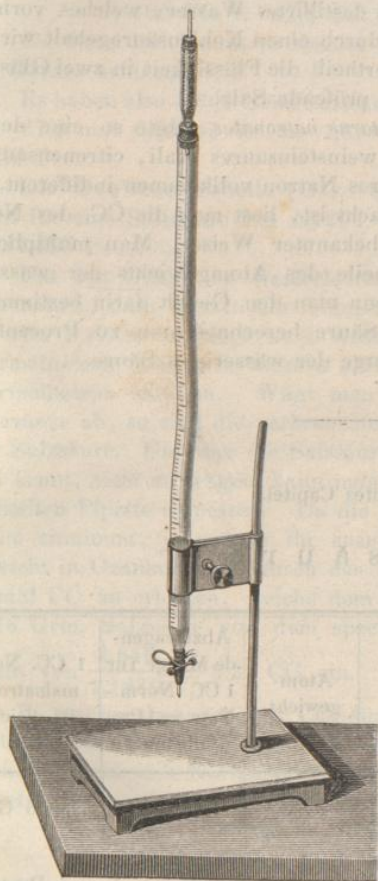
Zu einer acidimetrischen Operation versetzt man die gewogene oder gemessene Säure mit empfindlich gemachter Lackmustrinctur und lässt nun das Aetznatron aus der Quetschhahnbürette einfließen. Damit das Aetznatron in der Bürette keine Kohlensäure anziehe, schliesse ich dieselbe (Fig. 63) mit einer Röhre, die, wie oben beschrieben wurde, mit einem trockenen Gemenge von Glaubersalz und Kalk gefüllt ist. Mit dieser Vorsichtsmaassregel kann man die Bürette tagelang gefüllt stehen lassen.

Nur die kleine Menge Flüssigkeit unter dem Quetschhahn zieht

Kohlensäure an. Man lässt deshalb vor jedem neuen Gebrauche einen raschen Strahl der Flüssigkeit abfließen, wodurch diese kleinen Mengen entfernt werden und ganz richtige Flüssigkeit vor dem Auslauf herantritt.

Die starken Mineralsäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure geben mit dem Natron vollkommen neutrale Salze. Die krystallisirten Verbindungen verändern weder den Anzug des Lackmus, noch des Fernambukholzes, noch andere empfindliche Farbstoffe. Man hat also beim Titriren eben so weit zu gehen, als wovon man angefangen hat. Um sich hierin eine gewisse Sicherheit zu verschaffen, arbeite man anfänglich mit Vergleichen. Man versetze zwei ganz gleiche Gläser mit destillirtem Wasser und mit gleichviel Lackmustinctur. Das eine Glas stelle man zum Vergleiche daneben. Hat man nun in das zweite Glas

Fig. 63.



Natronbürette mit Kalkröhre.

die zu messende Säure gebracht, so geht man durch Hinzulassen des Normalnatrons so weit, indem man gegen Ende zwischen jedem Tropfen umrüttelt, bis dieselbe Farbennüance wie in dem unversetzten Glase hervorgebracht worden ist. Man liest nun die CC. an der Bürette ab. Bei kleinen Mengen Säure handelt es sich hierbei um einen Bruch von einem Tropfen, so dass ein ganzer Tropfen schon an dem richtigen Farbenton vorbeistreichet. In diesem Falle nimmt man die hervorquellenden Tropfen, ehe sie abfallen, mit einem Glasstabe ab und bringt sie in die Flüssigkeit. Ist die Menge der gesättigten Säure grösser, so tritt früher eine Mischfarbe ein, indem ein Theil des Salzes schon neutral, ein anderer noch sauer ist. Je grösser die Menge der gesättigten Säure ist, desto kleiner ist die Wirkung eines Tropfens gegen Ende der Operation, und um desto mehr Tropfen bleibt man unsicher. Dies ist auch ganz natürlich, weil jetzt die kleinen Unter-

schiede der Beobachtung sich auf eine grössere Menge des Körpers vertheilen, folglich unbedeutender werden. Färbt man Wasser mit Lackmustinctur, so reicht $\frac{1}{4}$ Tropfen hin, den Farbenwechsel vollkommen zu bewirken; arbeitet man mit Quantitäten, so bringen 3 und 4 Tropfen nicht so viel Wirkung hervor, als im ersten Falle $\frac{1}{4}$ Tropfen. Wäre dem nicht so, so könnte man durch Vermehrung der anzuwendenden Menge die Genauigkeit der Analyse beliebig erhöhen, was offenbar widersinnig ist.

Viele neutrale Salze von schwachen organischen Säuren haben eine alkalische Reaction. Krystallisirtes essigsäures Natron färbt den gelben weingeistigen Fernambukauszug leicht violett; die violett gemachte Lackmustinctur wird von diesem Salze rein blau gemacht. Um diese besondere Wirkung eines Salzes zu prüfen, muss man immer mit Vergleichung operiren. Man färbt destillirtes Wasser, welches vorher gekocht haben muss, weil es sonst durch einen Kohlensäuregehalt wirkt, mit violetter Lackmustinctur und vertheilt die Flüssigkeit in zwei Gläser.

In das eine bringt man das zu prüfende Salz.

Sehr schön krystallisirter *Tartarus natronatus* zeigte so eine deutliche alkalische Reaction; ebenso weinsteinsaures Kali, citronensaures Kali. Dagegen zeigte sich kleesaures Natron vollkommen indifferent.

Nachdem die Sättigung vollbracht ist, liest man die CC. des Normalnatrons ab und berechnet in bekannter Weise. Man multiplicirt dieselben mit dem tausendsten Theile des Atomgewichts der wasserleeren Säure oder des Hydrats, wenn man den Gehalt darin bestimmen will, und die erhaltene Menge der Säure berechnet man zu Procenten mit Bezug auf die angewendete Menge der wässrigen Säure.

Sechszehntes Capitel.

S a l z s ä u r e .

Substanz	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC Norm.-Nat. = 1 Pre. Substanz	1 CC. Normalnatron ist gleich
34) Salzsäure . . .	ClH	36,46	3,646 Grm.	0,03646 Grm.

Eine chemisch reine officinelle Salzsäure wurde zu dieser Bestimmung zuerst genommen.

Bei 12° R. = 15° C. wurden 5 CC. in eine Pipette gesogen und in ein tarirtes Gläschen fließen gelassen. Sie wogen 5,603 Grm. Dies giebt für diese Temperatur ein specif. Gewicht von $\frac{5,603}{5} = 1,1206$.

Direct auf meiner hydrostatischen Wage gewogen, ergab sie das specif. Gewicht von 1,1239. Die letztere Zahl ist unbedenklich die richtigere, weil die Synnaphie der Salzsäure und des destillirten Wassers verschieden sind, bei der hydrostatischen Wage aber diese Eigenschaft nicht influirt.

Die 5 CC. Salzsäure wurden mit destillirtem Wasser zu 300 CC. verdünnt und daraus jedesmal 100 CC. mit einer Pipette herausgesogen.

- 1) 100 CC. = 12,6 CC. Normalnatron,
- 2) 100 CC. = 12,6 CC. (von 12,6 bis 25,2 CC.),
- 3) 100 CC. = 12,6 CC. (von 25,2 bis 37,8 CC.).

Da diese drei Resultate absolut übereinstimmen, so können wir sie als Ganzes nehmen.

Es haben also 5,603 Grm. Salzsäure 37,8 CC. Normalnatron gesättigt. 37,8 mal 0,03646 ist = 1,378 Grm. wasserleerer Salzsäure = 24,59 Proc.

Die Ure'sche Tabelle (Otto-Graham, 3. Aufl. 2. Bd. S. 382) giebt für eine Salzsäure von 1,1206 specif. Gewicht den Salzsäuregehalt zu 24,466 Proc. an.

Um den Gehalt an wasserleerer Salzsäure sogleich in Procenten zu erhalten, kann man in der folgenden Art verfahren:

Da 1 Atom = 36,46 Grm. wasserleerer Salzsäure gerade 1 Litre Normalnatron sättigt, so müssen 3,646 Grm. Salzsäure genau 100 CC. Normalnatron sättigen. Wägt man also 3,646 Grm. der wässerigen Salzsäure ab, so sind die verbrauchten CC. Normalnatron die Procente der Salzsäure. Um aber die Salzsäure, deren specif. Gewicht man einmal kennt, nicht zu wägen, kann man sie auch mit einer in Zehntel-CC. getheilten Pipette abmessen. Da die Flüssigkeit einen um so kleineren Raum einnimmt, je grösser ihr specif. Gewicht ist, so muss man das Gewicht in Grammen erst durch das specif. Gewicht dividiren, um die Anzahl CC. zu erhalten, welche dem Gewicht in Grammen gleich sind. 3,646 Grm. Salzsäure von dem specif. Gewicht 1,1239 nehmen einen Raum von $\frac{3,646}{1,1239} = 3,24$ CC. ein.

Es wurden demnach $3\frac{1}{4}$ CC. derselben Salzsäure aus einer Pipette in destillirtes Wasser einlaufen gelassen und dieselben, nach Zusatz von Lackmüstinctur, mit Normalnatron bis zum Erscheinen der blauen Farbe versetzt. In zwei Versuchen wurden gebraucht:

- 1) von 0 — 24,5 CC.,
- 2) von 24,5 — 49 CC.

Es waren also direct 24,5 Proc. in zwei Versuchen gefunden worden, welche mit obigen 24,59 Proc. fast analytisch genau stimmen.

Rohe Salzsäure:

5 CC. wogen 5,784 Grm. Specif. Gewicht 1,1568.

Zu 300 CC. verdünnt; davon

1) 100 CC. = 16 CC.,

2) 100 CC. = 15,8 CC.,

3) 100 CC. = 15,8 CC.

Die ganze Menge = 47,6 CC. Normalnatron. Diese sind gleich
 47,6 mal 0,03646 = 1,735496 Grm. Salzsäure = 30,006 Proc.

Siebenzehntes Capitel.

Salpetersäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm-Natr. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalnatron ist gleich
35) Wasserleere Salpetersäure	NO_5	54	5,4 Grm.	0,054 Grm.

Die Stärke der Salpetersäure lässt sich ebenfalls leicht und sicher auf alkalimetrischem Wege bestimmen. Die Erscheinungen sind ganz normal.

5 CC. einer wasserhellen, ganz reinen officinellen Salpetersäure wogen, in ein vorher tarirtes Gläschen gelassen, 6,042 Grm. Dies giebt ein specif. Gewicht von $\frac{6,042}{5} = 1,2084$.

Direct mit meiner Wage bestimmt, stellte es sich bei 14° R. zu 1,2056 heraus. Die letztere Zahl ist, wie oben, die richtigere.

Diese 5 CC. = 6,042 Grm. Salpetersäure erforderten zum Hervorbringen der blauen Farbe 32,1 CC. Normalnatron, und da das Atom der Salpetersäure 54 ist, so stellen diese 32,1 mal 0,054 = 1,7334 Grm. NO_5 dar, welche in 6,042 Grm. enthalten sind. Dies macht 28,69 Proc.

Da das specif. Gewicht der Salpetersäure sich zu 1,2056 herausgestellt hatte, so nehmen 5,4 Grm. Salpetersäure einen Raum von $\frac{5,4}{1,2056} = 4,48$ CC. ein.

Es wurden nun $4\frac{1}{2}$ CC. dieser Salpetersäure, was bis auf die verschwindende Grösse von $\frac{2}{100}$ CC. der obigen Zahl gleich ist, aus einer Pipette in Wasser auslaufen gelassen, und dieses mit Lackmustinctur und Normalnatron gemessen.

In zwei vollkommen übereinstimmenden Versuchen wurden jedesmal 28,6 CC. Normalnatron verbraucht, welche Zahl dann direct den Procentgehalt an wasserfreier Säure angiebt.

Nach der Tabelle von Ure (Otto-Graham, 3. Aufl. 2. Bd. S. 149) hat eine Salpetersäure von 1,208 specif. Gewicht einen Gehalt von 28,7 Proc., welche Zahl insbesondere mit dem ersten Resultat sehr genau übereinstimmt, indem in der Ure'schen Tabelle sowohl das specif. Gewicht als der Procentgehalt um eine Kleinigkeit höher stehen.

5 CC. einer gelben rauchenden Salpetersäure wogen 7,204 Grm. Dies giebt ein specif. Gewicht von 1,4408. Direct mit der Wage bestimmt, wurde es zu 1,4336 gefunden. Obige 5 CC. Salpetersäure sättigten 83,5 CC. Normalnatron; diese entsprechen 83,5 mal 0,054 = 4,509 Grm. = 62,59 Proc. Salpetersäure.

Das specif. Gewicht einer Salpetersäure, welche 62,59 Proc. enthält, ist nach der obigen Tabelle 1,433.

Das specif. Gewicht der Normalsalpetersäure stellte sich zu 1,0336 heraus. Der Gehalt dieser Säure muss offenbar in Procenten der zehnte Theil eines Atoms, also 5,4 Proc. sein.

Die Tabelle von Ure führt die Summe von 1,037 specif. Gewicht zu einem Procentgehalt von 5,6 an. Davon steht 5,4 um 0,2 ab. Interpolirt man in der Art, dass man die Differenz des Procentgehaltes und des specif. Gewichtes für proportional nimmt, so findet sich in dieser Gegend der Tabelle eine Differenz für 0,8 Proc. gleich einer Differenz von 5 in der dritten Decimale des specif. Gewichtes. Demnach ist 0,2 Proc. = 0,0012, und ziehen wir diese von 1,037 ab, so bleiben, nach der Tabelle, 1,0358 als specif. Gewicht einer Säure von 5,4 Proc. Gehalt, wofür wir 1,0336 gefunden haben. Die Differenz ist nur 0,0022, und wo das Rechte liegt, ist damit noch nicht gesagt. In jedem Falle zeigt sich auch hier die Anwendbarkeit der alkalimetrischen Methode für Salpetersäure vollkommen.

Achtzehntes Capitel.

Schwefelsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm-Natr. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalnatron ist gleich
36) Wasserleere Schwefelsäure .	SO_3	40	4 Grm.	0,040 Grm.
37) Schwefelsäurehydrat	$\text{SO}_3 + \text{HO}$	49	4,9	0,049
38) Saures schwefelsaures Kali .	$\text{KO} + 2\text{SO}_3 + \text{HO}$	136,11	13,611	0,13611
39) Saures schwefelsaures Natron	$\text{NaO} + 2\text{SO}_3 + \text{HO}$	120	12,0	0,120

Die vielfache Anwendung der Schwefelsäure zu alkalimetrischen Messungen lässt schon die umgekehrte Messung der Schwefelsäure durch Alkalien mit Recht vermuthen. In der That bietet sie auch nicht die geringste Schwierigkeit dar, da die Schwefelsäure eben so intensiv die Lackmustinctur roth färbt, als die Natronlange blau.

Officinelle verdünnte Schwefelsäure.

10 CC. wogen 11,239 Grm. Specif. Gewicht 1,1239. Sie erforderten zur Sättigung 39,9 CC. Normalnatron. Diese sind gleich 39,9 mal 0,049 = 1,9551 Grm. Schwefelsäurehydrat. Da diese in 11,239 Grm. enthalten sind, so machen sie 17,4 Proc. aus. Der Mischung nach sollen sie $\frac{1}{6}$ oder 16,66 Proc. enthalten.

Um den Gehalt an Schwefelsäurehydrat sogleich in Procenten zu erhalten, müsste man den zehnten Theil eines Atoms Hydrat oder 4,9 Grm. abwägen. Da die Schwefelsäure ein specif. Gewicht von 1,1239 hatte, so nehmen diese 4,9 Grm. ein Volum von $\frac{4,9}{1,1239} = 4,36$ CC. ein. Dieses Volum aus einer Pipette ausfliessen gelassen, erforderte 17,3 CC. in zwei ganz gleichen Versuchen. Es giebt also diese Methode einen Procentgehalt von 17,3, d. h. $\frac{1}{10}$ Proc. weniger, als das obige Resultat.

Die Tabelle von Bineau (Otto-Graham, 3. Aufl. 2. Bd. S. 279) giebt für eine Schwefelsäure von 17,3 Proc. das specif. Gewicht 1,1234, was mit obigem Gewichte fast absolut stimmt.

Eine reine destillirte Schwefelsäure, welche aber schon längere Zeit gestanden hatte. Es wurden beliebige Mengen in ein tarirtes Gläschen einfließen gelassen und dann gewogen.

3,027 Grm. Schwefelsäure erforderten 59,4 CC. Normalnatron = 2,9106 Schwefelsäurehydrat; auf die angewandte Menge berechnet = 96,15 Proc.

5,912 Grm. Schwefelsäure zu 300 CC. verdünnt und davon 100 CC. abpipettirt, erforderten

1) 38,65 CC.,

2) 38,65 CC.,

die ganze Menge also $3 \cdot 38,65 = 115,95$ CC. Diese sind gleich 5,68155 Grm. Schwefelsäurehydrat, und auf die angewandte Menge berechnet, 96,102 Proc.

Das specif. Gewicht, mit meiner hydrostatischen Wage bestimmt, stellte sich zu 1,838 heraus, bei 15° R.

Die Bineau'sche Tabelle giebt für 96 Proc. Schwefelsäurehydrat ein specif. Gewicht von 1,8384 (12° R.) an. Die Uebereinstimmung ist sehr gross.

Von dieser Schwefelsäure wurde eine kleine Menge in einem offenen Kölbchen ins Kochen gebracht und eine Viertelstunde lang darin gehalten. Es gingen dicke Dämpfe von Schwefelsäure weg. Der Kolben wurde, mit einem Uhrglase bedeckt, erkalten gelassen.

Von dieser abgekochten Schwefelsäure wurden abgewogene Mengen mit Normalnatron abtitirt.

2,464 Grm. dieser Schwefelsäure erforderten 49 CC. Normalnatron. Diese sind 49 mal 0,049 = 2,401 Grm. Schwefelsäurehydrat oder 97,44 Proc.

2,72 Grm. derselben Säure erforderten 54,1 CC. Normalnatron. Diese sind = 2,6509 Grm. Schwefelsäurehydrat oder 97,45 Proc.

Es hatte sich demnach die Schwefelsäure durch längeres Kochen unter Verlust von viel Säure nur um 1,3 Proc. verstärkt, woraus ersichtlich ist, dass bei einer hochgradigen Schwefelsäure durch ferneres Einkochen nur wenig gewonnen wird, namentlich nicht entsprechend dem Verlust an Brennmaterial und Arbeit, und dass man, wie auch Marignac gefunden, niemals durch Einkochen das eigentliche reine Hydrat erhält, vielmehr eine geringerhaltige Schwefelsäure übrig bleibt. Ferner leuchtet ein, wie unsicher, ja unrichtig die früheren maassanalytischen Methoden zur Bestimmung der Alkalien sein mussten, welche die durch Abdestilliren von etwas Säure dargestellte Schwefelsäure als das wirkliche Hydrat zur Grundlage nahmen. Nur dadurch, dass die beim Sättigen entstehenden doppelt kohlensauren Alkalien lange vor dem Ende der Zersetzung eine Färbung der Lackmustinctur bewirkten, blieb dies Sachverhältniss unerörtert. Bei der so langsam verlaufenden Farbenänderung konnte man nicht daran denken, eine so feststehende Thatsache in Zweifel zu ziehen.

Nordhäuser Vitriolöl.

1) 1,737 Grm. desselben forderten 37,4 CC. Normalnatron,

2) 1,456 Grm. desselben forderten 31,3 CC. Normalnatron.

Die erste Quantität berechnet sich zu

105,504 Proc. Schwefelsäurehydrat

oder 86,12 Proc. wasserleerer Schwefelsäure,

und die zweite Menge zu

105,34 Proc. Schwefelsäurehydrat

oder 86 Proc. wasserleerer Schwefelsäure.

Die nach der Formel $\text{SO}_3 + \text{HO}$ zusammengesetzte Schwefelsäure, welche aber nicht vorkommt und nur durch Vermischen von englischer Schwefelsäure und Nordhäuser dargestellt werden kann, würde 81,63 Proc. wasserleerer Schwefelsäure enthalten, was zum Vergleiche mit obigen Zahlen dient.

Auch das saure schwefelsaure Kali und Natron kann hier betrachtet werden, indem seine freie Säure sehr leicht auf alkalimetrischem Wege bestimmt werden kann.

3 Grm. gepulvertes, längere Zeit aufbewahrtes saures schwefelsaures Kali, in Wasser gelöst und mit Normalnatron abgestumpft, erforderten 20,4 CC. Da das Atomgewicht des Salzes $KO + 2SO_3 + HCl = 136,11$ ist, so müssen die CC. Normalnatron mit 0,13611 multiplicirt werden. In diesem Falle geben 20,4 CC. 2,77664 Grm. = 92,55 Proc. saures schwefelsaures Kali von obiger Formel.

3 Grm. desselben Salzes, aber vorher etwas getrocknet, forderten 20,6 CC. Normalnatron = 2,804 Grm. = 93,46 Proc. des reinen Salzes.

Als von diesem Salze ein Theil mit etwas Schwefelsäurehydrat zusammengeschmolzen und im Platintiegel bis zur dunklen Rothglühhitze erwärmt wurde, erhielt ich ein sehr schön weisses Salz, welches sich an der Luft gut trocken hielt, aber dennoch etwas freie Schwefelsäure enthielt. Es waren nämlich

- 1) 2 Grm. = 15,1 CC. Normalnatron = 2,0552 Grm. = 102,76 Proc. saures schwefelsaures Kali,
- 2) 3 Grm. = 22,5 CC. Normalnatron = 3,0624 Grm. = 102,08 Proc. saures schwefelsaures Kali,
- 3) 3 Grm. = 22,6 CC. Normalnatron = 3,076 Grm. = 102,53 Proc. saures schwefelsaures Kali.

Man ersieht daraus, dass sich das geschmolzene saure schwefelsaure Kali nicht als alkalimetrisches Mittel an die Stelle der Kleesäure setzen lässt, da es mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure zusammenschmilzt und diesen hartnäckig längere Zeit zurückhält. Ich hatte früher auch einmal diesen sauren Körper an der Stelle der Schwefelsäure in Aussicht genommen, vor welcher er die leichte Abwägbarkeit und das Nichtanziehen von Wasser voraus hätte. Allein die vorstehenden Versuche haben mich davon abgebracht.

Auch das saure schwefelsaure Natron kann in derselben Art analysirt werden. Die verbrauchten CC. Normalnatron werden mit 0,12 multiplicirt.

Neunzehntes Capitel.

Bestimmung der Schwefelsäure im gebundenen Zustande.

Die hier zu beschreibende Methode der Schwefelsäurebestimmung auf alkalimetrischem Wege wurde von meinem Sohne Carl*) gefunden. Sie schliesst sich an die Kohlensäurebestimmung an.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 90, S. 165.

Wenn ein lösliches Barytsalz mit reinem kohlen saurem Ammoniak oder Natron gefällt wird, so ist der ausgewaschene kohlen saure Baryt das Maass für den Gehalt an Baryt oder an Kohlensäure. Derselbe wird nämlich durch Normalsalpetersäure gelöst und durch ein gleichwerthiges Aetznatron rückwärts zur blauen Farbe des Lackmus geführt. Man ersieht daraus die CC. der gesättigten Salpetersäure, welche selbst vorher auf kohlen sauren Baryt gestellt war. War aber der bekannte Menge des Barytsalzes vorher durch Schwefelsäure eine unbekante Menge Baryt entzogen worden, so kann man durch Ausfällung des überschüssigen Baryts, welcher in jedem Falle vorhanden sein muss, im kohlen sauren Zustande und Titrirung desselben diese Menge finden, und aus der bekannten ganzen Menge des Barytsalzes diejenige Menge, welche durch die Schwefelsäure gefällt war, und somit auch die Schwefelsäure selbst.

Man sollte also vermuthen, dass bei dieser Operation zwei Filtrationen nöthig wären. Es hat sich jedoch ausgewiesen, dass man mit einer Filtration ausreicht und dass man nach der Fällung durch das schwefelsaure Salz in derselben Flüssigkeit die Fällung des überschüssigen Baryts durch kohlen saures Ammoniak vornehmen kann, indem bei dem kleinen Ueberschusse des Fällungsmittels der schwefelsaure Baryt nicht durch das kohlen saure Alkali zersetzt wird.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu begründen, wurden die Versuche mit reinen Salzen in bekannter Menge vorgenommen.

3 Grm. feingeriebener und heiss getrockneter salpetersaurer Baryt wurde mit kohlen saurem Ammoniak kochend gefällt, filtrirt und heiss ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr auf rothes Lackmuspapier wirkte. Das nasse Filtrum wurde mit dem Niederschlage in die Fällungsflasche zurückgebracht, Lackmustinctur zugefügt und aus der Bürette 25 CC. Normalsalpetersäure zugefügt. Nach dem Wegkochen und Aussaugen der Kohlensäure wurde mit Probenatron zurücktitrirt und genau 2 CC. davon verbraucht. Es waren also 23 CC. Salpetersäure gesättigt. Das Atomgewicht des kohlen sauren Baryts ist 130,54. Multipliciren wir davon den tausendsten Theil mit 23, so erhalten wir 3,0024 Grm. salpetersauren Baryt statt 3 Grm., welche genommen worden sind. Es geht daraus hervor, dass die Normalflüssigkeit richtig ist und dass der gefällte kohlen saure Baryt ein Maass des Baryts ist.

Nun wurden wiederum 3 Grm. salpetersaurer Baryt abgewogen, gelöst und demselben 1,5 Grm. trockenes schwefelsaures Kali zugesetzt und die Zersetzung durch längere Digestion in der Wärme befördert; alsdann wurde ohne Filtration der Rest des Barytsalzes kochend mit kohlen saurem Ammoniak unter Zusatz von etwas reinem, gefällt. Es folgte Filtration und Auswaschung.

Das nasse Filtrum wurde in der Fällungsflasche mit 10 CC. Normalsalpetersäure erwärmt und mit Probenatron blau titrirt. Es wurden

4,3 CC. desselben gebraucht, folglich waren von dem kohlen-sauren Baryt $10 - 4,3 = 5,7$ CC. Salpetersäure gesättigt gewesen. Ohne den Zusatz des schwefelsauren Kalis hätten wir, wie im ersten Falle, 23 CC. gebraucht; es sind deshalb $23 - 5,7 = 17,3$ CC. Salpetersäure weniger verbraucht worden. Diese sind das Maass des schwefelsauren Kalis. Wenn sein Atomgewicht 87,11 ist, so ist $0,08711$ mal $17,3 = 1,507$ Grm. schwefelsauren Kali statt 1,500 Grm.

Die Wiederholung desselben Versuches gab genau dieselben Zahlen.

4 Grm. salpetersaurer Baryt und 2 Grm. schwefelsaures Kali, wie oben, zersetzt, sättigten 7,7 CC. Normalsalpetersäure. Ohne Zusatz des schwefelsauren Kalis hätten sie 30,66 CC. gesättigt.

$30,66 - 7,7$ oder 22,96 Normalsalpetersäure sind also das Maass des schwefelsauren Kalis. Es ist aber $22,96 \cdot 0,08711 = 2,00045$ Grm. schwefelsauren Kalis statt 2 Grm., welche angewendet waren.

Da die jedesmalige Abwägung des salpetersauren Baryts zu mühsam erschien, derselbe aber zu schwer löslich ist, um eine Normallösung desselben zu machen, so wurde reines krystallisiertes Chlorbaryum versucht und eine Normallösung von 122,05 Grm. im Litre dargestellt. Diese Lösung mit kohlen-saurem Ammoniak gefällt, musste die Normalsalpetersäure Volum gegen Volum sättigen.

In zwei Versuchen wurden auf 10 CC. der Normalchlorbaryumlösung 10,09 und 9,95 CC. Salpetersäure verbraucht, im Mittel 10,02 CC. Die Flüssigkeit ist also gut.

Zu den folgenden Versuchen wurde diese Flüssigkeit gebraucht.

1 Grm. trockenes schwefelsaures Natron erhielt 20 CC. Normalchlorbaryumlösung. Der ungefällte Baryt, in kohlen-sauren verwandelt, forderte 5,9 CC. Normalsalpetersäure. Diese von 20 CC. abgezogen, lassen 14,1 CC. als Maass des schwefelsauren Natrons übrig.

$14,1$ mal $0,071$ geben **1,001** statt 1 Grm. trockenen schwefelsauren Natrons.

Die Zuverlässigkeit der Methode ist auch durch diesen Versuch genügend bewiesen.

Es wurde deshalb diese Bestimmungsmethode zu technischen Zwecken in Aussicht genommen und bei Gegenwart fremder Salze geprüft. Es wurde ein Gemenge von 4 Thln. reinem kohlen-saurem Natron und 1 Thl. trockenem schwefelsaurem Natron gemacht, und 2,5 Grm. dieses Gemenges, was also 0,5 Grm. schwefelsaures Natron enthielt, abgewogen. Es konnte damit zuerst die alkalimetrische Titrirung mit Normalsalpetersäure und Aetznatron (welches schwefelsäurefrei sein musste) vorgenommen werden und dieselbe Probe zweckmässig zur Schwefelsäurebestimmung angewendet werden. Nachdem alsdann die Flüssigkeit blau geworden und der Gehalt an kohlen-saurem Natron bestimmt ist, wird sie schwach angesäuert und die Normalchlorbaryumlösung hinzupipettirt.

Es wurden im vorliegenden Falle 10 CC. derselben zugegeben und dann wie oben verfahren. Der kohlen-saure Baryt erforderte 2,98 CC.

Normalsalpetersäure; es waren also $10 - 2,98 = 7,02$ CC. gesättigt, welche das Maass des schwefelsauren Natrons sind. Diese mit 0,071 multiplicirt, geben 0,49842 Grm. schwefelsaures Natron statt 0,5 Grm. Es fehlen also hier 0,00158 Grm.

2 Grm. geglühte Landpottasche von der Mosel wurden gelöst, mit Salzsäure übersättigt, mit 10 CC. Normalchlorbaryumlösung versetzt und wie oben behandelt. Es wurden 4,17 CC. Normalsalpetersäure gesättigt, folglich waren $10 - 4,17 = 5,83$ CC. zersetzt. Diese mit 0,08711 multiplicirt, geben 0,5078 Grm. = 25,39 Proc. schwefelsaures Kali.

Eine zweite Analyse derselben Pottasche gab 25,1 Proc. schwefelsaures Kali.

Um die Schwefelsäure in solchen Salzen zu bestimmen, deren Basen mit Kohlensäure unlösliche Verbindungen geben, muss die Basis erst mit kohlen-saurem Natron gefällt werden. Wenn diese Zersetzung vollständig ist, so enthält das Filtrat die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaures Natron mit Ueberschuss von kohlen-saurem Natron; man hat alsdann die Zusammensetzung einer rohen Soda und behandelt sie auch ebenso. Es wird mit Salzsäure übersättigt, mit Normalchlorbaryumlösung gefällt und der Rest des Barytsalzes alkalimetrisch bestimmt.

1 Grm. krystallisirter chemisch reiner Zinkvitriol wurde mit kohlen-saurem Natron kochend zersetzt, das Filtrat mit 20 CC. Normalchlorbaryumlösung versetzt und die Operation in bekannter Weise zu Ende geführt. Der kohlen-saure Baryt sättigte 13 CC. Säure. Es sind also $20 - 13 = 7$ CC. Säure das Maass des schwefelsauren Zinkoxyds. Das Atomgewicht ist 143,2, und 7 mal 0,1432 geben 1,002 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd statt 1 Grm.

Bei dieser Analyse hat man nur eine Filtration mehr. Man muss so lange auswaschen, als die ablaufende Flüssigkeit, mit Salzsäure übersättigt, noch auf Schwefelsäure reagirt. Man bedient sich dazu der Normalchlorbaryumlösung selbst, die man in einer Quetschhahnbürette hat, so dass die zur Reaction verbrauchten Mengen selbst in der Analyse eingeschlossen sind.

Dem Filtrat setzt man sogleich Lackmusauszug hinzu, wodurch man den Sättigungspunkt mit Salzsäure nachher leichter erkennt. Ebenso erkennt man auch nachher die Uebersättigung mit kohlen-saurem Natron oder Ammoniak, wenn der Ueberschuss des Baryts gefällt wird.

Ein Kupfervitriolkrystall wog 2,082 Grm.,

Normalchlorbaryumlösung 20 CC.,

Normalsalpetersäure auf den kohlen-sauren Baryt 3,350 CC.

Es sind also $20 - 3,350 = 16,65$ CC. Normalsalpetersäure das Maass des Kupfervitriols. Atomgewicht 125; also 16,65 mal 0,125 = 2,08125 Grm. statt 2,082 Grm. krystallisirten Kupfervitriol.

Zwanzigstes Capitel.

E s s i g s ä u r e .

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Nat. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalnatron ist gleich
40) Wasserleere Essigsäure . . .	$C_4H_3O_3$	51	5,1 Grm.	0,051 Grm.
41) Eisessig	$C_4H_3O_3 + HO$	60	6	0,060

Bei den verschiedenen Arten der Essigsäure ist die maassanalytische Methode mehr als bei anderen Säuren angezeigt, weil das specif. Gewicht hier von so geringer und unsicherer Bedeutung ist. Enthalten aber die Flüssigkeiten noch andere Stoffe, welche sie leichter oder schwerer als reines Wasser machen, wie Extractivstoff, Weingeist, Holzgeist, Aceton, so ist die Maassmethode die einzige sichere und zugleich rasch fördernde. Ich fange mit den farblosen Essigen an.

Officineller *Acetum concentratum*.

5 CC. wogen 5,204 Grm., woraus das specif. Gewicht zu 1,0408 sich herausstellt. Mit der aräometrischen Wage bestimmt, fand es sich zu 1,042.

Die in gleicher Art abgefassten 5 CC. forderten

- 1) 27 CC. Normalnatron,
- 2) 27,05 „ „
- 3) 27 „ „

Nehmen wir die Mehrzahl der Versuche zu 27 CC., so geben diese, da das Atom der wasserleeren Essigsäure, $C_4H_3O_3$, = 51 ist, 27 mal $0,051 = 1,377$ Grm. wasserleere Essigsäure oder 26,46 Proc.

Da das specif. Gewicht des *Acetum concentratum* immer nahe an 1,04 steht, so kann man für pharmaceutisch-chemische Zwecke auch den *Acetum concentratum* mit der Pipette abmessen, statt abwägen. Da nach unserem System 51 Grm. wasserleere Essigsäure 1 Litre Normalnatron, also 5,1 Grm. genau 100 CC. Normalnatron sättigen würden, so hatten wir diejenige Menge abzumessen, welche gerade 5,1 Grm. wiegt. Diese ist aber $\frac{5,1}{1,04} = 4,904$ CC. Wir können also ohne grosse Gefahr 4,9 CC. *Acetum concentratum* herauspipettiren und diese mit Normalnatron bestimmen.

Vom obigen Essig wurden 4,9 CC. genommen und darauf genau 26,4 CC. Normalnatron verbraucht. Der Procentgehalt ist also 26,4, fast genau wie oben.

Die preussische Pharmacopoe verlangt für *Acetum concentratum* einen Gehalt von 25 Proc. wasserleerer Essigsäure.

Ueber *Acetum glaciale* habe ich eine Reihe Versuche in meinem Commentar zur preussischen Pharmacopoe (2. Aufl. 1. Bd. S. 29) mitgetheilt, auf welche ich hier verweise. Sie zeigen die leichte Anwendbarkeit der Methode auf diese flüchtige Säure.

Ich bemerke noch, dass der Farbenübergang bei schwachen Säuren nicht so rasch und deutlich ist, als bei starken, indem hier auch die letzte Spur noch freier Säure das Lackmuspigment stark röthet.

Bei der Essigsäure gehe ich bis auf die vollständig blaue Farbe, d. h. bis ein Tropfen der Natronflüssigkeit in der bereits gefärbten Flüssigkeit nicht mehr als ein blauer Flecken erscheint.

Der farblose oder schwach gefärbte Spritessig kann ebenfalls direct mit Normalnatron abgelesen werden. Ein guter gewöhnlicher Essig hat ein specif. Gewicht von 1,01 bis 1,011. Wollte man nun 5,1 Grm. herauspipettiren, so müsste man $\frac{5,1}{1,011} = 5,04$ CC. herausnehmen. Wenn man die $\frac{4}{100}$ CC. vernachlässigt, so stellt sich die einfache praktische Formel heraus, dass, wenn man 5 CC. Essig herauszieht, die verbrauchten CC. Normalnatron gerade die Procente an wasserleerer Essigsäure angeben. Nimmt man 10 CC. Essig, so hat man natürlich die verbrauchten CC. zu halbiren.

Ein ganz klarer Schnellessig wurde zu diesen Versuchen verwendet.

- | | | | | |
|-----------|--------|--------------|-------|-------|
| 1) 10 CC. | = 11,8 | Normalnatron | = 5,9 | Proc. |
| 2) 5 „ | = 5,9 | „ | = 5,9 | „ |
| 3) 5 „ | = 5,9 | „ | = 5,9 | „ |

Bei stark gefärbten Essigen, wie Fruchtesig, Bordeauxessig, Holzessig lässt jedoch die Methode in dieser Form im Stich. Bei Holzessig entsteht eine schwarzbraune Färbung, welche gar nichts mehr erkennen lässt. In diesem Falle hilft man sich gewöhnlich mit Lackmuspapier.

Nachdem man die Flüssigkeit abpipettirt hat, macht man einen Strich auf blaues Lackmuspapier, um die vollständige Wirkung der untermischten Säure zu erkennen. Dann lässt man unter Umrühren das Normalnatron hinzufließen. Zum Rühren bediene ich mich des Büschels der Fahne einer Feder, welche selbst nach dem Abstreichen am Glase noch feucht genug ist, um einen Strich auf dem Lackmuspapier zu machen. Man wiederholt nun die Striche so häufig, als es die Erscheinung fordert, d. h. gegen Ende häufiger, fast nach jedem Tropfen Zusatz. Man hält die Operation für beendet, wenn das blaue Lackmuspapier nicht mehr geröthet und das rothe noch nicht gebläut wird. Bei sehr brandigem Holzessig ist aber auch diese Erscheinung schwer zu erkennen und es bleibt eine unwillkommene Latitüde in der Beurthei-

lung übrig. Ich kann deshalb die von meinem Sohne Carl gefundene Bestimmungsmethode des Säuregehaltes in Holzessig als sehr zweckmässig empfehlen.

Er kocht den gewogenen oder gemessenen Holzessig mit einer gewogenen und überschüssigen Menge kohlen-sauren Baryts, bis alle Kohlensäure verjagt ist, dann filtrirt er von dem übrigen kohlen-sauren Baryt ab. Die dunkelbraune Lauge mit dem essigsäuren Baryt läuft ab und ein schwach gefärbter kohlen-saurer Baryt bleibt übrig. Man hat nur die Menge dieses letzteren zu bestimmen. Es geschieht dies durch Abmessen mit überschüssiger Normalsalpetersäure und Normalnatron.

Es wird nämlich das Filtrum mit dem kohlen-sauren Baryt in ein Becherglas gebracht, Lackmustinctur zugefügt und nun Normalsalpetersäure, welche das Normalnatron Volum gegen Volum sättigt, hinzulaufen gelassen, bis nach vollendetem Aufbrausen in der Wärme die Flüssigkeit hellroth bleibt. Es wird dann mit Normalnatron rückwärts gegangen und die zu viel zugesetzte Salpetersäure bestimmt. Ein Beispiel wird das Nähere zeigen.

Zunächst wurde die Stärke der Normalsalpetersäure in Betreff des kohlen-sauren Baryts geprüft.

1 Grm getrockneter reiner kohlen-saurer Baryt wurde in überschüssiger Salpetersäure gelöst und der Ueberschuss mit dem gleichwerthigen Normalnatron bestimmt. Es waren 10,2 CC. Salpetersäure durch 1 Grm. kohlen-sauren Baryt gesättigt worden. — Da 1 Atom = 98,6 Grm. kohlen-saurer Baryt 1 Litre Normalsäure sättigen, so müssen 0,986 Grm. kohlen-saurer Baryt 10 CC. sättigen, also 1 Grm. kohlen-saurer Baryt = 10,14 CC. Normalnatron. Der Versuch hat aber 10,20 CC. gegeben. Es ist also die Salpetersäure, welche auf Natron abgerichtet worden war, welches selbst auf Kleesäure gestellt war, so annähernd genau richtig, als man bei dieser dreifachen Ableitung kaum hätte vermuthen sollen.

Es wurde nun der zuletzt erwähnte Schnell essig, welcher wegen seiner Farblosigkeit auch die directe Sättigung zuliess, zur Controle dieser Methode unterworfen.

10 CC. Schnell essig wurden mit 3 Grm. kohlen-saurem Baryt gekocht. Der ungelöste kohlen-saure Baryt erhielt 21 CC. Normalsalpetersäure und 2,2 CC. Normalnatron, also waren gesättigt 18,8 CC. Normalsalpetersäure. Die 3 Grm. kohlen-saurer Baryt hatten aber allein 30,6 CC. Säure gebraucht, folglich sind $30,6 - 18,8 = 11,8$ CC. Normalsalpetersäure das Maass der wasserleeren Essigsäure, und da wir 10 CC. angewendet hatten, halb so viele Procente. Es stellt sich demnach in dieser Methode der Gehalt zu 5,9 Proc. wasserleerer Säure, wie oben, heraus.

Da also hier vollständige Uebereinstimmung gefunden wurde, so konnte die Methode auch auf solche Essige, welche wegen ihrer tiefen Färbung keine directe Abmessung zuliessen, angewendet werden.

10 CC. rectificirter Holzessig wurden dreimal mit 3 Grm. kohlen-
saurem Baryt behandelt. Der ungelöste kohlen- saure Baryt forderte

- 1) 15,7 CC. Normalsalpetersäure
- 2) 15,15 „ „
- 3) 15,2 „ „

Diese abgezogen von 30,6 CC., geben das Maass der im Essig vor-
handenen Säure.

- 1) 14,9 CC. = 7,450 Proc. wasserleere Essigsäure
- 2) 15,45 „ = 7,725 „ „
- 3) 15,4 „ = 7,700 „ „

10 CC. roher Holzessig von sehr dunkler Farbe wurden in drei
Versuchen jedesmal mit 3 Grm. kohlen- saurem Baryt behandelt.

Der ungelöste kohlen- saure Baryt forderte

- 1) 13,7 CC. Normalsalpetersäure
- 2) 13,7 „ „
- 3) 13,6 „ „

Diese von 30,6 abgezogen, geben das Maass des Gehaltes an
wasserleerer Säure:

- 1) 16,9 CC. = 8,45 Proc.
- 2) 16,9 „ = 8,45 „
- 3) 17,0 „ = 8,50 „

Die Uebereinstimmung dieser Versuche unter sich ist so befriedi-
gend, dass man diese Methode bei so tief gefärbten Flüssigkeiten als
eine sehr gute ansehen muss. Der Vortheil liegt in der Anwendung
eines in Wasser unlöslichen basischen Körpers, welcher erlaubt, nach
geschehener Sättigung den Farbestoff ganz zu entfernen und die Be-
stimmung zu vollenden. Das Ganze ist eine Restmethode.

Einundzwanzigstes Capitel.

W e i n s ä u r e .

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Norm- Nat. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Nor- malnatron ist gleich
42) Wasserleere Weinsäure . . .	$C_4H_2O_5$	66	6,6 Grm.	0,066 Grm.
43) Krystallisirte Weinsäure . . .	$C_4H_2O_5 + HO$	75	7,5	0,075

Die krystallisirte Weinsäure hat die Formel $C_4H_2O_5 + HO = 75$.
Es sind also die CC. Normalnatron mit 0,075 zu multipliciren.

- 1) 2 Grm. kryst. Weinsäure = 26,9 CC. Normalnatron = 2,0175 Grm. Weinsäure,
2) 2 " " " = 26,9 " " = 2,0175 Grm. Weinsäure,
3) 3 " " " = 40,3 " " = 3,0225 Grm. Weinsäure.

Es ist hierbei ein kleiner Ueberschuss erhalten worden, dessen Ursache ich nicht gleich ermitteln konnte. Da aber die Differenz nur etwas über $\frac{1}{2}$ Proc. beträgt, so kommt sie in diesem Falle nicht über die einer guten Gewichtsanalyse.

Zweiundzwanzigstes Capitel.

W e i n s t e i n .

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm-Natr. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalnatron ist gleich
44) Weinstein . . .	$KO + 2C_4H_2O_5 + HO$	188,11	18,811 Grm.	0,18811 Grm.

Man wägt das Weinsteinpulver ab, übergießt es in einem weiten Glase mit heissem destillirtem Wasser, setzt Lackmustinctur zu und lässt Normalnatron aus der Bürette bis zur blauen Farbe einlaufen.

Kalkfreier reiner Weinstein von Nüscheler in Zürich, in warmer Zimmerluft getrocknet.

- 1) 1 Grm. = 5,3 CC. Normalnatron,
2) 1 " = 5,3 " "
3) 2 " = 10,6 " "
4) 2 " = 10,6 " "

Da das Atomgewicht des krystallisirten Weinstein's 188,11 ist, so werden die CC. Normalnatron mit 0,18811 multiplicirt.

Es ist demnach erhalten worden:

- 1) 0,997 Grm. für 1 Grm.
2) 0,997 " " 1 "
3) 1,994 " " 2 "
4) 1,994 " " 2 "

Es lässt sich demnach der Weinstein sehr scharf alkalimetrisch bestimmen.

2 Grm. gewöhnlicher venetianischer Weinstein:

- 1) 9,7 CC. Normalnatron = 1,82466 Grm. = 91,23 Proc.
 2) 9,7 „ „ = 1,82466 „ = 91,23 „

Roher weisser Weinstein in Krusten.

- 1) 2 Grm. = 9,2 CC. = 1,7306 Grm. = 86,53 Proc.
 2) 2 „ = 9,2 „ = 1,7306 „ = 86,53 „

Der rohe Weinstein nimmt bei der Sättigung eine grüne Farbe an, welche sehr charakteristisch ist und mit grosser Schärfe das Ende der Sättigung anzeigt. Da der Weinstein schwer löslich ist, so muss man die Flüssigkeit jedesmal nach dem Grünwerden eine Zeit lang erhitzen, ob sie nicht wieder durch noch ungelösten Weinstein in die rothe Farbe übergehe.

Um die Procente an reinem Weinstein direct zu erhalten, musste man 18,811 Grm. Weinstein abwägen. Da diese Menge jedoch absolut zu gross ist, so könnte man die Hälfte, 9,4 Grm., oder $\frac{1}{4}$ davon = 4,7 Grm. abwägen und die erhaltenen CC. mit 2 oder 4 multipliciren.

Von dem letzten rohen Weinstein wurden 4,7 Grm. abgewogen und zu deren Sättigung 21,7 CC. Natron verbraucht. Dies 4 mal genommen macht 86,8 Proc., welches mit obiger Zahl genau genug stimmt.

An dieser Stelle ist es passend einzuschalten, dass auch die freie Säure saurer Säfte, der Trauben, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Citronen, des Weins, in gleicher Weise gemessen werden kann. Es ergibt diese Bestimmung die Quantität der Säure, aber nicht ihre Natur, welche in anderer Weise festgestellt werden muss. Kennt man bereits die Natur der Säure, so hindert nichts, die Berechnung auf die bestimmte Säure zu stellen. In vielen Fällen ist die Natur der Säure gleichgültig, und es kommt nur darauf an, die Menge zu wissen, wie z. B. beim Entsäuren von Weinen aus geringen Jahrgängen. Das Entsäuren geschieht bekanntlich durch Zusatz von *Kali carbonicum* oder *tar-taricum*. Es ist gut, hier einen Anhalt zu haben, da man durchaus nicht alle Säure wegnehmen darf. Es ist passend, ein conventionelles Maass zu gebrauchen, d. h. festzustellen, wie viel CC. Normalnatron man zur Sättigung von 100 CC. der sauren Flüssigkeit oder Substanz gebraucht. Wäre z. B. Wein oder Most zu prüfen, so hätte man 100 CC. abzumessen und mit Lackmus versetzt blau zu titiren. Häufig enthalten die natürlichen sauren Säfte schon einen Farbstoff, welcher gegen Alkali Farbenwandel zeigt.

In diesem Falle tritt meistens eine grüne statt einer blauen Farbe ein, die aber fast noch erkennbarer ist.

Frische Trauben kann man als solche, oder auch den ausgepressten Saft prüfen, was in diesem Falle freilich eine andere Bedeutung hat. Die zerquetschten Beeren koche man mit destillirtem Wasser und lasse, nach Zusatz von Lackmus, das Natron zutropfeln. So erforderten 40 Grm. Traubenbeeren von diesem Jahre (1854) 7,6 CC. Normalnatron, also 100 Grm. Trauben = 19 CC. Normalnatron. Wollte man von dieser Säure so viel abstumpfen, dass nur 10 CC. Normalnatron gesättigt wurden, so hatte man auf 100 Grm. 9 mal 0,06911 = 0,622 Grm. kohlen-saures Kali zuzusetzen, also auf 100 Kilo 622 Grm.

Ermittelt man den Säuregehalt eines edlen und wohlschmeckenden Weins, so erhält man einen Maassstab, wie viel Säure man darin zu lassen habe. Hätte man die Säure eines bereits fertigen Weins gemessen, so würde die Menge des zuzusetzenden kohlen-sauren Kalis aufs Hectolitre sich ohne Weiteres ergeben.

Dreiundzwanzigstes Capitel.

Citronensäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Nat. = 1 Pre. Substanz.	1 CC. Normalnatron ist gleich
45) Wasserleere Citronensäure .	$C_4H_4O_4$	60	6 Grm.	0,060 Grm.
46) Krystallisirte Citronensäure .	$C_4H_4O_4 + HO$	69	6,9	0,069

Die krystallisirte käufliche Citronensäure hat die Formel $C_4H_4O_4 + HO$ und das Atomgewicht 69.

2 Grm. derselben forderten 28,8 CC. Normalnatron. Dies macht 28,8 mal 0,069 = 1,9872 Grm. statt der gewonnenen 2 Grm.

2 Grm. derselben, mit Campechenholzinctur versetzt, forderten 29 CC. = 2,001 Grm. statt 2 Grm.

Vierundzwanzigstes Capitel.

Kleesäure und Kleesalz (*Oxalium*).

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm-Natr. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalnatron ist gleich
47) Wasserleere Kleesäure	C_2O_3	36	3,6 Grm.	0,036 Grm.
48) Krystallisirte Kleesäure	$C_2O_3 + 3HO$	63	6,3	0,063
49) Kleesalz	$KO + 2C_2O_3 + 3HO$	146,11	14,611	0,14611
50) Vierfach klee-saures Kali . .	$KO + 4C_2O_3 + 3aq.$	218,11	21,811	0,21811

Es bedarf keines Beleges, dass man freie Kleesäure mit Normalnatron messen könne, da dieses auf jene gestellt ist. Wir gehen also zu sauren klee-sauren Salzen über.

Ein aus dem Handel bezogenes käufliches Kleesalz wurde dieser Untersuchung unterworfen.

2 Grm. dieses Salzes erforderten in zwei ganz gleichen Versuchen 23,7 CC. Normalnatron. Von der Voraussetzung ausgehend, dass das Kleesalz die gewöhnliche Zusammensetzung $KO + 2C_2O_3 + 3aq.$ = 146,11 habe, multiplicirte ich die 23,7 CC. mit 0,14611 und erhalte als gefunden 3,4628 Grm. statt 2 Grm., also bedeutend mehr, als angewendet wurde. Es ist daraus einleuchtend, dass das vorliegende Kleesalz nicht die gewöhnliche Zusammensetzung, sondern viel mehr freie Säure habe. Um dies zu bestimmen, wurden 2 Grm. desselben Kleesalzes im Platintiegel geglüht, in kohlen-saures Kali verwandelt und dies alkalimetrisch bestimmt. Es sättigte 7,7 CC. Normalkleesäure.

Obige 23,7 CC. Normalnatron zeigen die freie Kleesäure an, und da das Atom der wasserleeren Kleesäure (C_2O_3) 36 wiegt, so stellen die 23,7 CC. Normalnatron 23,7 mal 0,036 = 0,8532 Grm. Kleesäure vor.

Die 7,7 CC. Normalkleesäure, welche das Kali sättigten, stellen erstlich $7,7 \times 0,04711 = 0,36274$ Grm. wasserleeres Kali, und zweitens $7,7 \times 0,036 = 0,2772$ Grm. gebundene Kleesäure dar.

Wir haben also direct gefunden in 2 Grm. Salz:

freie Kleesäure . .	0,8532 Grm.
gebundene Kleesäure	0,2772 „
wasserleeres Kali . .	0,3627 „

Der Anblick dieser Zahlen zeigt schon, dass die freie Kleesäure dreimal so viel als die gebundene beträgt, dass also das Salz

das von Wollaston im Jahre 1808 (*Philosoph. Transactions* von diesem Jahre, S. 99) entdeckte *Quadrioxalas Potassae* sei.

Addiren wir nämlich die beiden Portionen Kleesäure, so erhalten wir 1,1304 Grm. Kleesäure auf 0,3627 Grm. Kali, und dividiren wir jede dieser Zahlen durch ihr Atomgewicht, so ist $\frac{1,1304}{36} = 0,0314$ und $\frac{0,3627}{47,11} = 0,0077$; und hier ist der zweite Quotient im ersten viermal enthalten, denn $4 \cdot 0,0077$ ist 0,0308. Folglich sind im Salze 4 Atom Kleesäure auf 1 Atom Kali enthalten. Addiren wir Kleesäure und Kali, so geben sie 1,4931 Grm. und diese von den angewendeten 2 Grm. abgezogen, lassen $0,5069 = 25,3$ Proc. Wasser.

Das Wollaston'sche Salz mit 7 Atom Wasser (Gmelin, IV. S. 831) enthält aber 24,78 Proc. Wasser. Es findet also auch hier vollkommene Uebereinstimmung statt, und es geht daraus hervor, dass dieses als Kleesalz im Handel vorkommende Salz die Zusammensetzung des bis jetzt nur in den Lehrbüchern der Chemie bekannten Wollaston'schen Salzes hatte. Dies ist um so auffallender, als dieses Salz 56,65 Proc. Kleesäure, das eigentliche Oxalium aber nur 49,38 Proc. Kleesäure enthält. Dagegen enthält aber das Quadrioxalas 18,57 Proc. Kali, das Oxalium aber 32,23 Proc.

Eine Angabe über das Vorkommen dieses Salzes im Handel ist bereits von Berard gemacht worden und in Gmelin, IV., S. 831 aufgenommen.

Fünfundzwanzigstes Capitel.

K o h l e n s ä u r e .

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
51) Kohlenstoff . .	C	6	0,6 Grm.	0,006 Grm.
52) Kohlensäure . .	CO ₂	22	2,2	0,022

a. Im gebundenen Zustande.

Die Kohlensäure wird in Gestalt von kohlensaurem Baryt oder Kalk mit Normalsalpetersäure und Aetznatron titirt. Die Salpetersäure ist nach kohlensaurem Baryt titirt, und das kohlensäurefreie Aetznatron

sättigt sie Volum gegen Volum. Es kommt also darauf an, die vorhandene Kohlensäure in kohlensauren Baryt überzuführen. Dies geschieht in den einzelnen Fällen verschieden, immer aber sehr leicht und sicher. Ist die Kohlensäure in löslicher Verbindung mit Alkalien, so werden diese durch eine Lösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium zersetzt, und sind die Alkalien doppelt kohlensauer, oder nur zum Theil, so setzt man beiden Ammoniak zu. Da das Ammoniak selbst leicht etwas Kohlensäure enthält, so lässt man dieses Gemenge aus Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Ammoniak warm werden und absetzen oder filtrirt es in eine Flasche, die mit einer offenen Kalkröhre verschlossen ist (siehe Fig. 56, S. 42).

Wenn die Alkalien geradezu einfach kohlensauer sind, so ist die alkalimetrische Bestimmung auch direct eine Kohlensäurebestimmung, gerade so, wie in der Fresenius-Will'schen Methode die Bestimmung der Kohlensäure auch eine Bestimmung des damit verbundenen Alkalis ist. Ich werde unten zeigen, dass auch in meiner Methode die Bestimmungen des Alkalis und der Kohlensäure ganz gleiche Resultate liefern.

Um nun die Methode selbst zu prüfen und zu begründen, wurden folgende Versuche angestellt:

1 Grm. stark erhitztes chemisch reines kohlensaures Natron wurde mit Lackmustinctur versetzt und erhielt 24 CC. Normalsalpetersäure, rückwärts 5,1 CC. Natron. Es sind also verbraucht 18,9 CC. Normalsalpetersäure. Bei drei Repetitionen wurden erhalten 18,89 CC.

Berechnen wir die letzte Zahl auf kohlensaures Natron, so erhalten wir 1,001 Grm. statt 1 Grm., und berechnen wir dieselbe auf Kohlensäure, indem wir sie mit 0,022 multipliciren, so erhalten wir 0,41558 Grm. = 41,558 Proc. Kohlensäure. Nach den Atomgewichten berechnet, sind darin 41,51 Proc. Kohlensäure enthalten. Dies ist jedoch nur eine Berechnung der Kohlensäure, welche sich auf die bekannte Neutralität des angewendeten Salzes gründet. Es wurde deshalb ferner

1 Grm. desselben trockenen kohlensauren Natrons in Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von gelöstem Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag auf einem Filtrum ausgewaschen und mit dem Filtrum in die Flasche, worin gefällt wurde, zurückgebracht. Nachdem Lackmustinctur zugesetzt war, wurde Normalsalpetersäure zugesetzt, und zwar 24,5 CC. Die Lösung geschah vollständig und das Filtrum schwamm in Stücken in der klaren, rothen Lösung herum. Es wurde nun mit Natron rückwärts titrirt und 5,7 CC. desselben gebraucht. Es sind demnach 18,8 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden. Diese mit 0,022 multiplicirt, geben 0,4136 Grm. Kohlensäure = 41,36 Proc. Die Berechnung verlangt 41,51 Proc.

2 Grm. desselben kohlensauren Natrons erhielten aus einer Pipette 50 CC. Normalsalpetersäure und 12,4 CC. Natron; es sind also verbraucht 37,6 CC. Normalsalpetersäure = 1,9928 Grm. kohlensauren Natrons, statt 2 Grm.

2 Grm. desselben kohlen-sauren Natrons, mit Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, bis rothes Lackmuspapier von den abfallenden Tropfen nicht mehr blau wurde, und mit dem Filtrum wie oben behandelt, erhielten 50 CC. Probesalpetersäure und dagegen 12,4 CC. Natron; ebenso 50,5 CC. Säure und 12,9 CC. Natron. In beiden Fällen sind also hier 37,6 CC. wie im vorhergehenden Versuche erhalten worden. Multipliciren wir diese Zahl mit 0,022, so erhalten wir an Kohlensäure 0,8272 Grm. = 41,36 Proc. Berechnung 41,51 Proc.

Man wird die Bedeutung des Versuches nicht verkennen. Durch das Fällen des kohlen-sauren Alkalis mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium ist die Alkalität ganz auf den Baryt oder Kalk übergegangen. Die filtrirte Flüssigkeit, welche Chlornatrium und Chlorbaryum enthält, ist nothwendig ganz neutral, so wie sie sich auch erwiesen hat. Lackmustrinctur blieb damit blau, ein Tropfen Probesäure machte Alles hellroth. Der Niederschlag kann als unlöslicher Körper keine andere alkalische Baryt- oder Kalkverbindung als kohlen-sauren Baryt oder Kalk enthalten, indem Aetz-baryt und Kalk löslich sind, wenn bis zum Aufhören der alkalischen Reaction im Filtrat ausgewaschen wird und alle anderen unlöslichen Baryt- und Kalkverbindungen neutral sind. Es ist demnach die Menge des kohlen-sauren Baryts und Kalks ein genaues Maass der Kohlensäure. Als solchen hat man ihn auch schon in der gewöhnlichen Analyse angewendet, nur haben wir ihn hier nicht zu trocknen, das Filtrum zu verbrennen und nach dem Glühen zu wägen, sondern wir wägen ihn mit der Bürette. Die Schärfe dieser Wägung steht der feinsten Wage nicht nach, abgesehen davon, dass man für Filterasche, hygroskopischen Zustand des Platintiegels, mögliche Zersetzung des Niederschlags durch Glühen, Mehrgewicht durch unvollständiges Auswaschen nicht in der Lage ist, Fehler zu machen.

Es ist wesentlich, aus dem kohlen-sauren Baryt oder Kalk durch die überschüssige Normalsalpetersäure sämmtliche Kohlensäure durch Erhitzen und Aussaugen zu entfernen, da in einem mit kohlen-saurem Gase gefüllten Glase die schon blaue Flüssigkeit des Gemenges durch Umschütteln wieder in Violett übergeht. Es werden dann mehrere Tropfen Natron zu viel gebraucht.

Da die Grundlage einer Methode immer durch den bekannten Gehalt reiner Stoffe gewonnen wird, so habe ich auch noch reines kohlen-saures Kali hineingezogen.

1 Grm. scharf getrocknetes kohlen-saures Kali erhielt 18 CC. Normalsalpetersäure und 3,5 CC. Natron. Es sind also 14,5 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden. Diese multiplicirt mit 0,06911, geben 1,002095 Grm. statt 1 Grm.

1 Grm. desselben kohlen-sauren Kalis mit Chlorbaryum gefällt und der Niederschlag wie oben behandelt, erhielt 18 CC. Normalsalpetersäure und 3,55 CC. Natron. Es sind also verbraucht 14,45 CC. Säure.

Diese multiplicirt mit 0,022, geben 0,3179 Grm. = 31,79 Proc. Die Berechnung verlangt 31,83 Proc.

Eine bessere Uebereinstimmung konnte nicht erwartet werden. In allen diesen Fällen zeigte der gefällte kohlen saure Baryt eine ganz gleiche Alkalität, wie das kohlen saure Alkali selbst, aus welchem er entstanden war.

Statt des Chlorbaryums nahm ich auf 1 Grm. trockenes kohlen saures Kali eine Lösung von krystallisirtem Chlorcalcium. Der Niederschlag, ausgewaschen, erhielt 18 CC. Normalsalpetersäure und 3,5 CC. Natron = 14,5 CC. Normalsalpetersäure, genau wie im vorletzten und sehr nahe wie im letzten Versuche.

Es ist demnach in der Wirksamkeit ganz gleich, ob man das kohlen saure Salz mit einem Baryt- oder Kalksalz fällt. Hat man doppelt kohlen saures Alkali, so setzt man demselben eine ammoniakhaltige Lösung von Chlorbaryum im Ueberschuss zu. Die ablaufende Flüssigkeit muss man mit der Fällungsflüssigkeit prüfen, ob sie keinen Niederschlag mehr giebt. Man süsst heiss und rasch aus, indem man den Luftzutritt mit einer Glasscheibe möglichst abhält, und titirt den Niederschlag sammt dem Filtrum in der angegebenen Weise.

Als Beispiel folge hier die vollständige Analyse des doppelt kohlen sauren Natrons.

2 Grm. schön krystallisirtes doppelt kohlen saures Natron wurden, nachdem sie mit Lackmustinctur versetzt waren, mit 26 CC. Normalsalpetersäure versetzt, erhitzt und die Kohlensäure ausgeblasen. Es wurden 2,3 CC. Probenatron zum Hervortreten der violetten Farbe erfordert = 23,7 CC. Normalsalpetersäure. Eine Repetition gab 26,5 CC. Säure und 2,8 CC. Natron, also ebenfalls 23,7 CC. Diese mit dem tausendsten Theile des Atomgewichts des Natrons = 0,031 multiplicirt, geben 0,7347 Grm. = 36,73 Proc. Natron.

2 Grm desselben Salzes mit Ammoniak gelöst und mit Chlorcalcium statt des Chlorbaryums versetzt, erhitzt und heiss filtrirt, dann der Niederschlag sammt dem Filtrum mit Normalsalpetersäure titirt, erhielten 50 CC. Salpetersäure, und nach dem Erhitzen und Vertreiben der Kohlensäure 3,2 CC. Probenatron. Es sind also 46,8 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden. Diese mit 0,022 (dem tausendsten Theil von 22, dem Atomgewicht der Kohlensäure) multiplicirt, geben 1,0296 Grm. Kohlensäure in 2 Grm. Salz = 51,48 Proc.

Die Titrirung des Natrons erforderte 23,7 CC. Probeflüssigkeit, die des kohlen sauren Kalks, der aus der Kohlensäure des Salzes entstanden war, forderte 46,8 CC. Aus dem blossen Anblick dieser Zahlen ergiebt sich deutlich, dass die Kohlensäure zu 2 Atomen vorhanden ist, weil alle Normalflüssigkeiten gleich stark sind und ein Atom im Litre enthalten. Das doppelt kohlen saure Natron sättigt nur ein Aequivalent Salpeter- oder Kleesäure, der daraus entstandene kohlen saure Kalk sättigt aber so oft sein Aequivalent derselben Säure, als Atome Kohlensäure vorhanden waren, um ihn zu fällen. Die Analyse hat uns demnach gegeben:

	gefunden	berechnet
Natron . . .	36,73	36,90
Kohlensäure .	51,48	52,38
Wasser . . .	11,79	10,72.

Zur Controle wurden 2 Grm. desselben Salzes im Platintiegel geglüht und der Gewichtsverlust bestimmt. Er betrug 0,745 Grm. Nehmen wir die Hälfte der Kohlensäure mit 26,44 und dazu das Wasser mit 10,22, so erhalten wir einen muthmasslichen Glühverlust von 36,66 Proc. Der Versuch gab 37,25 Proc.

Die Frage, ob man bei diesen Versuchen vorzugsweise Chlorbaryum oder Chlorcalcium wählen sollte, erfordert einige Erörterungen. Betrachten wir die Löslichkeitsverhältnisse beider kohlensaurer Salze, so ist der kohlensaure Baryt, nach Fresenius (Anleitung zur qualitat. chem. Analyse, 4. Aufl., Bd. II, S. 460 ff.), in reinem kaltem Wasser in 14137 Theilen löslich, der kohlensaure Kalk in 10601 Theilen. Von ammoniakhaltigem Wasser erfordert der kohlensaure Baryt 141000 Theile, der kohlensaure Kalk 65246 Theile. Es erscheint demnach der kohlensaure Baryt schwerer löslich. Dagegen nimmt der kohlensaure Baryt ein mehr als sechsfach grösseres Volum als der kohlensaure Kalk ein, und verstopft das Filtrum sehr dicht, wodurch die Filtration langsam geht. Es muss dann zuletzt doch weit mehr Wasser aufgegossen werden, wodurch die geringere Löslichkeit mehr wie aufgewogen wird. Die Länge der Operation des Filtrirens giebt bei dem Barytsalze Veranlassung zu Fällung von kohlensaurem Baryt durch atmosphärische Kohlensäure. Dagegen bildet sich der kohlensaure Kalk bei heisser Fällung sogleich zu Arragonitkrystallen (G. Rose), setzt sich sehr leicht ab und lässt sich bei gutem Filtrirpapier ohne abzusetzen aufgiessen und vollständig auswaschen. Durch das Auswaschen muss nothwendig das freie Ammoniak entfernt werden, weil es alkalische Eigenschaften besitzt, dagegen kommt es nicht darauf an, ob Reste neutraler Salze in dem feuchten Niederschlage zurückbleiben. Das sonst so widrige Haften des kohlensauren Kalks an den Gefässen ist hier ohne alle Bedeutung, da die Auflösung in demselben Gefässe geschieht, wobei sich alle Theilchen von selbst lösen.

Die Entfernung des Ammoniaks wird durch dieselben Erscheinungen erkannt, wodurch auch nachher die alkalische Beschaffenheit des kohlensauren Erdsalzes gemessen wird, nämlich durch die Wirkung auf das Pflanzenpigment, und deshalb kann man mit Auswaschen aufhören, sobald die alkalische Reaction des ablaufenden Wassers verschwunden ist. Die Chlorreaction des auszuwaschenden Kochsalzes dauert aber noch viel länger, wodurch bei der gewöhnlichen Gewichtsanalyse das Auswaschen eine andere Bedeutung hat.

Der kohlensaure Baryt, welcher beim Wägen durch sein hohes Atomgewicht sehr willkommen ist, hat vor dem kohlensauren Kalk beim Titriren keinen Vorzug. Die Wirkung äquivalenter Mengen, und wären

sie im Gewichte noch so verschieden, ist absolut gleich, und das kleinste Volum ist uns eben so willkommen, wie dem abwägenden Chemiker das hohe Atomgewicht. Aus diesem Grunde behalte ich auch den kohlen-sauren Baryt als Grundlage der Normalsalpetersäure gern bei, weil bei der Abwägung eines grösseren Gewichtes eine grössere Schärfe zu erreichen ist.

Es folge hier noch die Analyse des doppelt kohlen-sauren Kalis, welches wegen seiner plattenförmigen Krystalle leichter Mutterlauge einschliesst und deshalb zu kleine Zahlen giebt.

2 Grm. krystallisirtes doppelt kohlen-saures Kali = 19,8 CC. Normalsalpetersäure. Diese multiplicirt mit 0,04711, geben 0,9327 Grm. wasserleeres Kali = 46,63 Proc.

2 Grm. desselben Salzes mit Chlorcalcium und Ammoniak gefällt und der Niederschlag vom Filter abgespritzt, mit Normalsalpetersäure titrirt, erforderten 38,9 CC. Diese mit 0,022 multiplicirt, geben 0,8559 Grm. Kohlensäure = 42,79 Proc. Die Zahlen 19,8 und 38,9 zeigen, dass 2 Atome Kohlensäure vorhanden sind. Wir haben also

	gefunden	berechnet
Kali . . .	46,63	47,058
Kohlensäure	42,79	43,951
Wasser . .	10,58	8,991.

Jede Bestimmung der Kohlensäure ohne Entwicklung derselben ist solchen Operationen vorzuziehen, worin die Kohlensäure erst frei gemacht und in einem anderen Gefässe wieder gebunden werden muss. Es sind dabei nämlich leicht Verluste möglich, die man nirgendwo wahrnehmen kann und die sich demnach in dem Resultate als Fehler finden. Gleichwohl giebt es Fälle, worin man zur Entwicklung seine Zuflucht nimmt, wenn nämlich kleine Mengen kohlen-saurer Verbindungen mit grösseren Mengen fremder Stoffe vermischt vorkommen, und wenn es wahrscheinlich ist, dass alkalische Stoffe nur theilweise im kohlen-sauren Zustande vorhanden sind.

Diese Frage kann bei Mörtelanalysen vorkommen, wo bestimmt werden soll, ein wie grosser Theil des Kalks nach einer gegebenen Zeit in den kohlen-sauren Zustand übergegangen sei, wie viel sich noch im Zustande des Hydrats darin befinde, ferner wenn man eine unlösliche Kohlensäureverbindung von unbestimmtem Gehalte an Kohlensäure analysiren will, also bei der Analyse des kohlen-sauren Zinkoxyds, Eisenoxyduls, Kupferoxyds, der kohlen-sauren Bittererde, des Bleiweisses, kurz aller solcher Verbindungen, welche wechselnde Mengen dieser Säure enthalten.

Bei dieser Analyse ist es erforderlich, dass der ganze Apparat sehr luftdicht schliesse, damit keine Kohlensäure durch die Fugen entweiche, welche in diesem Falle dem Resultate ganz entginge, während bei der Verlustanalyse nur der mitgeführte Wasserdampf den Fehler bilden würde. Es ist dadurch angedeutet, dass der Apparat möglichst einfach

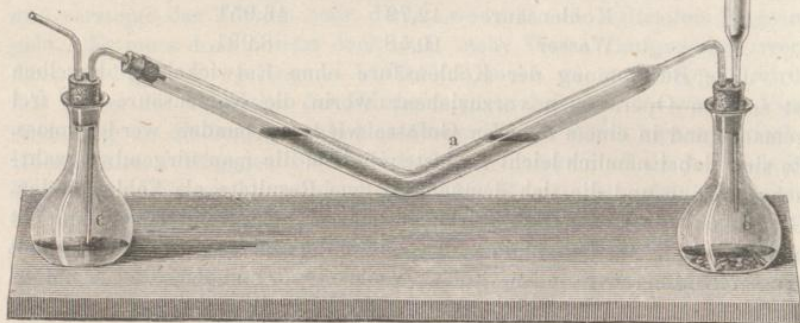
sei, wenige extemporale Fugen und Verbindungen habe und bei vollständiger Absorption einen sehr geringen oder gar keinen Druck dem zu entwickelnden Gase darbiere, damit es kein Bestreben habe, zu entweichen und nur dem vorgeschriebenen Wege der Absorption folge. Ich habe zu diesem Zwecke zwei verschiedene Apparate construiert, welche beide dem Zwecke sehr gut entsprechen und sehr übereinstimmende und genaue Resultate geben. Der erste Apparat stellt dem Gase einen schwachen Druck entgegen, der zweite gar keinen.

Der erste Absorptionsapparat ist in Fig. 64 abgebildet. Eine in einen stumpfen Winkel gebogene, ziemlich weite Glasröhre *a* ist auf der

Fig. 64 b.



Fig. 64 a.



Kohlensäurebestimmung.

einen Seite, um Verbindungen zu vermeiden, in ein dünnes gebogenes Ende ausgezogen, mit dessen absteigendem Theile sie durch den Kork der Entwicklungsflasche *b* geht. Diese enthält die zu analysirende Substanz in genau gewogener Menge. Durch den Kork dieser Flasche geht das spitze, offene Ende einer Glasröhre, welche die entwickelnde Säure enthält. Das obere, ausgezogene Ende ist mit einer Cautschukröhre versehen und diese mit einem Quetschhahn geschlossen. Man taucht das untere Ende dieser Röhre in ein Gefäß, welches eine aus gleichen Volumen roher Salzsäure und Wasser gemischte Säure enthält, drückt den Quetschhahn auf und saugt an dem oberen Ende diese Röhre voll Säure. Darauf lässt man den Quetschhahn los, dessen Druck das Ausfließen der Säure nun verhindert. Wenn man nun den letzten etwa noch anhängenden Tropfen Säure mit Papier weggenommen hat, setzt man den benetzten Stopfen fest auf die Entwicklungsflasche *b*.

Die Röhre *a* ist bis zur Hälfte ihrer Höhe mit einem kohlenstofffreien Ammoniak gefüllt. Man prüft dies Ammoniak, indem man es mit etwas Kalkwasser oder Chlorcalcium versetzt und dann zum Kochen erhitzt, wobei er ganz klar bleiben muss. Sollte es trübe werden, so vermischt man eine grössere Menge des Ammoniaks mit etwas Chlorcalcium, erhitzt bei mässigem Verschlusse bis zum Trübwerden und lässt dann absetzen. Das Chlorcalcium muss von jeder Beimengung von Chlormagnium frei sein, worauf man es vorher mit Kalkwasser zu prüfen hat.

Ich ziehe es vor, das Ammoniak ohne Zusatz von Kalksalz vorzulegen, weil man dann die Röhre *a* mit Wasser reinspülen kann, was nicht der Fall ist, wenn sich in derselben kohlenstaurer Kalk, welcher festhaftet, gebildet hat.

Die vorgelegte Flasche *c* enthält noch einmal Ammoniak, um etwa entgangene Kohlensäure festzuhalten. Bei vorsichtiger Entwicklung hat sie zwar eine Trübung mit Chlorcalcium gegeben, jedoch eine sehr schwache.

Sobald der Apparat so zusammengesetzt ist und man den Stopfen von *b* noch einmal festgesetzt und aussen mit Wasser bespritzt hat, lässt man die Salzsäure durch leises Drücken des Quetschhahns tropfenweise in die kohlenstaurer Verbindung laufen. Dieser setze ich vorher etwas Lackmustinctur zu, um der Uebersättigung mit Säure aus dem Augenschein sicher zu sein. Sobald das kohlenstaurer Gas sich reichlicher entwickelt, sinkt die Flüssigkeit in dem der Entwicklungsflasche nächsten Schenkel der Absorptionsröhre und steigt im anderen (Fig. 64 b), und wenn die Oberfläche das Knie erreicht, steigen die Gasblasen langsam an der schiefen Fläche der Glasröhre in die Höhe. Auf diesem Wege sieht man sie deutlich kleiner werden, wenngleich niemals ganz verschwinden. Jeder Schenkel der Absorptionsröhre fasst die ganze Menge der Flüssigkeit; es kann deshalb keine Absorptionsflüssigkeit in die Entwicklungsflasche *b* gelangen. Sollte es aber doch geschehen, so lässt man mehr Säure in *b* fliessen und treibt die etwa zurückgetretene Kohlensäure wieder aus. Ob etwas aus *c* in *a* übertritt, ist gleichgültig, da der Inhalt beider doch nachher gemischt wird.

Die Flasche *b* hat mit Absicht keine sogenannte Sicherheitsröhre erhalten. Als dritte Oeffnung verdirbt sie den Kork zu sehr und macht leicht undicht; das Zurücksteigen der Flüssigkeit aus *a* in *b* kann, wie eben gezeigt wurde, schon durch die Gestalt von *a* nicht geschehen, und ein Ansaugen an der Röhre von *c* kann wegen des Ammoniaks an sich nicht geschehen. Es muss also noch das in der Flasche *b* in Flüssigkeit und Luft enthaltene kohlenstaurer Gas in die lange Röhre getrieben werden. Man klemmt die Röhre *a* in einen Retortenhalter, dass beide Flaschen, *b* und *c*, frei in der Luft schweben. Unter *b* bringt man jetzt eine Weingeistflamme, erhitzt zum Kochen und hält dasselbe eine Zeit lang an. Man entferne die Flamme einige Augenblicke, wodurch sich die Wasserdämpfe verdichten und Luft von aussen in den

Apparat dringt; man erhitzt jetzt noch ein- oder zweimal zum Kochen, wodurch ohne anzusaugen alles kohlen-saure Gas in die Röhre *a* gelangt ist.

Die Flüssigkeit in der Röhre *a* enthält den ganzen Gehalt der Kohlensäure im gebundenen Zustande. Man löst nun die Absorptionsröhre von allen Theilen ab und lässt die Flüssigkeit durch das dünne Ende in eine Kochflasche laufen, indem man in das offene Ende einen Strahl gekochten destillirten Wassers hineintreibt; den Inhalt der Flasche *c* giesst und spült man in dieselbe Kochflasche. Man setzt dem Ammoniak eine Lösung von Chlorcalcium zu.

Seltsamer Weise entsteht hierbei nicht immer ein Niederschlag, besonders nicht, wenn die Absorptionsflüssigkeit kalt geblieben ist. Sogar löst sich die beim ersten Zugiessen des Chlorcalciums zuweilen entstehende schwache Trübung wieder vollständig auf. Wenn man aber die Kochflasche lose bedeckt auf eine Weingeistflamme setzt, so entstehen am Boden weisse, trübe Wolken, welche sich mit der zunehmenden Hitze vermehren und sich, wenn die Flüssigkeit einmal gekocht hat, rein absetzen. War die Flüssigkeit nicht genug erhitzt, so giebt sie nach dem Filtriren durch ferneres Erhitzen neue Niederschläge, oft nach zwei- bis dreimaligem Filtriren. Es ist deshalb am sichersten, die Flüssigkeit bis zum sichtbaren Kochen zu erhitzen. Dieses fand bei 77° R. wegen des Ammoniakgehalts statt. Eine einmal zum Kochen erhitzte Flüssigkeit hat sich nachher niemals wieder getrübt.

Leitet man in gleicher Weise kohlen-saures Gas in eine Lösung von Chlorcalcium in Ammoniak, so trübt sich die Flüssigkeit ebenfalls nicht sogleich, und oft nicht nach längerer Zeit; durch Erwärmung tritt aber sogleich Fällung ein. Leitet man das Gas in eine erhitzte Lösung von Chlorcalcium und Ammoniak, so tritt sogleich Fällung des kohlen-sauren Kalks ein. In welcher Art hier Kohlensäure, Kalk und Ammoniak gleichzeitig in Lösung sind, ist nach gewöhnlichen chemischen Ansichten nicht zu begreifen, wenn man annimmt, dass kohlen-saures Gas, zu flüssigem Ammoniak geleitet, damit sogleich kohlen-saures Ammoniumoxyd gebe. Dieses Salz muss aber mit Chlorcalcium unter allen Umständen kohlen-sauren Kalk niederschlagen, und dies geschieht auch, wenn man gelöstes kohlen-saures Ammoniak damit zusammenbringt.

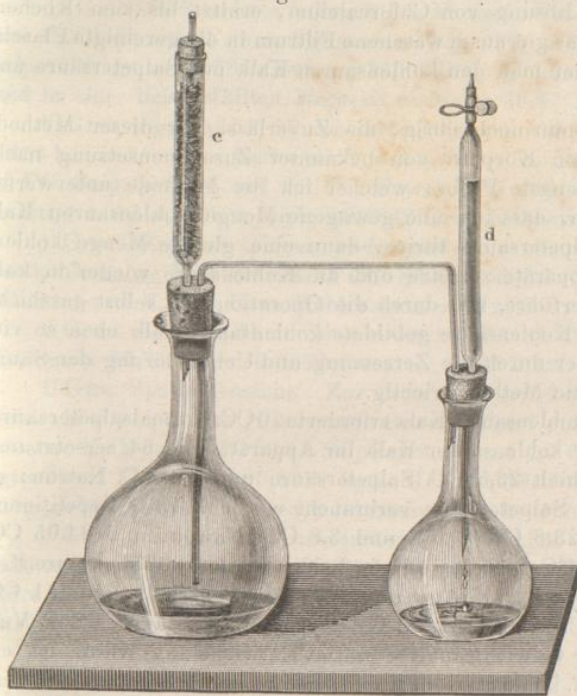
Man kann diese Erscheinung verschieden erklären. Entweder nimmt man an, dass sich selbst unter Wasser wasserleeres kohlen-saures Ammoniak bildet, welches erst durch Aufnahme von Wasser in der Wärme in ein gewöhnliches Ammoniumoxyd übergeht; oder man betrachtet die Verbindung als carbaminsaures Ammoniumoxyd, $2(\text{NH}_3 + \text{CO}_2) = \text{NH}_4\text{O} + \overset{\text{C}}{\text{NH}_2} + \text{CO}_2$. Hier wäre in einem Atom Kohlensäure ein Atom Sauerstoff durch Amid vertreten (s. Handwörterbuch der Chemie I. Supplem. S. 157; Otto-Graham, 2. Bds. 2. Abth. S. 350). Allein diese Ansicht erklärt die Erscheinung auch nicht, denn die Formel zeigt einen Gehalt an gemeinem kohlen-saurem Ammoniumoxydsalz, welches

Chlorcalcium wenigstens zum Theil fällen müsste, was aber nicht stattfindet; sodann soll Kohlensäure von einem Körper zersetzt werden, der gar keine Affinität zu Sauerstoff zeigt. Dies ist unwahrscheinlich. Ich betrachte den Körper als eine organische Verbindung ohne innere Gliederung von der Zusammensetzung CH_3NO_2 , welche durch Aufnahme von Wasser in ein gemeines Ammoniumoxydsalz übergeht.

Ich kehre nun zum praktischen Theile dieser Arbeit zurück.

Der zweite Apparat, dessen ich mich mit sehr gutem Erfolge bedient habe und welcher bei einer vollständigen Absorption des kohlensauren Gases demselben gar keinen Druck darbietet, ist in Fig. 65 abgebildet. Das Gas wird, wie in Fig. 64, in der Flasche *b* zur rechten Seite durch hinzutröpfelnde Salzsäure entwickelt und geht durch die

Fig. 65.



Kohlensäurebestimmung.

Glasröhre in die grössere Flasche *a*, welche zur linken Hand gezeichnet ist, über. Diese enthält flüssiges Ammoniak, welches durch die mit groben Glassplittern gefüllte Röhre *c* nach Wegnahme der oberen losen Verschliessung eingegossen wird. Diese Glassplitter bleiben dadurch mit Ammoniak befeuchtet und verschlucken die Reste von kohlensaurem Gase, welches nicht in der Flasche *a* selbst verschluckt worden ist.

Die Arbeit wird in der folgenden

Ordnung vorgenommen. Man macht die Flasche *a* mit der Röhre *c* zuerst fertig, füllt die Röhre *d* mit Salzsäure und steckt sie in den Kork. Jetzt bringt man die gewogene Substanz mit etwas Wasser und Lackmüstinctur in *b* und setzt den vorher befeuchteten Korkstopfen fest ein. Man lässt nun die Säure zur Substanz und treibt endlich, wie oben beschrieben wurde, durch mehrmaliges Kochen alle Reste von Kohlensäure

aus *b* in *a*. Die Glasröhre taucht in *a* nicht bis in das Ammoniak, sondern endigt etwa ganz nahe darüber. Es ist zweckmässig, das Ammoniak in *a* etwas zu erwärmen, damit der leere Raum der Flasche mit Ammoniakdämpfen gefüllt sei. Bei reichlicher Entwicklung von Kohlensäure sieht man das kohlen-säure Ammoniak in Gestalt leichter Nebel in dem Glase *a* entstehen. Diese können nicht entweichen, weil sie jedenfalls die mit wässrigem Ammoniak benetzten Glassplitter passieren müssen. Durch Kochen wird alles Ammoniak übergetrieben.

Nachdem Alles erkaltet ist, nimmt man die Flasche *b* weg und den durchbohrten Kork der Röhre *c*, und spült mit ausgekochtem destillirtem Wasser alles an den Glassplittern haftende in die Flasche. Jetzt hebt man sämtliche Röhren von *a* ab, spritzt das Ende der Entwicklungsröhre mit destillirtem Wasser ab und legt sie zur Seite. In die Flasche *a* giesst man eine Lösung von Chlorcalcium, erhitzt bis zum Kochen, filtrirt und bringt das gut ausgewaschene Filtrum in die gereinigte Flasche *a* zurück, in welcher man den kohlen-sauren Kalk mit Salpetersäure und Natron titirt.

Es bleibt mir nun noch übrig, die Zuverlässigkeit dieser Methode durch Analysen von Körpern von bekannter Zusammensetzung nachzuweisen. Die strengste Probe, welcher ich die Methode unterwerfen kann, besteht darin, dass ich eine gewogene Menge kohlen-sauren Kalk direct mit der Salpetersäure titire, dann eine gleiche Menge kohlen-sauren Kalk im Apparate zersetze und die Kohlensäure wieder in kohlen-sauren Kalk überführe, was durch die Operation von selbst geschieht. Wenn der aus der Kohlensäure gebildete kohlen-säure Kalk eben so viel Säure sättigt, als der durch die Zersetzung und Ueberführung der Säure enthaltene, so ist die Methode richtig.

1 Grm. reiner kohlen-saurer Kalk erforderte 20 CC. Normalsalpetersäure.

1 Grm. reiner kohlen-saurer Kalk im Apparate Fig. 64 zersetzt und wiedergebildet, erhielt 23,5 CC. Salpetersäure und 3,4 CC. Natron; es sind also 20,1 CC. Salpetersäure verbraucht worden. Zwei Repetitionen gaben die Zahlen 23,8 CC. Säure und 3,8 CC. Natron, und 24,05 CC. Säure gegen 4,05 CC. Natron; also in beiden Fällen 20 CC. Säure.

Derselbe Versuch, im Apparate Fig. 65 wiederholt, gab 21 CC. Säure gegen 1 CC. Natron = 20 CC. verbrauchter Säure. Zur Vergleichung mit der Gewichtsanalyse durch Entwicklung würde ich ersuchen, aus 1 Grm. kohlen-saurem Kalk genau wieder 1 Grm. herzustellen.

Die Absorption ist so vollständig, dass man in vielen Fällen eher einen kleinen Ueberschuss an Kohlensäure, als ein Manco erhält. Dies rührt wahrscheinlich von hinzutretender atmosphärischer Kohlensäure her.

So erhielt ich bei demselben Versuche, wenn er langsamer geführt wurde und die Luft nicht sorgfältig vom Filtrum abgehalten war, die Zahlen 20,35 und 20,5 statt 20. Namentlich wurde das letzte Resultat in einem Falle erhalten, wo die filtrirte Flüssigkeit durch Kochen sich noch einmal trübte und also wieder auf das Filtrum gebracht werden

musste. Es war bei diesem Versuche der Niederschlag in vier Gläsern enthalten. Ich führte denselben zu Ende, um die Wirkung einer über-eilten Filtration kennen zu lernen und sie stellte sich ganz einfach als ein unberechtigter Ueberschuss an Kohlensäure heraus.

Nachdem die Genauigkeit der Methode durch die vorliegenden Beispiele genügend bewiesen war, wurden zur Anwendung derselben noch folgende Versuche gemacht:

1 Grm Neusalzwerker *Magnesia carbonica* wurde im Apparate Fig. 65 zersetzt. Der entstandene kohlen-saure Kalk erhielt 20 CC. Salpeter-säure und es wurden 4,7 CC. Natron dagegen gebraucht. Demnach sind 15,3 CC. Säure gesättigt worden. Dies entspricht 0,3366 Grm. = 33,66 Proc. Kohlensäure. Es fällt diese Zahl mitten in die Zahlen hinein, welche von der *Magnesia carbonica* bekannt sind.

1 Grm. selbstbereitete heissgefällte *Magnesia carbonica* sättigte, nachdem die Kohlensäure in kohlen-sauren Kalk übergeführt war, 16,3 CC. Salpetersäure = 0,3586 Grm. = 35,86 Proc. Kohlensäure. Berzelius fand in einer heissgefällten *Magnesia carbonica* 36,47 Proc. CO_2 .

2 Grm. sogenanntes *Ferrum carbonicum* aus meiner Officin, von mir selbst bereitet und im Keller aufbewahrt. Der kohlen-saure Kalk erhielt 24 CC. Salpetersäure und 2,9 CC. Natron. Es sind also 21,1 CC. Säure gesättigt worden. Diese sind = 0,4642 Grm. Kohlensäure = 23,21 Proc.

1 Grm. desselben *Ferrum carbonicum* von einem anderen Stücke. Der kohlen-saure Kalk erhielt 14 CC. Säure und 3,6 CC. Natron = 10,4 CC. Säure = 0,2288 Grm. Kohlensäure = 22,88 Proc.

1 Grm. von demselben Stücke wie zuletzt 14 CC. Säure, 3,7 CC. Natron = 10,3 CC. = 0,2266 Grm. = 22,66 Proc. Kohlensäure.

1 Grm. Spatheisenstein. Zur Zersetzung wurde eine mit gleichem Volum Wasser versetzte concentrirte Schwefelsäure genommen. Der kohlen-saure Kalk erhielt 20,5 CC. Salpetersäure und 2,7 CC. Natron. Gesättigte Säure 17,8 CC. = 0,3916 Grm. CO_2 = 39,16 Proc. Die Berechnung giebt 38 Proc. Der Spatheisenstein enthielt kohlen-saure Bittererde.

1 Grm. heissgefälltes kohlen-saures Zinkoxyd. Der kohlen-saure Kalk erhielt 8,2 CC. Säure und 1,5 CC. Natron. Verbraucht 6,7 CC. Säure = 0,1474 Grm. Kohlensäure = 14,74 Proc. Bonsdorf fand 14,19 Proc., Schindler 15,3, Rose 14,34.

b. Freie Kohlensäure.

Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern.

Diese Bestimmung geschieht sehr leicht und zuverlässig durch siedendes Füllen mit Chlorcalcium-Ammoniak und Titriren des gefällten kohlen-sauren Kalks mit Normalsalpetersäure und Normalnatron. Das Mineralwasser wird entweder an der Quelle gefasst oder aus den Krügen genommen. In dem letzteren Falle erhält man diejenige Menge Kohlensäure, welche in den meisten Fällen genossen wird. Es eignet

sich also zweckmässig für solche Wasser, welche nur versendet, aber nicht an der Quelle getrunken werden, wie Selters, Geilnau, Fachingen. Die Heilquellen, welche meistens nur an der Quelle genossen werden, müssen auch dort gefasst werden.

Ich bediene mich zu dieser Operation des untenstehenden Apparates Fig. 66. Eine kugelförmige Pipette, welche bis an eine Marke

Fig. 66.

 $\frac{1}{5}$

Fassen der Mineralwässer.

Fig. 67.



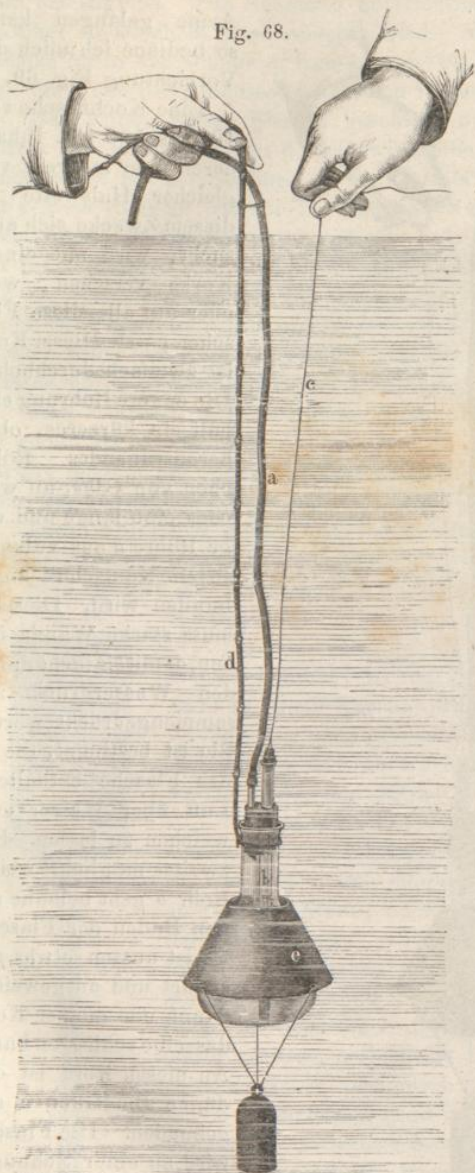
Fassen der Mineralwässer.

300 bis 500 CC. fasst und mit destillirtem Wasser ausgewogen ist, wird mit dem Daumen oben geschlossen und unter die Oberfläche des Mineralwassers geführt. Dann zieht man den Daumen weg und lässt das Wasser von unten eindringen, während oben die Luftblasen entweichen. Man lässt die Pipette ganz voll werden, zieht sie heraus und lässt bis an den Strich ablaufen. Nun hält man die Spitze der Pipette in eine mit etwas Ammoniak versehene Kochflasche unter die Oberfläche des

Ammoniaks und lässt durch Oeffnen des oberen Endes das Wasser in das Ammoniak laufen. In derselben Art füllt man drei bis vier Flaschen. Wenn man diese Flaschen mit gut passenden Korken verschliesst und diese mit einem Champagnerknoten festbindet, so kann man sie

ohne allen Verlust nach Hause transportiren, indem die Kohlensäure durch das Ammoniak gebunden ist.

Fig. 68.



Fassen vom Boden der Quelle.

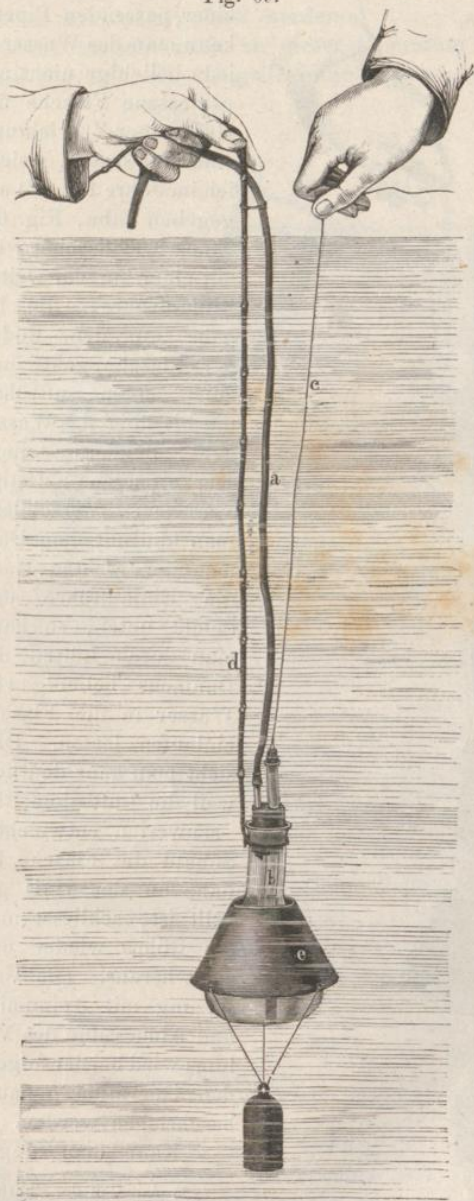
In Ermangelung einer passenden Pipette kann man das Wasser in jede beliebige nicht abgemessene Flasche mit Hülfe einer Vorrichtung einlaufen lassen, welche ich im Jahre 1834 *) angegeben habe, Fig. 67. Eine Kochflasche wird mit einer kurzen, weiten Einlauffröhre, die bis nahe auf den Boden der Flasche geht, und einer engen Luftröhre, die bis über das Wasser geht, beide in einem Korke passend befestigt, versehen. Verschliesst man nun mit dem Daumen der rechten Hand die Einlauffröhre und taucht unter, so kann man durch Lüften des Daumens beliebig viel Wasser in die Flasche einlaufen lassen. Dies sieht man ganz deutlich, weil die Luft ohne Blasenwerfen entweicht. Sobald die Flasche bis nahe an den Hals gefüllt ist, schliesst man die Röhre wieder und zieht heraus. Die Versetzung mit Ammoniak und Abmessung des Volums wird bei der folgenden Operation genauer beschrieben werden.

Kann man wegen

*) Annalen der Pharmacie, Bd. 11, S. 231:

zu grosser Tiefe nicht an die Oberfläche des Wassers gelangen oder will man das Wasser aus noch grösseren Tiefen schöpfen, zu welchen

Fig. 69.



Fassen vom Boden der Quelle.

man nicht mit dem Arme gelangen kann, so bediene ich mich der Vorrichtung Fig. 69.

Eine Kochflasche von 400 bis 500 CC. Inhalt, deren man mehrere von gleicher Halsweite zu diesem Zwecke sich aussucht, wird mit einem Kork versehen, welcher auf alle diese Flaschen passt. Dieser Kork ist zweifach durchbohrt. Die engere Bohrung enthält ein kürzeres, oben herausragendes Röhren von Glas, an welches eine lange und enge Röhre *a* aus vulkanisirtem Kautschuk angebunden wird. Dieselbe muss starke Wände haben, damit sie nicht durch den Wasserdruck zusammengedrückt werde. Sie ist bestimmt, die in der Flasche enthaltene Luft über Wasser entweichen zu lassen. Ein zweites möglichst weites Rohr *b* geht beinahe auf den Boden der Flasche. Es ist aussen etwas gerundet und ausgeweitet, damit ein dünner Kork dasselbe schliessen kann. An diesen Kork ist der dünne Bindfaden *c* angebunden. Die Flasche wird an einer Schnur *d* ins Wasser gesenkt. Damit sie aber untergehe

und sich gerade halte, ist ein abgestutzter Kegel *e* von Weissblech darüber geschoben, an welchen unten mit drei Schnüren ein Gewichtstein befestigt ist. Die Schnur *d* mit Schlinge geht um den Hals der Flasche, an welchem diese versenkt wird. Macht man vom Halse der Flasche an in die Schnur *d* Knoten von $\frac{1}{2}$ Fuss Entfernung, so kann man die Tiefe des Einflusses unter dem Wasserspiegel in Maass angeben.

Das Füllen dieser Flasche geschieht in der folgenden Art: Man schiebt den Blechkegel mit dem Gewicht über die Flasche, befestigt den Bindfaden *d* mit der Schlinge an deren Hals und setzt dann den Kork mit seinem Zubehör fest auf die Flasche. Nun lässt man den Bindfaden *d* und die Kautschukröhre *a* durch die linke Hand gleiten und hält in der rechten lose den an den Kork der Röhre *b* gebundenen dünnen Faden *c*. Wenn das Gewicht den Boden des Brunnens berührt oder überhaupt die Vorrichtung tief genug gekommen ist, zieht man mit einem leichten Ruck den Stopfen von der Röhre *b* ab. Es dringt alsdann das Wasser ein und füllt die Flasche vollständig.

Man zieht den Kork ab, giesst einige Güsse Wasser ab und pipetirt genau 10 oder 20 CC. Ammoniak dazu, verstopft die Flasche und markirt aussen mit einem Bleistiftstrich auf einem Papierstreifen die Höhe des Flüssigkeitsmeniscus, wenn die Flasche horizontal steht.

Diese Füllungen gehen sehr leicht, und der ganze Apparat dazu ist zusammenlegbar und transportabel.

Man füllt in der gleichen Art die übrigen Flaschen, welche man bei sich hat.



Grosse Pipette
in Reisefuttermal.

Da man sich dieser Apparate meistens nur auf Reisen bedient, so ist es wichtig, alle Untensilien dazu in einem Kasten vereinigt zu haben. Ich will sie deshalb hier noch einmal aufführen.

1) Vier bis fünf Kochflaschen von etwa 20 — 22^{mm} weitem Halse und 400 — 500 CC. Inhalt.

2) Eine Pipette von 300 — 400 CC. Inhalt in einem blechernen Futteral, Fig. 70. Ohne dies Futteral würde man sich möglicherweise in der Lage sehen, an Ort und Stelle, nach gemachter Reise, nicht operiren zu können. Die schiefen Seiten des Futterals sind mit mehrfachen durchbrochenen und aufgeschnittenen Papierringen belegt, damit die Pipette weich ruhe. In den Boden des Deckels ist eine Kautschukplatte gekittet, welche die Pipette leicht andrückt und jedes Schütteln verhindert.

3) Eine Flasche mit reinem kohlenstofffreien Ammoniak und so weit, dass die Pipette Nro. 4 hineingeht.

4) Eine 10 CC. Pipette in 10tel CC. getheilt.

5) Der Senkapparat Fig. 69, den man jedoch, wenn die Quelle nicht tief und mit der Hand zugäng-

lich ist, entbehren kann. Derselbe besteht ausser der Kochflasche von Nro. 1:

- a) aus dem Blechkegel mit Gewicht,
- b) der Schnur am Halse, mit Knoten,
- c) dem Korke und Zubehör, bestehend aus den zwei darin sitzenden Glasröhren, der Kautschukröhre und dem Bindfaden mit Abziehkork.

Will man den Apparat noch zu mehreren Quellen benutzen, so muss man an Ort und Stelle die Fällung und Filtration des kohlen-sauren Baryts vornehmen. In diesem Falle ist es vorzuziehen, mit Chlorbaryum zu fällen, weil der kohlen-saure Baryt weniger anhaftet und die Flaschen leichter gereinigt werden können. Man nimmt alsdann die gefüllten Flaschen mit nach Hause, setzt Chlorbaryum zu und erhitzt zum Kochen. Man filtrirt und wäscht mit destillirtem Wasser aus, bis rothes Lackmuspapier keine Bläuung mehr zeigt. Die Fällungs-flaschen müssen mit einer gekrümmten Bürste vollkommen rein gespült werden. Das Filtrum legt man in Löschpapier, trocknet es flüchtig und beschreibt seine Umhüllung mit dem Namen der Quelle und Volum des Wassers, oder auch mit einer Nummer, indem man die Notizen dazu anderweitig niederschreibt. Bei den Fällungen von unsicherem Inhalt muss der Cubikinhalt der Flasche bis an die Marke abgelesen werden, indem man davon die zugesetzten 10 CC. Ammoniak abzieht. Dies Ausmessen geschieht mit der 300 CC. Pipette und der getheilten 10 oder 20 CC. Pipette.

In diesem Falle, wo man mehrere Quellen in dieser Art bereisen will, bedarf man noch der folgenden Zubehöre:

- 6) Ein Trichter von etwa 80 — 90^{mm} Weite und Glasstab.
- 7) Filtra von sehr gutem Papier, etwa 150^{mm} Durchmesser.
- 8) Etwas Lackmuspapier.
- 9) Eine reine Chlorbaryumlösung.
- 10) Eine Spirituslampe.
- 11) Destillirtes Wasser, welche beiden letzten Gegenstände man sich wohl aus einer Apotheke verschaffen könnte.
- 12) Eine kleine dünne Bürste mit Endbüschel.

Wollte man endlich die Analyse an Ort und Stelle beendigen, so müsste man noch haben:

- 13) Titrirte Normalsalpetersäure.
- 14) Titrirte Normalnatronflüssigkeit.
- 15) Lackmustinctur.
- 16) Eine etwa 30 CC. fassende Pipette für die Säure.
- 17) Eine in 10tel CC. getheilte 10 CC. Pipette für das Natron.

Gehen wir nun wieder auf den ersten Fall zurück, dass man die mit der Pipette gefüllten Flaschen wohl verschlossen nach Hause bringe und dort untersuchen wolle, so ist die Operation dieselbe, wie schon ausführlich beschrieben wurde. Man setzt eine Lösung von Chlor-

calcium zu, wobei sich der anfangs entstehende Niederschlag meistens wieder löst, kocht, filtrirt und titirt den kohlen sauren Kalk in bekannter Weise. Man erhält so die ganze Menge der im Mineralwasser enthaltenen Kohlensäure in Grammen ausgedrückt, und zwar mit derselben Genauigkeit, womit oben die Analysen des kohlen sauren Kalks selbst begleitet waren.

Da aber auch das Mineralwasser gebundene Kohlensäure enthält, so muss man diese durch einen zweiten Versuch mit frischem Wasser bestimmen. Man füllt deshalb eine starke Flasche an der Quelle mit Wasser und bringt dieselbe ebenfalls nach Hause. Von diesem Wasser saugt man, da hier die freie Kohlensäure nicht mehr zur Sprache kommt, eine, zwei oder drei Pipetten voll in eine reine Porzellanschale mit Handgriff und lässt das Wasser verdunsten, bis es ein passendes Volum zu einer Analyse angenommen hat.

Man fügt in die Schale selbst einige Tropfen Lackmustinctur und Normalsalpetersäure, wegen des Gehaltes an Kalk, bis nach starkem Erwärmen die Flüssigkeit roth bleibt. Dann titirt man sehr vorsichtig rückwärts mit Natron, bis die violette Färbung eintritt. Zieht man die CC. Natron von denen der Salpetersäure ab, so erhält man den alkali-metrischen Werth der alkalischen Verbindungen des Wassers, welche im ersten Versuche ebenfalls kohlen sauren Kalk gefällt haben.

Jetzt zieht man diese CC. Säure (reducirt auf dasselbe Maass) von denen zur Sättigung des kohlen sauren Kalks oder Baryts verbrauchten ab, und der Rest giebt die CC., welche mit 0,022 (dem tausendsten Theile des Atomgewichts der CO_2) multiplicirt, die freie und halbgebundene Kohlensäure in Grammen angeben. Die halbgebundene Kohlensäure, welche Bicarbonate bildet, ist aber gerade so gross, wie die ganz gebundene. Zieht man also die zuletzt zur Sättigung des Rückstandes des Wassers verbrauchten CC. doppelt ab, so bleibt das Gewicht der ganz freien und absorbirten Kohlensäure übrig.

Diese Kohlensäure muss auf das Volum des natürlichen Wassers berechnet werden, damit man einen Vergleich über die Sättigung des Wassers mit kohlen saurem Gase habe. Es ist bekannt, dass reines destillirtes Wasser etwas mehr als sein gleiches Volum Kohlensäure von derselben Temperatur und normalem Barometerstand aufnimmt. Henry giebt 1,08 und Saussure 1,06 Volum an. Bunsen *) giebt für 8° C. 1,2809; für 9° C. 1,2311; für 10° C. 1,1847; für 11° C. 1,1416; für 12° C. 1,1018; für 13° C. 1,0653; für 14° C. 1,0321 Volumprocente an. Ich habe bis jetzt alle Mineralwasser, welche bis an die Oberfläche Gasblasen treiben, gesättigt gefunden, sie enthielten zum Theil noch etwas mehr, als obige Zahlen besagen. Dies darf jedoch nicht wundern weil die Absorptionsversuche mit reinem Wasser sehr schwierig sind und dabei leicht Unsicherheiten vorkommen können. Der Versuch der Be-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 93. S. 20.

stimmung der wirklich vorhandenen Kohlensäure ist in jedem Falle viel sicherer, als die Feststellung, ob ein gewisses Volum Wasser unter gegebenen Umständen absolut mit kohlensaurem Gase gesättigt sei. Bei den kalten, sprudelnden Sauerlingen ist jedenfalls die Angabe, dass sie nach ihrer äusseren Erscheinung gesättigt seien, schon sehr bezeichnend.

Die Berechnung der Kohlensäurevolumen aus den Grammen geschieht umgekehrt, wie in den Rose'schen Tafeln das Gewicht aus dem reducirten Volum berechnet wird. Es steht durch genaue Versuche fest, dass 1000 CC. kohlensaures Gas bei 0° R. und 760^{mm} Barometerstand 1,96663 Grm. wiegen. Danach nimmt bei denselben Normalverhältnissen das Gramm an kohlensaurem Gas die nebenstehenden Volumina ein:

1 Grm. CO ₂	=	508,48 CC.
2 „ „	=	1016,96 „
3 „ „	=	1525,44 „
4 „ „	=	2033,92 „
5 „ „	=	2542,40 „
6 „ „	=	3050,88 „
7 „ „	=	3559,36 „
8 „ „	=	4067,84 „
9 „ „	=	4576,32 „

Mit dieser Tabelle berechnet man die Gramme des kohlensauren Gases durch eine einfache Addition in Cubikcentimeter.

Gesetzt, es wären 21,76 Grm. Kohlensäure in Volume zu verwandeln, so ist

20	Grm. =	10169,6	CC.
1	„ =	508,48	„
0,7	„ =	355,936	„
0,06	„ =	30,5088	„
<hr/>			
also 21,76	„ =	11064,5248	„

Dividirt man nun diese CC. durch das Volum des Wassers, in CC. oder Grm. ausgedrückt, so erhält man die Angabe, dass ein Volum Wasser so viel Volum kohlensaures Gas bei 0° und 760^{mm} Bar. enthalte.

Beispiele.

1) Sinziger Mineralwasser, welches ich seit einem halben Jahre in Krügen wohlverschlossen und liegend bewahrte, wurde aus dem geöffneten Krüge mit einer Pipette herausgezogen. 150 CC. desselben wurden sogleich unter wässeriges Ammoniak gebracht, Chlorcalcium zugesetzt, gekocht und der kohlensaure Kalk, wie bekannt, titirt. Derselbe sättigte in drei Wiederholungen

- 1) 15,7 CC.
- 2) 16,0 „
- 3) 15,6 „

im Mittel also 15,77 CC.

Da dies die ganze Menge der Kohlensäure vorstellt, so wurden 300 CC. Mineralwasser abgemessen, zur Trockne abgedampft und dann mit Normalsalpetersäure und Aetznatron titirt. Es wurden 2,1 CC. Salpetersäure auf die basischen Bestandtheile des Mineralwassers verbraucht.

Die Kohlensäure von 300 CC. Mineralwasser würde das Doppelte von 15,77 = 31,54 CC. erfordert haben. Ziehen wir davon 2,1 CC. ab, so bleiben 29,44 CC. Normalsalpetersäure für die freie und halbgebundene Kohlensäure übrig, und ziehen wir noch einmal 2,1 CC. für die halbgebundene ab, so bleiben 27,34 CC. Normalsalpetersäure für die absorbirte Kohlensäure übrig. Diese auf Kohlensäure berechnet, indem sie mit 0,022 multiplicirt werden, geben 0,60148 Grm. Kohlensäure.

Dieses Gewicht Kohlensäure nimmt bei 0° R. und 776^{mm} Barometerstand nach obiger Tabelle ein Volum von 305,839 CC. ein, welche in 300 CC. Wasser enthalten sind; folglich enthält das Volum Wasser $\frac{305,839}{300}$ = 1,017 Volum kohlenstoffreiches Gas.

2) Künstliches Sodawasser (kohlenstoffreiches Wasser) der Struve'schen Fabrik in Cöln in birnförmigen Flaschen. Der Stand der Flüssigkeit wurde durch einen Papierstreifen genau bemerkt, dann der Draht abgebunden und der Kork mit einem Stopfenzieher sachte weggenommen, wobei ein leichter Knall hörbar wurde. Die Flasche wurde sogleich kopfüber in einen weithalsigen Kolben umgestürzt, welcher bereits eine Menge Ammoniak enthielt, und in demselben abtröpfeln gelassen. In die Flasche wurde rasch etwas Ammoniak gegossen, die Oeffnung verschlossen und die Absorption des Gases abgewartet, dann der Inhalt in den Kolben gespült, mit Chlorcalcium gefällt, gekocht und wie oben behandelt.

Der gut ausgewaschene kohlenstoffreiche Kalk erhielt 100 CC. Normalsalpetersäure und rückwärts 7,5 CC. Normalnatron; es sind also 92,5 CC. Salpetersäure gesättigt worden. Diese zeigen 92,5 mal 0,022 = 2,035 Grm. Kohlensäure, und diese geben nach der Tabelle 1034,75 CC. kohlenstoffreiches Gas von 0° R. und normalem Barometerstand.

Beim Ausmessen der Flasche durch Pipetten bis an die Marke zeigte sich, dass dieselbe genau 302 CC. enthielt.

Das Sodawasser enthält also $\frac{1034,75}{302} = 3,426$ Vol. kohlenstoffreiches Gas, also mehr als dreimal so viel, wie ein gutes natürliches Mineralwasser.

3) 1 Litre frisches Brunnenwasser mit Ammoniak und Chlorcalcium gekocht = 14,25 CC. Normalsalpetersäure.

1 Litre desselben Wassers mit Kalkwasser gefällt = 15,2 CC. Normalsalpetersäure. Mittel aus beiden 14,725 CC. 1 Litre Wasser abgedampft sättigte 4,8 CC. Die freie Kohlensäure entspricht also 9,925 CC. Diese sind = 0,21835 Grm. Kohlensäure und diese = 111,026 CC. Gas.

1 Litre Brunnenwasser enthält also 111,026 CC. = 11,1026 Proc. seines Volums an kohlenstoffreichem Gas.

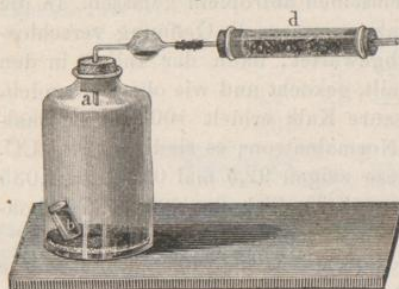
Nachtrag zur Kohlensäurebestimmung.

Die vorstehend beschriebene Methode der Bestimmung der Kohlensäure durch Maassanalyse könnte die Frage hervorrufen, ob es bei der grossen Anzahl von Apparaten, die zu diesem Zwecke erfunden worden sind und angewendet werden, überhaupt noch einer neuen, im Princip ganz verschiedenen Methode bedürfe. Ich will hiermit auf diese Frage eingehen.

In den chemischen Laboratorien werden zwei im Princip verschiedene Methoden der Kohlensäurebestimmung angewendet: erstlich Entwicklung der Kohlensäure durch eine stärkere Säure und Bestimmung des Gewichtsverlustes bei gehöriger Zurückhaltung der Feuchtigkeit, und zweitens Entwicklung der Kohlensäure und Absorption (nach geschehener Austrocknung) in einer Röhre oder einem Kugelapparat, wobei das Gewicht der Kohlensäure direct gefunden wird. Die erste Methode ist am häufigsten angewendet und auf sie beziehen sich die mehr als drei Dutzend bekannt gewordenen Apparate. Gerade diese Fülle zeigt, dass jeder neue Erfinder an den bestehenden Apparaten wesentliche Mängel gefunden hat.

Betrachten wir die in Rose's analytischer Chemie (neueste Auflage 1851, 2. Bd., von S. 801 an) beschriebenen Apparate, so fehlt an dem S. 801 in Fig. 22 (Fig. 71) gezeichneten der Saugapparat, und der

Fig. 71.



Kohlensäureapparat.

Wechsel der Kohlensäure gegen Luft geschieht mit dem darin aufgelösten Wasser.

Der bekannte Apparat von Fresenius u. Will ist ziemlich schwer und fordert eine grosse und empfindliche Wage. Er ist eigentlich nur zur Analyse der kohlensauren Alkalien bestimmt, da man nicht alle kohlensauren Erden und Metalloxyde mit Schwefelsäure zersetzen kann. Dabei findet aber durch die Vermischung der concentrirten

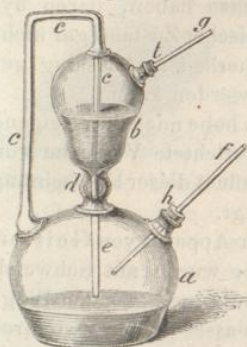
Schwefelsäure mit der Lösung der Alkalien häufig eine so stürmische Entwicklung statt, dass viele angefangene Arbeiten durch unvorhergesehene Ereignisse unterbrochen werden.

Der aus einem Stücke bestehende Geisler'sche Apparat, Fig. 72, hat ebenfalls den Nachtheil, nur mit concentrirter Schwefelsäure zu zersetzen, während häufig Salpetersäure den Vorzug verdient. Nach jeder Analyse muss die Schwefelsäure mit entleert werden, da die beiden Ausgüsse nach derselben Seite liegen. Dies ist bei Wiederholung derselben Analyse oder ferneren Arbeiten derselben Art sehr unangenehm. Bei den beiden letzten Apparaten finden wir auch den unangenehmen Wachspfropfen.

Der modificirte Fresenius-Will'sche Apparat, Fig. 73, ist einer der besten jetzt angewendeten. Er erlaubt, jede Säure zum Zersetzen zu nehmen und hat eine richtige Saugvorrichtung. Ohne den Wachspropf wäre er vollendet. Statt der Schwefelsäureflasche *b* könnte man die leichtere Chlorcalciumröhre anwenden, müsste sie aber jedesmal frisch beschicken, was bei einer trockenen Substanz nicht zu viel verlangt ist.

Der Apparat von Rogers, Fig. 74, hat statt des Wachspropfens einen Kautschukbeutel und statt der Schwefelsäureflasche ein Chlorcalciumrohr. Es fehlt ihm aber die Saugvorrichtung.

Fig. 72.



Geisler's Kohlensäureapparat.

Fig. 73.

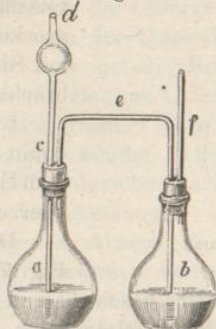
Fresenius-Will'scher
Kohlensäureapparat.

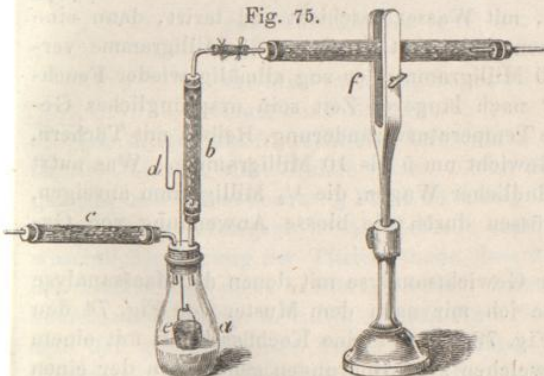
Fig. 74.



Rogers' Kohlensäureapparat.

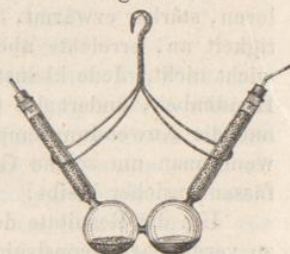
Ein anderer Apparat von Rogers, Fig. 75, ist durch das anzuwendende Platineimerchen nebst dickem Platindraht sehr kostspielig und hat fünf Körke, was in Betreff auf Genauigkeit auch nicht zur Empfehlung dient. Unvermeidlich ist er auch nicht leicht.

Fig. 75.



Rogers' Kohlensäureapparat.

Fig. 76.

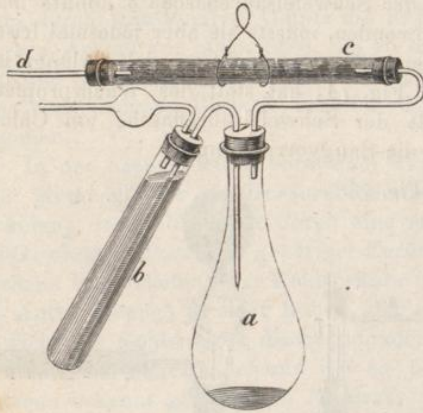


Fritsche's Kohlensäureapparat.

Der Apparat von Fritsche ist zu sehr Störungen im Fortgange der Arbeit ausgesetzt, sehr schwer zu füllen und noch schwieriger aus-

zuleeren, indem man jedesmal das Chlorcalcium aus den Röhren entfernen, diese auswaschen und wieder trocknen muss.

Fig. 77.



Rose's Kohlensäureapparat.

Der Apparat Fig. 77 bietet alle Bequemlichkeiten und Garantien dar und ist gewiss sehr brauchbar.

Alle diese Apparate haben den gemeinschaftlichen und nicht zu beseitigenden Nachtheil, dass sie grosse äussere Glasflächen haben, deren hygroskopischer Zustand gar nicht mit Sicherheit in Anschlag gebracht werden kann.

Ich habe mich durch eigene dahin gerichtete Versuche von dem Einfluss dieser Erscheinung überzeugt.

Der Apparat von Geisler, Fig. 72, wurde mit Schwefel-

säure und mit destillirtem Wasser beschickt und auf einer genauen Wage abtarirt. Ich liess nun die Schwefelsäure ins Wasser laufen, wodurch sich dieses erwärmte, aber kein Gas ausgetrieben werden konnte. Als der Apparat noch warm auf die Wage gestellt wurde, hatte er 32 Milligramme an Gewicht verloren. Er zog nun wieder Wasser an, hatte aber in einer halben Stunde sein ursprüngliches Gewicht nicht erreicht. Am anderen Tage hatte er 5 Milligramme über sein ursprüngliches Gewicht angenommen. An einem anderen Tage verlor er durch dieselbe Behandlung 19 Milligramme.

Der Apparat Fig. 73, mit Wasser beschickt und tarirt, dann eine halbe Stunde in den Sonnenschein gestellt, hatte 25 Milligramme verloren, stärker erwärmt, 30 Milligramme; er zog allmähig wieder Feuchtigkeit an, erreichte aber nach längerer Zeit sein ursprüngliches Gewicht nicht. Jede kleinste Temperaturveränderung, Reiben mit Tüchern, Handhaben, ändert das Gewicht um 5 bis 10 Milligramme. Was nutzt nun die Anwendung empfindlicher Wagen, die $\frac{1}{2}$ Milligramm anzeigen, wenn man um solche Grössen durch die blosse Anwendung von Gefässen unsicher bleibt?

Um die Resultate der Gewichtsanalyse mit denen der Maassanalyse zu vergleichen, construirte ich mir nach dem Muster von Fig. 74 den nebenstehenden Apparat Fig. 78. Eine kleine Kochflasche ist mit einem Kork geschlossen, durch welchen zwei Bohrungen gehen. In der einen steckt die mit nicht rauchender ausgekochter Salpetersäure gefüllte Kugelhöhre, welche oben mit einem kleinen Rohre von vulcanisirtem Kautschuk und einem Quetschhahn geschlossen ist; in der zweiten steckt

eine kleine Chlorcalciumröhre. Man bringt die zu untersuchende abgewogene Substanz mit etwas Wasser in die Flasche. In die Kugelhöhre

Fig. 78.

Compendiöser Kohlensäure-
apparat des Verfassers.

saugt man die Salpetersäure, während man den Quetschhahn drückt; so bald sie hoch genug ist, lässt man diesen los; es läuft jetzt kein Tropfen Salpetersäure aus, besonders wenn die Kugel beinahe voll ist. Man setzt den Kork auf und tarirt. Nun lässt man durch gelindes Drücken des Quetschhahns die Säure tropfenweise fallen, bis die Kugel ganz leer ist. Das Gefäss wird gelinde erwärmt und durch die Chlorcalciumröhre ausgesaugt, während man den Quetschhahn öffnet. Zur Sicherheit setzt man auf die Kugelhöhre während des Saugens ein anderes Chlorcalciumrohr.

Es wurde 1 Grm. trockenes kohlensaures Natron angewendet. Dasselbe enthält 0,4136 Grm.

Kohlensäure, womit man die folgenden Zahlen vergleichen kann:

Gewichtsverlust vor dem Aussaugen	0,360 Grm.
„ nach dem Aussaugen	0,402 „
„ nach Erwärmen und Aussaugen	0,427 „
„ nach einer halben Stunde	0,4145 „

Man ersieht hieraus, dass das Aussaugen ohne Erwärmen nicht genügt, dass das Erwärmen und augenblickliches Wägen zu viel giebt, und dass erst nach einiger Zeit das richtige Gewicht eintritt.

Allein wodurch kann man diese Zeit genau treffen? Dies ist zufällig im vorliegenden Versuche gelungen, da die Zahl 0,4145 als sehr genau stimmend anzusehen ist.

Derselbe Versuch mit demselben Apparat wiederholt gab folgende Zahlen:

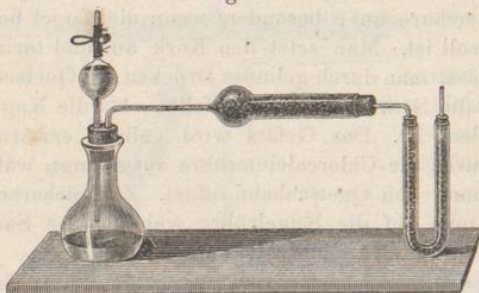
ohne auszusaugen	0,365
mit Aussaugen	0,407
erwärmt und ausgesogen	0,436
nach einer Stunde	0,409

Die dritte Zahl überschreitet den wahren Gehalt um $2\frac{1}{2}$ Proc., was zu viel ist; nach einer Stunde waren wir an der richtigen Zahl vorbeigegangen, und hatten schon $\frac{1}{2}$ Proc. zu wenig. Wann müsste man wägen? Von dieser Schwierigkeit ist die Methode nicht zu befreien, und es ist ein wesentlicher Vorzug der Titrimethode, dass der hygroskopische Zustand der Gefässe sie nicht berührt. Zudem kann man kleine Mengen von kohlensauren Salzen in einem solchen Apparate gar nicht analysiren, indem der gleichbleibende Fehler der Gefässe jetzt zu bedeutend wird. Ueberhaupt kann das Resultat bei den vorher genannten Apparaten um so sicherer sein, je grösser die Menge der angewendeten Substanz ist.

Da der hygroskopische Fehler der Gefässe mit der Grösse ihrer

Flächen steigt, so suchte ich nach der Brunner'schen Methode die Kohlensäure durch Absorption zu bestimmen, indem dann nur der Absorptionsapparat ohne die erwärmten Entwicklungsgefäße auf die Wage kommt. Ich erhielt jedoch in allen Fällen zu wenig. Der Apparat ist in Fig. 79 dargestellt. Er bedarf kaum einer Erklärung. Die mittlere Röhre ist eine Chlorcalciumröhre, um das kohlensaure Gas zu entwässern, die Uförmige Röhre enthält Aetzkali in Stücken, oder ein eingetrocknetes Gemenge von gleichen Atomen Glaubersalz und Kalk. Das Glaubersalz wird

Fig. 79.



Directe Wägung der Kohlensäure.

beim Einkochen durch den Kalk zersetzt, indem die fast breiartige Masse sehr ätzend schmeckt und wie Aetznatron riecht, was der Kalk allein nicht thut. Dieses Gemenge absorbirt die Kohlensäure äusserst heftig, wobei es sich stark erhitzt.

Die durch die hinzulaufende Salpetersäure entwickelte Kohlensäure muss bei gutem Schlusse des Apparates durch die Natronkalkröhre passiren und wird hier absorbirt. Man saugt nach Oeffnen des Quetschhahnes lange Zeit Luft durch den erwärmten Apparat, um alles kohlensaure Gas in die Absorptionsröhre zu bringen. Die Gewichtszunahme der letztern muss den Gehalt an Kohlensäure geben.

1 Grm. kohlensaures Natron gab 0,350 Kohlensäure;
nach einer Stunde gewogen 0,360 Grm.

Es fehlen hier 5 — 6 Proc. Kohlensäure.

Derselbe Versuch wiederholt und in sofern verbessert, als die Uröhre noch mit einer Chlorcalciumröhre versehen war, die mit auf die Wage kam, gab 0,356 Grm. statt 0,4136.

Statt der Uröhre wurde bei zwei Versuchen a und b mit 1 Grm. kohlensaurem Natron ein Liebig'scher Kaliapparat mit Aetzkalilösung gefüllt, vorgelegt. Die Versuche gingen sehr gut vor sich.

	a.	b.
Gewichtszunahme sogleich . . .	0,360 Grm.	0,366 Grm.
nach nochmaligem Saugen . . .	0,371 „	0,365 „
nach fernerm Saugen . . .	0,378 „	0,368 „

Die Apparate schlossen vollkommen luftdicht, was jedesmal nach einem Versuche geprüft wurde. Von dem constanten Verlust von 5 — 6 Proc. Kohlensäure kann ich den Grund nicht angeben, doch empfiehlt sich die Methode nicht, in dem man durch längeres oder kürzeres Saugen die Resultate willkürlich ändern kann. Jeder Verlust durch

undichten Schluss giebt dabei einen grossen Fehler, während bei der ersteren Methode der dadurch veranlasste Fehler nur in dem mit entwichenen Wasser besteht. Aus Allem aber ersieht man, dass die Gewichtsbestimmung der Kohlensäure nach den bis jetzt bekannten Versuchen nicht zu genauen, übereinstimmenden und sicheren Resultaten führt, und dass man deshalb zur Aufsuchung einer im Princip verschiedenen Methode wohl berechtigt ist.

Kersting *) hat kürzlich eine Maassbestimmung der Kohlensäure bekannt gemacht, die sich auf die reine Farbenveränderung der Lackmustinctur gründet. Da die Kohlensäure das Lackmuspigment nur violett färbt, so ist die Beurtheilung des Endes der Operation immer schwierig und muss durch Vergleichungsflüssigkeiten unterstützt werden. Ich habe bis jetzt nicht Zeit gehabt, die Methode genau zu prüfen, und kann deshalb nicht beurtheilen, ob sie der oben mitgetheilten vorzuziehen sei. Eigenthümlich ist, dass die Farbenveränderungen erst nach einer Zeit von 1 bis 2 Minuten eintreten, um bleibend zu werden. Kersting bedient sich titrirter Schwefelsäure und eines gleichwerthigen ganz kohlensäurefreien Aetznatrons.

Zu den stark kohlensäurehaltigen Wässern wird sogleich ein bestimmtes Maass von Aetznatron, aber im Ueberschuss gegeben, so dass alle Kohlensäure gebunden wird. Nun wird das überschüssige Aetznatron durch titrirte Schwefelsäure, für welche man auch wohl die Klee-säure anwenden könnte, abgestumpft, bis die violette Farbe eintritt, welche man bis jetzt als den Grund aller Unsicherheiten bei der Maass-analyse kohlensaurer Alkalien betrachtet hat.

Sechszwanzigstes Capitel.

Säuremessung im Harn.

Die alkalimetrische Säuremessung der natürlichen sauren Reaction des Harns hat ihre besonderen Schwierigkeiten. Wie wir durch Liebig's Untersuchungen wissen, ist es die Harnsäure, welche einen Theil der Phosphorsäure in Freiheit setzt, und obgleich selbst kaum sauer reagirend, dadurch eine entschieden saure Reaction hervorbringt. Gesunder Menschenharn röthet das Lackmuspapier ganz deutlich und ebenso auch die Lackmustinctur. Es gelingt jedoch nicht, durch Zusatz von Lackmustinctur zum Harn und allmählichen Zutropfeln von Probenatron mit Bestimmtheit den Farbenwechsel zu erkennen, was wesentlich durch die natürliche Farbe des Harns verhindert wird. Es entsteht ein trüber Far-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 94, S. 112.

benton, in welchem die neu hinzufallenden Tropfen sich als eine entschieden tiefer gefärbte Stelle zu erkennen geben und fährt man mit Zutropfen fort, bis die ganze Flüssigkeit diesen Farbenton angenommen hat, so hat man längst die Neutralität überschritten, und erhält eine rothes Lackmuspapier stark bläuende Flüssigkeit. Dasselbe findet bei Fernambuk und Kampeschenholzinctur statt. In der Flüssigkeit selbst kann man das Eintreten der Neutralität nicht so scharf erkennen, dass man nicht nach Beendigung der Operation eine bereits alkalische Flüssigkeit erzeugt hat. Bei allen gefärbten Flüssigkeiten muss man sich des Lackmuspapiers bedienen. Ein solches Papier wird aus einem nicht mit Chlor gebleichten weissen Schreibpapiere durch Ueberpinselung der einen Seite mit einem wässrigen Lackmusauszuge (1 zu 6 Wasser) dargestellt. Ungeleimtes Papier ist entschieden minder gut. Die Flüssigkeit zieht tief hinein, und man sieht doch nur die Wirkung auf der oberen Fläche. Ungeleimtes Papier nimmt schon durch blosse Befuchtung mit Wasser einen anderen Ton an.

Wenn das angewendete Papier Chlorbleiche hatte, so wird es nach dem Trocknen fleckig roth.

Das rothe Papier stellt man sich aus dem blauen durch Ueberpinselung mit einer schwachen Säure dar. Sehr zweckmässig ist es, über die blauen Bogen mit dem ausgedrückten sauren Pinsel an einem Lineal ganz gerade Striche zu ziehen, so dass eben so breite Streifen blau stehen bleiben, als der Pinsel roth streicht. Schneidet man nun einen rothen und blauen Streifen in der Mitte mit einer Scheere durch, so erhält man Streifen, die der Länge nach halb roth und halb blau sind. Diese geben in jeder Flüssigkeit sogleich eine bestimmte Anzeige.

Mit einem solchen Lackmuspapierstreifen prüfe ich nun den Harn auf seine freie Säure. Man messe 50 oder 100 CC Harn ab, bringe sie in ein offenes Becherglas und tauche eine kleine Feder von einem Feldhuhn oder einem anderen Vogel hinein, sowohl zum Rühren, als um die Striche damit auf Papier zu ziehen. Man ziehe nun zuerst mit der abgestrichenen Feder einen Querstrich über beide Papiere, um die natürliche Reaction des Harns zu sehen. Das blaue wird sogleich roth werden und das rothe unverändert bleiben. Man lässt nun 4 bis 5 Tropfen Aetznatron hinein, rührt um, und streicht mit der Feder wiederum quer über die beiden Farben. Indem man so von 4 zu 4 Tropfen weiter geht, bemerkt man die rothe Färbung allmählig schwächer werden und endlich ganz verschwinden. Man muss die Farbe gleich nach dem Streichen beurtheilen, indem auch die bereits blau gebliebenen Striche nach dem Trocknen roth werden, bekanntlich wegen der im Harn enthaltenen Ammoniaksalze. Sobald der frische Strich mit der Feder blau ist und einige Secunden so bleibt, höre man auf und lese ab. Die erhaltenen Zahlen geben nur den Säuregehalt im Aequivalent von Natron, aber nicht seiner Natur nach an. Allein dies ist bei pathologischen Untersuchungen, wo die saure Reaction des Harns ein Symptom ist, vollkom-

men genügend. Man erkennt das Ab- oder Zunehmen des Säuregehaltes in Folge eingeschlagener Diät, Bäder oder innerlicher arzneilicher Behandlung.

Nach dem Trocknen des Streifens sind alle Striche auf dem blauen Lackmuspapier entschieden roth geworden, und die letzten auf dem rothen Papiere blau, so dass diese Flüssigkeit scheinbar beide Reactionen zugleich gegeben hat.

Siebenundzwanzigstes Capitel.

Essigäther.

Substanz	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm-Natr. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalnatron ist gleich
Essigäther	$C_2H_4O_2$	88	8,8 Grm.	0,088 Grm.

Der Essigäther wird durch verdünnte und warme Lösungen von ätzenden Alkalien leicht zersetzt, und es gehen essigsäures Alkali und Weingeist daraus hervor. Indem nun ein Theil des Alkalis durch die gebildete Essigsäure gesättigt wird, kann man aus der Bestimmung des nicht zersetzten die Menge des Essigäthers finden. Der Essigäther darf natürlich zu dieser Analyse nicht sauer sein, weil sonst freie Essigsäure als Essigäther in Rechnung käme. Da dieser Körper sehr flüchtig ist, so muss man solche Verfahrensarten wählen, welche jeden Verlust durch das Wägen und Umgiessen zu vermeiden erlauben. Ich verfare in der folgenden Art.

Ein leichtes leeres Gläschen mit daneben liegendem Kork wird auf einer empfindlichen Wage ins Gleichgewicht gebracht, und von dem zu prüfenden Aether mit einer Pipette 3 bis 5 CC. hineingelassen, dann der Kork aufgesetzt und das Gewicht bestimmt. Wenn die Pipette richtig ist, so geben die Gramme, dividirt durch die Anzahl der CC., bekanntlich das specifische Gewicht. Diese Probe wird nicht zur Analyse genommen, sondern wenn der Essigäther sauer ist, um seine Säure wegzunehmen oder zu bestimmen. Man füge einige Tropfen Lackmüstinctur hinzu, welche sich in diesem Falle röthet, und lässt nun aus der Bürette tropfenweis Probenatron hinzufließen, bis der letzte Tropfen blau macht. Wenn man die Tropfen eines CC. zählt, so erhält man in den gebrauchten Tropfen, weniger einen, ein Maass der freien Säure. Man kennt nun das Gewicht von einer bestimmten Anzahl CC. des Essigäthers.

Wäre der Essigäther absolut rein, so würden 8,8 Grm. desselben genau 100 CC. Normalnatron sättigen, daraus kann man leicht finden, wie viel Normalnatron man zu nehmen habe, um selbst im Falle vollkommener Reinheit noch einen Ueberschuss an Natron zu haben. Man kann demnach auf jedes Gramm Aether 12 CC. Normalnatron nehmen. Dies lässt man genau aus der Burette in ein mit Glasstöpsel versehenes Glas fließen, mit der Vorsicht, den Hals nicht zu benetzen. Nun saugt man wieder Aether in die Pipette, und lässt dieselbe Anzahl CC., als man vorher gewogen hat, in das Natron einlaufen, indem man die Spitze der Pipette eintaucht. Man zieht die Pipette heraus, setzt den Glasstopfen fest auf, und schüttelt einige mal gut um. Anfänglich schwimmt der Aether auf der Natronflüssigkeit, nach sehr kurzer Zeit verschwinden die trüb machenden Aethertröpfchen und die Flüssigkeit wird ganz klar. Man verbindet den Stopfen mit einer Schnur und stellt die Flasche an einen warmen Ort, oder legt sie in warmes Wasser. Zeit und Wärme können sich vollständig ersetzen, so dass es keine bestimmte Temperatur giebt, bis zu welcher man die Flüssigkeit erwärmen müsse. Nach 1 bis 1½ Stunden kann man wieder öffnen, wo dann jede Spur von Geruch nach Essigäther verschwunden ist, sich häufig aber ein Geruch nach Birnäther zeigt, wenn der Aether aus nicht entfuseltem Weingeist bereitet worden ist.

Ich habe zu diesen Versuchen einen von Herrn Medicinalassessor Wilms in Münster bereiteten Essigäther verwendet, welchen derselbe mir bei einem Besuche in Münster verehrt hat. Er war bezeichnet: *Aether aceticus absolutus p. spec.* 0,904 bei 14° R. in *Volum. aeq. aquae* 5 Proc. *solubilis*. Er war sehr gut verschlossen an einem kühlen Orte aufbewahrt worden, und zeigte sich beim Oeffnen der Flasche vollkommen neutral; auf blauem Lackmuspapier abgetrocknet, machte er einen rothen Fleck. In einem Schüttelgläschen mit einem gleichen Volum des Wassers geschüttelt, gab er 8 Proc. an das Wasser ab. Das Gläschen fasste 10 CC. Aether und war in 100stel CC. getheilt, so dass man bequem 200stel ablesen konnte.

Ein Stöpselglas, welches bei 14° R. 11,773 Grm. destillirtes Wasser fasste, enthielt bei derselben Temperatur 10,622 Grm. Essigäther. Dies giebt ein specifisches Gewicht von 0,9022.

Von diesem Aether wurden 4,4 Grm. in eine Flasche gelassen, welche 54 CC. Normalnatron enthielt, und gleich etwas Lackmustinctur zugesetzt. Nachdem das wohlverschlossene Glas eine Stunde lang warm gestanden hatte, wurde es geöffnet, und es zeigte sich jeder Geruch nach Essigäther verschwunden, dagegen bemerkte man einen sehr starken Geruch nach Birnäther. Reiner Birnäther dagegen gehalten zeigte denselben Geruch. Wurde die Flüssigkeit von dem Essigäther in einer Schale erwärmt, so erregten ihre Dämpfe starkes Husten, wie das die Amylverbindungen thun. Die blaue Flüssigkeit wurde nun mit Normalkleesäure violett gemacht, und dazu 6,8 CC. verbraucht. Es wä-

ren also $54 - 6,8 = 47,2$ CC. Normalnatron gesättigt worden. Diese berechnen sich zu $4,1536$ Grm. Essigäther $= 94,4$ Proc.

Die Flüssigkeit wurde noch einmal mit Normalkleesäure roth gemacht, und mit Normalnatron wieder blau. Es waren nun 47 CC. gesättigt, welche sich zu 94 Proc. Essigäther berechnen.

Da der Aether beim Sättigen mit Alkali und beim freien Verdampfen auf der Hand die eigenthümlich Husten erregenden Eigenschaften der Amylverbindungen zeigte, so unterwarf ich ihn einer fractionirten Destillation.

Vom ersten Destillat wurden $2,697$ Grm. mit 30 CC. Normalnatron behandelt, und 1 CC. Normalkleesäure dagegen gebraucht. Es sind also 29 CC. Normalnatron gesättigt worden. Diese repräsentiren $29 \times 0,088 = 2,552$ Grm. $= 94,62$ Proc.

Die gleiche Menge Aether sättigten ein andermal $28,8$ CC. Normalnatron $= 94$ Proc. Aether.

Die Titrirung des Essigäthers ist keine von den schärfsten alkalimetrischen Operationen, wegen der Gegenwart des essigsuren Alkalis. Kommt nämlich Kleesäure zu dieser Lösung, so wird nach der Sättigung des freien Alkalis das essigsäure zersetzt, und die in Freiheit gesetzte Essigsäure bewirkt die Reaction. Da deren Menge überhaupt gering ist und dieselbe auch nicht stark auf Lackmus wirkt, so erscheint der Farbenwechsel etwas verdunkelt. Sobald die blaue Flüssigkeit einmal violett geworden ist, bleibt sie selbst bei Zusatz von mehreren Tropfen so, und man muss dann mit Natron rückwärts auf Blau gehen. Dass in den oben angeführten Versuchen ein für absolut gehaltener Essigäther sich nur zu $94,62$ Proc. herausstellte, kann ich nicht vollständig erklären, da es keine andere Analyse des Essigäthers zur Controle giebt. Ein Grund liegt darin, dass der mit so vieler Sorgfalt bereitete Essigäther dennoch nicht ganz rein war.

Der frische Aether verlor an ein gleiches Volum Wasser 8 Proc., das erste Rectificat 9 Proc.; das zweite (specif. Gew. $0,899$) 7 Proc.; das dritte (spec. Gew. $0,901$) 5 Proc.; das vierte (spec. Gew. $0,903$) 7 Proc., und das Phlegma gar nur 4 Proc. Es hatte sich demnach ein ölartiger Körper von geringerer Löslichkeit und Flüchtigkeit im Phlegma angehäuft, und derselbe gab sich durch den Geruch des mit Wasser gewaschenen Phlegmas als Birnöl (essigsäures Amyloxyd) zu erkennen. Auf der Hand ausgebreitet, roch er anfänglich nach Essigäther, nach dessen Verdunsten aber deutlich nach Birnöl, und erregte bei jedem, der diesen Geruch ein-saugte, heftiges Husten, was reiner Essigäther nicht thut. Es war demnach ein Stoff gefunden worden, welcher die von mehreren beobachtete geringe Löslichkeit des Aethers in Wasser erklärte. Es ist jedoch nicht anzunehmen, dass dieser Körper die der Analyse fehlenden $5\frac{1}{2}$ Proc. ausgemacht habe.

Verschiedene Arten der Methoden.

In der eben beendigten Abtheilung Alkalimetrie wird man Gelegenheit gehabt haben, zu bemerken, dass die Analysen nicht alle nach demselben Princip ausgeführt werden. Es sei deshalb gestattet, hier die allgemeinen Gesichtspunkte genauer hervorzuheben.

Wir haben in der Maassanalyse zwei wesentlich verschiedene Methoden; nämlich die directe Bestimmung und die Restmethode.

Die directe Bestimmung ermittelt die Menge des zu suchenden Körpers durch eine Wirkung auf ihn selbst. Die sichtbare Erscheinung tritt ein, wenn diese Wirkung vollendet ist. So z. B. tritt die rothe Farbe des Chamäleons ein, wenn das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt ist; es tritt die blaue Farbe des Lackmus ein, wenn das Alkali die Säure gesättigt hat. Diese Methode ist der Theorie nach die sicherste, allein sie ist nur in den wenigsten Fällen anwendbar. Wenn der zu untersuchende Körper selbst keine leicht wahrnehmbare Erscheinung darbietet, so bringt man einen gewissen Effect mit einer bestimmten, aber überschüssigen Menge eines andern Körpers hervor, der eine wahrnehmbare Erscheinung darbietet, und bestimmt nun den Ueberschuss, d. h. den Rest dieses Körpers. Diese Methode ist von der ausgedehntesten Anwendung. Man hat sein Augenmerk dahin zu richten, dass der Ueberschuss nicht zu gross sei, besonders bei kleinen Mengen des zu findenden Körpers. Ein Beispiel wird dies am deutlichsten machen. Wenn Braunstein durch Kleesäure oder Eisen reducirt wird, so ist das Ende dieser Operation nicht zu erkennen, denn der Braunstein erscheint nur als schwarzes Pulver inmitten eines rothen oder gelben Pulvers. Je weniger Braunstein noch unzersetzt ist, desto schwerer ist es, am Boden des Glases den schwarzen Körper im rothen zu erkennen. Man kann also diese Operation nicht in der Art vollenden, dass man die Quantität Kleesäure abliest, welche zur Reduction des Braunsteins verwendet worden ist. Setzt man aber einen Ueberschuss von Kleesäure hinzu, welcher im Ganzen gemessen ist, so findet die Reduction des Braunsteins jedenfalls ganz statt, und man kann nach Filtration der Flüssigkeit die Menge der Kleesäure durch übermangansaures Kali bestimmen, welche zur Reduction des Braunsteins nicht verwendet worden ist. Indem man diese von der ganzen zugesetzten Menge abzieht, erfährt man die wirklich zersetzte Menge der Kleesäure, welche das eigentliche Maass des Braunsteins ist. Man hat also den Rest der Kleesäure gemessen und den verbrauchten Theil berechnet.

Die Restmethode hat einen wesentlichen Vorzug vor der directen Methode, dass sie gestattet, eine grosse Menge von Analysen mit derselben Erscheinung zu beendigen. Wenn man Sauerstoff abgebende Körper, wie Hyperoxyde, oder Wasserstoff anziehende, wie Chlor, Brom, mit Zinnchlorür behandelt, so wird letzteres oxydirt. Den nicht oxydirten Theil bestimmt man durch doppelt chromsaures Kali mittelst der

Jodstärkereaction. Es bleibt sich nun vollkommen gleich, welcher Körper einen Theil des Zinnchlorürs oxydirt habe; dasjenige, was durch das Chromsalz bestimmt wird, ist immer derselbe Körper, nämlich ein Rest von Zinnchlorür. Das Nähere in den betreffenden Capiteln.

Ich habe die Alkalimetrie dadurch schärfer gemacht, dass ich sie von der directen Methode auf die Restmethode übergeführt habe. Wollte man die Menge der Säure bestimmen, welche ein kohlen-saures Alkali gerade sättigt, so kommt man im letzten Augenblicke durch die Wirkung der frei werdenden Kohlensäure, welche auf Lackmus wirkt, in die Lage getäuscht zu werden, weil die Wirkung der Kohlensäure, welche nicht gemessen werden sollte, der Wirkung der Probesäure, welche gemessen werden musste, sich hinzufügte. Gab man aber Probesäure im Ueberschuss hinzu, so konnte man die Kohlensäure ganz entfernen und nun den Rest der Probesäure mit titrirtem Alkali zurückmessen.

Es ist ganz unmöglich, ein in Wasser unlösliches kohlen-saures Erd- oder Metallsalz in nur so viel Säure zu lösen, dass die Flüssigkeit neutral ist. Entweder bleibt ungelöstes Salz, oder die Flüssigkeit ist entschieden sauer. Es ist deshalb auch gelungen, durch Ueberschuss von Säure die kohlen-sauren Erdsalze in die Alkalimetrie hineinzuziehen, wenn man den Rest der freien Säure zurückmass.

Die schönsten maassanalytischen Arbeiten werden durch eine Erscheinung geschlossen, welche in der Flüssigkeit selbst eintritt. Man hat deshalb nach jedem Zusatz der Probeflüssigkeit nur zu beobachten, aber keine besondere Handlung auszuführen. Unter diesen Reactionen steht entschieden die Entstehung der blauen Jodstärke oben an. Die Farbe ist sehr intensiv, fast undurchsichtig, und wird durch einen Tropfen einer selbst sehr verdünnten Probeflüssigkeit erzeugt. Man muss so viel als möglich suchen, alle Bestimmungen, wo es zulässig ist, auf diese Reaction zurückzuführen. Zunächst dieser kommt die Chamäleonreaction. Eine fast farblose Flüssigkeit erscheint plötzlich rosenroth gefärbt. Diese Farbe ist so charakteristisch, dass sie selbst Beimengung von schwachem Grün und Trübung verträgt.

Dem Range nach folgt hier die Bildung eines Niederschlags am Ende der Operation, wie bei der Blausäurebestimmung von Liebig. Die bis dahin klare Flüssigkeit erscheint plötzlich milchig getrübt.

Von geringerem Werthe ist das Anfhören der Bildung eines Niederschlags, in den sogenannten Fällungsanalysen. Nur wenige Körper eignen sich mit Erfolg zu dieser Methode, wenn nämlich der Niederschlag sich sehr leicht absetzt oder zusammenballt, so dass die über ihm stehende Flüssigkeit geklärt erscheint. Besonders wird diese Erscheinung bei der Bestimmung des Silbers durch Chlormetalle und umgekehrt gebraucht.

Nur sehr wenige Niederschläge haben die Eigenschaft sich schnell abzusetzen, so dass man die schärfsten gewichtsanalytischen Operationen, wie Fällung der Schwefelsäure durch Baryt, des Kalkes durch Klee-säure, der Bittererde durch phosphorsaures Ammoniak gar nicht in der Maassanalyse anwenden kann.

Die schlechtesten Enderscheinungen sind solche, die nicht in der Flüssigkeit selbst wahrgenommen werden, sondern durch eine Reaction auf getränktem Papier oder einem Porcellanteller hervorgerufen werden müssen. Man nennt sie *Betupfungsanalysen*. Einige Chemiker haben eine besondere Vorliebe für diese Art von Arbeiten und erfinden keine andere, wenn sie auch noch so nahe lägen. Der Fehler dieser Operationen besteht darin, dass man zwischen jedem Zusatze von Probestoffigkeit eine Handlung begehen muss, nämlich die veränderte Flüssigkeit mit einem anderen Körper zusammen zu bringen. Man sieht sich häufig unbewusst jenseits der Grenze der Operation, so dass die erste Analyse ganz verloren geht und nur dazu dient, bei einer Wiederholung an einer bestimmten Grenze mehr Sorgfalt anzuempfehlen. Ein Beispiel wird dies deutlich machen. Wenn ein farbloses Eisenoxydulsalz durch saures chromsaures Kali zersetzt wird, so färbt sich die Flüssigkeit durch das gebildete grüne Chromoxydulsalz und gelbe Eisenoxydsalz grünlich, mit einem Stich ins Gelbe. Je weniger noch Eisenoxydul vorhanden ist, desto geringer ist die fernere Farbenveränderung bei Zusatz neuen Chromsalzes. Man kann den Punkt vollkommen überschreiten, ohne es der Flüssigkeit anzusehen. Man muss also zwischen den einzelnen Zusätzen auf einem Teller prüfen, ob die Flüssigkeit noch mit Gmelin's rothem Salz die Reaction auf Eisenoxydul giebt. Abgesehen davon, dass zu jeder Probe eine kleine Menge Substanz der ganzen Probe entzogen wird, so ist das häufige Betupfen eine recht langweilige Arbeit, welche viele Geduld erfordert. Arbeitet man mit einer Gay-Lussac'schen Giessbürette, so muss man mit der linken Hand schütteln und betupfen, und in der rechten die Bürette stille halten. Mit einer Ausflussbürette geht es schon an, und Uebung thut hierbei sehr viel. Man wird also, wo es mehrere Methoden giebt, wie bei der Eisenanalyse, die Betupfungsanalyse für die weniger gute erklären müssen. Lässt sich aber keine andere Reaction finden, so muss es dabei verbleiben, und man suche sich die nöthige Uebung zu verschaffen.

Mehrere sehr wichtige Analysen, wie die Bestimmung der Phosphorsäure mit essigsäurem Eisenoxyd, des Harnstoffs mit salpetersäurem Quecksilberoxyd werden in dieser Art vollendet. Bei der Phosphorsäurebestimmung durch Fällung mit Eisenoxydsalz findet man durch Betupfen auf eine Lösung von Blutlaugensalz den Punkt, wo schon Eisenoxyd sich in der Lösung befindet. Es ist dies ungleich günstiger als bei der eben erwähnten Eisenbestimmung durch saures chromsaures Kali, wo die sichtbare Erscheinung aufhörte. Zweckmässig ist es bei Betupfungsanalysen, die zu prüfende Flüssigkeit durch die 300 CC.-Flasche in drei Theile zu theilen, um nicht bei einem Verunglücken des ersten Versuchs ganz von vorn anfangen zu müssen, oder wenigstens eine kleine Menge der Flüssigkeit zur Seite zu stellen, die man dann zusetzt, wenn die Grenze bereits überschritten ist, wodurch die Analyse noch gerettet wird.

Dritter Abschnitt.

Oxydations- und Reductionsanalysen.

Erstes Capitel.

Allgemeines.

Die Oxydations- und Reductionsanalysen bilden einen sehr wichtigen Theil der Maassanalysen, indem dadurch eine Menge von Stoffen quantitativ mit einer Leichtigkeit und Genauigkeit analysirt werden können, wovon die Gewichtsanalyse keine Beispiele hat. Die Erscheinungen der vollendeten Oxydation sind im Allgemeinen so leicht zu erkennen, dass man in den meisten Fällen nicht über einen Tropfen der zuzusetzenden Flüssigkeit im Ungewissen ist. Sauerstoff aufnehmende Stoffe werden direct durch ein Oxydationsmittel von bekannter Zusammensetzung bis zur völligen Oxydation titirt; Sauerstoff abgebende Körper werden erst durch eine bestimmte, aber überschüssige Menge eines reducirenden Körpers reducirt und dann der überschüssige Theil des Reductionsmittels durch Zusetzen des titrirten Oxydationsmittels bestimmt.

Durch die Bemühungen ausgezeichneter Forscher sind unsere Mittel in diesem Felde zu einer bedeutenden Summe angewachsen, und da mehrere der angewandten Mittel sich auf viele Stoffe in gleicher Art anwenden lassen, so entstehen durch Combination eine solche Menge von Analysen und Methoden, dass unser Reichthum fast verwirrend ist. Allein die Methoden sind nicht alle gleich gut und nicht alle gut. Wir haben also bei der systematischen Behandlung dieses Gegenstandes durchaus nicht alle einmal vorgeschlagenen und angewendeten Mittel in historischer Vollständigkeit mitzutheilen, sondern nur die nach allen Erfahrungen besten Methoden voranzustellen, und die minder guten, in einzelnen Fällen immer noch brauchbaren, gelegentlich zu erwähnen. Zunächst müssen wir die angewendeten Oxydations- und Reductionsmittel einzeln und in ihrer Verbindung kennen lernen und darunter eine passende Auswahl treffen.

Als Oxydationsmittel sind angewendet worden: 1) das übermangansaure Kali (*Chamaeleon minerale*), der Kürze wegen in diesem Werke immer Chamäleon genannt, 2) das Chlor, 3) die Jodlösung, 4) das saure chromsaure Kali, und als Reductionsmittel werden angewendet: 1) schweflige Säure, 2) Zinnchlorür, 3) Eisenoxydulsalze, 4) Kleesäure, 5) arsenige Säure, 6) arsenigsaures Natron, 7) gelbes Cyaneisenkalium, 8) metallisches Zink.

Diese Stoffe sind nicht alle gleich an Werth, und wir müssen erst die Eigenschaften kennen lernen, welche den Werth derselben bedingen. Die vorzüglichsten Eigenschaften sind: 1) leichte Darstellbarkeit in chemischer Reinheit, 2) Haltbarkeit in verdünnter Lösung, bei den Reductionsmitteln insbesondere ihre Unempfindlichkeit gegen freien atmosphärischen Sauerstoff, 3) die Deutlichkeit der Erscheinung, welche das Ende der Operation anzeigt, 4) fester, nicht flüchtiger oder hygroskopischer Zustand.

Fassen wir nun die erwähnten Stoffe auf den Besitz dieser Eigenschaften näher ins Auge, so entspricht unter den Oxydationsmitteln das saure chromsaure Kali allen Bedingungen. Es ist leicht chemisch rein darzustellen, unveränderlich in Auflösung, giebt die blaue Jodstärke-*reaction mit Leichtigkeit* bei gewöhnlicher Temperatur und ist ein fester, nicht hygroskopischer Körper, welcher sich mit grosser Schärfe abwägen lässt. Einige bisher unerklärte kleine Anomalien schwächen dieses Lob etwas.

Zunächst käme die Jodlösung in Jodkalium. Das Jod lässt sich leicht rein darstellen, ist haltbar in Lösung und giebt die Jodreaction selbstredend sehr gut; allein das Jod lässt sich viel weniger gut abwägen, weil es flüchtig ist und sein Dampf die stählernen Theile der Wage angreift. Man kann jedoch diesen letzteren Uebelstand durch passendes Verfahren unschädlich machen.

Darauf käme das übermangansaure Kali; es lässt sich nicht leicht rein darstellen und ist nicht ganz haltbar in Lösung. Es giebt ausser der Jodreaction durch seine eigene höchst intensive Färbung ein sehr sicheres Zeichen der Beendigung der Operation. Das Chamäleon ist jedoch trotz dieser Mängel ein höchst werthvoller Stoff, weil es nämlich eine hohe oxydirende Kraft besitzt und deshalb einem der wenigen an der Luft haltbaren Reductionsmitteln entgegengesetzt werden kann: ich meine die Kleesäure. Keines der anderen Oxydationsmittel oxydirt bei gewöhnlicher Temperatur schnell die Kleesäure; das Chamäleon thut es aber leicht, und das Ende der Operation wird durch das Auftreten seiner sehr erkennbaren schönen rothen Farbe angezeigt.

Die wässrige Lösung des Chlors entspricht den wenigsten Bedingungen. Das Chlorwasser hat niemals einen bestimmten Gehalt; das Chlor ist flüchtig als Gas und wird durch das Licht auf Kosten des Wassers in Salzsäure verwandelt. Auch kann es wegen seines Angriffs auf Stärke nicht direct zur Hervorrufung der Jodstärke-*reaction* benutzt

werden. Es wird deshalb gar nicht mehr angewendet. Demnach steht unter den Oxydationsmitteln das saure chromsaure Kali oben an; ihm folgt die Jodlösung, und zu besonderen Anwendungen das Chamäleon.

Von den Reductionsmitteln entspricht der Bedingung der leichten Reindarstellung, Abwägbarkeit und Haltbarkeit in Lösung die Klee- säure, die arsenige Säure, das arsenigsaure Natron und das gelbe Cyan- eisenkalium. Das metallische Zink wird nie nach Gewicht oder Maass, sondern im Ueberschuss angewendet und fällt aus unserer Betrachtung weg. Da die schönste und sichtbarste Erscheinung bei Oxydations- analysen das Hervorrufen der blauen Farbe der Jodstärke ist, so müssen die Reductionsmittel auch hierauf angesehen werden. Dass aber diese Reaction eintreten könne, ist es nothwendig, dass das Reductionsmittel im Stande sei, die blaue Jodstärke zu zerstören, damit erst, wenn das Reductionsmittel ganz oxydirt ist, diese Reaction eintrete. Von den er- wählten haltbaren Stoffen hat nur das arsenigsaure Natron diese Eigen- schaft und zwar in stark alkalischer Lösung. Da aber die meisten damit zu prüfenden Stoffe, wie Metalloxyde, nur in saurer Lösung existi- ren können, so können wir von diesem Körper in den genannten Fällen keinen Gebrauch machen. Die arsenige Säure, Klee- säure und das Blut- laugensalz entfärben die Jodstärke nicht. Wir müssen deshalb von den haltbaren und rein darstellbaren Stoffen auf die noch übrigen übergehen und finden hier die schweflige Säure, das Zinnchlorür und die Eisen- oxydulsalze. Die Eisenoxydulsalze zersetzen die Jodstärke nicht, schei- den also zunächst aus, und es bleiben schweflige Säure und Zinnchlorür, welche gleich gut die Jodstärke entfärben. Die schweflige Säure ist flüchtig, ungleich oxydabler als das Zinnchlorür und kann nur in sehr bedeutender Verdünnung mit Zuverlässigkeit angewendet werden. Es ist demnach unter den Reductionsmitteln dem Zinnchlorür der erste Preis zuzuerkennen.

Die Combination von doppelt chromsaurem Kali und Zinnchlorür, welche in den meisten Fällen anwendbar ist, rührt von Dr. Aug. Streng in Clausthal her.

Die Combination von schwefliger Säure und Jodlösung rührt von Bunsen her; er hat den Ruhm, zuerst die Möglichkeit einer sehr hohen Genauigkeit dargethan und Dr. Streng auf seine verbesserte Methode geführt zu haben.

Die Combination von arsenigsaurem Natron und Jodlösung bei alkalischen Flüssigkeiten, Chlorkalk, Chlornatron, reinem Chlor und Jod ist von mir hinzugefügt worden.

Der Verlauf dieses Abschnittes wird nun zeigen, wie in einzelnen Fällen die eine oder die andere Methode den Vorzug verdient.

I.

M a r g u e r i t e.

Chamaeleon minerale.

Uebermangansaures Kali gegen Eisenoxydul oder Kleesäure.

Zweites Capitel.

Allgemeines Verhalten.

Das übermangansaure Kali ist zuerst von Marguerite*) in die Maassanalyse eingeführt worden. Es stellt im reinen Zustande schwarze, glänzende Nadeln dar, welche sich in Wasser mit wunderschöner violett rother Farbe lösen. Es besitzt eine ungemein stark färbende Kraft, so dass man in durchsichtigen, farblosen Flüssigkeiten gegen weissen Hintergrund die kleinsten Mengen wahrnehmen kann. Auf dieser Eigenschaft und auf jener, dass es an oxydable Körper $\frac{5}{7}$ seines Sauerstoffgehalts abgibt und dann in ein bei dieser Verdünnung farbloses Manganoxydulsalz übergeht, beruht seine Anwendung.

Das übermangansaure Kali krystallisirt ohne Wasser und hat dann die Formel $KO + Mn_2O_7$ und das Atomgewicht 158,25. Da wir uns mit diesem Körper vielfach zu beschäftigen haben, so müssen wir sein Verhalten gegen die meisten Substanzen, mit denen er absichtlich oder zufällig zusammenkommen kann, genau kennen.

Das übermangansaure Kali wird durch starkes Glühen zerstört, indem es 10,8 Proc. Sauerstoff abgibt und sich in ein schwarzes Pulver verwandelt, aus welchem Wasser grünes mangansaures Kali auszieht und 54 Proc. schwarzes Manganoxyd zurücklässt. Die Krystalle verpuffen beim Reiben mit Phosphor, stärker beim Erhitzen, mit Schwefel schwächer als mit Phosphor, mit Kohle aber gar nicht durch Reiben, wohl aber durch Erhitzen, indem die Kohle wie Zunder verglimmt.

Starke Säuren zersetzen das übermangansaure Kali; die ausgeschiedene Säure hat dieselbe Farbe wie das Salz in Lösung, allein sie zer-

*) *Annal. de Chim. et de Phys.* 18, 244.

fällt nun durch Selbstentmischung bald. Die wässrige Lösung des Salzes mit Salpetersäure oder Schwefelsäure gekocht, entwickelt reichlich Sauerstoffgas, während Manganoxyd niederfällt.

Es interessirt uns aber am meisten das Verhalten des Salzes in der gewöhnlichen Temperatur und in verdünnter Lösung zu anderen Stoffen, da wir es nur so angewendet sehen. Die Krystalle lösen sich in 16 Thln. Wasser von 15° C. mit hochpurpurrother Farbe. Zusatz von concentrirter Kalilösung verwandelt die Farbe in grün, Verdünnung und Zusatz von etwas Säure bewirkt wieder die rothe Farbe.

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Salz nicht. Die rohe englische Schwefelsäure enthält nichts, was das Salz zerstört. Man kann sich deshalb dieser Säure zur Versetzung der zu prüfenden Flüssigkeiten bedienen. Da das gewöhnliche Salz einen Ueberschuss an freiem Alkali hat, das durch Zersetzung gebildete Manganoxydul aber nur in saurer Lösung existiren kann, so muss der zu prüfende Körper einen bedeutenden Ueberschuss an freier Säure besitzen. Ohne diese Vorsicht schlägt sich braunes Manganoxyd nieder, dieses nimmt der Flüssigkeit die Durchsichtigkeit und trübt die Erscheinung in einer Weise, dass das Erkennen des Endes der Operation unmöglich ist. Es ist in allen Fällen die freie Uebermangansäure, welche die Zersetzungen bewirkt. Wenn sich einmal durch zu starke Concentration und durch zu wenige Säure die Flüssigkeit getrübt hat, so ist es nicht mehr thunlich, durch Zusatz von Säuren wieder Klarheit hervorzubringen, besonders wenn die Flüssigkeit, wie bei der Braunsteinanalyse, schon Manganoxydulsalz enthielt. Die Trübung bei eisenoxydhaltigen Flüssigkeiten kann durch Zusatz von Säuren leicht weggenommen werden.

Die Salzsäure wird bei starker Concentration schon in gewöhnlicher Temperatur, bei geringerer Concentration in höherer Temperatur zersetzt, indem Chlor frei wird. Verdünnte kalte Salzsäure zersetzt das Salz nicht gleich, insbesondere nicht in jener kurzen Zeit, welche zur Vollendung einer Analyse nothwendig ist. Wenn die zu behandelnde Flüssigkeit Salzsäure enthält, wie die Lösungen der Eisenerze, oder wenn sie Schwefelsäure enthält, welche aus dem im gewöhnlichen Chamaëleon (nach seiner Bereitung mit chlorsaurem Kali) enthaltenen Chlorkalium Salzsäure in Freiheit setzt, muss man immer eine starke Verdünnung und Abkühlung bis mindestens zur Wärme des Blutes eintreten lassen. Da bei den meisten Stoffen, mit Ausnahme der Klee-säure, die Entfärbung des Salzes augenblicklich und in jeder Temperatur eintritt, so ist es zweckmässig, die Flüssigkeiten bis zur gewöhnlichen Temperatur abzukühlen. In jedem Falle hat man aber durch den Geruch zu prüfen, ob sich Chlor entwickelt hat. In diesem Falle ist die Analyse als unrichtig anzusehen, indem nun auch von dem Salze ein Theil durch die Salzsäure zerstört worden ist, welche nicht gemessen werden soll. Wenn man also genöthigt ist, Salzsäure zuzufügen, um

die Flüssigkeit sauer zu machen, so versäume man nicht, immer stark zu verdünnen.

Reine Salpetersäure in starker Verdünnung zersetzt das Chamäleon nicht, ebensowenig salpetersaure Salze in Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn aber die kleinste Spur einer niederen Oxydationsstufe des Stickstoffs vorhanden ist, so findet Entfärbung statt. Verdünnt man die rauchende gelbe Salpetersäure mit Wasser bis zur Farblosigkeit, so entfärbt sie dennoch das Chamäleon; nur längeres Kochen kann sie von diesen Stoffen, Stickoxyd, salpetrige Säure, in der Art befreien, dass sie auf das Chamäleon nicht mehr zerstörend wirkt. Man wird jedoch niemals in die Lage kommen, Salpetersäure zu den zu prüfenden Körpern zuzusetzen, da sie selbst oxydirend wirkt und demnach den Zustand des Körpers bereits vor der Analyse verändert hätte. Aus diesem Grunde nehme ich auch dem frisch bereiteten Chamäleon nicht durch Salpetersäure, wie Einige rathen, sondern durch verdünnte Schwefelsäure seine zu grosse Alkalität.

Aetzendes Ammoniak zu verdünntem Chamäleon gesetzt, entfärbt dasselbe nicht, ebensowenig Ammoniaksalze, welcher letztere Fall der allein mögliche ist, da die zu prüfenden Flüssigkeiten alle stark sauer sein müssen. Die Gegenwart von Ammoniaksalzen hindert also nicht die Anwendung des Chamäleons.

Die bis jetzt erwähnten Stoffe sind nur nebenbei, als Lösungsmittel, und einer derselben immer vorhanden. Die eigentlich zu prüfenden Stoffe sind meistens Metalle in Lösung, welche zwei Oxydationsstufen haben, von denen die niedere das Chamäleon zerstört, die höhere aber nicht, wie bei Eisen, Zinn, Kupfer. Es ist also das Chamäleon das Maass des Sauerstoffs, welcher nothwendig ist, das Metall von der niederen auf die höhere Oxydationsstufe zu erheben, und indem man die Natur des Metalls und seiner Oxyde, sowie die Stärke des Chamäleons vorher kennt, kann man die Zusammensetzung oder den Gehalt an Metall finden.

1) Eisen. Die sauren Oxydulsalze des Eisens und das entsprechende Chlorür entfärben das Chamäleon, welches denselben zugesetzt wird, augenblicklich. Der rothe Strahl der Lösung verschwindet wie ein abgebrochener Stab in der Eisenlösung. Die rothen Stellen werden bei fortdauerndem Zusatze immer grösser, ehe sie verschwinden, bis plötzlich eine licht rothe Tinte die ganze Flüssigkeit durchdringt. Die Lösungen des Eisenoxyds oder Chlorids sind wirkungslos.

2) Zinn. Zinnchlorür entfärbt eben so rasch wie die Eisenoxydulsalze das Chamäleon, und unter denselben Erscheinungen. Zinnoxysalze sind wirkungslos. Da wir aber im sauren chromsauren Kali ein besseres Bestimmungsmittel des Zinns haben, weil Zinnchlorür die Jodstärke entfärbt, Eisenoxydulsalze aber nicht, so wird das Chamäleon bei Zinnsalzen nicht angewendet.

3) Kupfer. Saure Kupferoxydulsalze entfärben eben so wie die beiden zuerst genannten Metalle das Chamäleon. Es entsteht aus dem farblosen Oxydulsalz ein blaues Oxydsalz, welches die Erscheinung ein wenig trübt.

4) Zink hat nur eine Oxydationsstufe, ist also wirkungslos gegen Chamäleon. Da sich bei der Desoxydation der Eisenoxdsalze immer ein Zinksalz bildet, so ist dies Verhalten zu beachten.

5) Mangan. Stark verdünnte und gut angesäuerte Lösungen von Manganoxydulsalzen wirken, ungeachtet das Mangan noch höhere Oxydationsstufen hat, nicht auf das Chamäleon. Der erste Tropfen färbt rosenroth und die Farbe bleibt lange stehen.

Neutrale Lösungen von Manganoxydulsalzen geben mit dem Chamäleon, unter Entfärbung desselben, einen braunen, flockigen Niederschlag, der sich in überschüssiger Säure nicht leicht löst, es sei denn in Salzsäure bei Erwärmung unter Chlorbildung.

Saure Lösungen von Manganoxydul, die aber nicht sehr verdünnt sind, werden anfangs vom Chamäleon gefärbt; nach einiger Zeit tritt Entfärbung ohne Trübung ein; bei mehr Zusatz von Chamäleon nimmt die Flüssigkeit eine bräunliche Farbe an, in der man einen Ueberschuss von Chamäleon nicht mehr erkennen kann, und nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit trüb. Diese Erscheinung ist jedoch viel zu unklar, um darauf eine Bestimmung des Manganoxyduls gründen zu können. Man hat also festzuhalten, dass bei Gegenwart von Manganoxydulsalzen, wie bei der Braunsteinanalyse, durch starke Verdünnung und starke Ansäuerung jede Wirkung des Oxyduls verhindert werden muss.

6) Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff entfärben augenblicklich. Man macht jedoch davon keinen Gebrauch, da man in der Jodlösung ein weit besseres Bestimmungsmittel dieser Körper hat.

7) Verdünnte, mit Salpetersäure angesäuerte Quecksilberoxydulsalze entfärben augenblicklich, Sublimat und Quecksilberoxydsalze nicht.

8) Mit Salpetersäure angesäuerte Bleioxydsalze entfärben nicht.

9) Viele organische Stoffe in verdünnter, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung, wie Weingeist, Weinsäure, Essigsäure, entfärben nicht sogleich. Man hat jedoch grundsätzlich alle organischen Stoffe fern zu halten, was keine Schwierigkeit hat.

10) Eigentliche Neutralsalze, Salpeter, die schwefelsauren Salze von Kali, Natron, Bittererde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, die Chloride von Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, der Sublimat, das phosphorsaure Natron wirken gar nicht auf das Chamäleon; unlösliche oder ungelöste Stoffe werden damit niemals zusammengebracht.

11) Kleesäure zersetzt in der Kälte die Chamäleonflüssigkeit. Das Nähere darüber im zweitfolgenden Capitel.

Drittes Capitel.

Bereitung des Chamäleons.

Dieses Salz wird nach der von Wöhler angegebenen Methode aus Braunstein, Kalihydrat und chlorsaurem Kali bereitet. Zuerst muss man sich einen sehr reinen strahligen Braunstein, Pyrolusit, in feinsten Form verschaffen. Beim Zusammenschmelzen der Stoffe ist es wichtig, dass nicht der Braunstein und das chlorsaurer Kali sich zuerst berühren, ehe das Aetzkali dabei und innig gemengt ist, weil der Braunstein schon bei sehr niederen Temperaturen aus dem chlorsauren Kali Sauerstoff austreibt. Es muss also zuerst das Aetzkali und das chlorsaurer Kali innig gemischt sein. Dies kann allerdings durch Auflösen geschehen. Weil aber das Aetzkali schon zum ersten Male mit Mühe eingedampft worden ist, so ist es zweckmässiger, eine frisch bereitete Kalilauge, von der man durch Abdampfen einer kleinen gewogenen Menge den Gehalt an Kalihydrat bestimmt, sogleich mit dem chlorsauren Kali und dem Braunstein vermischt, zur Trockne einzudampfen und das trockene Gemenge in einem hessischen Tiegel zu glühen.

Was die anzuwendenden Mengen der einzelnen Stoffe betrifft, so giebt Pelouze 2 Theile Braunstein, 2 Theile Kalihydrat und 1 Theil chlorsaures Kali an. Gregory wendet 8 Theile Braunstein, 10 Theile Kalihydrat und 7 Theile chlorsaures Kali an und ermittelte dies Verhältniss aus der Bedingung von 3 At. Braunstein, 3 At. Kalihydrat und 1 At. chlorsaurem Kali. Dies Verhältniss giebt ein vortreffliches Präparat und eine sehr schöne Ausbeute.

Hat man das Aetzkali bereits in fester Form, so schmilzt man dasselbe mit dem chlorsauren Kali zusammen und fügt dann den gepulverten Braunstein hinzu. Durch die Bildung des mangansauren Kalis wird das Hydratwasser des Aetzkalis disponibel und es findet ein lebhaftes Kochen statt. Man rührt mit einem eisernen Spatel um. In dem Maasse, als die schmelzbaren Salze, chlorsaures Kali und Kalihydrat, zerstört werden, wird die Masse bröcklich und das Geräusch von dem entweichenden Wasser hört immer mehr auf. Man giebt nun etwas stärkeres Feuer, dass die Wände des Tiegels dunkelroth glühen und rührt immer um, damit nicht einzelne Theile am spitzen Ende des Tiegels überhitzt werden. Da auch das mangansaure Kali durch sehr starkes Glühen zersetzt wird, so ist solches zu vermeiden. Nachdem die ganze Masse schwach glüht und ein bröckliches Gemenge bildet, hebt man den Tiegel aus dem Feuer und schüttet die heisse lockere Masse aus demselben in eine kupferne Pfanne. Nach dem Erkalten würde sie wieder fest werden und mit Hammer und Meissel mühsam herausgenommen werden müssen. Man kann im selben Tiegel sogleich eine zweite

Schmelzung vornehmen. Die Salzmasse stösst man zu grobem Pulver und trägt sie in eine grosse Menge kochenden Wassers ein. Sie löst sich anfänglich mit grüner Farbe zu mangansaurem Kali, welches sich jedoch durch Kochen in übermangansaures Kali und Manganhyperoxydhydrat umsetzt: $3 \text{ Mn O}_3 = \text{Mn}_2 \text{ O}_7 + \text{Mn O}_2$. Indem nun die Uebermangansäure 2 At. Mangan, die Mangansäure aber nur 1 At. Mangan enthält, auch noch ein Manganoxyd sich absetzt, muss ein grosser Theil des Kalis in Freiheit gesetzt werden. Es erklärt sich daraus die Erscheinung, dass concentrirte Lösungen des rohen Geschmelzes durch Erhitzen nur grau oder blau werden, und erst bei Verdünnung oder durch theilweise Abstumpfung des Kalis in die rothe Farbe übergehen.

Man lässt die roth gekochte Flüssigkeit erkalten und absetzen, und giesst dieselbe dann in Flaschen rein von dem Bodensatz ab. Eine Filtration durch Papier ist der Natur der Sache nach unmöglich, so wie auch ganz entbehrlich. Selbst durch Asbest ist sie zwecklos und macht bei weitem nicht so klar, als längeres Absetzenlassen.

Da die Flüssigkeit nothwendig stark verdünnt werden muss, so kann man diese Operation dazu benutzen, den Bodensatz vollkommen auszuwaschen. Nachdem die erste starke Flüssigkeit klar abgegossen ist, füllt man den pulverigen Rückstand in hohe Glascylinder und lässt nochmal absetzen. Man giesst ab, verdünnt wieder, und benutzt die zuletzt nur leicht roth gefärbten Flüssigkeiten, der starken die nöthige Verdünnung zu geben. Bei Chamäleon ziehe ich es vor, keine bestimmte Stärke zu geben, da sie sich doch nicht sehr lange hält, sondern lieber den Titre öfters zu nehmen.

Viertes Capitel.

Titrestellung des Chamäleons.

Die fertige Chamäleonflüssigkeit ist nicht absolut haltbar, wenn gleich sie sich längere Zeit ohne bedeutende Veränderung hält. Sie setzt immer mit der Zeit braunes Manganoxyd ab, wodurch sie in ihrem Gehalte schwächer wird. Aus diesem Grunde giebt man ihr keine bestimmte oder normale Stärke, sondern man nimmt sie, wie sie ist, und bestimmt ihren Werth durch eine Titrestellung. Es sind dazu zwei verschiedene Stoffe bis jetzt in Anwendung und Vorschlag gebracht worden, nämlich metallisches Eisen zu Oxydul gelöst, und Kleeensäure, zuerst von Dr. Hempel in Winterthur empfohlen, aber noch nicht allgemein angewendet.

1) Mit Eisen.

Man nimmt einen dünnen, möglichst biegsamen und rostfreien Eisendraht, dessen man sich zum Verbinden von Flaschen bedient, und

welcher seiner Biegsamkeit wegen den Namen Bleidraht in den Eisenläden führt. Je biegsamer und weicher das Eisen ist, desto kohlenfreier ist es. Es soll also nicht der starke, stahlartige Klaviersaitendraht genommen werden. Man streckt eine Partie dieses Drahtes gerade aus, und wägt zuerst ein Stückchen von $\frac{1}{4}$ (oder $\frac{1}{2}$) Grm. ab; dadurch erhält man die Länge des Drahtes, von welchen man nun eine Anzahl Stücke mit der Kneifzange abzwickt, welche nur unbedeutend grösser sind, als das richtige Stückchen. Nachdem man nun die feine analytische Wage mit 0,25 Grm. ins Gleichgewicht gebracht hat, nimmt man das Gewicht von der Wage, und legt auf dieselbe Schale ein Stückchen des noch zu schweren Eisendrahtes, verkürzt es anfangs mit der Kneifzange, zuletzt mit einer Feile, bis es ganz genau das Gewicht von 0,25 Grm. hat. So erhält man eine Anzahl gleich schwerer Eisendrähte, von denen jeder zu einer Titrestellung genügend ist. Man bewahrt sie in einem langen gut zu verschliessenden Glase oder einer Glasröhre auf. Weil das Chamäleon keine normale Stärke hat, so ist es auch überflüssig, das Eisen im Atomgewichtsverhältniss abzuwägen. Von meinem Drahte ist $\frac{1}{4}$ Grm. 98 Millimeter lang.

Um eine Titrestellung des Chamäleons zu bewerkstelligen, löst man ein solches Drahtstück in verdünnter Schwefelsäure kochend auf. Das metallische Eisen löst sich ohne Erwärmen nur sehr langsam auf; um die hierbei leicht eintretende Oxydation zu vermeiden, bewirke ich die Auflösung in einem mit einem Kautschukventil geschlossenen Gläschen

Fig. 80.



Lösung des Eisendrahts.

(Fig. 80). Eine Glasröhre geht luftdicht durch den unteren in dem Glase sitzenden Kork; oben ragt die glatt geschliffene Röhre nur unbedeutend über die Fläche eines darüber geschobenen Korkes hervor. Derselbe dient hauptsächlich, um dem dünnen Streifen darauf gelegten vulcanisirten Kautschuks eine Ebene und eine Befestigung durch zwei Stecknadeln zu geben. Dieses so einfache Ventil bietet einen sehr vollkommenen Schluss von aussen nach innen, während es von innen nach aussen die Gase und Dämpfe entweichen lässt. Wenn man die Säure zum Kochen erhitzt, so entweicht das Wasserstoffgas mit den Wasserdämpfen unter dem Ventil her. Setzt man das Glas nach geschehener Auflösung von der Flamme ab, so legt sich die Platte fest auf die Glasröhre und gestattet der Luft keinen freien Zutritt. Wenn man nach mehreren Minuten auf die Flasche bläst, so fängt die Flüssigkeit

wieder an, im Vacuum zu kochen. Man kann sich auch einer schief liegenden Proberöhre zum selben Zwecke bedienen. Man gießt den Inhalt

in eine grössere bereits kaltes Wasser enthaltende Flasche, verdünnt noch mehr mit Wasser und setzt noch etwas Säure zu. Man lässt dann die Chamäleonlösung aus der Bürette, Fig. 81, indem man in das lange

Fig. 81.



Chamäleonbürette.

Rohr bläst, im Strahl in die Eisenlösung fließen, während man mit der linken Hand die Flasche am Halse hält und umschüttelt. So lange die rothe Farbe noch rasch verschwindet, kann man im Strahl einfließen lassen; sobald aber die gefärbten Stellen grösser werden, tröpfelt man vorsichtig und schwenkt zwischen jedem Zusatz bis zum vollständigen Verschwinden der Farbe um, ehe man einen neuen Zusatz giebt. Ein Tropfen Chamäleon über das Bedürfniss färbt den ganzen Inhalt der Flasche licht rosenroth. Man liest nun, indem man die Bürette aufrichtet, die verbrauchten CC. ab und notirt dieselben mit dem Datum des Tages und Monats auf ein aussen an die Flasche aufgeklebtes Papier. Wenn man die rothe Farbe nach vollständigem Vermischen einmal hat bleiben gesehen, so ist der Versuch beendigt. Es verschlägt nichts, dass die rothe Farbe nach einiger Zeit wieder verschwindet. Es ist dies nur Folge einer freiwilligen Entmischung bei der grossen Verdünnung während sie gleichzeitig mit Eisenoxydul nicht eine Secunde lang bestehen kann.

Ueber das Ablesen des Chamäleons habe ich noch einige Worte zu sagen. Die Farbe dieser Flüssigkeit ist so intensiv, dass man nicht bis in die Mitte der Bürette den concaven Bogen der Oberfläche wahrnehmen kann. Man liest deshalb den Rand ab. Diesen sieht man wie eine gerade Linie am besten, wenn man sich mit dem Rücken gegen das Fenster stellt,

die Bürette etwas seitlich ins volle Licht hält, und ein weisses Papier hinter die Bürette hält. Man kann alsdann bei getheilten ganzen CC. bequem Zehntel ablesen, wenn man gewöhnt ist, an Barometern Noniusbeobachtungen zu machen.

2) Mit Kleesäure.

Die Anwendung der Kleesäure als reducirendes Mittel, dem Chamäleon entgegengestellt, verdanken wir dem Herrn Dr. Hempel, frühe-

rem Assistenten von Liebig, welcher die Idee dazu in meinem Hause, als ich ihm die Qualitäten dieser Säure rühmte, fasste. Die Kleesäure hat vor dem metallischen Eisen mehrere bedeutende Vorzüge. Von demselben muss jedes zu einer Probe nöthige einzelne Stück abgewogen und gelöst werden, wozu 5 bis 10 Minuten Zeit erforderlich sind. Das metallische Eisen ist niemals ganz rein, was man an der grauen Farbe der Lösung und dem stinkenden Geruche des entweichenden Wasserstoffgases erkennt; sodann steht auch sein Atomgewicht weniger fest als das der Kleesäure. Die Eisenoxydulsalze können wegen ihrer Empfindlichkeit gegen atmosphärischen Sauerstoff nicht in Lösung vorrätzig gehalten werden.

Die Kleesäure ist in Lösung ganz unveränderlich, und hat man einmal einige Litre Normallösung gemacht, so reicht das blosses Auslaufenlassen aus der Quetschhahnbürette, oder das Abfassen mit der Pipette hin, um eine Titrestellung augenblicklich ohne Erwärmung vorzunehmen. Ich bediene mich zu dieser Arbeit derselben Normalkleesäurelösung, auf welche in dem Abschnitt „Gay-Lussac“ die Alkalimetrie gegründet wurde. Diese Anwendung hat nur noch mehr die richtige Zusammensetzung der reinen krystallisirten Kleesäure bestätigt.

Man fülle demnach die Bürette bis 0 durch Ueberfüllen und Ablaufenlassen an, und lasse mit dahinter gehaltenem Ablespapiere genau 5 oder 10 CC. in eine grosse Flasche einfliessen, ohne Hals oder Wände zu benetzen. Man verdünne mit 200 bis 300 CC. destillirtem Wasser, und setze 6 bis 8 CC. concentrirte Schwefelsäure zu. Dieselbe bewirkt ausser der nöthigen sauren Beschaffenheit der Flüssigkeit zugleich eine schwache Erwärmung, welche die Reaction befördert. Fügt man nun eine Lösung des Chamäleons hinzu, so bemerkt man in der ersten Minute keine Veränderung der Farbe, allmählig aber beginnt die Reaction, und die rothe Farbe verschwindet. Ist dies das erste Mal eingetreten, so geht es nachher immer geschwinder; die durch das Chamäleon bewirkte rothe Färbung geht in Braunroth, dann in liches Braun, dann durch Gelb ins Farblose über. Gegen Ende der Operation geht dieser Uebergang immer rascher vor sich, und die Flüssigkeit wird zwischen jedem Zusatz, wenn sie nur stark verdünnt und genügend sauer war, wieder vollkommen farblos, bis endlich die rosenrothe Färbung stehen bleibt. Der Versuch ist dann beendet, wenn auch die Farbe nach einiger Zeit wieder verschwindet. Gegen Ende der Erscheinung bekommt man ein sicheres Gefühl der Zeit, wie lange man warten müsse, und ist über die Vollendung der Operation nicht im Unklaren. Wenn die Flüssigkeit eine Zeit lang steht, so trübt sie sich meistens. Die Wirkung der Kleesäure wird durch eine geringe Temperaturerhöhung bedeutend beschleunigt. Enthielte das Chamäleon kein Chlorkalium, so könnte man unbedenklich die Erwärmung so weit treiben, dass die Reaction eben so rasch, wie bei den Eisenoxydulsalzen in der Kälte wäre. Man hat darauf zu achten, dass sich kein Geruch nach Chlor wahrnehmen lasse.

Die Zersetzung des Chamäleons durch Eisenoxydulsalze beruht darauf, dass sich 2 At. Eisenoxydul (Fe_2O_2) durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in Eisenoxyd (Fe_2O_3) umsetzen; die Kleesäure nimmt dagegen auf 1 Atom (C_2O_3) noch 1 At. Sauerstoff auf und verwandelt sich in 2 At. Kohlensäure ($\text{C}_2\text{O}_3 + \text{O} = 2\text{CO}_2$).

Es muss also für eine gleiche Menge Atome das Eisen nur halb so viel Sauerstoff aufnehmen, d. h. Chamäleon zerstören, als die Kleesäure. Dies tritt in der That auch vollständig ein. 0,28 Grm.

= $\frac{1}{100}$ Atom Eisen brauchten von einem vorhandenen Chamäleon ge-

nau 26,9 CC.; 5 CC. Normalkleesäure, welche 0,315 Grm. = $\frac{1}{200}$ Atom

enthalten, brauchten 27 CC. Es bestätigt dieses Resultat die Zusammensetzung der Kleesäure, indem sie nun auch mit dem Eisen, so rein man es sich verschaffen kann, atomistisch übereinstimmt. Dass das Eisen, zu seinem ganzen Atomgewicht genommen, in dem immer nicht ganz reinen Zustande des Drahtes eine etwas schwächere Zahl erforderte, als die äquivalente Menge reiner Kleesäure, spricht gerade für die Richtigkeit der Analyse.

Um dieser Grundbestimmung sicher zu sein, wurden nochmal 0,56 Grm. = $\frac{1}{50}$ Atom Eisendraht in Schwefelsäure gelöst, zu 300 CC. verdünnt, und davon jedesmal 100 CC. herausgenommen.

Es verbrauchten 100 CC. = 17,95 CC Chamäleon

100 CC. = 17,95 CC. „

100 CC. = 18 CC. „

300 CC. = 53,9 CC. Chamäleon.

10 CC. Normalkleesäure, welche $\frac{1}{100}$ Atom Kleesäure enthalten, gebrauchten 54 CC. desselben Chamäleon, folglich bis auf eine unbedeutende Grösse übereinstimmend, welche wohl auf Rechnung des nicht absolut reinen Eisens gesetzt werden kann.

Nachdem man nun so den Titre des Chamäleons durch genaue Versuche festgestellt hat, bleibt noch übrig, denselben zu den verschiedenen Zwecken dienlich vorzubereiten. Es ist das beste, das Chamäleon nicht direct auf die Substanz, sondern auf CC. Normalkleesäure zu berechnen, weil diese Volumina eine bestimmte Beziehung zu den Atomgewichten aller Körper haben. Jeder Körper, welcher dem Chamäleon 1 Atom Sauerstoff entzieht, wird für 1 CC. Normalkleesäure zu $\frac{1}{1000}$ seines Atomgewichts berechnet. Dasselbe findet statt, wenn ein Körper 1 Atom Sauerstoff an Kleesäure abgibt, wie Manganhyperoxyd, Goldchlorid. Wenn dagegen ein Körper nur $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff aufnimmt

wie das Eisenoxydul, so sind für jeden CC. Normalkleesäure $\frac{2}{1000}$ Atom dieses Körpers in Rechnung zu bringen.

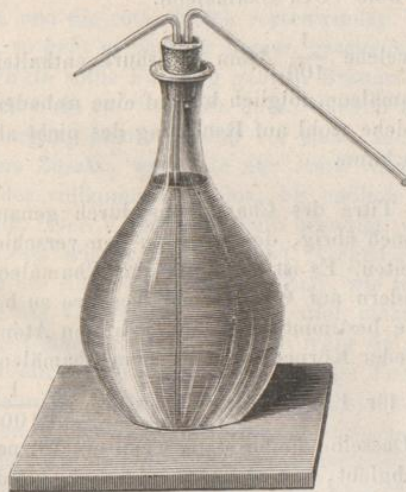
Man berechnet nun zuerst, wie viel CC. Normalkleesäure = 1 CC. Chamäleon von dem gefundenen Titre sind. Da wir fanden, dass 5 CC. Normalkleesäure = 27 CC. Chamäleon waren, so ist 1 CC. = $\frac{5}{27}$ 0,1852 CC. Normalkleesäure. Man kann also bei einem Versuche die CC. Chamäleon mit dieser Zahl multipliciren, oder noch besser, man rechnet sich ein Täfelchen aus für die ersten 9 Zahlen, welches so aussieht:

1 CC. Chamäleon	=	0,1852 CC. Normalkleesäure	
2 " "	=	0,3704 " "	
9 " "	=	1,6668 " "	

Mit Hilfe dieser Tafel, die man am besten an die Chamäleonflasche klebt, verwandelt man die gebrauchten CC. desselben in CC. Normalkleesäure, und diese verwandelt man nach den über jedem Capitel stehenden Tafeln in den gesuchten Körper.

Eine gut bereitete Chamäleonflüssigkeit ist weit haltbarer, als man gewöhnlich glaubt. Ich habe schon den Titre in 3 Monaten nicht im geringsten geändert gefunden. Die Flüssigkeit ist, wie alle alkalische, dem Blasenwerfen und Schäumen unterworfen. Der Schaum bleibt lange stehen und hindert das Ablesen in der Bürette. Es ist deshalb wichtig, beim Eingiessen in die Bürette diese schief zu halten, damit die Flüssigkeit am Glase langsam herablaufe. Um dies ganz sicher zu vermeiden, bewahre ich die Chamäleonflüssigkeit in einer der Spritzflasche ähnlich vorgerichteten Flasche, Fig. 82. Durch den festschliessenden

Fig. 82.



Chamäleonaufbewahrungsflasche.

Kork geht die Ausgussröhre bis nahe an den Boden der Flasche, und die Blaseröhre bis in den leeren Theil der Flasche. Letztere hat die Länge der Entfernung des deutlichen Sehens, d. h. 8 bis 9 Zoll. Um einzufüllen, fasst man die geöffnete Gießbürette in der linken Hand, bringt das Blasrohr in den Mund und die Ausflussspitze in die Bürette und bläst kräftig in die Flasche. Da der ausfliessende Strahl schief nach unten geht, so fließt er gewöhnlich in schraubenförmigen Windungen in der Bürette hinab. Diese wird gerade gehalten, weshalb man erkennen kann, ob man den 0 Strich erreicht hat. Diese

Art, das Chamäleon zu bewahren und einzufüllen, ist ungleich zweckmässiger, als das Ausgiessen aus dem Halse. Die Flasche wird nicht mehr geöffnet, bis sie leer ist, und es kann also niemals Staub in die Flüssigkeit kommen. Der auf der Oeffnung der Flasche sitzende Staub beunruhigt uns nicht, weil er nicht, wie beim Ausgiessen, abgespült wird. Der etwa vorhandene Absatz von Manganoxyd wird nicht aufgeführt. Der Kork kommt, wie sich von selbst versteht, niemals mit der Flüssigkeit in Berührung. Wenn man die zum Theil geleerte Flasche langsam seitlich neigt, so kann man beobachten, ob ein Absatz am Boden vorhanden ist. Wenn das nicht der Fall ist, hat man niemals nothwendig, einen neuen Titre zu nehmen.

Die so häufig anzuwendende Schwefelsäure halte ich in einer mit einer Kautschukugel versehenen Pipette (Fig. 83) vorrätzig. Man

Fig. 83.

Schwefelsäureflasche mit Kautschuk-
kugelpipette.

drückt die Kugel aus, lässt die Schwefelsäure in die Röhre steigen, und führt sie augenblicklich über das Gefäss, wo sie hineinkommen soll. Um Spritzen bei warmen Flüssigkeiten zu verhindern, ist es zweckmässig, die Schwefelsäure etwas verdünnt anzuwenden, was sie in der halb offenen Flasche bald von selbst wird.

Nach vollendeter Bearbeitung des Abschnittes „Chamäleon“ gelang es mir, ein weit besseres Urmaass des Eisens zu finden, als bis jetzt dazu angewendet wurde. Das metallische Eisen hat gegen sich die unvermeidliche Unreinheit und die Umständlichkeit des jedesmaligen Auflösenden, und der Eisenvitriol hat gegen sich die Unmöglichkeit, ihn unverändert zu halten und selbst im ersten Augenblick rein und mit dem richtigen Wassergehalt zu haben. Ein künstliches Trocknen verträgt er gar nicht. Es kam nun darauf an, ein

an der Luft ganz unveränderliches, trockenes Eisenoxydulsalz zu finden, welches durch blosse Lösung eine Flüssigkeit gäbe, die durch ihren bestimmten nie wechselnden Gehalt an Eisenoxydul sich zum Urmaass eignete. Ein solches fand ich in dem schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak.

Löst man 1 Atom krystallisirten Eisenvitriol (139 Theile) und 1 Atom schwefelsaures Ammoniak (66 Thle.) unter Erwärmung in Wasser auf, filtrirt und lässt zusammen krystallisiren, so erhält man lichtgrüne, durchsichtige, sehr harte Krystalle von der Krystallform des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks und der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{O} + \text{SO}_3 + \text{FeO} + \text{SO}_3 + 6\text{HO}$. Dies Salz hält sich unverändert an

der Luft, lässt sich bei hohen Temperaturen trocknen, und im gepulverten Zustande abwägen. Es verwittert nicht und zieht kein Wasser an. Diese vortrefflichen Eigenschaften verdankt es unstreitig seiner grossen Cohäsion. Die Krystalle sind so hart, dass sie oft nur mit Gefahr für die Porzellanschale daraus entfernt werden können. Durch Umkrystallisiren werden sie etwas lichter, behalten aber immer einen leichten Stich ins Meergrüne.

Das Salz hat ein hohes Atomgewicht, nämlich 196, welches noch verdoppelt werden muss, da das darin enthaltene 1 Atom Eisenoxydul nur $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff, Chlor etc. aufnehmen kann. Es ist demnach 392 seine maassanalytische Aequivalentzahl. Eine Normalflüssigkeit davon würde 392 Grm. Salz in Litre enthalten. Da 196 Theile des Salzes nur 28 (1 Atom) Eisen enthalten, so berechnet sich der Eisengehalt zu 14,286 Proc. = $\frac{1}{7}$ des ganzen Salzes. Zur Feststellung der Zusammensetzung wurden einige Krystalle = 0,344 Grm. in Wasser gelöst, mit etwas Schwefelsäure versetzt und mit einem vorhandenen Chamäleon licht rosenroth titirt. Die Flüssigkeit ist bis zum Ende der Operation klar und farblos, wie reines Wasser.

Es wurden 7,7 CC. Chamäleon verbraucht. $\frac{1}{4}$ Grm. Eisen war = 39 CC. Chamäleon. Obige 7,7 CC. geben nach dem angeführten Titre 0,04936 Grm. Eisen = 14,35 Proc.

Es wurden noch einmal 1,054 Grm. des Salzes mit Chamäleon aus-titirt und davon 23,6 CC. gebraucht. Diese sind nach demselben Titre = 0,15128 Grm. = 14,35 Proc. Eisen. Diese beiden Analysen, welche so ausnehmend stimmen, beweisen, dass das Salz die angenommene Zusammensetzung hat, und demnach einen theoretischen Eisengehalt von 14,286 Proc. Es lässt sich dieses Salz zu allen den Analysen gebrauchen, wozu man bis jetzt das frisch gelöste metallische Eisen und den Eisenvitriol als solchen verwendete. Vor diesen hat es die entschiedenen Vorzüge der Haltbarkeit und des hohen Atomgewichts. Vergleichen wir es mit der Kleesäure, so steht es insofern im Nachtheil, dass man es nicht als Lösung aufbewahren kann, wie diese, dass also zur Titrestellung, so wie zur Analyse, zwei verschiedene Mengen abgewogen werden müssen, die bei der Kleesäure nur gemessen werden. Auch verträgt die Kleesäure bei der Analyse Kochen in offenen Gefässen, was bei diesem Salze wohl nicht der Fall sein dürfte, da es sich gelöst, wo seine Cohäsion weggenommen ist, wie jedes andere Eisenoxydulsalz verhält. Dagegen tritt bei dem Eisensalze die Reaction augenblicklich, bei Kleesäure, insbesondere bei der Titrestellung, erst nach einigem Warten ein.

Ein ganz ähnliches Doppelsalz, wie mit schwefelsaurem Ammoniak, bildet auch der Eisenvitriol mit schwefelsaurem Kali. Es ist äusserlich von dem Ammoniakdoppelsalz gar nicht zu unterscheiden. Es bleibt ganz in der Willkühr, ob man sich dieses Salzes oder des oben beschriebenen bedienen will. Es hat die Zusammensetzung $KO + SO_3 + FeO + SO_3 + 6 Aq.$, folglich das Atomgewicht 217,11. Sein Eisengehalt beträgt 12,896

Proc. Mehrere Analysen gaben mir einen Gehalt von 12,117 Proc. Eisen, was weniger stimmt, als bei dem ersten Salze. Ich habe dem schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak den Vorzug gegeben, weil es leichter krytallisirt, etwas härter ist, weil sein Atomgewicht eine ganze Zahl ohne Decimalbruch ist, und weil sein Eisengehalt ein so einfaches Verhältniss nämlich $\frac{1}{7}$ des Ganzen ausmacht. Beim Kalisalz ist dies $\frac{1}{7,7}$. Das

Kalisalz verwittert auch etwas an der Luft. Da die Wirkung beider Salze ganz gleich ist, so kann man die kleinen Vortheile der leichteren Berechnung dankbar hinnehmen.

Es war mir nicht möglich, alle folgenden Analysen noch einmal mit diesem Salz durchzuarbeiten, was offenbar nur genauere Resultate hätte zur Folge haben müssen. Ich muss mich deshalb wegen der Anwendung auf einige Beispiele beschränken, die in den verschiedenen Capiteln eingeschaltet werden.

Fünftes Capitel.

Eisenanalyse.

1) Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
54) 2 At. Eisen . .	2 Fe	56	5,6 Grm.	0,056 Grm.
55) 2 At. Eisenoxydul	2 FeO	72	7,2	0,072
56) 1 At. Eisenoxyd	Fe ₂ O ₃	80	8	0,080
57) 2 At. kohlen. Eisenoxydul . .	2(FeO + CO ₂)	116	11,6	0,116
58) 2 At. krystall. Eisenvitriol	2(FeO + SO ₃ + 7HO)	278	27,8	0,278

2) Eisentitre.

Wenn m Grm. Eisen = k CC. Chamäleon sind, so ist 1 CC. Chamäleon = $\frac{m}{k}$ Grm. metall. Eisen.

	Logarithmus
Metall. Eisen $\times 1,2857$ = Eisenoxydul	0,1091059
„ „ $\times 1,4286$ = Eisenoxyd	0,1546065
„ „ $\times 2,0714$ = kohlens. Eisenoxydul	0,3162640
„ „ $\times 4,9643$ = kryst. Eisenvitriol	0,6958580
Metall. Eisen $\times \frac{\text{Atomgewicht}}{28}$ = jeder Eisenverbindung, die 1 At.	Eisen enthält
Metall. Eisen $\times \frac{\text{Atomgewicht}}{56}$ = jeder Eisenverbindung, die 2 At.	Eisen enthält
$\frac{\text{Metall. Eisen} \times 9}{7}$ = Eisenoxydul	
$\frac{\text{Metall. Eisen} \times 10}{7}$ = Eisenoxyd	
$\frac{\text{Schwefelsaures Eisenoxydulammoniak}}{7}$ = metall. Eisen.	

Die Eisenverbindung, welche untersucht werden soll, muss unter allen Umständen in Lösung gebracht und der Eisengehalt in Eisenoxydul verwandelt werden, wenn er es nicht schon von selbst ist. Es dürfen gleichzeitig keine niederen Oxydationsstufen eines Metalles, welches höhere Oxyde hat, mit Ausnahme von Mangan, vorhanden sein. Bei den natürlichen Eisenerzen sind solche niemals vorhanden, in anderen Fällen müssen sie durch eine analytische Operation entfernt werden.

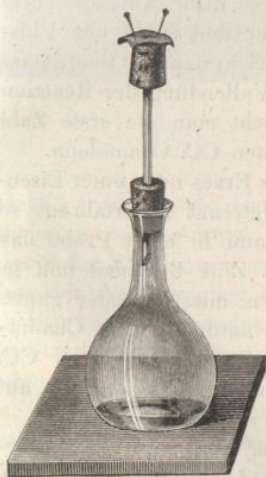
Alle oxydirten und haloidirten Eisenverbindungen sind im gepulverten Zustande in reiner rauchender Salzsäure löslich. Es ist diese demnach vorzugsweise Lösungsmittel, da sie auch weder oxydirende noch reducirende Eigenschaften auf die Eisenoxyde ausübt. Man erhält demnach das Eisen genau so in Lösung als Chlorür und Chlorid, wie es als Oxydul und Oxyd vorhanden war. Die wichtigsten Eisenverbindungen sind die natürlichen Erze, Rotheisenstein, Brauneisenstein, Spath-eisenstein, bei denen es meistens nur darauf ankommt, den Gehalt von metallischem Eisen zu erfahren, ohne Rücksicht auf die Oxydationsstufen. Es wird deshalb die Untersuchung verschieden sein, je nachdem man die Mengen von Oxydul und Oxyd einzeln bestimmen will.

Zunächst kommt es auch hier auf eine richtige Musterbildung an. Es genügt nicht, dass der Grubenbesitzer dem Chemiker ein beliebiges Stück Erz schicke und letzterer sich zur Analyse davon eine beliebige Ecke abschlage. Wenn die Analyse wirklich den mittleren Gehalt einer

Ausbringung geben soll, so muss die Probe nach den Regeln gebildet werden, die im folgenden Capitel bei der Braunsteinanalyse beschrieben werden wird. Es wird nun zuerst das verkleinerte Muster in einem Achat- oder Stahlmörser zum feinsten Pulver zerrieben und die hygroskopische Feuchtigkeit vor dem Abwägen entfernt. Zu diesem Zwecke bringt man die Probe in eine kleine kupferne oder eiserne Schale, die auf der Weingeistflamme erhitzt wird und rührt sie mit der Kugel eines Thermometers um. Sobald dies den Siedepunkt des Wassers erreicht hat, zieht man die Flamme weg. Die Temperatur wird nun noch eine Zeit lang, bis zu etwa 110° C. steigen. Dieser Ueberschuss über die Siedhitze des Wassers ist nothwendig, um die Wirkung der Flächenanziehung durch das Pulver zu überwinden. Man setzt jetzt die Schale unter eine Glasglocke, welche Chlorcalcium oder Schwefelsäure enthält und lässt erkalten. Alsdann erst findet das Abwägen der Probe statt. Zu einer guten Eisenprobe mit Chamäleon genügen 0,3 bis 0,5 Grm. Erzpulver. Man wägt diese Menge, wenn man eine sehr feine Wage und Büretten mit $\frac{1}{10}$ CC. Theilung hat. Es wird dann die ganze Probe mit Chamäleon ausgemessen.

Bei minder feinen Instrumenten wägt man 1 bis 2 Gramme ab, verdünnt die reducirte Lösung zu 300 bis 500 CC. und pipettirt daraus 100 CC. zweimal hinter einander ab. Beide Verfahrensarten führen genau zu denselben Resultaten. Es kommt natürlich nicht darauf an, dass ganze Gramme gewogen werden, obgleich es die nachherige Berechnung erleichtert. Eine mit guten Arretirungen versehene Wage gestattet in so kurzer Zeit ein bestimmtes Gewicht abzuwägen, dass während dieser Zeit keine Feuchtigkeit angezogen werden kann. Lässt

Fig. 84.



Lösung des Eisenerzes.

man die einstehende Wage noch so lange frei schweben, als die Wägung etwa gedauert hat, und bemerkt man dann kein Sinken der Schale, worauf das Pulver liegt, so kann man beruhigt sein, gut gewogen zu haben. Man bringt nun dies Pulver von dem Schiffchen in eine kleine Kochflasche, setzt das Kautschukventil auf und erhitzt bis zum vollständigen Kochen. Die Eisenoxydhydrate und Spatheisensteine lösen sich dabei leicht auf, die Rotheisensteine bedürfen einer längeren Erhitzung. Wenn der ausgeschiedene Theil der Gangart weiss geworden ist, was man am Boden der Flasche sieht, so ist die Auflösung vollendet.

Kommt es darauf an, den Eisengehalt ohne Rücksicht auf seine Oxydationsstufe zu erfahren, so folgt nun die Reduction des Oxyds zu Oxydul. Dies geschieht am besten durch

eisenfreies metallisches Zink. Ein solches ist nicht immer leicht zu haben. Ursprünglich ist alles Zink eisenfrei, weil metallisches Eisen nicht mit destillirt und oxydirtes nicht eingeschmolzen werden kann. Das Zink wird immer eisenhaltig durch das Einschmelzen der aus den verschiedenen Retorten erhaltenen Mengen in eisernen Kesseln. Kann man sich solches Zink von einer Zinkhütte verschaffen, welches noch nicht eingeschmolzen ist, die sogenannten Zinkmännchen, so hat man daran das rechte Material. Man schmilzt dieses Zink in einem hessischen Tiegel ein und giesst es in einem dünnen Strahle in Wasser, wodurch es so vertheilt wird, dass es sich leicht mit der Blechscheere schneiden lässt.

Während die Lösung der Probe noch warm ist, wirft man einige kleine Stückchen Zink hinein, welche sich unter stürmischer Wasserstoffentwicklung lösen. Die gelbe Farbe der Lösung wird lichter, grünlich und geht zuletzt ins Farblose über. Die Erwärmung der Probe hat den Vortheil, neben der rascheren Wirkung auch die letzten Reste von Oxydsalz durch Verdunkelung der Farbe (Schönbein) sichtbarer zu machen.

Man prüft nun die Flüssigkeit, ob das Eisenoxyd ganz zersetzt sei, mit Rhodankaliumpapier. Weisse Papierstreifen werden mit einer Lösung dieses Salzes getränkt und getrocknet. Man taucht einen spitzen Glasstab in die Lösung und berührt damit schnell das Rhodankaliumpapier. Wenn es im ersten Augenblicke keinen rothen Flecken giebt, so ist die Reduction vollendet. Später wird der Flecken durch Oxydation immer roth, weshalb man im ersten Augenblicke zu beurtheilen hat. Man verdünnt jetzt die Flüssigkeit mit viel kaltem destillirtem Wasser und misst ihren Eisengehalt aus der Bürette mit Chamäleonlösung. Es ist nicht nothwendig, dass diese Flüssigkeit immer beim Anfange eines Versuchs auf 0 stehe. Man muss sich nur immer den Stand der Flüssigkeit vor Beginn des Versuchs notiren, was ich in der Art thue, dass ich schreibe: Chamäleon steht 10,5 CC. Nach Vollendung der Reaction lässt man zurücklaufen und notirt wieder. Zieht man die erste Zahl von der letzten ab, so erhält man die verbrauchten CC. Chamäleon.

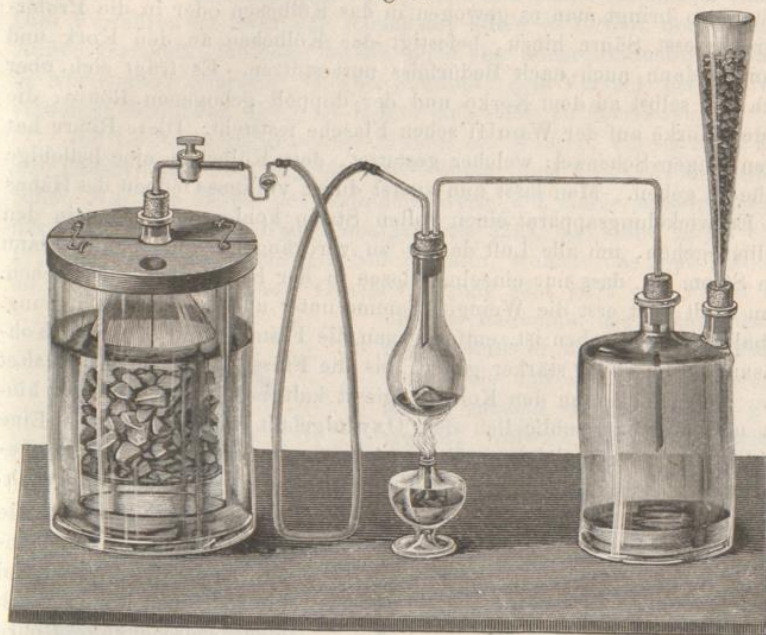
Wenn es darauf ankommt, den Gehalt eines Erzes oder einer Eisenverbindung überhaupt an Oxydul und Oxyd getrennt zu erfahren, so muss man anders zu Werke gehen. Es wird dann in einer Probe das vorhandene Oxydul direct ohne Reduction mit Zink bestimmt und in einer zweiten Probe nach vorheriger Reduction mit Zink der ganze Eisengehalt. Im letzteren Falle gebraucht man natürlich mehr Chamäleon. Zieht man davon die auf das Oxydul allein verbrauchten CC. Chamäleon ab, so erhält man als Rest die Anzahl der CC., welche auf Oxyd zu berechnen sind.

Bei der Auflösung solcher Proben muss aber Sorge getragen werden, dass das gelöste Oxydul sich nicht durch den Sauerstoff der im Gefässe enthaltenen Luft höher oxydiren kann. Am einfachsten verfährt

man in der Art, dass man in das Auflösungsgefäss, welches bereits Salzsäure und das Erzpulver enthält, sogleich eine kleine Menge doppelt kohlensaures Natron giebt, welches Kohlensäure entwickelt und die Luft verdrängt. Man setzt nun das Kautschukventil auf und erhitzt bis zur Lösung.

Man verfährt auch so, dass man einen Strom von kohlensau-rem Gas durch das Lösungsgefäss gehen lässt. Für chemische La-
boratorien ist der dazu dienliche Apparat, Fig. 85, vom grössten

Fig. 85.

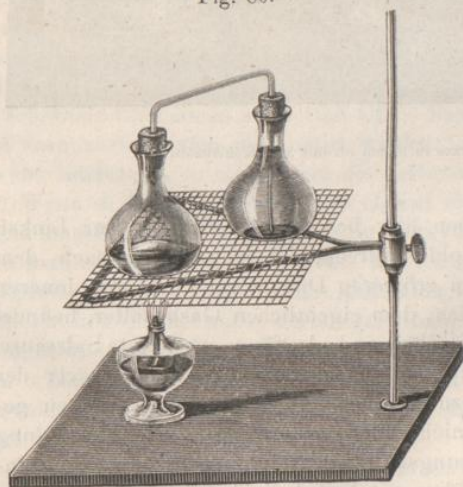


Lösung des Eisenerzes in einem Strome von Kohlensäure.

Nutzen, weshalb ich denselben hier beschreiben werde. Zur Linken steht eine selbstwirkende Kohlensäureentwicklungsflasche nach dem Princip der Zündlampe, nur in grösseren Dimensionen. In dem inneren Glase mit abgesprengtem Boden, dem eigentlichen Gasbehälter, befindet sich Strontianit in massiven Stücken und als Säure verdünnte Salzsäure. Der Strontianit ist jetzt wohlfeil und leicht zu haben und hat vor der Kreide den Vorzug, nicht abzubröckeln und ein nutzbares Salz zu geben, in welchem die Säure nicht ganz verloren ist. Die Verbindung dieses Apparates mit dem Lösungskölbchen ist von selbst klar. Die dazwischen eingeschaltete Glasröhre mit Kugel dient dazu, die Stärke des Stromes, den man am Hahn regulirt, zu erkennen.

Endlich dient die rechts stehende Woulff'sche Flasche, welche nur Wasser enthält, dazu, die verflüchtigte Säure zu condensiren, damit sie die Luft des Arbeitsraumes nicht verderbe. Man hat den Vortheil, mit diesem Apparate im besten Lichte ohne Belästigung durch Dämpfe arbeiten zu können. Die auf den zweiten Hals aufgesetzte Allonge ist mit nassen Bimssteinstücken oder Schwämmen gefüllt. Auflösungen in Salpetersäure und der stärksten Salzsäure verursachen hiermit nicht die geringste Unannehmlichkeit. Dieser Apparat ist eine Erweiterung der eleganten Chemie. Hat man ein eisenoxydulhaltiges Mineral oder Salz zu untersuchen, so bringt man es gewogen in das Kölbchen oder in die Probir-röhre, giesst Säure hinzu, befestigt das Kölbchen an den Kork und kann es dann auch nach Bedürfniss unterstützen. Es trägt sich aber auch von selbst an dem Korke und der doppelt gebogenen Röhre, die in dem Korke auf der Woulff'schen Flasche feststeht. Diese Röhre hat einen langen Schenkel, welcher gestattet, dem Kölbchen eine beliebige Höhe zu geben. Man lässt nun zuerst durch völliges Oeffnen des Hahns am Entwicklungsapparat einen vollen Strom kohlen-saures Gas in den Kolben gehen, um alle Luft daraus zu verdrängen, und regulirt dann den Strom so, dass nur einzelne Blasen in der Kugelröhre durchgehen. Man stellt jetzt erst die Weingeistflamme unter und bewirkt die Lösung. Sobald dies geschehen ist, entfernt man die Flamme und lässt den Kohlen-säurestrom etwas stärker gehen, bis die Flüssigkeit ziemlich erkaltet ist. Man öffnet dann den Kolben, giesst kaltes destillirtes Wasser hinein und misst augenblicklich den Oxydulgehalt mit Chamäleon. Eine zweite Probe von gleichem Gewichte reducirt man, wie bereits beschrieben wurde, mit Zink, und bestimmt alsdann den ganzen Eisengehalt.

Fig. 86.



Lösung des Eisenerzes.

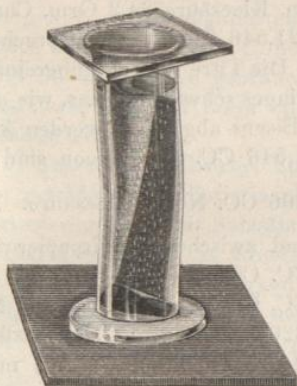
Die meisten Vortheile vereinigt der nebengezeichnete Apparat, Fig. 86. Zwei kleine Kölbchen sind durch eine zweiseitige Röhre in Verbindung. Dieselbe sitzt luftdicht in dem Korke des Kölbchens zur Linken. In dasselbe kommt das Eisenerzpulver, starke rauchende Salzsäure und einige Körnchen doppelt kohlen-saures Natron, nach dessen Einbringung sogleich die Röhre aufgesetzt wird. Das Kölbchen rechts enthält destillirtes Wasser. Man bewirkt die Auflösung durch längeres Erwärmen

bis zum Siedepunkte und zuletzt durch deutliches Kochen. Wenn man die Flamme unter dem Lösungskölbchen wegnimmt, steigt das Wasser aus dem offenen Kölbchen in jenes zurück, füllt es voll und kühlt es so weit ab, dass man die Flüssigkeit ohne Besorgniss in ein anderes Gefäss bringen kann, um sie zu reduciren oder direct zu messen, wenn man das vorhandene Eisenoxydul allein bestimmen will.

Bei der Reduction mit Zinkkörnchen muss man den Versuch beobachten, bis er vollendet ist. Man muss sogleich ein neues Körnchen zugeben, wenn das erste gelöst ist, weil sonst wieder Oxydation eintritt. Dies Verfahren ist zwar das schnellste, allein es fordert doch längere Aufmerksamkeit. Ich habe deshalb auch eine andere Reductionsmethode in Anwendung gebracht, welche gestattet, den Versuch bis zur vollständigen Reduction und noch länger sich selbst zu überlassen.

Ich verdünne die gemachte Lösung mit Wasser, bis sie einen kleinen Glaseylinder von ungefähr 40^{mm} Weite und 150^{mm} Höhe beinahe füllt. Auf den Boden des Cylinders werfe ich einige massive Stücke mit Hilfe von Schwefelsäure amalgamirtes Zink und stelle darauf einen Platinspatel oder ein sonstiges Stück Platin, welches das Zink berühren muss, Fig. 87. Die ganze Gasentwicklung geht jetzt vom Platin aus,

Fig. 87.



Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul.

und die Reduction des Eisenoxyds findet ebenfalls an dem Platinspatel statt. Durch die aufsteigenden Wasserstoffblasen entsteht ein Kreisen der Flüssigkeit, welche diese immer wieder dem Platin zuführt. Bewegung der Flüssigkeit ist bei dieser Operation unerlässlich, mag sie nun durch Schütteln oder Blasensteigen bewirkt werden. Der abgeschliffene Rand des Cylinders ist mit einer gut schliessenden matten Glasscheibe geschlossen, welche sich von Zeit zu Zeit lüftet und das Gas entweichen lässt. Zuletzt bleibt immer eine Atmosphäre von Wasserstoff zurück, welche jede Oxydation

verhindert. Ich habe schon am folgenden Tage die Flüssigkeit vorgenommen und vollkommen oxydfrei gefunden. Die nicht gelösten Zinkstücke bewahrt man unter Wasser.

Eine andere Reductionsmethode besteht darin, dass man die saure Eisenoxydlösung mit schwefligsaurem Natron versetzt und durch Kochen von dem Ueberschusse der schwefligen Säure befreit. Bei dieser Operation kann man grosse Fehler begehen. Die schweflige Säure färbt Eisenchlorid braunroth (Schönbein) und es entsteht daraus eine Flüssigkeit, welche sogar die Farbe des gelösten Indigs zerstört, nicht reducirt. Nur durch Kochen mit freien Säuren findet ein Klarwerden der

Flüssigkeit statt. Es muss aber die schweflige Säure nicht nur aus der Flüssigkeit, sondern auch aus dem Gefässe vertrieben werden, da sie ebenfalls Chamäleon reducirt. Die Reduction mit schwefliger Säure ist wegen des entwickelten schwefligsauren Gases weit unangenehmer, als jene mit Zink, und dabei nicht einmal so zuverlässig, denn man kann in der Flüssigkeit zweierlei Fehler haben, erstlich unverflüchtigte schweflige Säure, zum andern unzersetztes Eisenoxyd. Bei der Zinkreduction ist doch blos der letzte Fall möglich.

Beispiele.

1) Titrestellung.

Eine neue Flasche gemischter Chamäleonflüssigkeit wurde in Angriff genommen und zuerst die Titrestellung vorgenommen.

0,5 Grm. abgewogener Kleesäure wurden in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und mit Chamäleon austitirt. Es wurden 34,2 CC. verbraucht.

0,28 Grm. Eisendraht wurden in Salzsäure gelöst und sogleich nach der Auflösung mit Chamäleon titirt. Es wurden 21,5 CC. verbraucht.

Da 1 CC. Normalkleesäure 0,063 Grm. Kleesäure enthält, so würden 5 CC. Kleesäure, welche 0,28 Grm. Eisen entsprechen, 0,315 Grm. Kleesäure enthalten. Wenn nun 0,5 Grm. Kleesäure 34,2 Grm. Chamäleon zersetzen, so zersetzen 0,315 Grm. 21,546 CC. Der entsprechende Werth Eisen hatte 21,5 CC. verbraucht. Die Titre sind also übereinstimmend und zwar der Eisentitre um ein Geringes schwächer, was, wie oben, von den Unreinigkeiten auch des besten Eisens abgeleitet werden kann.

Wenn 5 CC. Normalkleesäure = 21,546 CC. Chamäleon sind, so ist 1 CC. Chamäleon = $\frac{5}{21,546} = 0,23206$ CC. Normalkleesäure.

2) 0,5 Grm. frisch krystallisirter und zwischen Filtrirpapier ausgepresster Eisenvitriol gebrauchten 7,7 CC. Chamäleon.

0,5 Grm. desgleichen ebenfalls 7,7 CC. Chamäleon. Diese auf Normalkleesäure reducirt, geben $7,7 \times 0,23206 = 1,787$ CC. Normalkleesäure, und diese mit 0,278 (dem tausendsten Theile von 2 At.) multiplicirt, geben 0,496786 Grm. statt 0,5 Grm. krystallisirten Eisenvitriol. Derselbe schliesst immer etwas Flüssigkeit zwischen den plattenförmigen Krystallen ein. Obige Zahl giebt 99,35 Proc. reinen Eisenvitriol.

3) 0,5 Grm. Spatheisenstein in einem Strome von Kohlensäure in Salzsäure gelöst, erforderten 13,9 CC. Chamäleon; 0,5 Grm. Spatheisenstein ebenso gelöst und mit einem Körnchen Zink behandelt, erforderten 13,7 CC. Chamäleon. Es war also kein Oxyd vorhanden, weil sonst der letzte Versuch mehr hätte geben müssen. Mittel 13,8 CC. Chamäleon = 3,2024 CC. Normalkleesäure. Diese mit 0,116 multiplicirt, giebt 0,371 Grm. Dieses Erz enthält also 74,2 Proc. kohlen-saures Eisenoxydul. Fragt man, wie viel metallisches Eisen es enthalte, so multiplicirt man mit 0,056 und erhält 0,1793 Grm. = 35,86 Proc., und

wollte man das Erz mit reinem Oxyde vergleichen, so hatte man mit 0,080 zu multipliciren und erhält 0,25619 Grm. = 51,24 Proc. Fe_2O_3 .

Ein anderer Spatheisenstein erforderte für 0,5 Grm. ebenfalls 13,8 CC. Chamäleon, war also eben so stark. Beide enthielten viel kohlen-saure Bittererde, aber keinen Kalk.

4) Mit Ammoniak gefälltes Eisenoxyd wurde geglüht und dann in Salzsäure gelöst. Die Flüssigkeit zeigte einen Gehalt an Oxydul, wes-halb das Pulver, mit Salpetersäure befeuchtet, noch einmal geglüht wurde. Von diesem Pulver wurde 1 Grm. genau abgewogen, in Salz-säure gelöst und mit amalgamirtem Zink und Platinblech reducirt; die Flüssigkeit zu 500 CC. verdünnt und daraus 100 CC. zur Probe ge-nommen. Sie forderten

- 1) 10,7,
 - 2) 10,8 CC. Chamäleon,
- Mittel 10,75 CC.

Die ganze Menge würde $5 \times 10,75 = 53,75$ CC. Chamäleon er-fordert haben; diese sind gleich 12,4732 CC. Normalkleesäure und geben mit 0,080 multiplicirt 0,99785 Grm. statt 1 Grm. Eisenoxyd.

5) 0,5 Grm. krystallinisches Eisenoxyd, welches, nach Faraday's Angabe, durch Glühen von Eisenvitriol mit Kochsalz dargestellt war, wurde gelöst, mit amalgamirtem Zink und Platin reducirt, zu 500 CC. verdünnt und davon 100 CC. herausgenommen und gemessen. Es wur-den 5,4 CC. Chamäleon gebraucht, im Ganzen also 27 CC. = 6,2656 CC. Normalkleesäure, und diese mit 0,080 multiplicirt, geben 0,501 Grm. statt 0,500 Grm.

6) Schön krystallisirtes Eisenchlorid ($\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 12 \text{ aq.}$) wurde in einem geschlossenen Platintiegel gewogen und zu 4,337 Grm. bestimmt. Sie wurden gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit amalgamirtem Zink und Platin reducirt, bis Rhodankaliumpapier eingetaucht keine Farbe mehr annahm. Die Flüssigkeit wurde zu 500 CC. verdünnt und mit der Pipette zweimal 100 CC. herausgenommen. Sie forderten

- 1) 13,9 CC. Chamäleon,
- 2) 14 „ „

Mittel 13,95; im Ganzen 5 mal so viel = 69,75 CC. Diese auf Klee-säure reducirt, geben 16,18618 CC. Normalkleesäure.

Das Atomgewicht des Eisenchlorids ist 270,38, es müssen also die 16,18618 CC. mit 0,27038 multiplicirt werden. Dies giebt 4,37642 Grm. Eisenchlorid statt 4,337 Grm., welche genommen waren. Es bestätigt diese Analyse die von mir früher *) entwickelte Formel. Ich gebrauchte damals zur Analyse so viele Tage als jetzt Stunden.

7) 0,5 Grm. feingeriebener Hammerschlag wurde in einem Strome von kohlen-saurem Gase mit Salzsäure gelöst und dann mit Chamäleon

*) Annalen der Pharmacie, Bd. 29, S. 177.

gemessen. Er löste sich nicht vollständig, indem Kieselerde zurückblieb, die wohl von den Kohlen und dem Eisen selbst herrührte. Es wurden verbraucht 14,6 CC.

Dieselbe Menge gelösten Hammerschlags wurde mit Zink reducirt und mit Chamäleon gemessen. Es wurden verbraucht 24,4 CC. Da das Oxydul 14,6 verbrauchte, so kommen 9,8 CC. Chamäleon auf das Oxyd.

Die 14,6 CC. berechnen sich zu 3,388 CC. Normalkleesäure, und diese mit 0,072 multiplicirt, geben 0,244 Grm. = 48,8 Proc. Oxydul. Die 9,8 CC. Chamäleon berechnen sich zu 0,182 Grm. = 36,4 Proc. Eisenoxyd.

8) Schlackenanalysen. Von besonderem Nutzen für den Eisenhüttenmann ist diese expedirte Eisenbestimmung bei Schlackenanalysen, insofern die Schlacke der Urin des Hochofens genannt werden kann. Wie beim thierischen Abgange, so kann auch hier aus der Beschaffenheit der Schlacke auf die Gesundheit des Hochofens geschlossen werden. Eine tief grün gefärbte eisenoxydulhaltige Schlacke bekundet einen Hämorrhoidalzustand des Hochofens, wie ein tief gefärbter, stark saurer Harn denselben Zustand im Menschen anzeigt.

Die Schlacken sind geschmolzene Silicate von Kalk, Bittererde, Eisenoxydul und Manganoxyd. Durch Erhitzen mit starker Säure gelatinirt meistens die Kieselerde. Die Schlacke wird fein gepulvert und abgewogen, dann in einem Glase mit Salzsäure erhitzt und gelöst. Es ist hier schwierig, den reinen Gehalt an Oxydul zu finden. Ehe die Kieselerde austritt, ist das Eisen noch nicht gelöst; wenn sie ausgetreten ist, erstarrt die ganze Masse zu einer unbeweglichen Gallerte. Will man den Gehalt an Oxydul allein erfahren, so verbinde man den Kohlensäureentwicklungsapparat mittelst einer langen Kautschukröhre mit dem Lösungskölbchen und schüttle dies, während man über die Spirituslampe hält, ununterbrochen, bis die Masse zum Kochen kommt. Die eisenhaltige Gallerte schlämme man mit Wasser auf und titrire sie mit Chamäleon. Der Eisengehalt ist meistens Oxydul. Unter dieser Voraussetzung kann man auch den ganzen Eisengehalt sogleich als Oxydul bestimmen und berechnen. Man löse die Schlacke in einem Porzellanschälchen mit Salzsäure, dampfe zur Trockne ab, wodurch die Kieselerde sandig wird, löse wieder in Salzsäure und reducire mit Zink.

1 Grm. grüne Rohschlacke von Sayn gebrauchte
 unreducirt 9 CC. Chamäleon,
 reducirt 9,4 „ „

Es kommen also 0,4 CC. Chamäleon auf das Oxyd.

9 CC. Chamäleon = 2,09 CC. Normalkleesäure, mal 0,072 = 0,15037 Grm. = 15 Proc. Eisenoxydul.

0,4 CC. Chamäleon = 0,0928 CC. Normalkleesäure, mal 0,080 = 0,00742 Grm. = 0,742 Proc. Eisenoxyd.

1 Grm. feingeriebene lichtblaue Garschlacke von Sayn, mit Salzsäure zersetzt und mit Zink behandelt, forderte 0,5 CC. Chamäleon = 0,116 CC. Normalkleesäure = 0,00835 Grm. = 0,835 Proc. Eisenoxydul.

Dies ist ein gesunder Hochofenabgang.

Die Eisenanalyse lässt sich sehr zweckmässig auf das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak zurückführen.

392 dieses Salzse enthalten 56 Eisen, welches genau der siebente Theil vom Ganzen ist.

Man wägt das Eisenerz ab, löst, reducirt mit Zink und bestimmt mit Chamäleon = A CC. Den Titre nimmt man mit 1 Grm. Salz = MCC . So oft M in A enthalten ist, so viel Grammen des Eisensalzes werden durch die verbrauchten Cubikcentimeter A angezeigt. Davon der siebente Theil ist Eisen.

Das Eisen mit $\frac{10}{7}$ multiplicirt giebt Eisenoxyd.

Hat man 1 Gramm Eisenerz abgewogen, so giebt $\frac{A}{7M}$ das Eisen in Grammen, $\frac{100 A}{7 M}$ das Eisen in Procenten.

Sechstes Capitel.

Braunsteinanalyse.

1) Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
59) Manganhyperoxyd	$Mn O_2$	43,57	4,357 Grm.	0,04357 Grm.
60) Freier Sauerstoff	O	8	0,8 „	0,008 „

2) Eisentitre.

2 Atom Eisenoxydul zersetzen 1 Atom $Mn O_2$, also 56 Eisen = 43,57 Manganhyperoxyd.

Metallisches Eisen $\times 0,778$ = Manganhyperoxyd.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak $\frac{9}{9}$ = Manganhyperoxyd.

Die Analyse des Braunsteins ist in neuerer Zeit ein Gegenstand

von grosser Bedeutung geworden. Aus hiesiger Gegend, besonders von der Lahn, werden jedes Jahr Hunderttausende von Zentnern theils nach England exportirt, theils jetzt in die zollvereinlichen chemischen Fabriken abgesetzt. Da Coblenz ein natürlicher Stapelplatz des nassauischen Braunsteins ist, und alle Braunsteine nach Analyse verkauft werden, so laufen hier jedes Jahr mehre hundert Muster zur quantitativen Bestimmung ein. Da dieser Gegenstand ein rein technisches Interesse hat, so sei es mir gestattet, die dabei vorkommenden Arbeiten genauer zu beschreiben. Das nächste, was zu einer Braunsteinanalyse gehört, ist das richtige Ziehen der Probe. Es ist nicht damit gethan, dass man von einem grossen Haufen hier und dort einige Stücke herausnimmt und dem Chemiker einen Sack voll solcher Stücke zuschickt. Nähme der Analytiker aus diesem Sacke ein Stück heraus, so würde er den Gehalt dieses Stückes, aber nicht den durchschnittlichen Gehalt des ganzen Haufens finden. Um dies zu erreichen wird der Haufen nach zwei sich rechtwinklig kreuzenden Richtungen mit einem Spaten durchstochen, und alle 5 oder 10 Spaten ein Spaten voll zur Seite auf einen festen Boden hingeschüttet. Diese Menge, welche selbst einen kleinen Haufen ausmacht, wird mit einem Hammer zu gleich grossen Stücken von dem Umfange einer Wallnuss zerschlagen, und diese untereinander geschaufelt. Daraus werden einige Spaten voll herausgenommen und in einem eisernen Mörser zu erbsengrossen Stücken zerschlagen, nach inniger Mischung etwa eine Handvoll davon herausgenommen und in dem gereinigten Mörser zu feinen Körnern, etwa wie Schiesspulver, zerstoßen. Gesiebt wird niemals, weil alsdann der Mulm vorzugsweise durchfallen würde. Von diesem groben Pulver erhält der Chemiker 1 oder 2 Unzen. Er hat nun zuerst eine zu wenigstens zwei Analysen mehr als genügende Menge herauszunehmen und im Achat- oder Porcellanmörser sehr fein reiben zu lassen. Hierauf kommt Alles an, denn ein Braunsteinmuster, welches gröbliche Stücke enthält, lässt sich nicht ganz aufschliessen. Es bleiben immer schwarze Körner am Boden des Glases liegen, und die Gasentwicklung mit Kleesäure hört nach langer Zeit nicht auf, oder kann durch Erwärmen wieder hervorgerufen werden. Von der ungenügenden Vertheilung des Pulvers kommen sehr viele Differenzen bei wiederholten Analysen her.

Das Pulver muss nun, da der Braunstein meist unter freiem Himmel aufbewahrt wird, getrocknet werden. Dies ist einer der streitigen Punkte zwischen dem Braunsteingrubenbesitzer und dem Chemiker. Da der Erste ein Interesse daran hat, den möglichst höchsten Procentgehalt herauszubringen, so verlangt er ein scharfes Austrocknen auf offenem Feuer, und man ist mit dieser Operation so weit gegangen, dass man den Braunstein bis fast zum Glühen erhitzt hat. Da aber der meiste Braunstein auch Manganoxydhydrat oder Manganit enthält, welcher die Formel $Mn_2 O_3 + H O$ hat, worin das Wasser 10,11 Proc. ausmacht, so verliert auch dieses Oxyd sein Wasser, und der Braunstein erscheint

stärker als er ist. Verliert der Braunstein 10 Proc. Wasser durch Trocknen, so erhält der Käufer von dem Gehalte, als ihn die Analyse angiebt, nur 90 Pfund statt 100. Die hiesigen Braunsteine verlieren, wenn sie bereits das hygroskopische Wasser verloren haben, noch 7 bis 8 Proc. an Gewicht, wenn man sie in Porzellanschalen auf freiem Feuer trocknet. Es zeigt sich dabei ein eigentliches Aufwallen des Pulvers, wie beim Brennen der kohlen sauren Magnesia. Offenbar ist es wider allen Fug und Recht, dem Braunstein vor der Analyse einen Wassergehalt zu entziehen, der ihm eigenthümlich ist, und der nicht von zufälligen Ereignissen wie Regen, Waschen herrührt, denn der Käufer bekommt dieses Wasser in jedem Falle zugewogen. Das sogenannte scharfe Austrocknen hat nun noch den Nachtheil, dass der so getrocknete Braunstein, in welchem durch den Verlust des Wassers alle Poren geöffnet sind, im höchsten Grade hygroskopisch ist, so dass ein sicheres Auswägen gar nicht mehr möglich ist. Ein solcher rasch gewogener Braunstein zieht auf der Wage in wenigen Minuten so viel Wasser an, dass die Seite der Wage, wo der Braunstein liegt, zum Heruntersinken und Aufschlagen kommt, und man kann nicht wissen, wie viel er schon vor dem Einstehen der Wage angezogen hatte. Es kommt deshalb zunächst auf ein richtiges und gleichmässiges Austrocknen der Probe an.

Fresenius hat über diesen Gegenstand eine besondere Untersuchung angestellt, und die Resultate derselben in einem Circular an die Käufer und Verkäufer von Braunstein unter dem 18. November 1854 mitgetheilt.

100 The. lufttrockener Braunstein, welcher in diesem Zustande, nach der Methode des Verfassers selbst analysirt, 65,536 Proc. MnO_2 zeigte, verloren

getrocknet bei	nach Stunden	Wasser	zeigte analysirt Proc. MnO_2
100° C.	3	3,20	67,01
110° „	1 $\frac{1}{4}$	3,36	67,81
140° „	1 $\frac{1}{2}$	4,24	68,44
180° „	1 $\frac{1}{2}$	5,22	69,15
200° „	1	5,77	69,54
220° „	1 $\frac{1}{2}$	6,16	69,83
240—250°	Das Gewicht blieb constant.		

Durch Glühen gab der Braunstein, ausser dem entweichenden Sauerstoff, noch 1,08 Proc. Wasser ab. Aus diesen Thatsachen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Temperatur, bei welcher der Braunstein getrocknet wird,

und ebenso die Dauer des Trocknens sind von Einfluss auf den Wassergehalt desselben, und es führt somit jedes Trocknen des Braunsteins zu einem festen Ziele, wenn es bei einer bestimmten Temperatur geschieht und so lange fortgesetzt wird, bis bei dieser Temperatur keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

2) Der Unterschied im Hyperoxydgehalt, welchen ein bei 100° C. getrockneter Braunstein gegenüber einem bei 220—250° getrockneten zeigt, beträgt etwa 3 Proc. Dieser Ausspruch bedarf einer Erläuterung. Wenn die Braunsteine reines Hyperoxyd und Wasser enthalten, so würde durch den Verlust von 6 Proc. Wasser der Braunsteingehalt auch um 6 Proc. steigen. Nun enthalten aber die meisten rheinischen Braunsteine und viele andere neben dem reinen Hyperoxyd auch niedere Oxydationsstufen, z. B. Manganit von der Formel $Mn_2O_3 + HO$, dessen Atomgewicht 79,14 ist. Dieser Manganit kann ebenfalls, um auf Oxydul zurückzugehen, 1 Atom Sauerstoff abgeben, folglich ist 79,14 Theile Manganit = 43,57 Theilen Manganhyperoxyd, oder 100 Manganit sind = 55 Pyrolusit. Der Manganit enthält nun 10 Proc. Wasser; entzieht man dies durch Austrocknen, so bleiben 90 wasserleeres $M_2O_3 = 55$ Pyrolusit, also 100 wasserleeres $M_2O_3 = 60,1$ Pyrolusit. Man sieht also hier, dass wenn der Manganit 10 Proc. Wasser verliert, sein scheinbarer Pyrolusitgehalt nur um 5 Proc. steigt.

Ganz damit übereinstimmend sind die Resultate von Fresenius, wo das verlorene Wasser 6,16 Proc. ausmachte, die Zunahmen an Hyperoxyd aber nur 2,82 Proc. betragen.

Der Braunstein muss nun in jedem Falle, um ihn von dem hygroskopischen Wasser zu befreien, über den Siedepunkt des Wassers erhitzt werden, und ich glaube, dass 120° C. eine richtige Temperatur sei, wobei alles hygroskopische Wasser entfernt ist und die etwa vorhandenen Hydrate nicht zersetzt werden. Das Erwärmen in flüssigen Bädern ist eine sehr unangenehme Arbeit, die nicht einmal die Sicherheit giebt, dass der Körper wirklich die verlangte Temperatur erhalten habe. Ich ziehe es deshalb vor, den Braunstein in einer dicken metallenen Schale auf einer kleinen Weingeistflamme zu erhitzen und mit der Kugel des Thermometers selbst umzurühren. Sobald das Thermometer 110° C. erreicht hat, entferne ich vom Feuer, und rühre noch beständig um, wobei das Thermometer noch bis 120° C. steigt. Alsdann setze ich die Metallschale unter eine Glasglocke mit Chlorcalcium und lasse darin erkalten, ehe zum Auswägen geschritten wird.

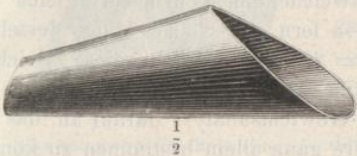
Diese Ansichten sind von Fresenius in einem zweiten Circulare an die Braunsteinverkäufer und Käufer, vom 27. Januar 1855, durch Versuche bestätigt worden. Er ging davon aus, dass der Braunstein das hygroskopisch vorhandene und durch Erwärmung verflüchtigte Wasser in der Luft wieder anziehen müsse, dagegen das chemisch gebundene Wasser nicht mehr anziehen könne, welchem Schlusse man nichts Ge Gründetes entgegenzusetzen kann. Hierbei fand er nun, dass ein bei 120° C.

getrockneter Braunstein seinen ganzen Verlust an Gewicht durch Stehen an der Luft wieder ergänzte, dagegen über 150° C. erhitzt, sich nicht mehr auf das frühere Gewicht stellte, demnach schon chemisch gebundenes Wasser verloren haben musste. Von 120° bis 150° C. war fast gar keine Gewichtsabnahme zu bemerken. Es dürfte deshalb das Austrocknen des Braunsteins bei 120° C. in Zukunft als Norm angenommen werden. Fresenius hat einen zweckmässigen Apparat angegeben, um diese Austrocknung zu bewirken. Er besteht aus einer 210^{mm} Durchmesser und 37^{mm} Dicke habenden gusseisernen Scheibe, welche 16 Pfund wiegt. Diese Scheibe kann durch Weingeist, Gas- oder Kohlenfeuer erwärmt werden. Es dürfte jedoch für eine einzelne Probe diese Austrocknung mehr Mühe und Zeitverlust veranlassen, als die Analyse selbst; aus welchem Grunde ich das stundenlange Erwärmen in dünner Schicht durch das schneller wirkende Umrühren mit der Kugel des Thermometers selbst ersetzt habe.

Das Auswägen geschieht nun rasch auf der bereits in Ordnung gebrachten und belasteten Wage. Um hier jede Gewichtszunahme während des Wägens zu vermeiden, hat man vorgeschlagen, den getrockneten Braunstein in einem verschlossenen Glase auf der Wage ins Gleichgewicht zu bringen, dann eine beliebige Menge desselben in das zur Analyse bestimmte Glas auszuschütten und nun den Gewichtsverlust der ersten Flasche zu bestimmen. Dieses Verfahren ist allerdings sehr sicher, allein es hat den Nachtheil, dass zu jeder Analyse andere Mengen Braunstein kommen, und dass nun jede Analyse mit einer weitläufigen Rechnung geschlossen werden muss. Die Operation hört dadurch auf eine technische zu sein, welche möglichste Einfachheit und Gleichheit der einzelnen Operationen verlangt.

Ich ziehe es deshalb vor, den Braunstein auf einer guten Wage schnell

Fig. 88.



Wägeschiffchen.

und in einem Schiffchen aus Messingblech abzuwägen. Dasselbe ist ein schief abgestutzter hohler Kegel vom dünnsten glänzenden Messingblech, und wiegt, in einem besonderen Falle, 6¹/₂ Grm. Vermöge seiner Gestalt kann man die darin liegende pulverförmige Probe leicht in

das Zersetzungsgläschen bringen ohne dass etwas von dem Pulver an den Wänden hängen bleibt.

Das spitze offene Ende, durch welches die Probe entleert wird, hat einen Durchmesser von ungefähr 10^{mm}; und ist also eng genug, um in jedes Glas einzugehen. Die kegelförmige Gestalt des Schiffchens bedingt, dass die Oeffnung immer in die Mitte des Halses der Flasche kommt. Während des Wägens auf einer mit einer guten Arretirung versehenen Wage ist die Gewichtszunahme nicht bemerkbar, denn nach

geschehenem Entstehen der Zunge, bleibt die Wage noch eine Zeitlang stehen. Erst nach einigen Minuten senkt sich die Schale, auf welcher das Pulver liegt. Das genaue Abwägen geschieht mittelst eines sehr dünnen langstieligen Löffelchens aus Messing oder Argenta. Dieses Abwägen geht jeder Analyse voran, und wir hätten nun auf die eigentliche Analyse selbst zu kommen.

Es giebt so viele verschiedene Methoden, den Braunstein auf seinen Gehalt an Hyperoxyd auf gewichts- und maassanalytischem Wege zu prüfen, dass es wirklich schwer hält, darunter eine Wahl zu treffen. Die Gründe, welche bei dieser rein technischen Analyse leiten, sind wissenschaftlicher und praktischer Natur. Die wissenschaftlichen betreffen die Schärfe und Sicherheit der Methode, die praktischen die leichte Ausführbarkeit. So viele maassanalytischen Methoden auch angegeben worden sind, und eine wie grosse Vorliebe ich für diese Arbeiten habe, so will ich doch bekennen, dass ich mich Jahre lang nur der Fresenius-Will'schen Gewichtsanalyse bedient habe, und dass ich sie für gewöhnliche Techniker auch jetzt noch für die zweckmässigste halte. Ich will deshalb hier ausnahmsweise diejenige Modification dieser Operation beschreiben, deren ich mich zu mehr als tausend Analysen bedient habe.

Bekanntlich zersetzt sich das Manganhyperoxyd (MnO_2) mit Kleesäure ($C_2O_3 + 3Aq$) in der Art, dass 1 Atom Kleesäure aus dem Manganhyperoxyd 1 Atom Sauerstoff aufnimmt und in 2 Atom Kohlensäure sich verwandelt, während das Hyperoxyd in Manganoxydul (MnO) übergeht. Ein Zusatz von Schwefelsäure verhindert, dass sich kleesaures Manganoxydul bildet, in welchem Falle man nur eine grössere Menge Kleesäure anwenden müsste, und bewirkt, dass die Zersetzung lebhafter vor sich gehe und sich rascher vollende. Da das Atom des Mangans 27,57 ist, so wiegt ein Atom Hyperoxyd $27,57 + 16 = 43,57$, und diese erzeugen 2 Atom Kohlensäure, welche 44 wiegen. Es ist also ganz nahe das Gewicht der entweichenden Kohlensäure gleich dem des zerstörten Hyperoxydes, und in so fern ein scharfes Maass desselben. Als man das Atom des Mangans = 28 annahm, war diese Gleichheit vollständig, indem nun MnO_2 und $2CO_2$ gleichviel, nämlich 44 wogen. Es kommt deshalb bei der Gewichtsanalyse darauf an, das Gewicht der entweichenden Kohlensäure ganz allein bestimmen zu können.

Zu diesem Zwecke muss das entweichende kohlen-saure Gas vollkommen ausgetrocknet werden. Dies geschieht in dem Fresenius-Will'schen Apparat durch Schwefelsäure, welche in dem einen der beiden Gläser enthalten ist. Ich habe jedoch gefunden, dass bei stürmischer Entwicklung und starker Erhitzung der Flüssigkeit oft sichtbare Wasserdämpfe aus dem Apparat entweichen, welche durch das einmalige Durchstreichen durch eine nicht sehr hohe Schicht Säure, durchaus nicht entwässert waren. Ich hatte deshalb lange Zeit auf der Schwefelsäureflasche noch ein kleines Chlorcalciumrohr angebracht, wodurch der Apparat dann noch etwas schwerer wurde. Da dies jedoch hinderlich war,

und der Apparat zu viel Raum einnahm, so habe ich zuletzt die hier beschriebene Modification eingeführt und bewährt gefunden.

Wägt man 2,97 Grm. Braunstein ab, so würden diese, wenn sie rein waren 3,00 Grm. Kohlensäure entwickeln. 300 Centigramme würden also 100 Proc. vorstellen, es sind demnach die Zahl der Centigramme Kohlensäure, durch 3 dividirt, gleich den Procenten an reinem Hyperoxyd.

Sobald die erste Portion Braunstein von 2,97 Grm. abgewogen ist, werfe man sie aus dem Schiffchen (Fig. 88) in die Flasche des Apparats Fig. 89, und wäge sogleich eine neue ab, die man zur Wiederholung im Schiffchen selbst lässt oder auf Glanzpapier absetzt. Man gebe dann etwa 30 — 40 CC. Wasser in die Flasche und giesse durch die mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre 4 bis 5 CC. concentrirte Schwefelsäure, wenn diese bereits mit Schwefelsäure getränkt sind. Es fließt deshalb eine gleiche Menge Schwefelsäure in die Flasche ab, und

Fig. 89.



Gewichtsanalyse von Braunstein.

die Bimssteinstücke sind vor jeder Operation mit unverdünnter Schwefelsäure getränkt. Wären etwa kohlensaure Erden in dem Braunstein enthalten, so werden diese durch die Schwefelsäure und die durch sie veranlasste Erwärmung zersetzt und die Kohlensäure ausgetrieben. Es ist dies ein wesentlicher Vorzug meiner Methode, dass sie den Fehler der kohlensauren Erden in jedem Falle und ohne besondere Prüfung beseitigt, während bei der reinen Fresenius-Will'schen Methode nur neutrales klee-saures Kali oder Natron zum Braunstein kommen, die kohlensauren Erden also gar nicht bemerkt, und wenn sie nicht vorher entfernt werden, als Hyperoxyd in das Resultat eingehen. Ich sauge nun die Flasche einmal leicht aus, für den Fall, dass sich Kohlensäure aus Erdsalzen entwickelt hätte. Zu diesem Zwecke ist eine Glasröhre durch den Stopfen angebracht, welche oben mit einem kleinen Stückchen einer vulcanisirten Kautschukröhre endigt, welches Röhrrchen selbst mit einem Holzpflockchen geschlossen wird. Dieser Schluss ist hermetisch und dem Wachspfropf bei Weitem vorzuziehen. Diese Röhre reicht bis dicht über die Flüssigkeit oder auch hinein, wenn man will. Man entfernt den Holzpflock und saugt an der seitlich gebogenen Spitze des Austrocknungsrohrs. Man setzt das Holzpflockchen wieder auf, und bringt den Apparat auf die Wage. Daneben stellt man ein kleines oben enger werdendes Becherrchen von Messingblech

oder ein Stück einer Glasröhre, an die man, wenn der Boden geschmolzen ist, auf einem Ziegelsteine einen flachen Boden anstösst. In dieses Becherchen kommt die nöthige Menge krystallisirter Kleesäure. Da 1 Atom Manganhyperoxyd (= 43,57) gerade 1 Atom krystallisirte Kleesäure (= 63) zersetzt, so würden die nahezu 3 Grm. Braunstein, wenn sie reines Hyperoxyd wären, 4,3 Grm. Kleesäure erfordern. Da die meisten Braunsteine nicht weit von 60 Proc. Manganhyperoxyd kommen, so wägt man einmal 4 Grm. Kleesäure ab, schüttet sie in das Becherchen und macht sich eine Marke daran, oder schneidet den Rand, wenn es von Messing ist, so weit ab, dass es von den 4 Grm. Kleesäure gefüllt wird. Man hat alsdann ein bequemes Maass einer in jedem Falle mehr als genügenden Menge Kleesäure, worauf es doch ankommt. Dieses mit Kleesäure gefüllte Becherchen setzt man neben den Apparat, Fig. 87, auf die Wage und tarirt genau ab. Alsdann nimmt man den Apparat herunter, öffnet ihn mit der linken Hand, wirft mit der rechten den Inhalt des Becherchens in die Flasche, verschliesst dieselbe sogleich mit dem Korke und bringt das Becherchen, selbst mit einigen Resten Kleesäure, auf die Wage zurück.

Es beginnt nun sogleich eine lebhaft Gasentwicklung und die schwarze Probe des Gemenges geht ins Braune über und wird zuletzt rein braun. Am Boden der Flasche sieht man, ob noch unzersetzte Braunsteinkörnchen vorhanden sind. Man erwärmt, wenn die freiwillige Entwicklung nachgelassen hat, den Apparat auf einer kleinen Spiritusflamme, wodurch sogleich wieder Gasentwicklung eingeleitet wird. Diese Erwärmung ist nicht zu versäumen, da bei der ersten Operation oft 4 bis 6 Proc. Braunstein unzersetzt bleiben. Man setzt die Erwärmung so lange fort, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, was man sehr leicht von einem anfangenden Kochen unterscheiden kann. Damit bei dieser Operation der Kork keine Feuchtigkeit verliere, tränke ich ihn vorher mit geschmolzenem gelben Wachse, mit etwas Talg, was noch nebenbei den Vortheil hat, den Kork gegen die unvermeidliche Berührung mit Schwefelsäure zu schützen. Wenn die Zersetzung vollständig stattgefunden hat, was man an der ganz ruhigen Oberfläche der Flüssigkeit und dem rothen Ansehen der Bodenfläche erkennt, so saugt man die Luft aus, indem man vorher den Holzpfropf entfernt hat. Es wird dadurch die Kohlensäure, die in dem Luftraume enthalten ist, entfernt, und durch atmosphärische Luft, wie sie vor dem Versuche war, ersetzt. Ohne dieses Aussaugen macht man, je nach der Grösse des Apparats, einen Fehler von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Proc. zu wenig. Man lässt nun den Apparat erkalten und bestimmt den Gewichtsverlust aufs Genaueste. Die erhaltene Zahl durch 3 dividirt und das Comma um 2 Stellen zur Rechten gesetzt, giebt unmittelbar den Procentgehalt an reinem Manganhyperoxyd.

Es ist dies, nach meiner Erfahrung, die leichteste und sicherste Form der Gewichtsanalyse des Braunsteins. Der Apparat ist sehr leicht und

gerade stehend, die Absorption des Wassers durch die in den Bimssteinstücken enthaltene Schwefelsäure, welche vor jedem Versuche in denselben Zustand gesetzt wird, sehr vollständig. Chlorcalciumröhren genügen nicht, indem sie bei der Feuchtigkeit des heissen Gases leicht verwässern, und nur mühsam wieder in den *status quo ante* gebracht werden können. Die künstlichen, sehr leichten, aus einem Stücke geblasenen Glasapparate haben gar keinen praktischen Werth, weil man zwischen zwei Versuchen die entwässernde Schwefelsäure ausgiessen muss, um das untere Gefäss von dem übrigbleibenden Grand reinigen zu können. Dieses Ausgiessen der Schwefelsäure und Abputzen der Hälse ist eine so heillose Arbeit, dass man diese Apparate sehr bald wieder zur Seite legt. Wenn ein solcher Apparat wirklich förderlich soll angewendet werden können, so muss man 8 bis 10 Analysen mit demselben hintereinander machen können, ohne an ihm etwas wesentliches, als das Reinigen, vornehmen zu müssen, und dies bedingt immer, dass die Entwicklungsflasche leicht von dem übrigen Zubehör getrennt werden könne.

Von den übrigen Gewichtsanalysen, welche für den Braunstein empfohlen worden sind, ist die nach Fuchs mit metallischem Kupfer zu langsam fördernd, wenn auch sonst genau; jene mit Bestimmung des Gewichtsverlustes durch Glühen wegen der nöthigen Wasserbestimmung und der vielen Wägungen ganz unbrauchbar, wozu noch kommt, dass von einer sehr kleinen Zahl aufs Grosse geschlossen wird, jeder Fehler also bedeutend multiplicirt wird.

Die Braunsteinanalyse ist jedoch auch nach der beschriebenen Gewichtsmethode keine von den schärfsten analytischen Operationen. Die Gründe dieser Behauptung sind die, dass der Braunstein ein pulverförmiger Körper ist, dessen vollständige Aufschliessung von seiner Vertheilung wesentlich abhängt, dass er neben dem hygroskopischen Wasser häufig chemisch gebundenes enthält, welches leicht bei zu starker Erhitzung zum Theil mit jenem entweichen kann, und dass die harten Sorten desselben erst bei längerer Erwärmung sich vollständig aufschliessen, wobei der Apparat leicht Veränderungen im Gewicht erleiden kann. Der Gebrauch solcher Apparate, welche äusserlich grosse Glasflaschen darbieten, ist bei Wägungen immer misslich, wie ich schon bei der Kohlensäurebestimmung gezeigt habe. Gerade dieser Umstand ist ein wesentlicher Vorzug der Maassanalyse, dass eine Menge solcher störender Nebenumstände und Zufälligkeiten wegfallen. Ich hatte deshalb meine Bemühung schon lange auf die Anwendung eines passenden Titirverfahrens gerichtet, konnte aber bei Prüfung der verschiedenen vorgeschlagenen Methode lange nicht zum Entschlusse kommen, weil sie mir alle etwas zu wünschen übrig liessen. Ich hatte mich darauf für die Anwendung der Kleesäure und des Chamäleons entschieden und dabei gleichbleibende Resultate erhalten. Die Zersetzung des Braunsteins geschieht durch bestimmte Mengen Kleesäure, und der nicht zersetzte

Theil der Kleesäure wird, nach Hempel, mit Chamäleon bestimmt.

Die Analyse.

Es dient dazu dieselbe Lösung der Kleesäure, welche in der Alkalimetrie angewendet wird, nämlich 1 Atom = 63 Grm. krystallisirte Kleesäure aufs Litre. Da sich Kleesäure und Manganhyperoxyd zu gleichen Atomen zersetzen, so stellt 1 CC. verbrauchte Normalkleesäure genau $\frac{1}{1000}$ Atom Manganhyperoxyd in Grammen dar. Auf 100 CC. Normalkleesäure, welche 6,3 Grm. enthalten, würde genau $\frac{1}{10}$ Atom Manganhyperoxyd = 4,357 Grm. kommen, und beide sich vollständig zersetzen. Wenn demnach die verbrauchten CC. Normalkleesäure direct Procente von MnO_2 vorstellen sollen, so muss man von der Braunsteinprobe 4,357 Grm. abwägen. Allein zu einer guten Analyse ist auch die Hälfte dieses Gewichtes oder 2,178 Grm. Braunstein hinreichend, und man hat dann nur die verbrauchten CC. Normalkleesäure doppelt zu nehmen, um die Procente zu erhalten. Die Operation führt sich alsdann in der folgenden Art aus.

Man wägt genau 2,178 Grm. des getrockneten feingepulverten Braunsteins ab und bringt ihn in eine passende Kochflasche, lässt aus der Quetschhahnbürette ungefähr 30 CC. Normalkleesäure zufließen,

Fig. 90.



Schwefelsäureflasche.

und giebt dann mit einer Pipette 4—5 CC. concentrirte Schwefelsäure hinzu. Die Flasche bedeckt man lose mit einem Uhrglase oder Trichter und lässt das kohlen-saure Gas feucht entweichen. Wenn die freiwillige Gasentwicklung bei öfterem Umschütteln nachlässt, bringt man sie durch Erwärmung wieder hervor und sieht, ob noch unzersetzter Braunstein am Boden liegt. In diesem Falle lässt man noch fernere 5 oder 10 CC. Normalkleesäure aus derselben Bürette hinzuzuließen. Nimmt man von vorn herein sogleich 50 CC. Normalkleesäure, so hat

man, da diese 100 Proc. vorstellen, in jedem Falle genug. Nur muss man dann bei schwachen Braunsteinsorten unnöthig viel Kleesäure mit dem Chamäleon abmessen. Wenn die Gasentwicklung in der Wärme nachgelassen hat, giesst man mit befettetem Rande die trübe Flüssigkeit in ein 300 CC. haltendes Glas ab, giebt auf den Rest noch 2 bis 3 CC. Normalkleesäure und etwas Schwefelsäure, und erwärmt wieder, wobei

sich dann bei reinen Flüssigkeiten und grösserem Schwefelsäuregehalt noch einmal Gasentwicklung einstellt, welche in der ganzen Masse nicht mehr zu erregen war. In dieser Art wird der Braunstein vollständig aufgeschlossen. Die Kleesäure hat vor anderen Reductionsmitteln, wie Eisenvitriol, Zinnchlorür, den wesentlichen Vorzug, dass ihr Zersetzungsproduct gasförmig ist, wodurch es möglich wird, an dem Aufsteigen der Blasen die letzten Spuren der Entwicklung und die Vollendung der Aufschliessung zu erkennen. Sie hat aber auch noch den grossen Vortheil, dass sie gegen atmosphärischen Sauerstoff nicht empfindlich ist, wie das Eisen- und Zinnsalz, und dass fortgesetzte Erwärmung und längeres Stehen an der Luft die Resultate nicht ändert, was bei jenen wohl der Fall ist. Man kann eine angefangene Arbeit beliebig lange stehen lassen und mit demselben Resultate zuletzt beendigen.

Wenn der Braunstein ganz aufgeschlossen ist, spült man ihn mit Wasser in die 300 CC. Flasche, füllt diese bis an den Strich an und schüttelt tüchtig um. Es hängt nun davon ab, ob die Flüssigkeit braunroth oder nur weiss getrübt ist, ob man sogleich die unzersetzte Kleesäure abtitriren oder vorerst filtriren muss. Schlechte Braunsteinsorten scheiden eine grosse Menge Eisenocker ab, welcher sich schwer absetzt. In diesem Falle nimmt man eine Filtration vor. Da man von dem Filtrat nur 100 oder 200 CC. braucht, so wird nicht alles filtrirt, auch nicht ausgewaschen, sondern die trübe Flüssigkeit ohne Weiteres auf ein gutes Sternfilter vom besten Papiere gebracht. Aus dem Filtrat nimmt man 100 CC. mit einer Pipette heraus oder misst sie in einem graduirten Cylinder ab, wenn die Flüssigkeit bei guten Sorten nur weisslich getrübt erscheint ohne Filtration, giesst sie dann in eine geräumige Flasche, giebt, ohne zu messen, noch etwa die doppelte Menge kaltes Wasser und noch etwas Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu, und fügt nun aus der bis 0 gefüllten Gay-Lussac'schen Bürette das Chamäleon hinzu. Um hierbei gut beobachten zu können, kommt es auf einige nicht zu vernachlässigende Cautelen an.

Wenn eine manganoxydulhaltige Flüssigkeit, wie die vorliegende, mit Chamäleon, welches immer alkalisch ist, versetzt wird, so entsteht bald ein brauner Niederschlag oder eine Trübung, welche alles genaue Beobachten der Farbe verhindert. Dies kann nur durch eine bedeutende Verdünnung und einen starken Säuregehalt (Schwefel- oder Salzsäure) verhindert werden. Die Verdünnung und Ansäuerung ist erst dann genügend, wenn die ersten Tropfen Chamäleonflüssigkeit die Flüssigkeit rein rosenroth färben. Es ist zu bemerken, dass ein zu starker Gehalt von Salzsäure und bedeutende Erwärmung der Flüssigkeit zu Chlorentwicklung Veranlassung geben kann, was natürlich zu vermeiden ist. Da das Chamäleon von seiner Bereitung her Chlorkalium enthält, so schützt auch die Anwendung von reiner Schwefelsäure nicht gegen die Wirkung der Salzsäure. Man wird deshalb immer auch die Nase zu Hilfe nehmen und die Operation nur dann für gut halten, wenn keine

Spur Chlor bemerkt worden ist, was übrigens sehr leicht zu treffen ist. Die ersten Tropfen Chamäleon färben die Flüssigkeit lebhaft roth, und diese Farbe bleibt eine zeitlang stehen. Sobald sie aber verschwindet, giebt man gleich Chamäleon nach, und nun nimmt das Verschwinden der Farbe an Schnelligkeit so zu, dass man fast beständig unter fortwährendem Umschütteln zutröpfeln kann. Die anfänglich rein rosenrothe Färbung der Flüssigkeit geht bei concentrirten Flüssigkeiten anfänglich durch braunroth in braun, dann in gelbbraun, dann in gelb und endlich ins Farblose über. Gegen Ende, wo die Farbe aus rosenroth unmittelbar ins Farblose geht, giebt man das Chamäleon nur tropfenweise zu, wenn die vorherige Farbe bereits verschwunden ist. Auf einmal aber verschwindet die Farbe nicht mehr, und ein leicht rosenrother Stich bleibt fest stehen. Hat er in dieser Periode der Operation nur eine halbe Minute gestanden, so ist die Arbeit als vollendet anzusehen, selbst wenn dieser Stich nach längerer Zeit verschwindet. Man notirt die verbrauchten CC. Chamäleon, und kann nun mit noch 100 CC. der Flüssigkeit dieselbe Bestimmung wiederholen. Sie stimmt damit immer auf $\frac{1}{10}$ CC., wenn nicht überstürzt worden ist. Die ganze Menge der Flüssigkeit (= 300 CC.) würde das Dreifache der zu 100 CC. verbrauchten Chamäleonmenge erfordert haben. Das Chamäleon selbst ist aber vorher auf die Normalkleesäure titirt.

Will man sich die Mühe geben, die Chamäleonflüssigkeit so zu stellen, dass sie gerade ein Multiplum der Normalkleesäure ist, z. B. das Fünffache oder Zehnfache im Volum, so hat man die verbrauchten CC. Chamäleon nur mit 5 oder 10 zu dividiren.

Man reducirt nun die verbrauchten CC. Chamäleon auf Normalkleesäure, zieht diese von der angewendeten Menge, die man erst jetzt ablesen kann, ab, und multiplicirt den Rest mit 2, wodurch man den Gehalt des Braunsteins an Manganhyperoxyd in Procenten erhält.

Dies Verfahren giebt sehr übereinstimmende Resultate. Die einzige Fehlerquelle, wenn man richtig getheilte Gefässe und Büretten hat, läge in der Unreinheit der Kleesäure. Vergleicht man, mit demselben Braunstein arbeitend, diese Methode mit der Fresenius-Will'schen, so kommen oft Differenzen von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. positiver und negativer Natur heraus. Diese finden darin ihre Erklärung, dass bei der Wägungsanalyse die Aufschliessung in einer Operation stattfinden muss, weil man keine neue Kleesäure hinzubringen kann; bei der Maassanalyse kann man vollständig aufschliessen. In diesem Falle giebt die Maassanalyse einen Ueberschuss.

Hat man bei der Gewichtsanalyse, um die Aufschliessung zu befördern, lange Zeit erhitzt, dass vielleicht Wasser entwichen oder der Kork ausgetrocknet ist, oder hat man zu warm ausgewogen, so giebt die Gewichtsanalyse einen kleinen Ueberschuss. Was für die Maassanalyse spricht, ist der Umstand, dass sie bei gutem Aufschliessen bei verschie-

denen Operationen mit sich selbst übereinstimmende Resultate giebt, dass sie von dem Einflusse eines Verlustes an Wasser oder zu heissem Auswägen ganz unabhängig ist.

Beispiele. Titre: 1 CC. Chamäleon = 0,1846 CC. Normalkleesäure.

1) Von einem sehr schönen strahligen Pyrolusit wurden zweimal, dicht hintereinander, 2,178 Grm. abgewogen.

Die erste Portion erhielt 50 CC. Normalkleesäure und eine genügende Menge Schwefelsäure. Nach der Aufschliessung war die Flüssigkeit weisslich trüb. Sie bedurfte keiner Filtration. Sie wurde zu 300 CC. verdünnt, und $\frac{1}{3}$ davon oder 100 CC. abgemessen. Sie erhielten 5,8 CC. Chamäleon; das zweite Drittel erhielt 5,7 CC.; das Mittel 5,75 CC. Diese dreimal genommen geben 17,25 CC. Chamäleon im Ganzen. Nach dem obigen Titre des Chamäleons stellen diese 17,25 CC. Chamäleon 3,184 CC. Normalkleesäure vor. Diese von 50 abgezogen, lassen 46,816 CC.; und diese zweimal genommen, geben 93,6 Proc. Mn O₂.

Die zweite Portion wurde in dem Apparate Fig. 87 nach der oben beschriebenen Methode zersetzt, und der Gewichtsverlust zu 2,046 Grm. bestimmt.

Da 44 Kohlensäure = 43,57 Manganhyperoxyd sind, so stellen die 2,046 Grm. CO₂ 2,026 Grm. Mn O₂ vor, und da diese in 2,178 Grm. enthalten waren, so sind sie $\frac{2,026 : 100}{2,178} = 93$ Proc. Differenz gegen die Maassanalyse = 0,6 Proc.

2) Wad.

- a) 2,178 Grm. Wadpulver erhielten in 2 Portionen 39 CC. Normalkleesäure. $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit bedurfte 3,6 CC. Chamäleon; die ganze Menge also 10,8 CC. Diese sind gleich 1,9937 CC. Normalkleesäure. Diese von 39 abgezogen, lassen 37,0063, und diese mit 2 multiplicirt, geben 74,0126 Proc.
- b) 2,178 Grm. desselben Wad erhielten 38,8 CC. Normalkleesäure. Auf $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit wurden 3,7 CC. Chamäleon verbraucht. Nach denselben Daten berechnet 73,502 Proc.
- c) 2,178 Grm. desselben Wad erhielten 38 CC. Normalkleesäure. Es wurde reine Salzsäure zugesetzt, während in *a* und *b* Schwefelsäure angewendet wurde.

Im ganzen Chamäleon 6,9 CC. = 1,2737 CC. Kleesäure. Diese von 38 abgezogen, lassen 36,7263, und diese verdoppelt, geben 73,4526 Proc.

- d) 1 Grm. Wad erhielt 20 CC. Normalkleesäure. Chamäleon im Ganzen 16 CC. = 2,953 CC. Normalkleesäure. Diese von 20 abgezogen, lassen 17,047 CC. Normalkleesäure. Diese nach der Tabelle berechnet, sind gleich 0,74273 Grm. = 74,273 Proc. Mn O₂.

- e) 1 Grm. Wad erhielt 20 CC. Normalkleesäure und 16,2 CC Chamäleon = 74,11 Proc.
- f) $\frac{1}{2}$ Grm. Wad erhielt 10 CC. Normalkleesäure und 8 CC. Chamäleon = 74,271 Proc.
- g) $\frac{1}{2}$ Grm. Wad erhielt 10 CC. Normalkleesäure und 8 CC. Chamäleon = 74,271 Proc. Mittel aus den sieben Analysen 73,98 Proc.

Ich habe absichtlich sämmtliche sieben mit einem und demselben Wad vorgenommenen Analysen mit drei verschiedenen Mengen des Pulvers mitgetheilt, um den Grad der Uebereinstimmung zu zeigen. Die grösste Differenz beträgt 0,5 Proc.

Sehr anzuerkennen ist die Gleichheit der Resultate bei Mengen, die um das Vierfache verschieden sind. Bei der Kohlensäureverlustanalyse sind bei kleinen Mengen angewendeter Substanz die Wirkungen der hygroskopischen Feuchtigkeit der Gefässe und des möglichen Wasserverlustes meist grösser als bei ansehnlicheren Mengen, was allerdings in einem subjectiven Mangel der Methode liegt.

3) Aus dem Chamäleon hatte sich im Laufe der Zeit ein brauner krystallinischer Absatz gebildet. Derselbe wurde erst durch decantiren ausgewaschen, dann auf dem Filtrum vollends ausgewaschen und getrocknet. Zum Abwägen wurde er eine Nacht lang mit Chlorcalcium unter eine Glocke gesetzt.

1 Grm. dieses Pulvers wurde mit 15,5 CC. Normalkleesäure und Schwefelsäure erhitzt, wobei es sich vollständig löste. Die überschüssige Kleesäure wurde durch Chamäleon bestimmt, und von diesem 4,8 CC. verbraucht. Diese sind = 0,886 CC. Normalkleesäure. Diese von 15,5 CC. abgezogen, lassen 14,614 CC. Normalkleesäure als verbraucht.

1 Grm. desselben Pulvers wurde bis zu 180° C. erhitzt, und verlor dabei 0,115 Grm. an Gewicht. Der Rest erhielt 15 CC. Normalkleesäure und dagegen 2,9 CC. Chamäleon. Es sind also nach Reduction 14,464 Normalkleesäure zersetzt worden. Da die erhitzte Menge ebensoviele Kleesäure zerstörte als die nicht erhitzte, so war durch das Erhitzen bis 180 C. kein Sauerstoff ausgetrieben worden, und die 0,115 Grm. Verlust sind als Wasser in Anschlag zu bringen.

1 Grm. desselben Pulvers wurde in einem Platintiegel längere Zeit stark erhitzt, so dass sich das Oxyd-Oxydul (Mn_3O_4) bilden musste. Der Gewichtsverlust betrug 0,183 Grm. Der Rückstand wog also 0,817 Grm.

Um eine Mangansauerstoffverbindung ihrer Zusammensetzung nach ganz zu erkennen, muss man das darin enthaltene Metall, und den freien Sauerstoff, d. h. denjenigen, der über die Zusammensetzung des Oxyduls geht, kennen. Zu dieser Kenntniss haben wir hier die nöthigen Daten.

Der freie Sauerstoff ergibt sich aus der zerstörten Kleesäure, und der Metallgehalt durch Berechnung aus dem geglühten Reste.

Jedes stark geglühte Manganoxyd wird zuletzt als Oxyd-Oxydul, Mn_3O_4 , übrig bleiben.

Diese Verbindung, deren Atomgewicht 114,71 ist, enthält 3 Atom = 82,71 Mangan, oder 72,103 Proc.

Berechnen wir dies auf den Rest von 0,817 Grm., so enthält derselbe 0,589 Grm. Manganmetall.

Diese verbinden sich, um Oxydul zu bilden, mit 0,171 Grm. Sauerstoff nach dem Verhalten 27,57 : 8.

Jedes CC. zersetzter Kleesäure zeigt $\frac{1}{1000}$ Atom = 0,008 Grm. freien Sauerstoff an; obige 14,54 CC. Normalkleesäure zeigen also 0,11632 Grm. freien Sauerstoff an, der über die Zusammensetzung des Oxyduls hinausgeht. Wir haben also gefunden 0,589 Grm. Manganmetall, 0,28732 Grm. Sauerstoff, 0,115 Grm. Wasser.

Dividiren wir diese Zahlen durch ihre relative Atomgewichte 27,57, 8 und 9, so erhalten wir die Quotienten

$$\text{Mn} = 0,021 \text{ At.}, \text{ O} = 0,0359 \text{ At.}, \text{ HO} = 0,0128 \text{ At.}$$

Es ergibt sich daraus ersichtlich die Formel: $\text{Mn}_2 \text{ O}_3 + \text{HO}$, welche mit dem Manganit oder Manganoxydhydrat übereinkommt. Addiren wir die erhaltenen Bestandtheile, so geben sie 0,99132 statt der angewendeten 1,000 Grm.

Wenn eine Mangansauerstoffverbindung keine andere feuerbeständige Stoffe enthält, so ist starkes Glühen die einfachste Methode, den Gehalt an Metall zu finden. Wäre dies aber nicht der Fall, so müsste man das Manganoxyd in irgend einer Form analytisch trennen und dann das Gewicht des geglühten Restes bestimmen, oder das Mangan mit Chlorkalklösung als Hyperoxyd fällen und mit Kleesäure titriren, wie in der Braunsteinanalyse.

Es ist noch zu bemerken, dass sich der freie Sauerstoff bei eisenfreien Manganoxyden, nach *Streng*, auch durch Zinnchlorür und saures chromsaures Kali, oder, nach *Bunsen*, durch Destillation mit Salzsäure, Auffangen des Chlors in Jodkalium und Titriren mit schwefliger Säure und Jodlösung, oder, nach mir, durch Destillation mit Salzsäure, Auffangen des Chlors in arsenigsaurem Natron und Titriren mit Jodlösung bestimmen lässt. Alle diese Methoden sind weder expediter noch sicherer, als die mit Kleesäure. Bei schwer aufschliessbaren Braunsteinen sind die langen Erhitzungen mit oxydablen Stoffen einem Fehler unterworfen, den die Kleesäure niemals hat, da nämlich auch der Sauerstoff der Luft sich einmengt.

4) Ein Hartmangan (Psilomelan) aus Ilmenau. Dasselbe war sehr schwer zu pulvern und noch schwerer aufzuschliessen. Da es stundenlanges Kochen mit der Kleesäure verlangt, so ist es durch die *Fresenius-Will'sche* Methode gar nicht zu analysiren.

1 Grm. Hartmangan erhielt 30 CC. Normalkleesäure und rückwärts

64 CC. Chamäleon. *) Diese sind gleich 14,545 CC. Normalkleesäure. Ziehen wir diese von 30 CC. ab, so bleiben 15,455 CC. Normalkleesäure als zersetzt. Diese sind gleich 0,67414 Grm. $Mn O_2$. Resultat 67,414 Proc. reines Manganhyperoxyd.

$\frac{1}{20}$ Atom desselben Hartmangans = 2,178 Grm. erhielten 35 CC. Normalkleesäure und 6,6 CC. Chamäleon. Diese sind gleich 1,496 CC. Normalkleesäure; diese, abgezogen von 35, lassen 33,504 CC. Diese verdoppelt, weil wir nur $\frac{1}{20}$ Atom genommen haben, geben 0,67008 Grm. = 67,008 Proc. reines Manganhyperoxyd. Bei einem so hartnäckig der Lösung widerstehenden Körper musste ich mich mit dieser Uebereinstimmung beruhigen.

5) Das einzige feuerbeständige Oxyd des Mangans ist das Manganoxyd-Oxydul, $Mn_3 O_4$.

Beim Glühen geben 3 Atom kohlen-saures Manganoxydul 1 Atom Manganoxydoxydul, oder 172,71 kohlen-saures Manganoxydul geben 114,71 Oxydoxydul. Dies beträgt 66,4 Proc. vom kohlen-sauren Salz.

2 Grm. scharf getrocknetes kohlen-saures Manganoxydul wurden im offenen Platintiegel geglüht, wobei ein deutliches Verglimmen beobachtet wurde, wenn die glühenden Stücke vom Boden durch Rühren an die Oberfläche kamen. Die über Chlorcalcium erkaltete Masse wog 1,333 Grm. = 66,67 Procent, nahe übereinstimmend mit der obigen Berechnung.

Dieses Oxyd ($Mn_3 O_4$) enthält 1 Atom freien Sauerstoff, wenn es in Oxydul übergehen soll, oder 6,974 Proc., nämlich 8 in 114,71. Es wurden 0,5 Grm. dieses Oxydes mit 2 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-ammoniak und Schwefelsäure im Mörser bis zur völligen Auflösung zerrieben, dann verdünnt und mit Chamäleon (1 Grm. des Eisendoppelsalzes = 21 CC. Chamäleon) austitriert. Es wurden 1,45 CC. davon gebraucht. 2 Grm. des Doppelsalzes hätten 42 CC. gebraucht, davon gehen 1,45 CC. ab, bleiben 40,55 CC., welche = 1,931 Grm. des Doppelsalzes sind.

Da nun 2 Atome des Doppelsalzes 1 Atom Sauerstoff aufnehmen können, so sind 392 Grm. desselben = 8 Sauerstoff, also 1,931 Grm. = 0,039408 Grm. Sauerstoff = 7,8816 Proc.

Derselbe Versuch, mit 0,5 Grm. $Mn_3 O_4$ wiederholt, gab an freiem Sauerstoff 0,003875 Grm. = 7,750 Proc.

Beide Analysen geben etwas mehr Sauerstoff als die Berechnung, was darauf hinzudeuten scheint, dass dieses Oxyd kleine Mengen einer höheren Oxydationsstufe enthält.

Es war von Interesse, bei diesem Körper auch die Kleesäuremethode zu versuchen, 0,5 Grm. $Mn_3 O_4$ wurde mit 0,3 Grm. krystallisirter Kleesäure und Schwefelsäure erhitzt, bis die Flüssigkeit wasserhell gewor-

*) Dessen Titre war: 1 CC. = 0,227 CC. Normalkleesäure.

den war und keine Körnchen des Oxydes mehr sichtbar wurden. Es wurden rückwärts 2,7 CC. Chamäleon gebraucht.

0,3 Grm. krystallisirte Kleesäure, direct probirt, waren = 42,07 CC. Chamäleon; davon gehen ab 2,7 CC.; es bleiben also 39,37 CC. Chamäleon und diese sind nach dem eben genannten Titre = 0,2807 Grm. Kleesäure.

Da ein Atom Kleesäure, 1 Atom Sauerstoff aufnimmt, so sind 63 Kleesäure = 8 Sauerstoff, folglich 0,2807 Grm. Kleesäure = 0,0356 Grm. = 7,12 Proc. freien Sauerstoff.

Es gab hier die Eisenanalyse einen grösseren Sauerstoffgehalt, d. h. sie war entfernter von der Wahrheit geblieben. Es liegt dies darin, dass aller während der Operation aus der Luft aufgenommene Sauerstoff unvermeidlich dem Manganoxyd beigelegt wird. Ich muss hier der Kleesäureanalyse bei der Sauerstoffbestimmung der Manganoxyde einen Vorzug einräumen. Es ist für den Arbeitenden ungemein beruhigend, zu wissen, dass der Sauerstoff der Luft bei langsamerem Arbeiten und stärkerem Erhitzen ihm nicht schade. Finden sich feste Körnchen auf dem Boden des Gefässes, die sich langsam auflösen oder gar nicht vertheilen, so ist die Eisenanalyse verloren, bei der Kleesäureanalyse kann man es ruhig abwarten.

Ich gebe der eben beschriebenen Maassanalyse des Braunsteins vor allen anderen bis jetzt bekannt gewordenen den Vorzug und mache nur eine Ausnahme zu Gunsten der Eisenanalyse mit dem von mir eingeführten schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak. Es sind noch viele andere Methoden in Vorschlag und Anwendung gebracht worden, welche, mit Sorgfalt angewendet, zu guten Resultaten führen können. Die Kleesäuremethode hat den unschätzbaren Vorzug, dass eine längere und kürzere Zeit der Arbeit keinen Unterschied im Resultate giebt, weil die Kleesäure von freiem Sauerstoffe nicht oxydirt wird. Bei den übrigen Titirmethoden wird der Braunstein ebenfalls durch einen reducirenden Körper zersetzt, und der Ueberschuss desselben durch ein Oxydationsmittel von bekanntem Titre bestimmt. Da aber der Braunstein ein fester Körper ist, der sich je nach seiner Cohäsion mehr oder minder schwer auflöst, so gehört auch eine ganz ungleiche Zeit der Digestion zu dessen Aufschliessung. Hier kann sich nun der Chemiker von Profession durch eine Atmosphäre von kohlen saurem Gas gegen Oxydation schützen, der Techniker und Hüttenmann aber nicht.

Die Eisenanalyse.

Ein sehr gebräuchliches Reductionsmittel des Braunsteins in saurer Lösung ist das Eisen im Zustande von Oxydul. Indem der Braunstein mit der zugesetzten Salzsäure Chlor bildet, wird das Eisenoxydul durch dieses in Oxyd oder, was dasselbe bedeutet, in Chlorid verwandelt. Der Ueberschuss des Eisenoxyduls wird mit Chamäleon gemessen. So lange Eisenoxydul vorhanden ist, wird nicht die kleinste Menge Chlor in Frei-

heit gesetzt. Die Digestion geschieht meistens in lufthaltigen Gefässen und bei dieser Gelegenheit oxydirt sich ein Theil Eisen. Wenn auch das Eisen in stark saurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht so leicht Sauerstoff aufnimmt, so geschieht dies dennoch bei höherer Temperatur sehr rasch. Ich habe oft bemerkt, dass heisse, eben bereitete und ganz farblose Eisenlösungen beim Wegnehmen des Kautschukventils nach wenigen Secunden eine gelbe Farbe zeigten. Das Eisen wird in vier verschiedenen Formen angewendet, um ein bestimmtes Gewicht Oxydul zu erhalten: 1) man löst eine gewogene Menge Eisendraht eben vor dem Versuche auf; 2) man wägt eine bestimmte Menge reinen Eisenvitriol ab; 3) man misst eine bestimmte Menge einer vorhandenen titrirten Eisenvitriollösung ab; 4) man wägt eine bestimmte Menge Eisendoppelsalz ab.

Die erste Methode wird von Levöl angewendet. Das Auflösen einer grösseren Menge Eisendraht von 1 bis 2 Grammen ist eine langweilige Arbeit, welche oft eine Viertelstunde Zeit wegnimmt, und da sie vor jeder Analyse wiederholt werden muss, so entsteht dadurch ein Zeitverlust, der sich bei vielen Analysen addirt. Derselbe wird bei Anwendung der Kleesäure ganz vermieden. Während man zu jeder einzelnen Analyse den Eisendraht abwägen und lösen muss, ist bei der Kleesäure eine einzige Wägung und Lösung für 100 Analysen hinreichend.

Das Abwägen von Eisenvitriol ist bei Weitem leichter. Bei vielen Analysen von Eisenvitriol habe ich immer etwas zu wenig gegen das Atomgewicht erhalten. Ich schreibe dies der zwischen den Krystallplatten vorhandenen Mutterlauge zu. Ein ganz trockener säurefreier Eisenvitriol oxydirt sich leider zu leicht und wird in den Gefässen gelb, zuweilen sehr bald, dann auch wieder erst nach längerer Zeit. Ein säurehaltiger, also feuchter Eisenvitriol ist unbrauchbar, weil er zu wenig Oxydul enthält. Da die Analyse eine Restanalyse ist, so erscheint das, was dem Eisenvitriol fehlt, als Ueberschuss von Braunstein. Je weniger Eisen als Oxydul übrig bleibt, desto stärker hätte der Braunstein gewesen sein müssen.

Hält man endlich eine Lösung von Eisenvitriol vorrätzig, so muss man nach jeder längeren Unterbrechung sowohl diese Lösung durch Chamäleon, als auch das Chamäleon durch metallisches Eisen oder Eisendoppelsalz titriren.

Ihre einfachste Form hat die Braunsteinanalyse durch die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks oder des sogenannten Eisendoppelsalzes erhalten.

2 Atom dieses Salzes oder 392 Theile werden von 1 Atom Manganhyperoxyd oder 43,57 Theile vollständig oxydirt; folglich kommen:
39,2 Theile auf 4,357 Theile Manganhyperoxyd
19,6 „ auf 2,178 „ „

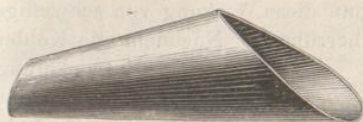
Es zersetzt also 1 Grm. MnO_2 fast genau 9 Grm. des Eisendoppelsalzes, oder 1,111 Grm. MnO_2 zersetzen 10 Grm. Doppelsalz. Man

wäge deshalb 1,111 Grm. Braunstein ab, und füge, wenn man den Braunstein unter 70 Procent schätzt, 7 Grm., wenn man ihn höher schätzt, 8 oder 9 Grm. Doppelsalz zu. In jedem Falle werden 10 Grm. ausreichen; da es aber unzweckmässig ist, weit über den wahren Gehalt zu gehen, weil man sonst zu viel Chamäleon rückwärts gebrauchen würde, so hält man sich in praktischen Fällen an einer auf Erfahrung gestützten Beurtheilung. Der Braunstein wird unter Zusatz von starker Salzsäure mit dem Eisendoppelsalze zersetzt und der Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleon bestimmt.

Die Analyse selbst wird in folgender Art vorgenommen:

Man wäge sich das Eisendoppelsalz in Mengen von 7 oder 8 Grm. genau ab und fülle dieselben in Glasröhren von der Dicke der gewöhnlichen Probirröhren. Hat man einmal das Schiffchen (Fig. 91) tarirt, so ist es zweckmässig, sich eine grössere Anzahl solcher Röhren zu füllen. Das Eisensalz darf keinen Staub oder Mulm enthalten, sondern muss aus ziemlich gleich dicken abgeseiebten Stücken von der Grösse eines Pfefferkorns bestehen, damit

Fig. 91.

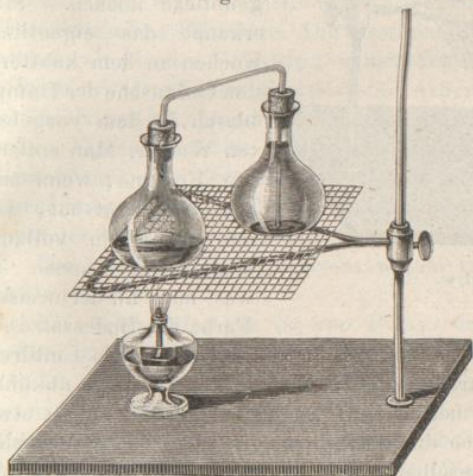


Wägeschiffchen.

nichts in der Glasröhre hängen bleibe. Die Röhren sind mit dem Gewichte des Inhaltes bezeichnet und gut verkorkt.

Die Zersetzung des Braunsteins geschieht in dem nebengezeichneten Apparate (Fig. 92).

Fig. 92.



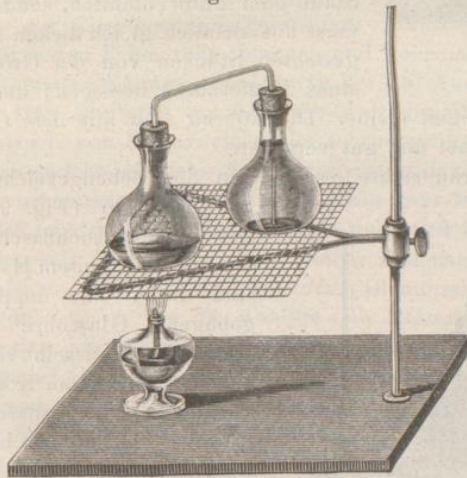
Braunsteinanalyse.

Zwei kleine Kochflaschen mit ziemlich weitem Halse sind durch eine doppelt gebogene Glasröhre in Verbindung. Dieselbe sitzt luftdicht mit einem Kork auf der Zersetzungsflasche (zur Linken), dagegen lose oder auch ohne Kork in der mit Wasser gefüllten Flasche zur Rechten. Das lange, unten etwas verengte, Ende der Glasröhre geht bis auf den Boden dieser Flasche. Das Wasser hat den Zweck, durch Zurücksteigen in die erste Flasche die heisse Flüssigkeit in dieser zu verdün-

nen und abzukühlen und den Zutritt der Luft abzuhalten.

Man bringt die abgewogenen 1,111 Grm. Braunstein in die Zersetzungsf flasche, entleert eine der mit dem Eisendoppelsalze gefüllten Röhren vollständig dazu und giesst sogleich rohe rauchende Salzsäure hinzu, in jedem Falle einen bedeutenden Ueberschuss. Um die in der Zersetzungsf flasche enthaltene Luft zu vertreiben, werfe man einige erbsengrosse feste Stücke von doppelt kohlen saurem Natron hinzu und setze die Glasröhre fest ein. Es findet eine stürmische, aber kurze dauernde Kohlensäureentwicklung statt, welche allen Sauerstoff aus der Flasche austreibt. Die anzuwendende rohe Salzsäure muss vorher geprüft sein, dass sie weder oxydirende noch reducirende Wirkung ausübe, d. h. weder Chlor noch schweflige Säure enthalte. Das erste findet man, wenn man sie im verdünnten Zustande mit Stärkelösung und Jodkalium mischt, welche sie nicht blau färben darf; reducirende Wirkung erkennt man daran, dass die verdünnte Säure eine Chamäleonlösung entfärbt. Dies darf in keinem Falle stattfinden, mag nun diese Wirkung von schwefliger Säure, Eisenoxydul oder sonst was herrühren. Nachdem die Kohlen-

Fig. 93.



Braunsteinanalyse.

säuregas-Entwicklung nachgelassen hat, setzt man den Apparat, nach Anleitung der Zeichnung in Fig. 93, auf einem Drahtnetze einer Flamme aus, bis der Inhalt der Zersetzungsf flasche vollkommen kocht und lässt ihn einige Augenblicke kochen. Man erkennt das eigentliche Kochen an dem knatternden Geräusche der Dampfblasen in dem vorgelegten Wasser. Man entfernt die Flamme, wenn man sich überzeugt hat, dass der Braunstein vollkommen aufgeschlossen ist, was man an der weissen Farbe des Bodensatzes er-

kennt. Das vorgeschlagene Wasser wird nun bald durch den Luftdruck in die erste Flasche übergetrieben und man kann diese bequem abkühlen lassen, ohne Oxydation zu befürchten. Nachdem sich der Inhalt etwas abgekühlt hat, was man auch durch Einsetzen in kaltes Wasser beschleunigen kann, spült man denselben von beiden Flaschen in eine grosse Mischflasche, welche schon Wasser enthält, aus, und bestimmt den Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleonlösung. Den Titre des Chamäleons nimmt man mit 1 Grm. Eisendoppelsalz, welches man ebenfalls in diesen

Mengen abgewogen, in kleinen Glasröhren oder Papiercapseln vorrätig halten kann.

Gesetzt, 1 Grm. Salz erfordere M CC. Chamäleon, man habe den Braunstein unter 70 Proc. geschätzt und also 7 Grm. Doppelsalz genommen und rückwärts im Ganzen p CC. Chamäleon verbraucht, so findet die Proportion satt

$$10 M : 100 = 7 M - p : x;$$

$$\text{also } x = \frac{10 (7 M - p)}{M}$$

An die Stelle der Zahl 7 treten natürlich die angewendeten Grammen des Eisensalzes.

Beispiel: 1,111 Grm. Braunstein erhielt 7 Grm. Eisensalz, und rückwärts wurden 18 CC. Chamäleon verbraucht.

Titre: 1 Grm. Eisensalz = 21,4 CC. Chamäleon.

18 CC. Chamäleon sind nach dem Titre = 0,841 Grm. Eisendoppelsalz; diese von den angewendeten 7 Grm. abgezogen, lassen 6,159 Grm. = 61,59 Proc. oder nach der Formel:

$$x = \frac{10 (7 \cdot 21,4 - 18)}{21,4} = \frac{10 \cdot 131,8}{21,4} = \frac{1318}{21,4} = 61,59 \text{ Proc.}$$

Diese Analyse hat vor der Kleesäureanalyse den Vorzug, dass man mit starker Salzsäure arbeiten kann, welche den Braunstein vollständig aufschliesst, während bei der Kleesäureanalyse ein eisenoxydhaltiger Thon ungelöst bleibt, welcher häufig eine Filtration nöthig macht. Der mit starker Salzsäure zersetzte Braunstein erlaubt bei bedeutender Verdünnung eine directe Bestimmung des überschüssigen Oxyduls durch Chamäleon ohne Filtration. Die Bestimmung des Eisenoxyduls geht viel rascher, als die der Kleesäure, namentlich ist das Titrestellen des Chamäleons mit dem Eisendoppelsalz eine Arbeit weniger Minuten, während sie bei Kleesäure längere Zeit in Anspruch nimmt. Die Nachtheile, welche Eisenoxydulsalze gegen die Kleesäure wegen ihres unsicheren Gehaltes und ihrer Oxydirbarkeit hatten, sind durch die Einführung des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks und des kleinen sehr einfachen Apparates vollkommen beseitigt.

Des geschichtlichen Interesses wegen mögen noch einige Methoden erwähnt werden.

Eine solche Methode ist von Penny und Schabus *) angegeben worden und besteht darin, dass der Braunstein durch Eisenoxydulsalze reducirt wird, und der Rest des Oxyduls mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali gemessen wird. Das Ende der Erscheinung wird dadurch gefunden, dass ein mit rothem Cyaneisenkalium getränktes Papier oder ein mit dessen Lösung befeuchteter Porzellanteller mit der Lösung keine blaue Farbe mehr erzeugt. Es zeigt dies natürlich das Verschwinden

*) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 80, S. 360.

des Eisenoxyduls an. Wir haben hier das Ermüdende einer Tüpfelanalyse. Gewöhnlich muss man eine solche Analyse zweimal machen, weil man das erstemal den Punkt überstürzt. Ohne eine stehende Bürette mit Ausfluss kann man auch wohl die dritte Probe nöthig haben, um sicher zu sein. Die Betupfungsanalysen sind unter allen Umständen jenen nachzustellen, wo die Erscheinung in der Flüssigkeit selbst auftritt.

Der einzige Vorzug der Schabus'schen Methode besteht in dem gleichbleibenden Titre der Lösung des sauren chromsauren Kalis. Die Ausführung geschieht dann in der folgenden Art.

Man titirt erst die vorhandene Eisenvitriollösung mit dem chromsauren Kali, indem man 10 CC. der Eisenvitriollösung aus der Bürette ablaufen lässt und nun die Lösung des sauren chromsauren Kalis aus einer anderen Bürette, die in Zehntel CC. getheilt ist, hinzulaufen lässt, bis die erwähnte Reaction mit Ferridcyankalium eben aufgehört hat. Die Lösung des sauren chromsauren Kalis enthält nach unserm System $\frac{1}{30}$ Atom = 4,955 Grm. im Litre, weil die Chromsäure 3 Atom Sauerstoff abgiebt.

Jeder CC. der Lösung entspricht dann $\frac{1}{10000}$ Atom = 0,004357 Grm.

Manganhyperoxyd.

Man wägt dann den Braunstein ab, lässt die Eisenvitriollösung aus einer Bürette, die in ganze CC. getheilt sein kann, hinzulaufen, erhitzt etwas, verdünnt nach der Zersetzung mit kaltem Wasser und vollendet die Operation durch Bestimmen des übrigen Eisenoxyduls. Man kennt aus dem Titre die Anzahl CC. chromsaurer Kalilösung, welche die ganze zugelassene Eisenvitriolmenge gebraucht haben würde. Zieht man davon die wirklich auf den Rest verbrauchte Menge ab, so bleibt die dem Manganhyperoxyd entsprechende Menge von CC. Chromlösung. Hat man 0,4357 Grm. Braunstein abgewogen, so sind die CC. die Procente von MnO_2 ; hat man eine andere Menge abgewogen, so multiplicirt man die CC. mit 0,004357, um MnO_2 zu erhalten, welche Menge man dann auf Procente berechnet.

Endlich sind hier noch eine Anzahl Methoden zu erwähnen, welche mit einer Destillation verbunden sind. Der Braunstein entwickelt, mit Salzsäure erhitzt, eine seinem freien Sauerstoff entsprechende Menge Chlor. Fängt man dies mit einem sauerstoffbegierigen Körper auf, so oxydirt es diesen durch Wasserzersetzung, oder verwandelt ihn aus Chlorür in Chlorid, was ganz gleich bedeutend ist. Aus dem Reste des sauerstoffaufnehmenden Körpers findet man die oxydirte Menge desselben, und diese ist nun das Maass des Manganhyperoxyds. Alle diese Methoden gehören in die zweitfolgende Abtheilung, nämlich in die Chromometrie. Es ist keine Frage, dass man nach mehreren dieser Methoden gute und richtige Resultate erhalten könne; allein eine Destillation ist immer eine Arbeit, wobei ein unbemerkter Verlust gar zu leicht eintre-

ten kann. Wenn man kann, wird man Destillationen von Gasen gern vermeiden. Sie machen die Arbeit in den Händen des Technikers ganz unausführbar, und in den Händen des Chemikers unsicher. Es kommt noch hinzu, dass in dem vorliegenden Falle der zu destillirende Körper Chlor ist, und dass man eine luftdichte Verbindung von Kolben und Röhren nur durch Kork oder Kautschuk bewerkstelligen kann, welche beide Körper von dem Chlor angegriffen werden. Das Empfehlen ganz gläserner Apparate mit eingeschliffenen Röhren hilft uns nicht, da solche Apparate nicht zu haben sind, oder schlechter schliessen als Kork, in jedem Falle aber ungleich theurer als die gewöhnlichen Apparate sind. Das Auffangen des Chlorgases hat man mit verschiedenen Körpern bewerkstelltigt:

- 1) mit Eisenoxydulsalzen;
- 2) mit Zinnchlorürlösung;
- 3) mit Jodkaliumlösung, nach Bunsen;
- 4) mit arsenigsaurem Natron, nach mir.

Die Absorption des Chlorgases mit Eisenoxydulsalzen hat keinen vernünftigen Grund. Man entwickelt viel besser das Chlorgas in Mitten der Eisenlösung selbst. Das Chlorgas wird übrigens von sauren Lösungen sehr langsam absorbirt und Verluste sind dabei sehr möglich.

Wollte man den Eisengehalt des Minerals noch sonst bestimmen, so nimmt man dazu am besten eine neue Probe, von der man das Chlor entweichen lässt.

Auch Zinnchlorür absorbirt Chlorgas sehr langsam. Die Destillation ist hier eher angezeigt, wenn das Mineral noch Eisenoxydsalze enthält, indem diese ebenfalls von Zinnchlorür zersetzt werden. Man kann also in diesem Falle die Chlorentwicklung nicht in Mitten der Zinnchlorürlösung selbst vornehmen. Es ist dies der Grund, warum man die Methode von Streng nicht bei eisenhaltigem Braunstein anwenden kann. Am besten geht das Auffangen des Chlors mit arsenigsaurem Natron, welches titrebeständig ist, das Chlor mit ungemeiner Leichtigkeit vollständig absorbirt und mit der Jodstärkereaction in Verbindung gesetzt werden kann. Es wird das Genauere dieser Methode unter Chlorometrie vorgetragen werden.

Endlich ist noch eine Methode von L. Müller *) zu erwähnen, welche ebenfalls mit einer Destillation des Braunsteins eingeleitet wird. Sie gründet sich auf den Umstand, dass Eisenchlorid von Zinnchlorür reducirt wird, indem sich Eisenchlorür und Zinnchlorid bildet. Setzt man dem Eisenchlorid etwas Rhodankalium zu, so soll das Verschwinden der rothen Farbe die vollständige Zersetzung des Eisenchlorids anzeigen. Der Verfasser operirt nun in der folgenden Art. Er destillirt den gewogenen Braunstein mit Salzsäure und lässt das entwickelte Chlorgas von einer Zinnchlorürlösung absorbiren, welche mit ihrem hal-

*) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 80, S. 98.

ben Volum eine titrirte Eisenchloridlösung vollständig zersetzt. Nachdem nun das Chlor absorbiert ist, wird die Zinnchlorürlösung zu 100 CC. verdünnt und aus der Bürette in eine bestimmte Menge Eisenchloridlösung hineingetröpfelt, bis die von dem zugesetzten Rhodankalium verursachte rothe Färbung verschwunden ist. Es ist einleuchtend, dass je mehr Chlor entwickelt worden ist, desto mehr wird Zinnchlorür in Chlorid verwandelt, und desto mehr wird man von der an Chlorür nun ärmeren Flüssigkeit zur Entfärbung des Eisenchlorids gebrauchen. Diese Methode leidet an mehreren Gebrechen. Das grösste ist die nöthige Destillation und die schlechte Absorptionskraft des Zinnchlorürs für Chlorgas. Es ist einmal so, Eisenchlorür und Zinnchlorür nehmen Chlorgas sehr langsam auf, und die Sache kann ohne Verlust nicht leicht vor sich gehen. Hätte der Verfasser seine Methode bei demselben Braunstein mit anderen Methoden verglichen, so würde er gewiss grosse Differenzen gefunden haben. Die analytischen Belege fehlen. Die vollendete Zersetzung des Eisenchlorids durch Zinnchlorür ist keine deutlich wahrzunehmende Erscheinung. Die rothe Farbe nimmt allmählig ab und geht durch alle Abstufungen bis zum lichtesten Gelb über, so dass man gegen Ende um ziemlich grosse Maasse unsicher bleibt, ob man den richtigen Punkt getroffen habe. Endlich findet auch noch eine Nachwirkung statt, die vollends jedes Gefühl von Sicherheit wegnimmt. Eine noch sichtbar gelbe Flüssigkeit wird nach einiger Zeit von selbst farblos. Dies beweist, dass eben Zinnchlorür nicht augenblicklich das Eisenchlorid zersetzt. Noch deutlicher erhellet dies aus dem Umstande, dass wenn man zu einer noch stark gelben Flüssigkeit frisch gefällte blaue Jodstärke hinzugiesst, die Jodstärke augenblicklich in der rothen Farbe verschwindet. Nun wird aber Jodstärke nur von Zinnchlorür, nicht aber von Eisenchlorür entfärbt. Es beweist dies also zur Genüge, dass Zinnchlorür und Eisenchlorid eine Zeitlang neben einander bestehen können, und ferner folgt daraus, dass bei so bewandten Umständen die Methode von Müller ganz falsche Resultate liefern müsse.

Siebentes Capitel.

Kleesäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Normsäure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
47) Wasserleere Kleesäure . .	$C_2 O_3$	36	3,6	0,036
48) Kleesäurehydrat	$C_2 O_3 + 3 HO$	63	6,3	0,063

Es bedarf keines ferneren Beweises, dass man Kleesäure mit Chamäleon messen könne, da das Chamäleon mit Kleesäure titirt ist. Es findet also hier das Princip des Messens eines Körpers mit ihm selbst statt.

Kleesäure Salze werden abgewogen, in viel Wasser gelöst (1 Theil in 400), mit Schwefelsäure stark angesäuert und dann mit Chamäleon roth titirt. Die verbrauchten CC. Chamäleon werden nach dem bekannten Titre auf CC. Normalkleesäure reducirt und diese auf den Körper berechnet. Die Resultate sind so genau, als der Titre des Chamäleons richtig genommen ist.

Ich will nur ein Beispiel anführen: 1 Grm. neutrales trockenes kleesaures Natron wurde in destillirtem Wasser gelöst und zu 500 CC. verdünnt. Davon wurden jedesmal 100 CC. herauspipettirt und mit Chamäleon bis zum Erscheinen der rosenrothen Farbe versetzt.

Es wurden verbraucht:

- 1) 16,2
- 2) 16,2
- 3) 16,2 CC. Chamäleon,

also auf die ganze Menge 81 CC.

Diese nach dem Tagentitre auf Normalkleesäure reducirt, gaben 14,945 CC. Normalkleesäure, und diese mit $0,067 (NaO + C_2 O_3 = 67)$ multiplicirt, geben 1,00136 Grm. statt 1 Grm. kleesaures Natron. Da hier das ganze Gewicht herauskommt, so folgt daraus, dass das Salz wasserleer ist. Die in Wasser unlöslichen kleesauren Salze lösen sich in Salzsäure und lassen sich dann mit Chamäleon bestimmen.

3 Grm. Rhabarber wurden mit Salzsäure versetzt und erwärmt; dann filtrirt und ausgewaschen. Die Flüssigkeit wurde mit Ammoniak

versetzt, bis die braune Farbe eintrat. Nach 24 Stunden hatte sich ein festes weisses Pulver auf den Boden abgesetzt, von dem die gefärbte Flüssigkeit rein abgegossen werden konnte. Nach einmaligem Abwaschen und Absetzenlassen des Pulvers wurde es in Salzsäure gelöst und mit Chamäleon gemessen. Es wurden 7,2 CC. Chamäleon verbraucht. Diese waren, nach dem vorhandenen Titre, gleich 1,6214 CC. Normalkeesäure, und diese mit 0,064 (1 Atom keesaurem Kalk = 64) multiplicirt, geben 0,10377 Grm. keesauren Kalk = 3,44 Procent.

Achstes Capitel.

Kalk.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-säure = 1 Pr. Substanz.	1 CC. Normalkeesäure ist gleich
27) Kalk	Ca O	28	2,8 Grm.	0,028 Grm.
28) Kohlens. Kalk	Ca O + CO ₂	50	5 „	0,050 „

Die Bestimmung des reinen und an Kohlensäure gebundenen Kalkes ist bereits auf alkalimetrischem Wege ausgeführt worden. Es sind die farblosen Erden bis jetzt noch in keiner anderen Weise als in alkalimetrischer dem Titirverfahren unterworfen worden. Die Kleesäure, welche mit dem Kalke ein sehr schwer lösliches Salz bildet und es gestattet, diesen Körper aus allen seinen Verbindungen als keesaures Salz abzuscheiden, giebt uns die Möglichkeit an die Hand, denselben mit der grössten Schärfe zu bestimmen. Man hat nur den Kalk als keesaures Salz nach den bekannten Verfahrungsarten zu fällen und in dem ausgewaschenen keesauren Kalk den Gehalt an Kleesäure zu bestimmen. Dies geschieht mit der Chamäleonflüssigkeit, welche auf CC. Normalkeesäure titirt ist. Da der keesaure Kalk gleiche Atome Säure und Basis enthält, so ist jedes CC. Normalkeesäure, welches aus dem verbrauchten Chamäleon hervorgeht, = $\frac{1}{1000}$ Atom Kalk oder jedes beliebigen neutralen Kalksalzes.

Hat man das Kalksalz mit einer gemessenen Menge der Normalkeesäure gefällt, so kann man auch aus der klar abgesetzten Flüssigkeit die nicht gefällte Menge der Kleesäure bestimmen, und so die gefällte

durch Abzug finden. Um diese Methode einer Prüfung zu unterwerfen, wurde 0,5 Grm. chemisch reiner gut getrockneter kohlenaurer Kalk genau abgewogen, in möglichst wenig Salzsäure gelöst, mit 20 CC. Normalkleesäure versetzt, dann mit Ammoniak übersättigt und 24 Stunden lang hingestellt.

Der Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht und die ablaufende Flüssigkeit in einer 500 CC.-Flasche aufgefangen. Das Auswaschen war beendet, ehe die Flasche bis an den Strich voll war; sie wurde also mit destillirtem Wasser nachgefüllt, umgeschüttelt und dann 100 CC. herausgenommen, stark verdünnt, angesäuert und mit Chamäleon (Titre: 5 CC. Normalkleesäure = 27 Chamäleon) bestimmt. Es wurden in drei Versuchen jedesmal 11 CC. verbraucht. Dies macht also auf die 500 CC. 55 CC. Chamäleon = 10,852 CC. Normalkleesäure.

Da aber im Ganzen 20 CC. zugesetzt waren, so mussten 20 — 10,852 = 9,148 CC. ausgefällt sein. Diese mit (s. laufende Nummer 28 der Rubriken) 0,050 multiplicirt, geben

0,49074 Grm. kohlenaurer Kalk statt 0,500 Grm.

Es bleibt nun noch die directe Bestimmung aus dem kleesuren Kalk übrigg. Derselbe wurde noch nass mit der Spritzflasche in die 500 CC.-Flasche sorgfältig heruntergespritzt, das Filtrum mit Salzsäure befeuchtet und mit warmem destillirtem Wasser nachgewaschen. Es wurde die ganze Menge Salzsäure, welche nothwendig war, den kleesuren Kalk in Lösung zu bringen, durch das Filtrum gegossen und dies gut ausgewaschen. Darauf wurde die 500 CC.-Flasche bis an den Strich gefüllt, gut umgerüttelt und 100 CC. herausgenommen. Diese stark verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert, forderten:

- 1) 10,8
- 2) 10,75
- 3) 10,8 CC. Chamäleon,

also die 500 CC. im Ganzen 54 CC. Chamäleon (Titre: 5 CC. Normalkleesäure = 27 CC. Chamäleon). Diese auf Normalkleesäure reducirt, geben 10 CC., welche, mit 0,050 multiplicirt, 0,500 Grm. kohlenaurer Kalk geben.

Da es von Interesse ist, eine einfache maassanalytische Methode zu haben, um den Kalkgehalt der natürlichen Wässer zu bestimmen, so will ich diesem Gegenstande eine genauere Besprechung widmen.

Man kann zweierlei Verfahren anwenden:

1) Man fällt mit Kleesäure und titirt den ausgewaschenen Niederschlag.

2) Man fällt mit einer bestimmten Menge Kleesäure, gewogen oder gemessen, und titirt die nicht gefällte überschüssige Kleesäure.

Beispiele werden dies näher erläutern:

1 Litre Brunnenwasser wurde mit überschüssiger Kleesäure gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und vom Filtrum abgespritzt, das Fil-

trum selbst mit Salzsäure ausgezogen. Diese Flüssigkeit zerstörte 21,5 CC. Chamäleon (Titre: 0,3 Grm. Kleesäure = 21,7 CC.). Die 21,5 CC. Chamäleon sind demnach = $0,297 \cdot 50$
 $\frac{63}{63}$ = 0,236 Grm. kohlen-saurem Kalk.

1 Litre Brunnenwasser wurde genau abgemessen und eine kleine Quantität in eine Porzellanschale gegossen, um es durch Verdampfen etwas einzuengen, damit in der Litreflasche Platz für Kleesäure und Ammoniak gewonnen würde.

Es wurde nun in die Litreflasche 1 Grm. Kleesäure (= 72 CC. Chamäleon) eingetragen, etwas Ammoniak und das eingedunstete Wasser dazu gegeben, und dann wieder bis an die Marke angefüllt. Nachdem alle Kleesäure gelöst, der Kalk vollständig gefällt war, wurde die Flüssigkeit auf ein Filtrum gebracht und von dem Filtrat dreimal 300 CC. mit Chamäleon titirt. Es wurden verbraucht:

- 1) 15,1 CC. Chamäleon
- 2) 15,1 „
- 3) 15,1 „

auf 1000 CC. also 50,333 CC. Chamäleon.

Da aber 1 Grm. Kleesäure allein 72 CC. Chamäleon gebraucht, so sind $72 - 50,333 = 21,667$ CC. Chamäleon = 0,3009 Grm. Kleesäure, welche in dem Kalkniederschlag enthalten sein müssten. $\frac{0,3009 \cdot 50}{63}$ sind = 0,238 Grm. kohlen-saurem Kalk.

Zur Controle wurde der Niederschlag selbst mit dem Filtrum in ein Glas gebracht, mit Schwefelsäure und Wasser geschüttelt und mit Chamäleon titirt. Er erforderte 21,8 CC. = 0,30277 Grm. Kleesäure = 0,2403 Grm. kohlen-saurem Kalk.

Man ersieht hieraus, dass man die Restmethode sehr wohl zur Bestimmung des Kalkes in Wässern anwenden kann. In einer Stunde kann eine Analyse bewerkstelligt werden.

1 Litre Rheinwasser wurde mit Kleesäure gefällt, der Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt und ausgewaschen, das Filtrum durchgestossen, mit Salzsäure befeuchtet, gewaschen und die verdünnte Flüssigkeit mit Chamäleon titirt. Es wurden 18,5 CC. (Titre: 0,4 Grm. Kleesäure = 56,1 CC. Chamäleon) gebraucht. Diese 18,5 CC. sind = 0,1319 Grm. Kleesäure, und da die Kleesäure sich zu kohlen-saurem Kalke wie 63 : 50 verhält, so sind die 0,1319 Grm. Kleesäure = 0,1047 Grm. kohlen-saurem Kalk, welche in 1 Litre Rheinwasser gelöst waren.

0,5 Cigarrenasche wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, filtrirt, mit Kleesäure gefällt; der Niederschlag gebrauchte 22,8 CC. Chamäleon (Titre: 0,3 Grm. Kleesäure = 21,7 CC.). Die 22,8 CC. sind demnach = 0,3152 Grm. Kleesäure und diese mit $\frac{50}{63}$ multiplicirt, geben 0,2501 Grm. = 50 Procent kohlen-sauren Kalk.

300 CC. Harn wurden mit Essigsäure versetzt und mit Kleesäure gefällt. Der sehr geringe Niederschlag wurde auf einem Filtrum gesammelt und ausgewaschen, dann in Salzsäure gelöst und mit Chamäleon titirt. 4,9 CC. Chamäleon vom letzten Titre. Diese sind gleich 0,0677 Grm.

Kleesäure, und diese mit $\frac{28}{63}$ multiplicirt = 0,03 Grm. wasserleerem

Kalk. Danach würde auf 1 Litre Harn 0,1 Grm. Kalk kommen.

Neuntes Capitel.

I n d i g o.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
61) Indigo	?	?	7,415 Grm.	0,07415 Grm.

1 Grm. Indig = 0,742 Grm. Eisen,

1 „ Eisen = 1,348 „ Indig.

Die Bestimmung des Indigos auf seinen Handelswerth ist eine rein technische Operation ohne alle wissenschaftliche Ansprüche. Sie entspricht aber vollkommen ihrem Zwecke, indem sie das Quantum desjenigen Stoffes vergleichsweise angiebt, welcher in der Technik allein Bedeutung hat, nämlich des blauen Farbestoffs. Alle bis jetzt angewendeten und die vorliegende von mir angegebene Methode *) beruhen auf Entfärbung des Indigs durch Zerstörung desselben. Meistens zer setzt man den Indig durch Chlor; bei Chamäleon geschieht es mit Sauerstoff. Dies ist jedoch ganz gleichgültig und es kommt nur darauf an, zu erfahren, welche Methode am leichtesten zu guten, unter sich übereinstimmenden Resultaten führte.

Tröpfelt man in eine schwefelsaure Indiglösung von bedeutender Verdünnung Chamäleonlösung, so bemerkt man im ersten Augenblicke wegen der Intensität der Farbe keine Veränderung, allmähig aber geht die blaue Farbe in die grüne über und diese wird heller, indem sich ein brauner Ton beimengt; lässt man nun Chamäleon unter beständigem Umschwenken tropfenweise hineinfallen, so verschwindet mit einem Male der letzte Stich von Grün, und ein schmutziges Gelb, bei grösserer Con-

*) Dingler's polytechn. Jourual, 132, 363.

centration ein schwaches Braun, ist an die Stelle getreten. Die Operation ist nun vollendet. Giebt man mehr Chamäleon hinzu, so wird die Farbe noch eine Zeit lang heller, allein die rothe Farbe des Chamäleons tritt noch lange nicht ein, weil die aus dem Indig entstandenen organischen Körper noch viel Chamäleon zerstören können, ohne selbst merkbare Erscheinungen darzubieten. Man hat also bei dieser Operation das Verschwinden der blauen und grünen Tinte, nicht aber das Eintreten der rothen Farbe des Chamäleons abzuwarten. Und darin liegt auch die Richtigkeit des Schlusses, dass die Färbekraft des Indigs proportional sei der zu seiner Zerstörung nöthigen Menge Chamäleonlösung, weil nur der Farbestoff zerstört wird. Um eine solche Bestimmung auf absolutes Maass zurückzuführen, hat man nur noch nachträglich den Titre der Chamäleonlösung mit metallischem Eisen oder Kleesäure zu bestimmen.

Es tritt jedoch bei allen diesen auf Zerstörung der Farbe gerichteten Erscheinungen eine Schwierigkeit ein, welche den Resultaten eine gewisse Unsicherheit und Willkürlichkeit giebt. Der Farbestoff ist allerdings der zerstörbarste Theil des Gemenges, allein bei nicht vollständiger Durchdringung beider Flüssigkeiten wirkt sowohl das Chlor als das Chamäleon auch auf andere Stoffe, mit denen es in Berührung kommt. Bei starkem Schütteln während des Mengens braucht man weniger Entfärbungsmittel, als wenn man schwach schüttelt, weil im letzteren Falle vor vollständiger Zerstörung des Farbestoffs auch andere Stoffe angegriffen werden, und sogar der entfärbte Farbestoff weiter gechlort und oxydirt wird.

Von einer schwefelsauren Indiglösung wurden 50 CC. herauspipetirt und unter starkem Schütteln mit Chlorwasser, welches aus einer Bürette ausfloss, gemengt. Es waren 46,7 CC. Chlorwasser gebraucht worden. Es wurden nun wieder 50 CC. derselben Indiglösung genommen und 46,7 CC. Chlorwasser hinzugelassen, dann das Glas verschlossen hingestellt und erst nach einigen Minuten umgerüttelt. Die Flüssigkeit war jetzt noch ganz blau, und um sie wie die erste Probe zu entfärben, mussten noch 10,8 CC. Chlorwasser hinzugelassen werden. Es ist klar, dass ich bei verschiedener Manipulation des Mischens jede Zahl zwischen 46,7 und 57,5 CC. hätte erhalten können, und bei noch langsamerem Mischen weit über 57,5 CC. hinaus. Es muss deshalb bei allen derartigen Versuchen eine ganz gleiche Manipulation beobachtet werden, und bei den noch immer verschiedenen Zahlen ist offenbar die niedrigste der Wahrheit am nächsten. Es bleibt aber immer die Entfärbungsmethode bei Indigo eine der am wenigsten sicheren maassanalytischen Methoden und dürfte auch nicht leicht gründlich verbessert werden können, ausser wenn man einen Stoff entdeckte, welcher nur den blauen Farbestoff veränderte, wozu wenig Hoffnung vorhanden ist.

Der zu prüfende Indig muss unter allen Umständen in schwefelsaurer Lösung sein. Der im Wasser vertheilte Indig giebt gar keine

deutlich wahrnehmbare Farbenveränderungen und erfordert viel mehr Entfärbungsmittel als der wirklich in Lösung befindliche.

Von einer schwefelsauren Indiglösung, welche 1 Grm. Indig im Litre enthielt, wurden 50 CC. durch 46,7 CC. Chlorwasser entfärbt.

Als 1 Grm. Indig in 1 Litre Wasser fein aufgeschlämmt war, konnten zu 50 CC. frisch geschüttelter Flüssigkeit 94 CC. Chlorwasser zugegeben werden, und noch erschien die Flüssigkeit trüb blau. Sie roch durchdringend nach Chlor und war noch nicht entfärbt. Chamäleon wirkt besser; es entfärbt auch suspendirten Indig vollständig, allein es geht eine weit grössere Menge darauf.

Es ist deshalb die vollständige Aufschliessung des Indigs in Schwefelsäure die erste unerlässliche Bedingung, und ob diese von den früheren Bearbeitern dieser Probe überall vollkommen erreicht worden sei, finde ich nirgendwo deutlich ausgesprochen. Es ist bekannt, dass, wenn man noch so fein gepulverten Indig mit Schwefelsäure behandelt, nach dem Verdünnen mit Wasser sich immer ein ungelöster Rest vorfindet, der sich im Glase absetzt oder auf dem Filtrum bleibt. Bei ungleicher Feinheit des Pulvers ist dieser Umstand allein schon hinreichend, die ganze Methode unsicher zu machen, denn der nicht gelöste Theil entgeht gänzlich der Chlorwirkung. Um eine vollständige Vertheilung des Indigs zu erhalten, hat man den Indig in einem Mörser mit Schwefelsäure abgerieben. Dies ist jedoch nicht genügend, denn ausserdem, dass die Schwefelsäure durch Wasseranziehung ihre lösende Kraft bald verliert, drückt sich der Indig auch durch das Pistill fest auf den Boden des Mörsers auf und entgeht durch seine schlüpfrige Consistenz ganz der Vertheilung. Spült man einen solchen Mörser mit Wasser aus, so bleiben die festgedrückten Theile am Boden sitzen und geben bei künstlicher Ablösung mit der Fahne einer Feder eine trübe Lösung.

Um den Indig vollständig mit der Schwefelsäure in Berührung zu bringen und bei abgehaltenem Luftzutritt beliebig lange zerdrücken zu können, bediente ich mich mit dem besten Erfolge der folgenden Methode.

Ich wog 1 Grm. feingepulverten getrockneten Indig genau ab, brachte ihn in ein mit Glasstopfen gut verschliessbares, etwa 4 Unzen haltendes Glas, worin sich schon mehrere Unzen gekörnte Granaten befanden. Diese Steine werden in Böhmen aus dem Granatfels herausgemahlen und zum Tariren verwendet. Man kann sie pfundweise von Batka in Prag zu sehr billigem Preise erhalten. Man vertheilt das Indigpulver erst trocken durch kräftiges Umschütteln und giebt dann 12 — 15 Grm. concentrirte Schwefelsäure, was gemessen 7 — 8 CC. ausmacht, hinzu. Man setzt nun den Glasstopfen fest auf und schüttelt kräftig mit den Granaten um. Es findet dadurch die vollständigste Vertheilung statt, und wenn man das Glas 6 bis 8 Stunden bei dann und wann wiederholtem Schütteln an einen mildwarmen Platz stellt, so ist eine vollständige Auflösung erfolgt. Man öffnet nun die Flasche, füllt sie halb mit Wasser und giesst nach gehörigem Umschwenken in eine

Litreflasche ab. Die Granaten verhindern hier die augenblickliche Vermischung von Schwefelsäure und Wasser und dadurch auch die zu starke Erhitzung des Glasbodens. Es ist mir dabei nie eine Flasche gesprungen. Durch öfteres Auswaschen der Granaten bleiben dieselben bald von allem Indig befreit zurück. Die Litreflasche füllt man bis an die Marke an und vermischt das Gemenge gehörig. Man hat nun 1 Grm. Indig in 1 Litre gleichmässig vertheilt und gelöst. Von dieser Flüssigkeit pipettirt man 50 oder 100 CC. in ein anderes geräumiges Glas, verdünnt mit 300 bis 400 CC. Wasser und giebt dann das Chamäleon tropfenweise unter beständigem Umschütteln hinzu. Die Farbe der Flüssigkeit geht bald in Grün und Braun über. Sobald der letzte Rest von Grün verschwunden ist, liest man die verbrauchte Chamäleonlösung ab. Man hat Substanz genug, um den Versuch noch neunmal zu wiederholen, wird es aber nur noch einmal thun müssen. Geben beide Versuche übereinstimmende Zahlen, so kann man den Versuch als beendet ansehen und aufs Ganze schliessen. Man erhält niemals gleichbleibende Zahlen, wenn man ungleich verdünnt. Die verdünnteste Lösung erfordert am wenigsten Chamäleon, weil in der concentrirteren das Chamäleon örtlich auch mit anderen Stoffen in Wechselwirkung tritt und vernichtet wird, ehe es mit fernern Farbestoffe zusammenkommt. Verdünnung wirkt also genau so, wie starkes Umschütteln.

Um die Anwendbarkeit der Methode praktisch zu versuchen, verschaffte ich mir von einem hiesigen Handelshause fünf Indigproben, welche als folgende bezeichnet waren:

- Nr. 1. Java, sehr fein,
- „ 2. Bengal, sehr fein,
- „ 3. Caraque, gering von Ansehen,
- „ 4. Madras, mittelmässig von Ansehen,
- „ 5. Kurpah, mittelmässig,

Dazu kam

- Nr. 6. ein gestohlener Indig, Gegenstand einer Criminaluntersuchung,
- Nr. 7. Indig, von welchem Nr. 6 muthmasslich gestohlen war und deren Identität nachgewiesen werden sollte.

Alle Sorten wurden fein zerrieben zu $\frac{1}{2}$ Grm. in Gläser gebracht und mit Granaten geschüttelt, dann in jede Flasche 5 CC. concentrirte Schwefelsäure pipettirt und tüchtig geschüttelt. Die Gläser wurden an einen warmen Ort gestellt und nach 5 Stunden der Reihe nach vorgenommen, zu 1 Litre verdünnt, daraus 50 CC. herausgenommen und mit demselben Chamäleon entfärbt.

Nr. 1. Java 50 CC. erforderten Chamäleon:

1) 3,25 CC.

2) 3,15 „

100 CC.: 3) 6,4 „

folglich 1000 CC. = 64 CC. Chamäleon.

Nr. 2. Bengal.

50 CC. Lösung = 1) 3,2 CC. Chamäleon

2) 3,2 " "

3) 3,2 " "

1000 CC. = 64 CC. Chamäleon.

Nr. 3. Caraque.

50 CC. = 1) 1,8 CC. Chamäleon

2) 1,75 " "

3) 1,7 " "

Mittel 1,75 CC., per 1 Litre = 35 CC.

Nr. 4. Madras.

50 CC. = 1) 2,45 CC. Chamäleon

2) 2,5 " "

3) 2,5 " "

4) 2,5 " "

Mehrzahl 2,5 CC.; per 1 Litre = 50 CC.

Nr. 5. Kurpah.

50 CC. = 1) 2,6 CC. Chamäleon

2) 2,5 " "

3) 2,6 " "

4) 2,6 " "

Mehrzahl 2,6 CC.; per 1 Litre = 52 CC. Chamäleon.

Nr. 6. Entwendeter Indig.

50 CC. = 1) 3 CC. Chamäleon

2) 3 " "

3) 3 " "

per 1 Litre = 60 CC.

Nr. 7. Vergleichsindig zu Nr. 6.

50 CC. = 1) 3 CC. Chamäleon

2) 3 " "

3) 3,05 " "

Mehrzahl 3 CC.; per 1 Litre = 60 CC.

Der Titre des Chamäleons war 24,5 CC. für $\frac{1}{4}$ Grm. Eisen = 98 CC. per 1 Grm.

Berechnet man darauf die einzelnen gewonnenen Resultate, so ist 1 Grm. Indig

von Nr. 1. = 0,653 Grm. metall. Eisen

" 2. = 0,653 " " "

" 3. = 0,357 " " "

" 4. = 0,510 " " "

" 5. = 0,530 " " "

" 6. = 0,612 " " "

" 7. = 0,612 " " "

Später erhielt ich von meinem verehrten Lehrer Heinrich Rose eine Probe von reinem Indig, welchen derselbe durch Reduction und Oxydation bereitet hatte. Es war mir nun möglich, die obigen nur vergleichbaren Resultate auf einen reinen Indig, wenigstens so rein, als man ihn auf diesem Wege darstellen konnte, zu beziehen.

0,571 Grm. über Chlorcalcium getrockneter Indig wurden in der beschriebenen Weise aufgelöst, zu 500 CC. verdünnt, davon 100 CC. herausgenommen und mit Chamäleon entfärbt. Es wurden erfordert

1) 8,2 CC. Chamäleon

2) 8,2 „ „

im Ganzen also 5 mal 8,2 = 41 CC. Chamäleon, dessen Titre war 27 CC. = 5 CC. Normalkleesäure. Diese 41 CC. sind also = 7,5926 CC. Normalkleesäure, welche selbst der angewendeten Menge von 0,571 Grm. reinem Indig entsprechen.

Es ist demnach 1 CC. Normalkleesäure = $\frac{0,571}{7,5653} = 0,0752$ Grm.

Indig.

Nun ist aber auch 1 CC. Normalkleesäure = 0,056 Grm. metallischem Eisen, folglich 0,056 Grm. metall. Eisen = 0,0752 Grm. Indig,

und daraus 1 Grm. reiner Indig = $\frac{0,056}{0,0752} = 0,745$ Grm. reinem Eisen.

Es ist nun möglich, die obigen Resultate auf Procente reinen Indigs zu berechnen. Nr. 1. enthält z. B. $\frac{0,653 \cdot 100}{0,745} = 87,65$ Proc.

Demnach enthält

1) Java . .	87,65 Proc.
2) Bengal .	87,65 „
3) Caraque .	48 „
4) Madras .	68,46 „
5) Kurpah .	71,14 „
6)	82,15 „
7)	82,15 „

Von den anderen Methoden, den Indig auf ein bestimmtes, vergleichbares Maass zurückzuführen, ist jene von Bolley (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 119, S. 114) zu erwähnen. Er zerstört den Indig durch eine titrirte Lösung von chlorsaurem Kali, welche er der erhitzten, mit Salzsäure versetzten Indiglösung zufügt. Da sich hierbei Chlor entwickeln muss, welches dann den Indig zerstört, so sind die Erscheinungen dieselben, wie bei Anwendung von Chlorwasser. Nur erlaubt das chlorsaure Kali, wegen seiner bestimmten Zusammensetzung und sonstigen physischen Eigenschaften, die Menge des Chlors immer zu wissen. Ein Nachtheil ist, dass verdünntes chlorsaures Kali nur in der Wärme oder Siedhitze den Indig zerstört, was Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur thut.

Schlumberger (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 84, S. 369) titirt seine Chlorkalklösung mit reinem Indig, den er durch Oxydation einer Indigküpe an der Luft dargestellt hat. Indem er diesen Indig als rein = 100 Proc. annimmt und danach seine Chlorkalklösung abliest, kann er den Verbrauch derselben Chlorkalklösung bei anderen Indigsorten auf reinen Indig berechnen. Da die Chlorkalklösung nicht haltbar ist, so erfordert jeder Versuch nach längerer Zeit eine neue Titirung mit reinem Indig, welcher ein schwierig herzustellender und theurer Körper ist.

Penny (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 128, S. 208) wendet saures chromsaures Kali und Salzsäure zur Entfärbung des Indigs an. Da sich durch Wechselwirkung dieser Stoffe ebenfalls Chlor bildet, so tritt diese Methode in die Reihe der mit Chlor arbeitenden. Sie gehört mit zu den besten, da das saure chromsaure Kali seinen Titre behält, die Lösung auch zu anderen Arbeiten der Maassanalyse dienlich ist und mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Indig wirkt, was es vor dem chlorsauren Kali voraus hat. Dass das gebildete Chromoxydsalz eine grünliche Farbe hat, ist ein Nachtheil, welcher das Erkennen erschwert.

Alle Chlormethoden haben die Eigenthümlichkeit des Nachbleichens. Schwach grüne Flüssigkeiten verlieren nach einiger Zeit den Rest der grünen Farbe und erscheinen dann ganz gebleicht; stark nach Chlor riechende Flüssigkeiten sind anfangs noch grün gefärbt. Setzt man einer eben entfärbten Probe frische Indiglösung zu, so wird sie nicht sogleich blau gefärbt, sondern eine namhafte Menge des neuen Zusatzes wird noch entfärbt.

Zehntes Capitel.

U e b e r m a n g a n s ä u r e .

1) Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
62) $\frac{1}{5}$ At. Uebermangansäure	$\frac{Mn_2O_7}{5}$	22,23	2,223 Grm.	0,02223 Grm.
63) $\frac{1}{5}$ At. übermangans. Kali	$\frac{Mn_2O_7 + KO}{5}$	31,65	3,165	0,03165

2) Eisentitre.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak $\times 0,05668 = Mn_2O_7$.
 " " " $\times 0,0807 = Mn_2O_7 + KO$.

Die Titrestellung des Chamäleons ist zugleich seine Analyse in Bezug auf seinen Gehalt an übermangansaurem Kali. Die Uebermangansäure, Mn_2O_7 , wird zu 2 At. Manganoxydul, Mn_2O_3 , zersetzt, giebt also 5 At. Sauerstoff ab, und diese oxydiren 5 At. Kleesäure. Da nun die Normalkleesäurelösung nur 1 At. Kleesäure enthält, so ist $\frac{1}{5}$ At. übermangansaures Kali, = 31,65 Grm., hinreichend, 1 Litre Normalkleesäure zu entfärben. 1 CC. Normalkleesäure ist also = $\frac{1}{5000}$ At. = 0,03165 Grm. übermangansaurem Kali.

Bei unserer obigen Titrestellung fanden wir 5 CC. Normalkleesäure = 27 CC. Chamäleon. Diese 27 CC. enthalten $5 \times 0,03165 = 0,15825$ Grm. übermangansaures Kali, und diese sind in 27 CC. Chamäleon enthalten, folglich sind in 100 CC. $\frac{0,15825 \cdot 100}{27} = 0,586$ Grm. enthalten.

Es enthält demnach dieses in der Bürette ganz undurchsichtige Chamäleon nur etwas über $\frac{1}{2}$ Proc. übermangansaures Kali.

Gäbe es ein Mittel, einen gegebenen Mangangehalt ganz in Uebermangansäure überzuführen, so wäre darin eine gute Maassanalyse gegeben.

Ich habe später auch den Eisentitre auf diese Verbindung mit dem besten Erfolge angewendet. Da die Uebermangansäure 5 At. Sauerstoff abgiebt, das Eisenoxydul aber nur $\frac{1}{2}$ At. aufnimmt, so ist 1 At. Uebermangansäure äquivalent 10 At. Eisenoxydulsalz; oder 111,14 Uebermangansäure = 1960 schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, folglich dieses Doppelsalz $\times \frac{111,14}{1960}$, welches die in der Rubrik angeführte Zahl 0,05668 giebt = Uebermangansäure. In gleicher Art ist 158,25 übermangansaures Kali = 1960 Eisendoppelsalz, und dieses mit $\frac{158,25}{1960}$ oder 0,0807 multiplicirt, giebt übermangansaures Kali. Auch hier ist die Titrestimmung des Chamäleons seine Analyse.

Von einem vorhandenen Chamäleon wurden 12 CC. gebraucht, um 1 Grm. Eisendoppelsalz zu oxydiren. Wie stark ist das Chamäleon?

1 Grm. Eisendoppelsalz ist = 0,0807 Grm. übermangansaurem Kali, und diese sind in 12 CC. enthalten; es enthalten also 100 CC. Chamäleon $\frac{100 \cdot 0,0807}{12} = 0,6725$ Proc. übermangansaures Kali.

Um die Reinheit eines vorhandenen übermangansauren Kalis zu messen, wurden zweimal 0,2 Grm. desselben in Wasser gelöst und auf der anderen Seite 2,413 Eisendoppelsalz, welche jenem äquivalent sind, ebenfalls in Wasser gelöst und beide Flüssigkeiten vermischt. Die gemischte Flüssigkeit war vollkommen entfärbt. Es wurden von obigem Chamäleon (1 Grm. Eisensalz = 11,7 CC.)

1) 2,3 CC.

2) 2,3 „

verbraucht, um licht roth zu färben. Diese 2,3 CC. Chamäleon sind

= 0,196 Grm. Eisensalz, und ziehen wir diese von den angewendeten 2,413 Grm. Eisensalz ab, so bleiben 2,217 Grm. Eisensalz übrig, welche mit 0,0807 multiplicirt 0,1789 Grm. = 89,45 Proc. übermangansaures Kali geben. Das Salz war demnach zu unrein, um es einer Analyse zu unterwerfen.

Elftes Capitel.

B l e i.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm-Säure = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
64) Blei	Pb	103,57	10,357 Grm.	0,10357 Grm.
65) Bleioxyd	PbO	111,57	11,157	0,11157
66) Salpetersaures Bleioxyd	PbO + NO ₂	165,57	16,557	0,16557

Die Bestimmung des Bleies durch Kleesäure ist ebenfalls durch Hempel vorgeschlagen worden. Es dürfen natürlich in der Lösung, aus welcher das Blei durch Kleesäure gefällt werden soll, keine andere Metalloxyde oder Erden vorhanden sein, welche mit Kleesäure unlösliche Niederschläge bilden. Auch in der Gewichtsanalyse war die Fällung des Bleies durch Kleesäure die genaueste Methode und in gleicher Art an die Bedingung der Abwesenheit anderer Metalloxyde und Erden geknüpft. Statt des Glühens des kleesauren Bleioxyds, was nur in Porcellantiegeln geschehen kann und wegen der getrennten Einäscherung des Filtrums zwei Operationen bildet, tritt in der Maassanalyse die Titrirung mit Kleesäure und Chamäleon ein. Man kann hier die directe und die Restmethode anwenden. Das in Lösung befindliche Blei wird im ersten Falle, wenn die Flüssigkeit neutral ist, durch eine Lösung von kleesaurem Ammoniak gefällt, aufs Filtrum gebracht, ausgewaschen und der Niederschlag, mit Schwefelsäure versetzt, und sein Gehalt an Kleesäure bestimmt, welche in einem constant neutralen Salze das Maass des Bleies ist.

Nach der Restmethode wird dem Bleisalze ein gemessenes Volum Normalkleesäure zugesetzt, dann mit Ammoniak neutralisirt, filtrirt und das Filtrat auf seinen Gehalt an Kleesäure geprüft. Die CC. Chamäleon auf Normalkleesäure reducirt und diese von der angewendeten Menge abgezogen, geben als Rest die CC. Kleesäure, welche das Maass

des Bleigehalts sind. Es ist klar, dass die ursprünglich zugesetzte Kleesäure mehr als hinreichend sein muss, um das Blei zu fällen.

0,5 Grm. gepulvertes und frisch getrocknetes salpetersaures Bleioxyd wurden gelöst und 10 CC. Normalkleesäure zugegeben, dann mit Ammoniak schwach übersättigt und filtrirt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde mit der Spritzflasche von dem flachen Filtrum in eine weithalsige Flasche gebracht, was sehr leicht geht, ohne dass der geringste Rest übrig bleibt. Es ist ganz überflüssig, das Filtrum mit Salpetersäure auszuwaschen. Der in Salpetersäure gelöste Niederschlag wurde verdünnt und mit Chamäleon zersetzt. Hier zeigte sich nun, dass das Chamäleon sehr schwer von der Kleesäure in dieser Verbindung und mit Salpetersäure zerstört wird. Es wurde deshalb noch eine bedeutende Menge Schwefelsäure zugegeben, welche die Zersetzung sehr erleichterte. Es wurden 13,1 CC. Chamäleon verbraucht. Diese auf Kleesäure reducirt, gaben nach dem damaligen Titre 2,9782 CC., und diese mit 0,16557 multiplicirt, geben 0,4931 Grm. statt 0,500 Grm. salpetersaures Blei.

Das Filtrat wurde ebenfalls mit Chamäleon austitirt und erhielt davon 31 CC. = 7,04537 Grm. Normalkleesäure. Diese von 10 abgezogen, lassen 2,955 CC., und diese mit 0,16557 multiplicirt, geben 0,48925 Grm. statt 0,500 Grm.

Es ist also hier die directe Methode zu Resultaten gekommen, welche der Wahrheit näher stehen, wie dies auch natürlich ist. Ohne Zweifel würde auch die Restmethode ein genaueres Resultat geben, wenn man keinen so grossen Ueberschuss von Kleesäure gäbe, weil doch immer im Titre des Chamäleons selbst eine Fehlerquelle liegt, die nicht ganz ausgeschlossen werden kann.

Bei einer Wiederholung desselben Versuchs mit 0,5 Grm. salpetersaurem Blei wurden 13 CC. Chamäleon auf das kleesaure Bleioxyd und 30,9 CC. auf das Filtrat gebraucht. Dies giebt direct 2,9545 CC. Normalkleesäure = 0,489 Grm. statt 0,500 Grm. salpetersaures Bleioxyd; und nach der Restmethode die dem verbrauchten Chamäleon entsprechenden 7,0226 CC. Normalkleesäure, welche, von 10 abgezogen, 2,9774 CC. Normalkleesäure lassen, die selbst 0,493 Grm. statt 0,500 Grm. geben.

Die einfachste Form, diese Analyse nach der Restmethode und ohne Filtration zu vollenden, ist die folgende, die gleich an einem bestimmten Beispiele erläutert werden kann.

1 Grm. salpetersaures Bleioxyd wurde in ein 300 CC. Glas gebracht, in Wasser gelöst und ein Tropfen Lackmustinctur zugesetzt. Ich liess nun Normalkleesäure aus der Bürette hinzufliessen, so lange noch sichtbar eine weisse Fällung entstand. Dann wurde Ammoniak zuge-tröpfelt, bis die Farbe des Gemenges von dem Tropfen Lackmustinctur lichtblau wurde. Sobald zuverlässig kein Niederschlag mehr entstand, wurde die zugelassene Normalkleesäure notirt (sie betrug 9 CC.), das

300 CC. Glas bis an die Marke gefüllt, und eine halbe Stunde stehen gelassen. Es hatte sich nun der Niederschlag so weit abgesetzt, dass man 100 CC. mit einer Pipette herausziehen konnte. In diesen wurde mit Chamäleon die freie Kleesäure bestimmt und davon 4,3 CC. verbraucht. Diese dreimal genommen sind reducirt gleich 2,931 CC. Normalkleesäure; zieht man diese von den angewendeten 9 CC. ab, so bleiben 6,069 CC. Normalkleesäure als das Maass des salpetersauren Bleioxyds. 6,069 mal 0,16557 geben 1,00484 Grm. statt 1 Grm. salpetersaures Bleioxyd.

Eine andere Maassanalyse für Blei, welche mit Chamäleon vollendet wird, ist von Schwarz angegeben worden. Sie besteht darin, dass das gelöste Bleisalz mit saurem chromsaurem Kali gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, mit einer gemessenen oder sonstwie bestimmten, in jedem Falle überschüssigen Menge eines Eisenoxydulsalzes zersetzt wird und das unzersetzte Eisenoxydulsalz mit Chamäleon gemessen wird. Es beruht diese Analyse auf den Thatsachen, dass das chromsaure Bleioxyd die constante Zusammensetzung eines neutralen Salzes hat, und dass es von einem Eisenoxydulsalz in saurer Lösung in Chromoxyd, Eisenoxyd und ein neutrales Bleisalz mit der zugesetzten Säure verwandelt wird. Eine selbst ziemlich stark mit Salpetersäure und Salzsäure angesäuerte Lösung von salpetersaurem Bleioxyd wird durch einen Ueberschuss von saurem chromsaurem Kali vollständig gefällt. Denn obgleich das chromsaure Bleioxyd von starker Salpetersäure und Salzsäure theilweise gelöst und zersetzt wird, so geschieht dies doch nicht bei einem Ueberschusse von chromsaurem Kali, wenn der Säureüberschuss von dem Kali des chromsauren Kalis gebunden werden kann. Man kann im Filtrate, selbst nach Reduction sämmtlicher Chromsäure, durch Schwefelwasserstoff nicht die mindeste Fällung von Schwefelblei erhalten, und eine abgewogene Menge salpetersaures Bleioxyd giebt bei der Fällung die berechnete Menge des bei 100° C. getrockneten chromsauren Bleioxyds. Sogar frisch gefälltes schwefelsaures Bleioxyd wird bei einem Ueberschuss von saurem chromsaurem Kali fast vollständig in chromsaures Bleioxyd umgesetzt. Der Niederschlag enthält 1 Atom Chromsäure auf 1 Atom Bleioxyd.

Ich fand, dass die Zersetzung des chromsauren Bleioxyds durch Eisenvitriollösung in verdünnter, aber stark saurer Lösung nicht so rasch vor sich geht, und dass sich längere Zeit gelbes chromsaures Bleioxyd absetzte, während die überstehende Flüssigkeit reichlich Eisenoxydul enthielt. Sie kann deshalb in Genauigkeit der Hempel'schen nicht gleichgestellt werden. Bei dieser letzteren ist der zu oxydirende Körper, die Kleesäure, gegen freien Sauerstoff ganz unempfindlich, und der Titre des Chamäleons steht auf denselben Körper, der in dem Niederschlage bestimmt wird. In der Methode von Schwarz kommen zwei Flüssigkeiten von unbestimmtem Titre vor, nämlich die Eisenvitriollösung und das Chamäleon, und es müssen zwei Titrestellungen vorgehen, des Chamäleons zu metallischem Eisen und der Eisenvitriol-

flüssigkeit auf ihren Oxydulgehalt. Will man bestimmte Mengen metallisches Eisen vorher lösen, so ist die Operation viel umständlicher, als bei Hempel und die erhaltene Eisenlösung wegen Unreinheit des Eisens niemals so zuverlässig, als die Lösung von reiner Kleesäure. Endlich ist aber noch die Oxydirbarkeit des Eisenoxyduls während der längere Zeit dauernden warmen Digestion ein ganz entschiedener Nachtheil gegen die Kleesäure.

Zwölftes Capitel.

K u p f e r.

1) Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
67) 2 At. Kupfer .	2 Cu	63,36	6,336 Grm.	0,06336 Grm.
68) 1 At. Kupferoxydul	Cu ₂ O	71,36	7,136	0,07136
69) 2 At. Kupferoxyd	2 CuO	79,36	7,936	0,07936
70) 2 At. tr. Kupfervitriol	2 (CuO + SO ₃)	159,36	15,936	0,15936
71) 2 At. krystall. Kupfervitriol	2 (CuO + SO ₃ + 5 HO)	249,36	24,936	0,24936

2) Eisentitre.

- a) Eisen \times 1,1314 = Kupfer,
 „ \times 1,4171 = Kupferoxyd,
 „ \times 4,453 = kryst. Kupfervitriol.
 b) Schwefels. Eisenoxydulammoniak \times 0,16163 = Kupfer,
 „ „ \times 0,2024 = Kupferoxyd,
 „ „ \times 0,6361 = kryst. Kupervitriol,

Eine auf Reduction des Kupferoxyds durch Traubenzucker in alkalischer Lösung und Bestimmung des gebildeten Kupferoxyduls gegründete Methode ist von Schwarz *) angegeben worden. Sie ist gleich-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, S. 84.

sam die Umkehrung der Zuckerbestimmungsmethode, gründet sich wenigstens auf dieselbe Zersetzung.

Schwarz zersetzt die alkalische Kupferlösung durch einen Ueberschuss von Traubenzucker unter Erwärmung, filtrirt die Flüssigkeit von dem gebildeten Kupferoxydul ab, zersetzt das Kupferoxydul durch Eisenchlorid und Salzsäure, wodurch Eisenchlorür und Kupferchlorid gebildet werden, und bestimmt das Eisenchlorür mit Chamäleon. Ich weiche von diesem Gange nur insofern ab, als ich kein Eisenchlorid anwende, da das gelöste Kupferchlorür die Chamäleonflüssigkeit in derselben Art und viel deutlicher erkennbar zersetzt, weil die gelbe Farbe des Eisenchlorids nicht dazwischen tritt.

Bekanntlich besteht die Trommer'sche Probe, Traubenzucker zu entdecken, in der Anwendung einer alkalischen Kupferlösung. Dieselbe ist nur möglich, wenn gleichzeitig fixe organische Säuren, z. B. Weinsäure, sich in der Lösung befinden. Es entsteht dann eine tief lazurblaue Flüssigkeit, ganz von derselben Farbe, wie das Kupferoxyd-ammoniak. Wird die alkalische Kupferlösung mit Traubenzucker oder Milchzucker erwärmt, so trübt sie sich bei einer etwas höheren Temperatur und erscheint hellgrün, dann nimmt sie eine Missfarbe aus Grünblau und Roth an und endlich tritt die rothe Farbe des Kupferoxyduls immer deutlicher auf, bis zuletzt ein brennend rothes Pulver in der Flüssigkeit suspendirt ist. Dasselbe ist Kupferoxydul, Cu_2O , und in der alkalischen Flüssigkeit unlöslich. Es hat eine compacte, fast krystallinische Structur und kann durch ein Filtrum leicht von der Flüssigkeit getrennt werden. Diese hat jede Spur von der Kupferfarbe verloren und ist entweder farblos oder hellgelb, oder, wenn viel Traubenzucker und Kali vorhanden war, braunroth gefärbt. Eine gelbliche Färbung ist ein sicheres Zeichen, dass alles Kupfer gefällt ist. Kocht man längere Zeit, was ganz überflüssig ist, so wird die Farbe des Niederschlags schmutzig braunroth, was von einer anderen Cohäsion herrührt, und, nach Schwarz, auf das Resultat ohne Einfluss ist, wie ich es auch gefunden habe. Es wird sich demnach das praktische Verfahren bei der Kupferbestimmung in folgender Art gestalten.

Man löst die kupferhaltige gewogene Substanz in Wasser oder Säuren auf, bringt sie in eine Kochflasche und stumpft den grossen Ueberschuss der Säure mit kohlensaurem Natron ab, setzt eine kleine Menge neutrales weinsaures Kali zu und löst. Es entsteht bei neutralen Salzen ein hellgrüner Niederschlag von weinsaurem Kupferoxyd. Man giebt jetzt ätzendes Kali oder Natron hinzu, bis Alles zu einer tief blauen Flüssigkeit gelöst ist. Sollte dies nicht sogleich eintreten, sondern ein Niederschlag bleiben, so fügt man noch etwas weinsaures Kali hinzu. Man erwärmt die Flüssigkeit im Wasserbade oder über einer kleinen Weingeistflamme auf 40 bis 50° R. und setzt reinen Stärkezucker oder Honigzucker, selbst reinen weissen Honig hinzu. Es treten nun die oben beschriebenen Farbenänderungen der Reihe nach ein.

Sehr gut ist es, öfters umzuschütteln, damit kein Theil der Flüssigkeit zu stark erhitzt werde. Wenn der Niederschlag die brennend rothe Farbe angenommen hat, nimmt man das Glas vom Feuer, verdünnt etwas mit Wasser und giesst die Flüssigkeit auf ein bereits vorbereitetes nasses Filtrum von gutem, leicht durchlassendem Papier.

Man süsst den Niederschlag mit heissem Wasser aus, bis dasselbe geschmack- und farblos abläuft. Sollte anfänglich etwas von dem Niederschlag mit durchgehen, so giesst man noch einmal auf. Wenn man zu schwach erhitzt hat, so ist das Kupferoxydul gelb und Hydrat. Es setzt sich dann aus dem Filtrate nach längerer Ruhe noch etwas Kupferoxydul ab, welches der ersten Probe entgeht. Es haftet so fest am Boden, dass man die Flüssigkeit am folgenden Tage rein abgiessen und den Niederschlag abwaschen kann, um ihn noch nachträglich in Salzsäure zu lösen und mit Chamäleon zu messen. Wenn die Flüssigkeit vor dem Abfiltriren gekocht hat, so findet das Durchlaufen von Kupferoxydul weniger statt. Hat sie stark oder lange gekocht, so wird das Kupferoxydul, wie schon erwähnt, schmutzig braunroth. Dieses Oxydul schwebt lange in der Salzsäure, ehe es sich löst, so dass ich fast vermuthete, es wäre metallisches Kupfer, dessen Farbe es zeigte. Zuletzt löste es sich aber vollständig auf und gab auch dasselbe Resultat, wie weniger lange gekochte Niederschläge. Das ausgewaschene Filtrum sammt Niederschlag bringt man in eine weithalsige Flasche, schüttet eine gute Menge Kochsalz hinzu und dann Salzsäure. Das Kupferoxydul löst sich zu farblosem Kupferchlorür. Da dies ziemlich schwerlöslich ist, so ist das Kochsalz zugegeben, welches damit eine leicht lösliche Doppelverbindung bildet. Die vollkommen farblose Flüssigkeit, verdünnt man noch ansehnlich und lässt unter beständigem Umschütteln das Chamäleon hinzufliessen. Die Anwesenheit der Filterstücke in der Flüssigkeit hindert durchaus nicht die Anwendung des Chamäleons, da man nach geschehener Uebersättigung die rosenrothe Farbe oft lange Zeit stehen sieht.

Die Berechnung gründet sich auf folgende Thatsachen: 1 Atom Kupferoxydul, welches 2 At. Kupfer enthält, nimmt 1 At. Sauerstoff auf; 2 At. Eisenoxydul, welche 2 At. Eisen enthalten, nehmen ebenfalls 1 At. Sauerstoff auf; folglich ist 1 At. Eisen oder Eisendoppelsalz gleich 1 At. Kupfer oder einer Kupferverbindung, welche 1 At. Kupfer enthält. Es ist demnach 28 Eisen = 31,68 Kupfer = 39,68 Kupferoxyd = 124,68 kryst. Kupfervitriol; und 196 schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak sind denselben Werthen gleich. Hat man das Chamäleon auf Kleesäuretitre stehen, so ist 1 CC. Kleesäure = $\frac{2}{1000}$ eines Atoms von Kupfer oder Kupferverbindung, weil 1 At. Kleesäure eben so viel Sauerstoff aufnimmt, als 2 At. Kupfer im Oxydul. Es wurden folgende Analysen gemacht:

0,606 Grm. galvanisch gefälltes Kupfer wurde in Salpetersäure gelöst, die freie Säure mit kohlen-saurem Natron abgestumpft, dann wein-

saures Kali und Aetzkali bis zur Lösung hinzugesetzt. Die erwärmte Flüssigkeit wurde mit Honigzucker versetzt und bis zum Rothwerden erwärmt, dann filtrirt und mit heissem Wasser ausgesüsst, der Niederschlag sammt Filtrum in eine weithalsige Flasche gebracht, mit Kochsalz und Salzsäure versetzt und mit Chamäleon titirt.

Der Titre des Chamäleons war in zwei ganz gleichen Versuchen: 1 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak = 10,8 CC. Chamäleon.

Im obigen Falle wurden 39,9 CC. Chamäleon verbraucht. Diese auf das Eisendoppelsalz bezogen, geben 3,694 Grm. desselben, und diese Zahl mit 0,16163 multiplicirt, giebt 0,597 Grm. Kupfer statt 0,606 Grm.

1,007 Grm. galvanisches Kupfer, eben so behandelt, erforderten 66,4 CC. Chamäleon = 6,148 Grm. Eisendoppelsalz. $6,1472 \times 0,16163 = 0,9937$ Grm. Kupfer statt 1,007 Grm.

Eine andere Bestimmung des Kupfers, die mit Chamäleon beendigt wird, ist von meinem Sohne Carl *) angegeben worden.

Die bekannte Thatsache, dass Kupferoxydsalze von metallischem Eisen gefällt werden und dieses in Oxydul übergeht, liegt dem Verfahren zu Grunde. Die Menge des Eisenoxydulsalzes wird durch übermangansaures Kali bestimmt.

Man bringt das gelöste Kupfersalz mit einigen Tropfen Salzsäure und etwa $\frac{1}{4}$ reinem Kochsalz in ein mit einem eingeriebenen Stöpsel gut schliessendes Glas und dazu eine Anzahl weicher Eisendrähte. Es tritt sogleich die Reduction ein, die durch eine gelinde Wärme von 25 bis 30° R. beschleunigt wird. In dem Maasse, als die Ausscheidung des Kupfers vor sich geht, wird die Oberfläche der Reduction grösser, so dass in einer Zeit von 1 bis 2 Stunden alles Kupfer metallisch ausgeschieden ist. Es lässt sich alsdann durch Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung keine Spur Kupfer nachweisen. — Es ist dabei Folgendes zu beachten. Die Lösung darf nicht zu sauer sein, indem alsdann sich neben der Reduction noch Eisen auflöst. Auch ist es gut, keine zu starke Wärme einwirken zu lassen, indem dadurch ein basisches Eisenoxydsalz als ein flockiger Niederschlag sich ausscheidet, der auf Chamäleon ohne Wirkung ist. — Nach vollendeter Reduction, was man an der hellen Farbe der Flüssigkeit erkennt, hat man an der Stelle des Kupferoxydsalzes ein Eisenoxydulsalz nach der Formel $\text{CuO} + \text{SO}_3 + \text{Fe} = \text{FeO} + \text{SO}_3 + \text{Cu}$. Es folgt jetzt die Titrirung mit übermangansaurem Kali. Man verdünnt die Flüssigkeit zu 300 oder 500 CC. mit dem ausgeschiedenen pulverigen Kupfer, von der man 50 oder 100 CC. mit der Pipette herauszieht und mit Chamäleon titirt. Dadurch ist es möglich, mehrere Controlanalysen mit derselben Flüssigkeit zu machen, um ein richtigeres Resultat zu erhalten. Das Cementkupfer setzt sich leicht ab und wird von der Pipette nicht aufgesogen. Die geringe Menge Koch-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 92, S. 97.

salz und die freie Säure befördern durch vermehrte Leitungsfähigkeit die Zersetzung.

Es mögen hier einige Analysen folgen:

1,120 Grm. krystallisirter Kupfervitriol wurden so behandelt. 50 CC. von der zu 300 CC. verdünnten Flüssigkeit forderten 5 CC. Chamäleon, also die ganze Menge 30 CC. Die Stärke des Chamäleons war für $\frac{1}{2}$ Grm. Eisen zu 60 CC. gefunden worden.

Man berechnet erst das Eisen, welches hier ersichtlich 0,25 Grm. betragen muss, und multiplicirt dies mit dem an der Spitze stehenden Quotienten des Atomgewichts der Verbindung, dividirt durch das Atomgewicht des Eisens (28), 0,25 mal 4,453 giebt 1,113 Grm. Kupfervitriol statt der genommenen 1,120 Grm.

In einem anderen Falle wurden für 1 Grm. Kupfervitriol 1,004 Grm. gefunden; für 1,4627 Grm. Kupfervitriol wurden 1,468 Grm. erhalten.

Rothkupferdraht wurde derselben Behandlung unterworfen. In der salpetersauren Lösung wurde die Salpetersäure durch Kochen mit Salzsäure zerstört und um ein Bedeutendes eingedampft. Der Ueberschuss an Säure wurde durch kohlen-saures Natron bis zur geringen sauren Reaction weggenommen, wodurch zugleich die zur besseren Leitungsfähigkeit nöthige Menge Kochsalz gebildet wurde.

0,5 Grm. Rothkupferdraht titirte sich zu 0,5001 Grm., in einem anderen Falle zu 0,501 Grm.

Die Analyse des Messings geschieht nach derselben Art, indem das Zink keineswegs störend einwirkt.

Ein Eisengehalt würde sich als Kupfergehalt berechnen, wenn er vorhanden wäre. Man kann das Eisen getrennt bestimmen, wenn man die Lösung mit reinem Zink vollkommen ausfällt, wo dann das Eisen als Oxydul übrig bleibt und mit Chamäleon direct bestimmt wird. Andere Metalle, welche ebenfalls von Eisen gefällt werden, müssen durch analytische Operationen vorher getrennt werden. Diejenigen Metalle, welche in chemischer Beziehung dem Eisen sehr nahe stehen, wie Zink, Nickel, Mangan, haben nicht den geringsten Einfluss auf die Reduction und können als Oxyde neben dem Kupferoxyd in Lösung sein.

Man hatte bei dieser Bestimmung die Gelegenheit gehabt, zu beobachten, dass das ausgeschiedene Cementkupfer allmählig von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure zu einem Kupferoxydsalz auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure aufgelöst wird. Ausgewaschenes Cementkupfer wurde mit viel destillirtem Wasser zersetzt und einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. Nach 10 Minuten zeigte die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff schon eine deutliche Reaction auf Kupfer, und nach einer Stunde machte das durch Schwefelwasserstoff entstehende Schwefelkupfer die Flüssigkeit undurchsichtig. Es lag nun der Gedanke nahe, dass bei der Oxydation sich auch schweflige Säure gebildet habe, und dieselbe ward auch durch das empfindliche Löwenthal'sche Reagens (Dingl. Journ. CXXX, 398), welches eine verdünnte

Lösung von Ferridcyankalium mit einigen Tropfen einer oxydulfreien Eisenchloridlösung ist, in der That aufgefunden. Wahrscheinlich hat diese Erscheinung in der grossen Oberfläche des metallischen Kupfers ihren Grund.

Dreizehntes Capitel.

Traubenzucker.

(Honigzucker, Krümelzucker, Fruchtzucker, Harnzucker.)

1 Grm. schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak = 0,114 Grm. Traubenzucker.

Die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers gründet sich auf die Zersetzung einer alkalischen Kupferlösung durch diesen Körper. Das Kupferoxyd ist jedoch nur in alkalischen Flüssigkeiten löslich, welche fixe organische Säuren, wie Weinsäure oder Citronensäure, enthalten. Wenn eine solche Kupferlösung mit Traubenzucker erwärmt wird, so wird sie zuerst grünlich und trüb, dann wechselt die Farbe rasch bei fortschreitender Erwärmung durch verschiedene Töne von Braun und Grün, bis sie endlich in ein brennendes Roth übergeht. Es ist dies die Farbe des Niederschlags, welcher Kupferoxydul ist. Mit dieser Kupferflüssigkeit wurde die Gegenwart des Traubenzuckers schon seit längerer Zeit, nach Trommer, entdeckt und später, nach Barreswill, bestimmt. Am vollständigsten wurde diese Analyse durch Fehling *) ausgebildet. Er bestimmte das Verhältniss des Kupfersalzes zu dem Traubenzucker auf empirischem Wege und gab eine bestimmte Zusammensetzung der Flüssigkeiten an, welche bei der Ausführung der Arbeit am zweckmässigsten erscheint.

Fehling fand, indem er zu einem bestimmten Volum Kupferlösung eine titrirte Lösung vom Zucker setzte, bis das Kupfersalz vollkommen zersetzt war, dass auf 1 At. Traubenzucker 10 At. Kupfervitriol kamen. Diese Thatsache wurde auch von Neubauer bestätigt. Danach würden 180 Traubenzucker 1246,8 Grm. Kupfervitriol zersetzen, oder auf 5 Grm. Traubenzucker kommen 34,64 Grm. Kupfervitriol. Lösen wir diese Menge Kupfervitriol zu 1 Litre Flüssigkeit, so werden 100 CC. dieser Flüssigkeit einem halben Gramm Traubenzucker entsprechen.

Damit die Kupferlösung ihrem Zwecke entspreche, darf sie durch längeres Stehen, durch Licht und Wärme keine Zersetzung erleiden. Dieses findet aber nur bei Beobachtung gewisser Verhältnisse statt.

Die Kupferlösung wird in folgender Art bereitet: Man wäge 34,64 Grm. reinen lufttrockenen Kupfervitriol genau ab und löse ihn in 160 CC. destillirtem Wasser. Auf der anderen Seite löse man 150 Grm.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 72, S. 106.

neutrales weinsaures Kali in 600 — 700 CC. ätzender Natronlauge von 1,12 specif. Gewicht in der Litreflasche selbst auf und füge die Kupfervitriollösung allmählig hinzu, und nach geschehener Auflösung fülle man die Litreflasche bis an die Marke an.

Diese Flüssigkeit wird gewöhnlich in der Art angewendet, dass man eine bestimmte Menge derselben in einer Porcellanschale zum Kochen erhitzt, wobei sie selbst nicht getrübt werden darf und nun die zuckerhaltige Flüssigkeit hinzufügt, bis zuletzt alles Kupfersalz zersetzt ist. Es tritt dies erst rasch in der Siedhitze ein und man muss die Schale so lange über der Flamme lassen und sie nur zuweilen abnehmen, damit das Kochen unterbrochen und durch Absetzen des Niederschlags die blaue Farbe der Flüssigkeit sichtbar werde. Eine Flüssigkeit, die umgerührt ganz roth erscheint, hat nach dem Absetzen oder Filtriren noch häufig einen Stich ins Blaue. Am besten erkennt man, dass die Zersetzung noch nicht beendet sei, daran, dass beim Eintropfeln von neuer Zuckerlösung auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich eine hellgelbe Wolke zeigt. Dies ist das Hydrat des Kupferoxyduls, welches durch längeres Erhitzen die hochrothe Farbe annimmt. Um es also deutlich wahrzunehmen, wird die Flüssigkeit so lange nicht bewegt. Wenn die hellgelbe Wolke erschienen ist, schüttelt man um und giebt von neuem einige Tropfen Zuckerlösung hinzu. Macht man den Versuch in einer Kochflasche, so sieht man die hellgelbe Schicht durch das Glas ganz deutlich obenauf liegen. Diese Farbenveränderung tritt bei concentrirten Flüssigkeiten deutlicher als bei verdünnteren ein, bei stark alkalischen und sehr heißen rascher, als bei weniger alkalischen und kälteren. Sobald der letzte Tropfen Zuckerlösung keine Wölkehen mehr erzeugt, liest man die Menge der verbrauchten Flüssigkeit ab. Sie enthält diejenige Menge Zucker, welche der in Anwendung genommenen Kupferlösung entspricht, und wird danach auf ihren Procentgehalt berechnet.

Diese Methode weicht von den bisher üblichen dadurch ab, dass die zu untersuchende Flüssigkeit und nicht die Maassflüssigkeit in die Bürette kommt. Es ist dies allerdings ein Uebelstand, welcher mit der jetzigen Methode verknüpft ist. Alle festen, zuckerhaltigen Körper müssen deshalb erst in eine Lösung von bestimmtem Volum verwandelt werden, ehe man sie aus der Bürette eingiessen kann.

Es lag dadurch der Wunsch nahe, der Zuckeranalyse eine mehr directe Form zu geben, nämlich das Kupferoxydul als das Maass des Zuckers anzusehen und seine Menge durch Lösung in Salzsäure und Abmessung mit Chamäleon zu bestimmen.

Leider hat diese Methode, wie auch schon Schwarz gefunden, welcher sie zuerst andeutete, noch nicht zu übereinstimmenden Resultaten geführt. Eine Kupferflüssigkeit von anderer Zusammensetzung giebt auch andere Resultate, ohne dass die Umstände genau bekannt sind, wodurch sich die Resultate ändern. Die besten Resultate erhält

man, wenn man dieselbe Kupferflüssigkeit, mit der man die Analyse machen will, mit reinem Traubenzucker vorher bestimmt. Da man vorher die Menge des Zuckers nicht kennt, so kann man auch die Menge der Kupferlösung nicht so nehmen, dass sie einem bestimmten Verhältniss zum Zucker entspreche. Ich will hier die Versuche mittheilen, welche ich zur Aufklärung dieses Punktes angestellt habe.

Aus einem sehr reinen geläuterten Honig waren dicke Massen von Honigzucker herauskrystallisirt, die sich zu diesen Versuchen zu eignen schienen. Sie wurden auf einem Trichter rein ablaufen gelassen, in sehr wenigem Wasser mit etwas Weingeist durch Wärme gelöst, filtrirt und noch einmal krystallisirt. Die Krystalle wurden mit verdünntem Weingeist ausgewaschen und über Chlorcalcium vollkommen getrocknet. Sie waren vollkommen farblos. Dieser Zucker ist sehr süß, was bei künstlichem Stärkezucker häufig weniger der Fall ist. Man kann ihn als sehr reinen natürlichen Honig- oder Traubenzucker betrachten.

Von diesem Zucker wurden 0,5 Grm. abgewogen, in Wasser gelöst und ein Ueberschuss von alkalischer weinsaurer Kupferlösung hinzugefügt; das Ganze wurde bis zum Kochen und vollständigen Niederschlagen des Kupferoxyduls erhitzt. Wenn man das Gefäss etwas neigt, so sieht man am Rande deutlich, ob die Flüssigkeit eine blaue Farbe hat, was nothwendig ist. Sollte es nicht der Fall sein, so muss man eine grössere Menge der Kupferlösung hinzufügen. Wenn das Kupferoxydul brennend roth erscheint, so ist zu wenig Kupferlösung vorhanden. Wenn letztere im Ueberschuss ist, sieht das Kupferoxydul tief violett aus. Die rothe Farbe des Niederschlags wird durch die blaue der Lösung fast ganz gedeckt, sowie auch galvanisch gefälltes Kupfer inmitten einer Kupfervitriollösung fast schwarz aussieht.

Wenn die Flüssigkeit einige Zeit gekocht hat und noch überschüssiges Kupfer in Lösung durch die blaue Farbe erkannt wird, so lässt man sie etwas erkalten, bringt sie auf ein Filtrum und wäscht sie mit Wasser aus. Den Trichter stellt man auf eine weithalsige Flasche, stösst das Filtrum durch und spritzt den grössten Theil des Niederschlags in die Flasche. Das Filtrum bringt man in die Fällungsflasche zurück, setzt Salzsäure und etwas Kochsalz zu, zerreisst es durch Umschütteln und titrirt zuerst diesen Theil aus der bis 0 gefüllten Chamäleonbürette, und dann sogleich die grosse Menge, welche ebenfalls in Salzsäure gelöst worden ist. Wenn sich auch noch eine Trübung von Kupferchlorür darin befindet, so schadet dies nichts, indem dieselbe während des Zusatzes des Chamäleons verschwindet und die vorher farblose Lösung die grüne Farbe der Kupferoxydsalze annimmt. Der Punkt der Vollendung der Operation ist leicht zu erkennen; die rein grüne Farbe der Lösung nimmt von der rothen des Chamäleons einen violetten Schein an. Jetzt wird abgelesen. Den Titre des Chamäleons nimmt man am besten mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak und berechnet die gebrauchten CC. Chamäleon auf dieses Salz und dann auf Traubenzucker.

0,5 Traubenzucker gebrauchten in sechs Versuchen

- 1) 47,3 CC. Chamäleon
- 2) 46,7 „ „
- 3) 47 „ „
- 4) 49 „ „
- 5) 45,3 „ „
- 6) 46,2 „ „

im Mittel 46,916 CC. Chamäleon.

1 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak war = 10,7 CC. Chamäleon.

Obige 46,916 CC. Chamäleon sind demnach = 4,384 Grm. des Eisendoppelsalzes = 0,5 Grm. Traubenzucker; folglich 1 Grm. Traubenzucker = 8,768 Grm. Eisendoppelsalz, und 1 Grm. dieses Salzes = $\frac{1}{8,768} = 0,114$ Grm. Traubenzucker.

Da das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak genau $\frac{1}{7}$ metallisches Eisen enthält, so ergibt sich daraus auch die Beziehung zu metallischem Eisen, im Fall man sich des Eisendrahtes zur Titrenehmung bedient hätte.

Die oben erhaltenen Zahlen der Chamäleonmenge für eine gleiche Menge Traubenzucker lassen allerdings den Wunsch nach grösserer Uebereinstimmung übrig, und auch Schwarz hat die Umkehrung seiner Kupferbestimmung nicht zur Zuckeranalyse empfehlen zu können geglaubt. Gleichwohl ist die Uebereinstimmung fast eben so gross, als bei der ersten Zuckerbestimmungsmethode.

Mittelst dieser Methode kann man die Quantität des Traubenzuckers in natürlichen Säften und Früchten bestimmen.

2 Grm. einer Feige wurden, in dünne Scheiben zerschnitten, mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit abfiltrirt. Die erste Abkochung wurde für sich mit alkalischer Kupferlösung gekocht und in bekannter Weise behandelt. Das in Salzsäure gelöste Kupferoxydul erforderte 81,6 CC. Chamäleon (Titre: 1 Grm. Eisendoppelsalz = 10,7 CC.); die zweite Abkochung erforderte 25,6 CC. Chamäleon; und zuletzt wurden die faserigen Reste der Feige noch mit Kupferlösung gekocht, auf dem Filtrum die roth gewordenen Stücke ausgesüsst, dann mit Salzsäure übergossen und abfiltrirt. Sie zerstörten nur noch 1,8 CC. Chamäleon. Es sind also im Ganzen 109 CC. Chamäleon verbraucht worden. Diese berechnen sich zu 10,19 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, und diese mit 0,114 multiplicirt, geben 1,16166 Grm. Traubenzucker in 2 Grm. Feige, = 58,083 Proc.

Da sich das Gewebe der Feige und anderer getrockneter Früchte so schwer zertheilen lässt, so versuchte ich die Stücke mit grobkörnigem Quarzsande zu zerstossen. Es geschah in einem grossen messingenen Mörser. Durch allmählig vermehrten Zusatz von Sand verwandelt sich die anfänglich zähe, klumperige Masse in ein ganz gleichmässiges,

feuchtes Pulver, welches das Wasser mit grosser Leichtigkeit durchlässt. Es wurde auf ein Filtrum gebracht und mit kochendem Wasser ausgelaugt, bis das abfliessende Wasser mit alkalischer Kupferlösung im Sieden ganz klar blieb. Die fernere Behandlung geschah wie oben. Die Hauptmasse des Kupferoxyduls wurde in eine 500 CC. Flasche gespült und mit Salzsäure versetzt. Es entstand eine reichliche Menge von Kupferchlorür, welche sich nicht löste, bis ein guter Zusatz von Chlorkalium hinzukam. Die Flasche wurde bis an die Marke angefüllt, umgerüttelt und daraus 100 CC. herauspipettirt. Sie forderten

1) 20,4 CC.

2) 20,4 „

im Ganzen also 102 CC.

Das Filtrum allein gebrauchte 2,2 CC. Chamäleon und der Nachlauf des Filtrats 2,8 CC., im Ganzen also 107 CC. Chamäleon = 10 Grm. Eisendoppelsalz = 1,14 Grm. Traubenzucker. Dies macht 57 Proc.

Die Uebereinstimmung mit der vorigen Probe ist genügend, da die einzelnen Stücke einer Feige nicht als vollkommen gleichhaltig an Zucker können angesehen werden.

10 CC. frisch gepresster Saft einer süssen Orange, in bekannter Weise behandelt, erforderten 38,5 CC. Chamäleon = 3,6 Grm. Eisendoppelsalz; diese entsprechen 0,4104 Grm. Traubenzucker oder 4,104 Proc., wenn wir das specif. Gewicht des Saftes nicht näher berücksichtigen.

Die Beispiele reichen hin, um zu zeigen, dass das Verfahren sich sehr gut zur Bestimmung des Zuckers in natürlichen Säften und Früchten eignet. Man wird damit den Zuckergehalt des Mostes der Trauben in verschiedenen Perioden der Reife, von verschiedenen Reben und Standorten, der Würze, des Bieres, des gegohrenen Weines, der süssen Beeren, des diabetischen Harns bestimmen können.

Die Säfte gefärbter Früchte könnten nach diesem Verfahren direct, nach Fehling nach vorheriger Klärung mit Kalkmilch und Thierkohle, analysirt werden.

Es ist noch zu bemerken, dass eine verdünnte Lösung von Traubenzucker oder von Honig durch Chamäleon sogleich roth gefärbt wird, und dass die Farbe längere Zeit stehen bleibt.

Ein zerrissenes, in Wasser suspendirtes Filtrum entfärbt die Chamäleonflüssigkeit sehr langsam, etwa so, wie die verdünnte Farbe von selbst verschwindet, und es kann damit die plötzliche Zerstörung der Farbe durch das Kupferchlorür gar nicht verwechselt werden.

Rohrzucker und rohrzuckerhaltende Flüssigkeiten, wie der Saft der Runkelrübe, des Zuckerrohrs, des Zuckerahorns müssen einer vorläufigen Operation unterworfen werden, wodurch der Rohrzucker in Traubenzucker übergeführt wird. Es geschieht durch andauerndes Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. Von Runkelrübensaft werden 15 bis

20 CC. mit 12 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 engl. Schwefelsäure und 5 Wasser) zwei Stunden lang in einer Kochflasche im Wasserdampfbade erwärmt, dann sogleich die Kupferflüssigkeit zugesetzt und die Fällung des Kupferoxyduls bewirkt. 100 Thle. Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) sind gleich 95 Thln. Rohrzucker ($C_{12}H_{11}O_{11}$). 10 CC. der Fehling'schen Kupferlösung sind gleich 0,0475 Grm. Rohrzucker, und die vor diesem Capitel stehende Zahl von Traubenzucker muss, um für Rohrzucker zu gelten, mit $\frac{95}{100}$ multiplicirt werden.

Die Verwandlung von Stärke in Traubenzucker kann auf dieselbe Weise, jedoch weniger sicher bewirkt werden. 1 Grm. Amylum wird in 10 CC. kaltem Wasser aufgeschlämmt und unter Umschwenken zu Kleister gekocht, dann 12 Tropfen obiger verdünnter Schwefelsäure zugesetzt und 6 bis 10 Stunden gekocht oder 24 bis 36 Stunden im Dampfbade erhitzt, wobei das verdunstete Wasser ersetzt werden muss. Die Prüfung, ob alles Stärkemehl in Traubenzucker verwandelt sei, ist sehr umständlich und besteht eigentlich in mehreren wirklichen Analysen bei zwischenzeitlicher Erhitzung von einigen Stunden, wobei man sieht, ob die Zuckermenge nicht mehr zugenommen habe.

Es ist noch zu bemerken, dass auch Milchzucker die alkalische Kupferlösung direct zersetzt, aber in ganz anderem Verhältniss als Traubenzucker, denn während 1 Grm. des letzteren 6,928 Grm. Kupfervitriol zersetzt, reducirt 1 Grm. Milchzucker, nach Neubauer, 4,331, nach Mathäi 4,158 Grm. Kupfervitriol, und 10 CC. der Fehling'schen Probeflüssigkeit entsprechen 0,08 Grm. Milchzucker.

Im Allgemeinen lässt die ganze Methode der Zuckerbestimmung noch Manches zu wünschen übrig, und es muss künftigen Arbeiten vorbehalten bleiben, neue Methoden zu finden oder die alten zu verbessern.

Vierzehntes Capitel.

Blutlaugensalz (Ferrocyankalium).

1) Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
72) 2 At. Blutlaugensalz	$2(\text{FeCy} + 2 \text{KaCy} + 3 \text{aq.})$	422,22	42,222 Grm.	0,42222 Grm.

2) Eisentiire.

Eisen \times 7,54 = kryst. Blutlaugensalz. Log. = 0,8773713.

Eisendoppelsalz \times 1,077 = „ „ Log. = 0,0322157.

Die Methode, das Blutlaugensalz durch Chamäleon zu bestimmen, ist von de Haen *) unter Leitung von Fresenius ermittelt worden. Sie stellen den Titre des Chamäleons auf chemisch reines Blutlaugensalz und messen damit das unbekannte Salz. Es wird also dabei der Körper mit sich selbst gemessen. Es findet jedoch auch eine bestimmte Beziehung zu den übrigen Titren des Chamäleons statt. Das Blutlaugensalz ($\text{FeCy} + 2 \text{KaCy} + 3 \text{aq.}$) verhält sich nämlich wie ein Eisenoxydulsalz und es geht das Eisencyanür (FeCy) in Cyanid (Fe_2Cy_3) über, wobei es also, wie aus der Formel ersichtlich, nur $\frac{1}{2}$ At. Cyan oder auf 2 At. Cyanür 1 At. Cyan aufzunehmen hat. Aus 2 At. Blutlaugensalz entsteht 1 At. Ferridcyanalium (Gmelin's rothes Blutlaugensalz) genau wie in der Darstellung dieses Salzes durch Chlor. 1 At. Cyankalium wird zersetzt, indem das Kalium an Chlor tritt, welches bei Chamäleon aus Salzsäure und der Uebermangansäure erzeugt wird, und sein Atom Cyan wirft sich auf die 2 At. Eisencyanür, wodurch das Fe_2Cy_3 entsteht. Es müssen also äquivalente Mengen Blutlaugensalz und metallisches Eisen, zu Oxydul gelöst, gleiche Mengen Chamäleon gebrauchen. Dies ist auch durch den Versuch bewahrheitet worden.

De Haen verlangt eine Lösung von reinem Blutlaugensalz, auf welche der Titre gestellt wird. Da aber diese Lösung bis jetzt keinen anderen Zweck und Gebrauch in der Maassanalyse gefunden hat, so scheint es mir überflüssig, die vielen bereits vorhandenen Flüssigkeiten noch durch eine neue zu vermehren; da derselbe Zweck auch durch die anderen Titre des Chamäleons vollkommen erreicht werden kann.

Die Operation führt sich nun in der folgenden Art aus: Das auf Blutlaugensalz zu prüfende Salz wird abgewogen, in Wasser gelöst und so stark verdünnt, dass ungefähr nur 0,1 Grm. des Salzes auf 100 CC. Flüssigkeit kommen. Dann wird stark mit Salzsäure angesäuert. Zu dieser Flüssigkeit wird das Chamäleon unter Schütteln oder Umrühren hinzugesetzt. Ich mache diese Operation in einer sehr weissen Porcellanschale, worin man die Farbenveränderung am besten erkennen kann. Bei dem Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit milchig trübe, mit einem Stich ins Blaue. Durch Zusatz von Chamäleon, dessen Farbe augenblicklich verschwindet, entsteht mit dem gebildeten Ferridcyanalium eine gelblich grüne, sehr lustere Farbe, welche in Verbindung mit der Trübung die grösste Aehnlichkeit mit den Urangläsern hat, die man in Glasläden findet. Später geht die Farbe etwas ins Graue über, aber trotz der Trübung erkennt man die eigenthümliche Farbe des Cha-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 90, S. 160.

mäleons doch deutlich. Am anderen Tage ist alle Trübung verschwunden und die reine Farbe des rothen Blutlaugensalzes, dessen Lösung gelb ist, eingetreten. Wäre diese Trübung nicht, so würde man das Ferrocyankalium sehr gut als Titresubstanz für Chamäleon gebrauchen können. Es bleibt dadurch allerdings eine kleine Unsicherheit in der Beurtheilung der Erscheinung, und die von de Haen mitgetheilten Analysen haben nicht diejenige Uebereinstimmung, die man bei Anwendung chemisch reiner Stoffe erwarten kann. Die Resultate liegen nämlich zwischen 99,6 und 100,4 Proc., haben also eine Differenz von 0,8 Proc. Da beide Analysen mit chemisch reinem Salze angestellt waren, so nehmen sie den Rang einer Titrestellung ein, und es ist klar, dass der Titre selbst um die obige Grösse von 0,8 Proc. unsicher ist. Es liegt dies, wie bemerkt, in der Trübheit der Erscheinung.

0,5 Grm. chemisch reines Blutlaugensalz wurde in viel Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit Chamäleon abgemessen. Es wurden verbraucht

- 1) 5,1 CC. Chamäleon
- 2) 5,2 „ „
- 3) 5,1 „ „
- 4) 5,1 „ „

in der Mehrzahl also 5,1 CC. Chamäleon.

$\frac{1}{4}$ Grm. weichester Stabeisendraht erforderte, frisch gelöst, 19,6 CC. desselben Chamäleons. Es ist demnach 1 CC. Chamäleon = $\frac{0,25}{19,6}$ = 0,012755 Grm. Eisen. Diese mit 5,1 multiplicirt, geben 0,06505 Grm. Eisen, und diese mit 7,54 multiplicirt, geben 0,49047 Grm. statt 0,500 Grm. Blutlaugensalz.

1 Grm. reines Blutlaugensalz verbrauchte 10,4 CC. Chamäleon. Diese mit 0,012755 multiplicirt, geben 0,13265 Grm. Eisen, und diese mit 7,54 multiplicirt, geben 1,0001 statt 1,000 Grm. Blutlaugensalz. *

Man ersieht hieraus, dass man auch, ohne den Titre durch Blutlaugensalz selbst zu bestimmen, zu sehr befriedigenden Resultaten gelangt. Für einen Blutlaugensalzfabrikanten, welcher wohl von dieser Titirmethode den ausgedehntesten Gebrauch machen dürfte, ist es jedoch bequemer, eine titrirte Lösung von chemisch reinem Blutlaugensalz vorrätzig zu halten. Es verhält sich alsdann die Reinheit der Salze wie die zur Hervorbringung der rothen Farbe nöthigen CC. Chamäleon.

Gesetzt, man habe auf eine gewisse Menge reines Blutlaugensalz 80 CC. Chamäleon verbraucht und auf die gleiche Menge unreines nur 70, so ist die procentische Reinheit $\frac{70}{80}$.

Setzt man, um Procente zu erhalten,

$$\frac{70}{80} = \frac{x}{100}, \text{ so ist } x = \frac{70 \cdot 100}{80} = 87,5 \text{ Proc.}$$

Ich will hier noch bemerken, dass ein Versuch, das Ferrocyanalium, durch eine Lösung von doppelt chromsaurem Kali zu bestimmen, keine befriedigende Resultate gegeben hat. Dieses Salz zersetzt allerdings durch Sauerstoffabgabe an die vorhandene freie Salzsäure, und dadurch bewirkte Chlorbildung des Ferrocyanalium in Ferridcyanalium, und es konnte die Abwesenheit des ersten Salzes durch eine Betupfungsprobe mit reinem Eisenchlorid ermittelt werden. Allein die Analyse wird dann eine Betupfungsanalyse, über die ich mich schon früher ausgesprochen habe, und das Anhören des Entstehens eines blauen Niederschlags geht so sehr durch alle Grade der Schwächung, dass ein bestimmtes Wahrnehmen der Grenze schwierig ist. Da die Methode offenbar unter der de Haen'schen steht, so habe ich die fernere Verfolgung dieses Weges aufgegeben.

Funfzehntes Capitel.

Ferridcyanalium. Rothes Blutlaugensalz.

(Gmelin's Salz.)

1) Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
73) Ferridcyanalium.	$Fe_2Cy_3 + 3KaCy$	329,33	32,933 Grm.	0,32933 Grm.

2) Eisentitre.

Eisen $\times 11,76 =$ Ferridcyanalium. *Log.* = 1,0704073.

Eisendoppelsalz $\times 1,68 =$ „ „ *Log.* = 0,2253093.

Das Ferridcyanalium wird in alkalischer Lösung mit Bleioxyd gekocht und dadurch reducirt, indem sich Bleihyperoxyd und gewöhnliches Blutlaugensalz bildet. Das letztere wird durch Filtration getrennt und mit Chamäleon bestimmt, wie im vorigen Capitel gezeigt wurde.

Als reducirendes Mittel wurde zuerst Bleioxyd angewendet, welches, mit Wasser zerrieben, im fein zertheilten Zustande zu der mit Aetzkali versetzten, ziemlich concentrirten Lösung des Blutlaugensalzes hinzugefügt und damit gekocht wurde, bis die überstehende Flüssigkeit

durch ihre Entfärbung die Zerstörung des Ferridcyankaliums anzeigte. Es wurde dann filtrirt und mit Chamäleon gemessen.

Noch einfacher konnte man die zersetzte Flüssigkeit in ein 300 CC. Glas bringen, absetzen lassen, was leicht geschieht, und zweimal eine Probe von 100 CC. herausziehen. Diese wurde mit Salzsäure stark angesäuert und mit Chamäleon gemessen. Es entstand dann immer ein weisser Niederschlag von Ferrocyanblei, um den man sich nicht weiter zu kümmern hatte.

Viel besser geht aber die Reduction durch eine Lösung von Eisenvitriol vor sich. Man versetzt das Ferridcyankalium stark mit Aetzkali, erhitzt zum Kochen und giesst eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol hinein. Anfänglich schlägt sich reines gelbes Eisenoxyd nieder, durch ferneren Zusatz auch Oxydul, welches mit dem Eisenoxyd durch Kochen in schwarzes Oxyd-Oxydul übergeht. Da dieser Niederschlag sich nicht so leicht absetzt, wenigstens nicht vollständig, so ist es am einfachsten, zu 300 CC. zu verdünnen und davon zwei Proben von 100 CC. abzufiltriren, welche angesäuert gemessen werden. Ein Zeichen der vollständigen Reduction des Ferridcyankaliums ist einerseits die Farblosigkeit der Flüssigkeit an den Wänden, andererseits die schwarze Farbe des Niederschlags, welche beweist, dass zur vollständigen Oxydation keine genügende Menge Ferridcyankalium mehr vorhanden sei. Man titrirt das Ferrocyankalium, was nun in der Lösung ist, nach starker Ansäuerung mit Salzsäure, am besten in einer gestielten Porzellanschale, weil man darin den Farbenwechsel am deutlichsten erkennt.

1 Grm. zerriebenes und gut getrocknetes reines Ferridcyankalium wurde mit Eisenvitriollösung gekocht, zu 300 CC. verdünnt und davon 100 CC. abfiltrirt. Sie forderten

1) 4,5 CC. Chamäleon

2) 4,4 „ „

Mittel 4,45. Dies dreimal genommen, giebt 13,35 CC. Chamäleon = 3,0067 CC. Normalkleesäure (Titre 5 CC. Normalkleesäure = 22,2 CC. Chamäleon).

$3,0067 \times 0,32933$ giebt 0,9901 Grm. statt 1,000 Grm.

1 Grm. desselben Salzes, ebenso behandelt, erforderte zu $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit

1) 4,5 CC. Chamäleon

2) 4,5 „ „

also im Ganzen $13,5 = 3,0405$ CC. Normalkleesäure. Diese mit $0,32933$ multiplicirt, giebt 1,001 Grm. statt 1,000 Grm. Ferridcyankalium.

Es führt also auch hier der gewöhnliche Kleesäuretitre zu genauen und richtigen Resultaten.

Funfzehntes Capitel.

Salpetersäure.

1) Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm-Säure=1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
74) $\frac{1}{3}$ At. Salpetersäure, wasserleer	$\frac{\text{NO}_3}{3}$	18	1,8 Grm.	0,018 Grm.
75) $\frac{1}{3}$ At. Kalisalpeter.	$\frac{\text{KaO} + \text{NO}_3}{3}$	33,7	3,37 „	0,0337 „

2) Eisentitre.

Met. Eisen $\times 0,3214$ = wasserleerer Salpetersäure,
Log. = 0,5070459 — 1

„ „ $\times 0,6018$ = Kalisalpeter, *Log.* = 0,7794522 — 1

Eisendoppelsalz $\times 0,0459$ = wasserleerer Salpetersäure.

„ $\times 0,08598$ = Kalisalpeter

Met. Eisen $\times \frac{1 \text{ Atom salpetersaures Salz}}{168}$ = Grammen desselben salpetersauren Salzes.

Eisendoppelsalz $\times \frac{1 \text{ Atom salpeters. Salz}}{1176}$ = Gr. dess. salpeters. Salzes.

Zur Bestimmung der Salpetersäure in Verbindungen besitzen wir bis jetzt nur eine einzige ziemlich zuverlässige Maassmethode, nämlich die von Pelouze *), welche eine Restmethode ist und sich auf die oxydirenden Eigenschaften der freien Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze gründet. Hat man eine bestimmte Menge eines Eisenoxydulsalzes in die Arbeit hineingezogen, so wird nach geschehener Einwirkung der Salpetersäure der Rest des Eisenoxyduls durch Chamäleon bestimmt. Um eine bestimmte Menge eines Eisenoxydulsalzes zu haben, löst man entweder eine gewogene Menge weichen Eisendrahts auf, oder man nimmt bestimmte, in jedem Falle überschüssige Mengen von rein krystallisirtem Eisenvitriol oder am besten, von dem Eisendoppelsalz.

Da das Eisenoxydul, um in Oxyd überzugehen, nur $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff aufnimmt, die Salpetersäure aber, um auf Stickoxydgas zurückzu-

*) *Compt. rend.* 1847, Nro. 1. *Annalen der Chemie und Pharmacie* 64, 400.

gehen, 3 At. Sauerstoff abgibt, so ist ersichtlich, dass 1 At. Salpetersäure oder salpetersaures Salz das Oxydul von 6 At. metallischem Eisen zu oxydiren vermag. $\text{NO}_3 + 6 \text{FeO} = \text{NO}_2 + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3$. Um noch einen Rest Oxydul zu haben, muss man also etwas mehr als 6 Atom Eisen auflösen. So wäre z. B. auf 1 At. Kalisalpeter, welches 101,11 wiegt, 6 mal 28 oder 168 Eisen eben genügend, man würde also in jedem Falle ungefähr 180 anwenden müssen, um sicher einen Rest zu haben; d. h. man würde für 1 Grm. reinen Kalisalpeter 1,8 Grm. metallisches Eisen vorher lösen. Bei allen anderen Verbindungen würde man dieses Verhältniss leicht finden, wenn man 6 At. Eisen oder 168 durch das Atom des neutralen salpetersauren Salzes dividirte.

Man führt die Arbeit in der Art aus, dass man das abgewogene metallische Eisen in einem Kochfläschchen, welches mittelst eines Korkes mit einer fein ausgezogenen Glasröhre geschlossen wird, mit starker Salzsäure übergiesst und durch Erhitzung vollständig auflöst; alsdann wirft man die abgewogene Salpetersäureverbindung hinein und bringt rasch wieder zum Kochen, welches man ohne Unterbrechung so lange erhält, bis die von dem an das freie Eisenoxydul gebundenen Stickoxydgas herrührende grüne Färbung gänzlich verschwunden ist. Es wird das Stickoxydgas durch das Kochen mit den Wasserdämpfen entfernt, und die Flüssigkeit nimmt eine ziemlich reine Farbe der Eisenchloridlösung an, diese Entfernung des Stickoxydgases geht um so leichter vor sich, je weniger Oxydul im Ueberschuss und je concentrirter die Flüssigkeit ist, aus welchem Grunde oben eine starke Salzsäure empfohlen wurde. Bei verdünnten Lösungen kann man durch stundenlanges Kochen diesen Zweck nicht erreichen, und die Arbeit ist gar nicht zu Ende zu führen. Es ist dies denn auch die eigentliche kranke Stelle der ganzen Methode. Titrirte Lösungen von Eisenvitriol sind zu dünn, um die obige Bestimmung damit vorzunehmen.

Das Stickoxydgas übt eine reducirende Kraft auf das Chamäleon aus, und wenn man es nicht ganz entfernt hat, so erscheint ein grösserer Rest an Eisenoxydul als wirklich vorhanden ist. Um dies durch den Versuch festzustellen, wurden von einer vorhandenen Eisenvitriollösung je 2 Cubikcentimeter in drei vorhandene Flaschen hineingelassen. Die erste wurde ohne Weiteres mit Chamäleon gemessen und erforderte davon 5 CC. In die zweite Flasche wurde ein Strom Stickoxydgas hineingelassen, der aus Kupfer und Salpetersäure entwickelt wurde, und diese Flasche entfärbte 11,2 CC.; und in die dritte Flasche wurde noch länger Stickoxydgas hineinströmen gelassen, so dass die Flüssigkeit undurchsichtig dunkelgrün erschien; diese erforderte denn auch 17 CC. Chamäleon. Ebenso wurde das von einer wirklichen Analyse entwickelte Stickoxydgas in reines Wasser strömen gelassen, und dasselbe, mit Chamäleon gemessen, zersetzte in verschiedenen Operationen von 5 bis 10 CC. dasselbe. Man ersieht also die Nothwendigkeit, das Stickoxydgas vollständig zu entfernen und von den etwa vorgeschlagenen Flüssigkei-

ten nichts in die Analyse zurückgelangen zu lassen. Mit Berücksichtigung dieser Cautelen wurden die folgenden Versuchsanalysen gemacht.

0,5 Grm. reiner Kalisalpeter wurde in eine Kochflasche geworfen, in welcher eben 1 Grm. Eisendraht in starker Salzsäure gelöst worden war. Es wurde eine doppelt gebogene Glasröhre aufgesetzt, welche mit ihrem freien Ende in ein Glas mit Wasser reichte. Es wurde dann durch lebhaftes Feuer das Stickoxydgas weggekocht, und als die Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe angenommen hatte, eine andere Vorlegeflasche mit reinem Wasser vorgelegt. Dann wurde die Lampe ausgelöscht, wodurch bald das in der Vorlage enthaltene kalte Wasser stürmisch in die Kochflasche zurückgesaugt wurde. Es war dadurch ohne Luftzutritt eine bedeutende Abkühlung der kochenden Flüssigkeit bewirkt, die nun ferner, in einer grösseren Flasche mit kaltem Wasser verdünnt, mit Chamäleon gemessen wurde. In vier Versuchen mit denselben Quantitäten wurden rückwärts an Chamäleon verbraucht:

- 1) 15 CC.
- 2) 13,8 „
- 3) 14 „
- 4) 12 „

Mittel 13,7 CC.

Von dem angewendeten Chamäleon waren 78,8 CC. = 1 Grm. metallischem Eisen. Ziehen wir die 13,7 CC. Chamäleon ab, so bleiben 65,1 CC. Chamäleon als Maass der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure. Diese 65,1 CC. entsprechen nach dem eben mitgetheilten Titre 0,826 Grm. Eisen, und diese, mit 0,6018 multiplicirt, geben 0,497 Grm statt 0,500 Grm. Kalisalpeter.

Es ist bei dieser von so vielen Nebenumständen abhängigen Analyse Jedem anzurathen, vor Anwendung dieser Methode auf unbekannte Stoffe, dieselbe auf bekannte von vollkommener Reinheit anzuwenden, um den Erfolg beobachten zu können.

Ich hätte sehr gewünscht, für die Salpetersäure eine bessere Methode zu haben, bei der nicht so viele Umstände nachtheilig einwirken. Was nun die Methode selbst betrifft, so versuchte ich zuerst, das metallische Eisen mit dem salpetersauren Salze gleichzeitig in der Salzsäure aufzulösen, erhielt aber ein anderes Resultat. Es wurden bei gleichen Mengen, wie oben, 19 CC. Chamäleon zurückverbraucht; dies entspricht nur 0,456 Grm. statt 0,500 Grm. Kalisalpeter. Ich musste also hier bei dem früheren Verfahren der getrennten Lösung beharren.

Eine andere Modification bestand darin, dass ich in das in ziemlich starker Schwefelsäure gelöste salpetersaure Salz Eisenvitriol in Krystallen einwarf, wobei die grüne Färbung rasch verschwand, da kein Eisenoxydul im Ueberschuss war. Dies trat erst gegen Ende ein, wo dann durch Kochen das Stickoxyd entwickelt wurde. Die Resultate waren jedoch weder genauer, noch übereinstimmender, als oben. Meistens wurde zu viel salpetersaures Salz erhalten, indem in dem offenen Gefässe die

Salpetersäure zweimal wirken konnte, nachdem das Stickoxydgas Sauerstoff angezogen hatte. Es blieb deshalb zu wenig Oxydulsalz übrig. Ich versuchte nun noch einige andere Körper zur Zersetzung der Salpetersäure zu benutzen. Kleesäure wird in Lösungen von der in Freiheit gesetzten Salpetersäure nicht oxydirt. Nach längerem Kochen mit Salpeter und Schwefelsäure brauchte ich eben so viel Chamäleon, als die Kleesäure allein verzehrt hätte.

Arsenige Säure lässt sich wegen gleichzeitiger Anwesenheit von Salzsäure nicht ohne Verlust erhitzen. Ohne dieses findet die Zersetzung nicht vollständig statt. Einmal erhielt ich zu wenig, weil noch unzersetzte Salpetersäure vorhanden war, ein andermal fand sich eine Menge Arsenik im Destillat. Ich musste also auch davon abstrahiren.

Endlich versuchte ich auch noch Zinnchlorür. Dabei entwickelt sich kein Stickoxydgas, sondern Stickoxydulgas. Man hat kein sicheres Zeichen der vollendeten Zersetzung, da die Flüssigkeit farblos ist. Die Resultate waren auch auf Stickoxydulgas berechnet nicht befriedigend, zuweilen so, dass man sogar die Zersetzung auf Stickgas hätte muthmassen sollen.

Sechszehntes Capitel.

Phosphorsäure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm-Säure=1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
76) Phosphorsäure	P_2O_5	71,36	7,136 Grm.	0,07136 Grm.

Metallisches Eisen $\times 1,273 =$ wasserleerer Phosphorsäure.

Eisendoppelsalz $\times 0,182 =$ „ „

$\frac{\text{Eisen} \times 9}{7} =$ Eisenoxydul.

$\frac{\text{Eisen} \times 10}{7} =$ Eisenoxyd.

Die Bestimmung der Phosphorsäure bietet sowohl auf maass- als gewichtsanalytischem Wege bedeutende Schwierigkeiten. Diese liegen zum grossen Theile darin, dass die unlöslichen phosphorsauren Verbindungen sehr wandelbar in ihrer Zersetzung sind, wie denn überhaupt

die phosphorsauren Salze zu einer solchen Beweglichkeit ihrer Bestandtheile geneigt sind.

Wir besitzen bis jetzt zwei maassanalytische Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure, welche noch Einiges zu wünschen übrig lassen. Beide gründen sich auf die Fällung der Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd.

Die erste Methode rührt von Raewsky *) her. Nach derselben wird die phosphorsaure Verbindung entweder in Wasser oder Salzsäure gelöst, mit essigsaurem Natron versetzt und mit einem kleinen Ueberschuss von reinem Eisenchlorid gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, das Eisenoxyd mit Zink zu Oxydul reducirt und das Eisenoxydul mit Chamäleon in bekannter Weise bestimmt. Es findet also hier keine directe Bestimmung der Phosphorsäure statt, sondern des damit verbundenen Eisenoxyds, und die Bestimmung steht und fällt mit der Richtigkeit und Constanz der phosphorsauren Eisenoxydverbindung.

Die zweite Methode rührt von Liebig **) her und wurde von Bred auf die Bestimmung der Phosphorsäure im Harn angewendet. Sie gründet sich auf dieselbe Zersetzung, wie bei Raewsky, nur wird das Eisen direct gefunden, indem man durch eine Reactionserscheinung mit Ferrocyankalium den Punkt bestimmt, wo eben in der Flüssigkeit sich eine Spur gelösten Eisenoxydes befindet. Sie ist dadurch ungleich rascher auszuführen, als die Methode von Raewsky, weil nach geschehener Fällung das Resultat sogleich erhalten wird, während, nach Raewsky, jetzt erst die Auswaschung, Lösung, Reducirung und Bestimmung mit Chamäleon folgt. Sowohl Raewsky als Liebig nehmen die Zusammensetzung des so gefällten phosphorsauren Eisenoxyds zu $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PO}_5$ an. Wir müssen also den Ausgangspunkt unserer Untersuchung von der Zersetzung der phosphorsauren Salze durch Eisenoxydsalze, für welche ich das leicht rein darzustellende Eisenchlorid immer nennen werde, aufnehmen. Ich bemerke zum Ueberfluss, dass immer nur die dreibasische oder „Phosphorsäure“ gemeint ist, indem jede andere Phosphorsäure durch bekannte Methoden in diese verwandelt werden kann, und behufs der Bestimmung auch verwandelt werden muss.

Als reines phosphorsaures Salz nehmen wir das officinelle phosphorsaure Natron, welches bekanntlich die Formel: $2\text{NaO} + \text{PO}_5 + \text{HO} + 24\text{HO} = 358,36$ hat, an und als Eisenchlorid wende ich das mit 12 At. Wasser krystallisirte Eisenchlorid, $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 12\text{HO} = 270,38$, an. Beide Salze sind durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt und insbesondere das phosphorsaure Natron frei von Schwefelsäure und Salzsäure und das Eisenchlorid frei von Oxydul.

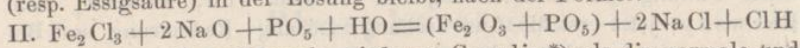
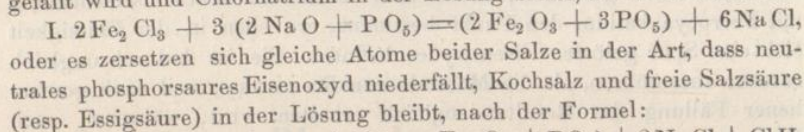
*) Annalen der Chemie und Pharmacie 78, 150.

**) Compt. rend. XXIV, 681. Institut. 1848, 128. Journal für praktische Chemie 41, 365; Pharm. Centralblatt 1847, 751; Liebig und Kopp, Jahresbericht 1847 bis 1848. S. 945.

Zu der Nothwendigkeit, die Phosphorsäure mit Eisenoxyd in Verbindung zu bringen, liegen dringende Gründe vor. Jede Phosphorsäurebestimmung, die nicht zugleich eine Trennung von Schwefelsäure und Salzsäure bewirkte, würde für die meisten Fälle werthlos sein, weil diese Säure, namentlich bei animalischen Flüssigkeiten, immer mit diesen beiden Säuren zusammen vorkommt. Es sind dadurch Baryt, Kalk und Silberoxyd, welche constante Verbindungen mit Phosphorsäure eingehen, ausgeschlossen; sodann ist das phosphorsaure Eisenoxyd die einzige phosphorsaure Verbindung, welche in Essigsäure ganz unlöslich ist. Da nun viele phosphorsaure Verbindungen in Wasser unlöslich sind, also durch Säuren in Lösung gebracht werden müssen, so ist, um noch in der sauren Lösung einen phosphorsauren Niederschlag zu erzeugen, das essigsäure Eisenoxyd oder, was gleichbedeutend ist, Eisenchlorid mit essigsaurem Natron als unvermeidlich angezeigt.

Gehen wir nun auf die Fällung der beiden Salze über.

Wenn phosphorsaures Natron mit Eisenchlorid zusammen kommen, so sind, theoretisch genommen, zwei verschiedene Fällungsarten möglich. Entweder zersetzen sich 2 Atome Eisenchlorid mit 3 Atomen phosphorsauerm Natron in der Art, dass anderthalb phosphorsaures Eisenoxyd gefällt wird und Chlornatrium in der Lösung bleibt, nach der Formel:



Die erste dieser Formeln wird von Gmelin*) als die normale und einzige angesehen. Die zweite Formel ist die von Raewsky und Liebig angenommene. Die Entscheidung dieser Frage ist rein factisch und sehr leicht. Nach der ersten Formel muss die Flüssigkeit nach der Zersetzung neutral bleiben, da der Niederschlag nicht reagirt und das Kochsalz neutral ist; nach der zweiten, worin sich Salzsäure oder Essigsäure ausscheidet, muss die Flüssigkeit stark sauer werden.

Die Antwort ist: die Flüssigkeit wird stark sauer. Da bei dieser Thatsache sich höchst wahrscheinlich zu Gunsten der zweiten Formel gleiche Atome beider Salze zersetzen, so wurden 3 Grm. Eisenchlorid und 4 Grm. phosphorsaures Natron getrennt gelöst und vermischt. Es schied sich ein starker weisslicher Niederschlag aus und die Flüssigkeit röthete lebhaft Lackmuspapier. Es wurde deshalb filtrirt, das Filtrat mit Lackmustinctur versetzt und aus der Bürette tropfenweise Normalnatron zugelassen. Hierbei entstand noch einmal ein Niederschlag von phosphorsauerm Eisenoxyd, was ebenfalls für die saure Beschaffenheit der Flüssigkeit spricht. Dieser Niederschlag verdeckte die Farbe des Lackmuspigmentes, es wurde deshalb noch einmal filtrirt und bis zur Herstel-

*) Handbuch der Chemie. 4. Aufl. III, 213.

lung der blauen Farbe Normalnatron hinzugelassen. Es waren 11 CC. verbraucht worden.

Nach der zweiten Formel würden gleiche Atome beider Salze 1 Atom Salzsäure in Freiheit setzen. 1 Atom Salzsäure würde aber nach unserm System 1 Litre = 1000 CC. Normalnatron sättigen. Wenn demnach die Salzsäure von 270,38 Grm. Eisenchlorid 1000 CC. Normalnatron sättigen, so würden die angewendeten 3 Grm. 11,1 CC. Normalnatron sättigen. In der That wurden 11 CC. gesättigt. Es spricht also dieser Versuch zu Gunsten der Formel II., welche von Raewsky und Liebig angenommen wurde.

Da ein Zusatz von neutralem essigsaurem Natron, ausser vollständiger Fällung des Eisenoxyds, nichts ändern kann, so wurde der Versuch in der folgenden Art wiederholt.

12 Grm. phosphorsaures Natron, mit 10 Grm. essigsaurem Natron gelöst, wurden mit einer Lösung von 9 Grm. Eisenchlorid versetzt. Die Flüssigkeiten wurden zu 500 CC. verdünnt und dann auf ein Filtrum gebracht. Die durchgelaufene stark saure Flüssigkeit war farblos, und gab mit Eisenchlorid noch einen schwachen Niederschlag von weissem phosphorsauren Eisenoxyd, was einen geringen Ueberschuss des phosphorsauren Natrons anzeigt. Von dem Filtrat wurden zweimal 100 CC. mit Lackmus und Normalnatron acidimetrisch gemessen und jedesmal 7,7 CC. verbraucht. Dies giebt für die ganze Menge 38,5 CC. Normalnatron. Nach der Formel mussten 33,3 CC. verbraucht werden. Erwägen wir, dass der ganze Niederschlag des phosphorsauren Eisenoxyds ebenfalls in der 500 CC.-Flasche enthalten war, die Messung aber von 100 CC. klarer Flüssigkeit auf 500 CC. klarer Flüssigkeit berechnet wurde, so erklärt sich der Ueberschuss leicht und es würde eher dagegen sprechen, wenn wir nur die berechnete Zahl gefunden hätten.

Aus diesen Versuchen geht mit grosser Sicherheit hervor, dass die normale Zersetzung zwischen phosphorsaurem Natron und Eisenchlorid zu gleichen Atomen vor sich geht, dass die Natur des Niederschlags $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PO}_5$ sein muss, und dass sich 1 Atom Salzsäure in Freiheit befindet. Die von Gmelin angenommene Zersetzungsformel wird damit als nicht begründet erscheinen.

Gegen die von Raewsky als constant angenommene Zusammensetzung des phosphorsauren Eisenoxyds als $\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{PO}_5$ wurden schon im Jahresbericht von Liebig und Kopp (1847 — 1848, Seite 946) Zweifel erhoben. Way und Ogston (ebendasselbst für 1849, S. 571) glaubten zu finden, dass das phosphorsaure Eisenoxyd, welches aus einer überschüssiges essigsaures Eisenoxyd enthaltenden Flüssigkeit gefällt worden, je nach der relativen Menge der wirkenden Stoffe wechselnd zusammengesetzt sei, und sie glauben, dass dieser Umstand die Methode von Raewsky ganz unbrauchbar mache. Fresenius und Will *)

*) Annalen der Chemie und Pharm. 50, 379.

glaubten zu finden, dass der aus einer viel überschüssigen Phosphorsäure mit wenig Eisenlösung und essigsauerm Alkali hervorgebrachte Niederschlag der Formel $2 \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{PO}_5$ entspreche, also nach obiger Formel I. entstanden sei. Wittstein erhielt das neutrale Salz $\text{Fe}_2 \text{O}_3 + \text{PO}_5$, wenn er Phosphorsäure mit essigsauerm Eisenoxyd eben ausfällte, dagegen $4 \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{PO}_5$, wenn essigsaueres Eisenoxyd vorwalte.

Es wird sich im Verlauf der Untersuchung herausstellen, dass mehrere dieser Einwendungen begründet sind. Um hier das Resultat der Analysen sogleich an eine Formel anlegen zu können, wollen wir die Zusammensetzung der zur Frage kommenden phosphorsauren Eisenoxydverbindungen voranstellen.

I. Nach Gmelin, Fresenius und Will:

$2 \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{PO}_5 = 374,08$	
Phosphorsäure	57,22
Eisenoxyd	42,78
	100,00

II. Nach Raewsky, Liebig:

$\text{Fe}_2 \text{O}_3 + \text{PO}_5 = 151,36$	
Phosphorsäure	47,16
Eisenoxyd	52,84
	100,00

III. Nach Wittstein:

$4 \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{PO}_5 = 534,08$	
Phosphorsäure	40
Eisenoxyd	60

Die Analyse des stark geglühten phosphorsauren Eisenoxyds ist sehr leicht und sicher. Man löst die abgewogene, nach dem Glühen fast gar nicht hygroskopische Verbindung in einem Probiröhrchen, welches schief in einen Retortenhalter geklemmt ist, in reiner Salzsäure auf. Dies geschieht durch Erhitzen bis zum Kochen in wenigen Minuten. Die klare Auflösung sieht wie Eisenchlorid aus. Man reducirt darauf durch hineingeworfene Zinkstückchen. Durch die schiefe Lage der Röhre entsteht ein lebhaftes Kreisen der Flüssigkeit, indem die Wasserstoffblasen an der oberen Wand aufsteigen und Flüssigkeit an der unteren Wand der Röhre dem Zink zuströmt. In 5 bis 10 Minuten ist vollständige Entfärbung und Reduction eingetreten, worauf man mit Wasser verdünnt und mit Chamäleon ausmisst. Man bestimmt dadurch den Eisengehalt der Verbindung mit der grössten Schärfe in sehr kurzer Zeit.

Die Analysen des phosphorsauren Eisenoxyds konnten in drei verschiedenen Weisen vorgenommen werden.

Erstlich: indem man eine bestimmte Menge phosphorsaures Natron vollständig mit Eisenchlorid und essigsauerm Natron fällte und den Ei-

sengehalt in dem ausgewaschenen, wieder gelösten und reducirten Körper bestimmte;

Zweitens: indem man eine bestimmte Menge Eisendraht zu Oxyd löste, mit phosphorsaurem Natron ausfällte und das Gewicht des geglyhten Niederschlags bestimmte;

Drittens: indem man die beliebig erzeugte Verbindung vollkommen trocknete, ausglühte und nun den Eisengehalt allein bestimmte.

1 Grm. phosphorsaures Natron wurde ohne weiteren Zusatz von Essigsäure in der erwähnten Art gefällt, so dass ein Ueberschuss von Eisen in der Flüssigkeit war. Man erkennt dies durch eine Reaction mit Rhodankalium oder Blutlaugensalz, direct aber aus dem Ansehen, indem sowohl die Flüssigkeit eine vom essigsauren Eisenoxyd herrührende rothe Färbung zeigt, als auch der Niederschlag tief gelb gefärbt erscheint. Dieses Ansehen der mit überschüssigem Eisenchlorid gefällten Verbindung ist so abweichend von der mit Ueberschuss von phosphorsaurem Natron gefällten, dass man daraus schon mit grosser Sicherheit auf eine verschiedene Zusammensetzung schliessen kann. Der obige Niederschlag wurde mit destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat mit Rhodankalium und Salzsäure keine Reaction mehr zeigte, er wurde dann auf dem Filtrum mit warmer Salzsäure gelöst, ausgewaschen, mit Zink reducirt und gemessen. Es wurden 16,7 CC. Chamäleon verbraucht (78 CC. = 1 Grm. Eisen). Da ein Atomgewicht phosphorsaures Natron (358,36) ein Atom Phosphorsäure (71,36) enthält, so enthält 1 Grm. des Salzes 0,1991 Grm. Phosphorsäure.

Die verwandten 16,7 CC. Chamäleon entsprechen nach dem angeführten Titre 0,2141 Grm. Eisen = 0,3058 Grm. Eisenoxyd. Es waren also 0,1991 Grm. Phosphorsäure mit 0,3058 Grm. Eisenoxyd zu 0,5049 Grm. phosphorsaurem Eisenoxyd verbunden. Es besteht demnach das so gefällte Salz aus

39,44 Phosphorsäure,
60,56 Eisenoxyd
<hr style="width: 100%; border: 0.5px solid black;"/>
100,00

Diese Zusammensetzung stimmt sehr nahe mit der von Wittstein unter Nr. III. angegebenen Formel $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{PO}_5$. Es hängt jedoch die Zusammensetzung des Niederschlags nicht allein von dem Vorwalten eines Bestandtheils ab, sondern auch ganz wesentlich von der Menge der vorwaltenden Essigsäure. Ehe ich dies Verhältniss gefunden hatte, wurde ich durch die unter verschiedenen Umständen erhaltenen Niederschläge in Verzweiflung gesetzt, weil sie die mannigfaltigsten nach Formeln gar nicht construirbaren Zusammensetzungen zeigten.

Zersetzt man phosphorsaures Natron, essigsaures Natron und neutrales Eisenchlorid, so ist die frei werdende Essigsäure nicht hinreichend, das Niederschlagen von Eisenoxyd auf den bereits gebildeten neutralen

Niederschlag zu verhindern. Man erhält bei immer steigenden Mengen von Eisenchlorid zuletzt ziegelrothe Niederschläge und im Filtrat ist kein Eisenoxyd nachzuweisen. Ich finde diesen Umstand nirgendwo mit derjenigen Bedeutung hervorgehoben, die er verdient, da es die einzige Bedingung ist, welche einen constanten Niederschlag sichert. Um diesen Einfluss ganz sicher zu stellen, wurden nochmals 2 Grm. phosphorsaures Natron ohne Essigsäurezusatz mit noch mehr Eisenchlorid gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag erforderte, gehörig reducirt, 37 CC. Chamäleon (77,6 CC. = 1 Grm. Eisen). Diese entsprechen 0,476 Grm. Eisen = 0,68 Grm. Eisenoxyd, verbunden mit 0,3982 Grm. Phosphorsäure zu 1,0782 Grm. phosphorsauem Eisenoxyd. Dies entspricht

37	Procent Phosphorsäure,
63	„ Eisenoxyd
100	

Es war also hier das Eisenoxyd noch einmal gestiegen. Ein eben so bereiteter Niederschlag geglüht, gewogen, reducirt und mit Chamäleon gemessen, gab 41,37 Procent Phosphorsäure und 58,63 Procent Eisenoxyd.

Es wurden nun ferner 30 CC. Zehend-Normal-phosphorsaure Natronlösung (35,836 Grm. auf das Litre) mit starkem Zusatz von Essigsäure, essigsaurem Natron, durch Eisenchlorid gefällt, bis die überstehende Flüssigkeit deutlich auf Eisenchlorid reagirte. Der gewaschene Niederschlag wurde reducirt und mit Chamäleon gemessen. Es wurden 29,4 CC. Chamäleon (Titre: 44,5 CC. = $\frac{1}{4}$ Grm. Eisen) verbraucht. Diese entsprechen 0,16517 Grm. Eisen = 0,23595 Grm. Eisenoxyd.

Die phosphorsaure Natronlösung enthält im CC. $\frac{1}{10000}$ Atom Phosphorsäure, also in 30 CC. 0,21408 Grm. Phosphorsäure. Diese waren mit dem Eisenoxyd zu 0,45003 Grm. phosphorsauem Eisenoxyd verbunden. Dies giebt die Zusammensetzung:

47,57	Procent Phosphorsäure,
52,43	„ Eisenoxyd,
100,00	

und dies stimmt sehr gut mit der Formel Nr. II.

Es wurde nun auch ein ebenso bereiteter Niederschlag getrocknet und geglüht, und 0,5 Grm. davon in Salzsäure gelöst, reducirt und mit Chamäleon gemessen. Es wurden 32,4 CC. (vom letzten Titre) verbraucht. Diese entsprechen 0,182 Grm. Eisen = 0,26 Grm. Eisenoxyd. Auf 0,5 Grm. berechnet, giebt dies die Zusammensetzung:

48	Procent Phosphorsäure,
52	„ Eisenoxyd,
100,00	

Demnach stimmt auch das geglühte Salz mit der Voraussetzung

der Formel II. Zu dieser Formel kommen 2 At. Eisen auf 1 At. Phosphorsäure, und da das metallische Eisen direct durch Chamäleon-gefunden wird, so ist 56 Eisen = 71,36 Phosphorsäure. Man muss also das metallische Eisen mit $\frac{71,36}{56}$, d. h. mit 1,273 multipliciren, um Phosphorsäure zu erhalten.

Es blieb nun noch übrig, die Zusammensetzung des mit Ueberschuss von Phosphorsäure gefällten phosphorsauren Eisenoxyds zu untersuchen.

1 Grm. Eisendraht wurde, in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt, mit essigsauerm Natron versetzt und mit 12 Grm. phosphorsauerm Natron ausgefällt. Da eigentlich nur 6 Grm. dieses Salzes zur Fällung nöthig waren, so war ein grosser Ueberschuss des Fällungsmittels vorhanden. Der Niederschlag wurde gut ausgewaschen, getrocknet, das Filtrum möglichst vom Niederschlag befreit, in einer besonderen Operation verbrannt und die Hauptmasse des Niederschlags allein gegliiht, noch einmal mit Salpetersäure befeuchtet und wiederum gegliiht. Der ganze Niederschlag wog 3,015 Grm., da darin das Eisenoxyd von 1 Grm. Eisen = 1,428 Grm. Eisenoxyd enthalten war, so bleibt für die Phosphorsäure 1,587 Grm. und dies giebt die Zusammensetzung von

52,63	Phosphorsäure
47,37	Eisenoxyd.

Von diesem Niederschlag wurde zweimal 0,5 Grm. abgewogen, in Salzsäure gelöst, mit Zink reducirt und mit Chamäleon gemessen. Es wurden jedesmal 13 CC. Chamäleon (Titre: 1 Grm. Eisen = 78,4 CC.) verbraucht. Diese entsprechen 0,1658 Grm. Eisen = 0,237 Grm. Eisenoxyd, und es giebt dies die Zusammensetzung

52,6	Procent Phosphorsäure
47,4	„ Eisenoxyd,

welches mit den eben gefundenen Zahlen, die auf indirectem Wege erhalten wurden, ganz gut stimmt. Dividirt man diese Zahlen durch ihre Atomgewichte, so erhält man als Quotienten für das Eisenoxyd 0,593 und für die Phosphorsäure 0,737, welche sich sehr nahe verhalten wie 4:5. Es wäre demnach die Formel dieses Salzes IV. $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{P}\text{O}_5$ und ihre Zusammensetzung

52,71	Procent Phosphorsäure
47,29	„ Eisenoxyd.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches wurden von 1 Grm. metallischem Eisen 3,035 Grm. gegliihtes phosphorsaures Eisenoxyd erhalten. Zieht man davon 1,428 Grm. Eisenoxyd ab, so bleibt 1,607 Grm. Phosphorsäure. Dies giebt eine Zusammensetzung von

52,95	Procent Phosphorsäure
47,05	„ Eisenoxyd

100,00

welches ebenfalls mit obigen Versuchen übereinstimmt.

Fresenius und Will*) geben an, dass der Niederschlag, welcher durch essigsäures Ammoniak in einer viel Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit durch wenig Eisenoxydsalz erzeugt werde, nach Formel I. zusammengesetzt und anderthalb phosphorsaures Eisenoxyd sei. Es ist dies die einzige Stelle, wo die Existenz dieses Salzes behauptet wird. Es ist mir nicht gelungen, diesen Niederschlag zu erhalten, obgleich im vorigen Versuche die zur Fällung angewandte Phosphorsäure das Doppelte von der nöthigen Menge betrug, die Bedingungen der Bildung also gegeben waren. Ich muss deshalb an der Existenz dieser Verbindung zweifeln, wobei ich mich noch auf die angeführte Erscheinung stütze, dass wenn man neutrales Eisenchlorid mit phosphorsaurem Natron fällt, die Flüssigkeit unter allen Umständen stark sauer wird, was sie bei Bildung von anderthalb phosphorsaurem Eisenoxyd absolut nicht werden könnte, indem sich alsdann die Säure in dem Niederschlag befinden müsste. Eben so auffallend war es mir, dass ich bei diesem Versuche die neutrale Verbindung nicht erhielt, sondern eine etwas mehr Phosphorsäure enthaltende. Ich prüfte demnach das geglühte Salz noch einmal auf einen Rückhalt von phosphorsaurem Natron, indem ich das Pulver mit destillirtem Wasser auskochte. Das abfiltrirte Wasser gab zwar mit salpetersaurem Bleioxyd eine leichte Trübung, allein das getrocknete Pulver, in bekannter Art mit Chamäleon geprüft, zeigte genau denselben Gehalt an Eisen, wie vor dem Auswaschen, und ich muss deshalb die gefundene Zusammensetzung festhalten. Man ersieht aus allen That- sachen, dass die ungemene Beweglichkeit der Phosphorsäure in ihren Verbindungen mit Eisenoxyd der genauen Bestimmung derselben ein grosses Hinderniss entgegengesetzt. Diese Niederschläge sind so schleimig und mit Wasser durchdrungen, und lassen auf dem besten Filtrirpapier das Wasser so langsam ablaufen, dass diese Arbeiten zu den langwierigsten gehören. Ich will nur noch bemerken, dass bei den Fällungen mit überschüssigem Eisenchlorid in dem Filtrat keine Phosphorsäure durch salpetersaures Bleioxyd und bei den Fällungen mit überschüssiger Phosphorsäure in dem Filtrat kein Eisen mit Schwefelammonium nachgewiesen werden konnte. Man kann deshalb die Niederschläge getrost sehr lange auswaschen.

Kommen wir nun auf die praktische Seite des Verfahrens zurück, so ergibt sich, dass die Phosphorsäurebestimmung unseren Ansprüchen an die Genauigkeit und Leichtigkeit der Titrirmethode bis jetzt nicht entspricht.

Es würde sich nun das dazu anwendbare Verfahren folgendermaassen gestalten:

1) Man löst die phosphorsaure Verbindung in Wasser, wenn sie darin löslich ist, sonst in Salzsäure, und versetzt mit einem Ueberschuss von essigsäurem Natron und freier Essigsäure. Nun fällt man mit trop-

*) Annalen der Chemie und Pharm. 50, 379.

fenweise zugesetztem Eisenchlorid, bis die Flüssigkeit einen Gehalt an gelöstem Eisenchlorid zeigt. Man bringt sie dann auf das Filtrum und prüft, ob die durchlaufende Flüssigkeit Eisenoxyd gelöst enthalte, durch Rhodankalium mit einigen Tropfen Salzsäure. Entsteht eine rothe Farbe, so ist der Bedingung genügt. Auch kann man, um sicher zu gehen, einige Tropfen Eisenchloridlösung zusetzen und beobachten, ob noch eine Trübung oder Fällung von phosphorsaurem Eisenoxyd stattfindet. Ist dies nicht mehr der Fall und färbt sich die Flüssigkeit nur tiefer roth von dem gebildeten essigsäuren Eisenoxyd, so ist ebenfalls der Bedingung genügt. Im anderen Falle müsste man noch mehr Eisenchlorid zufügen und das Durchgelaufene wieder auf das Filtrum bringen. Man süsst nun mit heissem destillirtem Wasser und etwas Essigsäure vollständig aus, bis im Filtrat durch Rhodankalium und Salzsäure keine rothe Färbung mehr entsteht. Man trocknet den Niederschlag mit dem Filtrum, glüht ihn, befeuchtet ihn mit Salpetersäure glüht wieder und bestimmt sein Gewicht. Nun löst man den ganzen Niederschlag in reiner Salzsäure auf, die letzten kleinen Mengen im Platintiegel selbst, reducirt mit Zink und bestimmt den Eisengehalt durch Chamäleon. Dieser zu Oxyd berechnet und vom ganzen Gewichte abgezogen, giebt die Phosphorsäure. Diese Methode ist entschieden keine Abkürzung gegen die Gewichtsmethode, allein sie giebt eine grössere Genauigkeit. Die Gewichtsmethode nimmt den gewogenen Niederschlag zu einer bestimmten Zusammensetzung an, welche er nach unseren obigen Untersuchungen nicht immer hat. Die Bestimmung des Eisens im Niederschlag giebt also nur diejenige Gewissheit, welche die Gewichtsmethode bei diesem so leicht wechselnden Körper nicht giebt. Fresenius und Will haben an der angeführten Stelle das Eisen durch bekannte analytische Operation als Oxyd ausgeschieden und bestimmt, und hiergegen bietet die Titrimethode grossen Gewinn an Zeit und Mühe mit grosser Sicherheit dar.

2) Nach Raewsky: man fällt und wäscht aus wie in Nr. 1, dann löst man den Niederschlag, ohne ihn zu trocknen oder zu waschen, auf dem Filtrum mit Salzsäure auf, spült allen Eisengehalt von Filtrum weg, reducirt die eisenoxydhaltige Flüssigkeit mit Zink und bestimmt den Gehalt an Eisen mit Chamäleon. Zur Berechnung wird der Factor 1,273 für metallisches Eisen, oder 0,182 für das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak benutzt.

3) Nach Liebig *). Derselbe geht von der Zersetzung der Formel II. aus und nimmt den Niederschlag zu $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P O}_5$ vor. Obgleich die Phosphorsäurebestimmung von Liebig nicht mit Chamäleon beendigt wird, so muss sie doch wohl an dieser Stelle beschrieben werden, weil sie mit der von Raewsky in so nahem Zusammenhange steht.

Die phosphorsaure Verbindung wird, nach Liebig, ebenfalls in Lösung gebracht, nöthigenfalls mit etwas Salzsäure, dann mit essigsäu-

*) Annalen der Chemie und Pharm. 78, 150.

rem Natron und viel Essigsäure versetzt, und nun eine titrirte Lösung von Eisenchlorid tropfenweise so lange zugegeben, bis die Flüssigkeit mit Ferrocyankalium einen Gehalt an freiem gelöstem Eisenoxyd anzeigt. Um das letztere zu erkennen, legt man ein mit Ferrocyankalium getränktes Papier auf einen Porzellanteller und drückt mit einem Glasstabe, an welchem ein Tropfen der Flüssigkeit hängt, ein doppeltes Filtrirpapier dagegen. Enthält die Flüssigkeit bereits überschüssig zugesetzte Eisenoxydlösung, so tritt innerhalb drei bis vier Secunden eine blaue Färbung des unterliegenden Papiere ein. Es ist nicht zu verkennen, dass diese Methode alle Schwierigkeiten der Betupfungsmethoden hat, und sie sind hier durch den Mangel einer anderen und besseren Methode entschuldigt. Auch wird zugegeben werden müssen, dass, da die Reaction nur mit einem Tropfen der Flüssigkeit gemacht wird, und hier eine sichtbare Erscheinung hervortreten muss, in der ganzen Flüssigkeit schon ein namhafter Ueberschuss des Fällungsmittels vorhanden sein könne. Ich habe vergeblich gesucht, die Operation durch eine in der Flüssigkeit selbst wahrnehmbare Erscheinung zu beendigen. Rhodankalium versagte mir vollkommen den Dienst. Die beim ersten Hineinfallen des Tropfens erscheinende rothe Färbung verschwindet spurlos durch Umschütteln. Rhodankalium giebt bei Gegenwart von essigsaurem Salze gar nicht die rothe Farbe. Tannin färbt auch das phosphorsaure Eisenoxyd schwarz.

Setzt man zu einer Lösung von phosphorsaurem Natron mit essigsaurem Natron und Essigsäure Eisenchlorid, so entsteht im ersten Augenblick kein Niederschlag, oder der eben gebildete löst sich sogleich wieder auf. Erst nach einem ferneren Zusatze entsteht ein bleibender Niederschlag.

Man darf also die Probe nicht zu rasch nehmen, sondern muss die Substanzen einige Zeit gemischt lassen. Es ist mir nicht gelungen, auf diesem Wege gleichbleibende und dem Phosphorsäuregehalt entsprechende Zahlen zu erhalten.

Die Eisenflüssigkeit lässt Liebig in der Art bereiten, dass 15,556 Grm. metallisches Eisen in Salzsäure gelöst und während des Erhitzens mit tropfenweise zugesetzter Salpetersäure oxydirt wurden. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne abgedampft und dann zu 2 Litre gelöst. 1 CC. ist = 10 Milligrammen Phosphorsäure. Ich bereite sie in der Art, dass ich $\frac{1}{10}$ Atom oder 27,038 Grm. krystallisirtes Eisenchlorid zu 1 Litre verdünne. 1 CC. ist = $\frac{1}{10000}$ Atom oder 0,007136 Grm. Phosphorsäure.

Siebenzehntes Capitel.

Schwefelwasserstoff.

Namen.	Formel.	Atomgewicht	1 CC. Normal- Kleesäure ist gleich
77) Schwefelwasserstoff	SH	17	0,017 Grm.

Metallisch. Eisen $\times 0,3035 =$ Schwefelwasserstoff. *Log.* = 0,4821587 — 1
Eisendoppelsalz $\times 0,04336 =$ „ „ *Log.* = 0,6370893 — 2

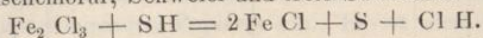
Wenn man ein Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasser mit Eisenchlorid versetzt, so scheidet sich Schwefel aus, und es entsteht eine dem Schwefelwasserstoff äquivalente Menge Eisenoxydulsalz. Der ausgeschiedene Schwefel ist bei grosser Verdünnung ohne Wirkung auf das Chamäleon, da der Versuch zeigte, dass von derselben Flüssigkeit sowohl filtrirte als unfiltrirte Flüssigkeit gleich viel Chamäleon verbrauchten. Auch verschwindet die Trübung nicht durch einen Ueberschuss von Chamäleon, sondern man erkennt die rothe Färbung durch die Trübung sehr leicht.

Setzt man aber Chamäleonlösung zu einem sauren Schwefelwasserstoffwasser, ohne vorher Eisenchlorid zuzusetzen, so wird das Chamäleon auch zerstört, aber langsamer, als vom Eisenoxydulsalz, es scheidet sich kein oder sehr wenig Schwefel aus, die Flüssigkeit bleibt meist klar und man verbraucht im Ganzen mehr Chamäleon, als zu der mit Eisenchlorid versetzten Probe. Es ist deshalb der vorläufige Zusatz von Eisenchlorid unentbehrlich.

Behufs der Analyse bringt man in eine weithalsige Flasche reines Eisenchlorid, welches natürlich frei von Oxydul sein muss, was man mit Chamäleon prüft und giebt concentrirte Schwefelsäure hinzu. Die tief gelbe Farbe des Eisenchlorids wird dadurch licht gelb. Man saugt nun das Schwefelwasserstoffwasser in eine Pipette, lässt bis Null ablaufen, taucht die Pipette in die Eisenchloridflüssigkeit und lässt auslaufen. Es geht dadurch keine Spur von Schwefelwasserstoff verloren. Die Flüssigkeit wird trübe von ausgeschiedenem Schwefel, hat aber noch einen Stich ins Gelbliche von dem überschüssigen Eisenchlorid. Dieses muss in jedem Falle vorhanden sein, weshalb man auch eine Probe mit Blutlaugensalz machen kann, wenn man einen Glasstab mit einem daran

hängenden Tropfen auf einen Porzellanteller abstreicht, auf welchem sich schon ein Tropfen Blutlaugensalzlösung befindet. Es muss im ersten Augenblick eine tiefblaue Farbe entstehen. Man verdünnt noch stärker mit Wasser, dass die Flüssigkeit fast farblos erscheint und misst mit Chamäleon aus. Man sieht die röthliche Färbung ebenso leicht in der klaren wie in der trüben Flüssigkeit.

Die Zersetzung ist sehr einfach. Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff geben Eisenchlorür, Schwefel und freie Salzsäure.



Man sieht hieraus, dass 2 At. Eisen 1 At. Schwefelwasserstoff entsprechen, oder 56 Eisen = 17 Schwefelwasserstoff, folglich Schwefelwasserstoff = Eisen mal $\frac{17}{56}$, d. h. mal 0,3035.

Man hat also die verbrauchten C C. Chamäleon nach dem Tages-titre auf metallisches Eisen zu berechnen und dies mit 0,3035 zu multipliciren, oder wenn das Chamäleon auf Kleesäuretitre steht, die CC. Kleesäure nach 77) zu behandeln.

Von einem vorhandenen Schwefelwasserstoffwasser wurden 10 CC. in der vorbeschriebenen Art behandelt. Es wurden verbraucht:

- 1) 14,1 Procent
- 2) 14 „
- 3) 13,5 „

Mittel 13,86 CC. Chamäleon (Titre: $\frac{1}{4}$ Grm. Eisen = 44,5 CC.)

Diese 13,86 CC. Chamäleon sind = 0,077865 Eisen und diese mit 0,3035 multiplicirt geben 0,0236 Grm. = 0,236 Procent Schwefelwasserstoff.

Auch Schwefelammonium könnte man in derselben Art auf seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff prüfen. Man würde das Eisenchlorid vorher stark mit Salzsäure versetzen und dann das Schwefelammonium einfließen lassen. Man verdünnt zu 300 CC., filtrirt schnell eine Portion durch ein Sternfilter ab, nimmt davon 100 CC. und misst sie mit Chamäleon aus. Es ist noch Substanz vorhanden, um die Probe ein zweites Mal zu machen.

Der Schwefel, welcher aus Schwefelwasserstoff abgeschieden wird, setzt sich sehr langsam ab und geht selbst bei der Filtration zum Theil durch das Papier. Uebrigens wird Schwefelwasserstoff viel genauer und leichter durch arsenignsaurer Natron bestimmt, wie an seiner Stelle gezeigt werden wird.

Achtzehntes Capitel.

Zink.

1) Kleesäuretitre.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
78) Zink	Zn	32,53	3,253 Grm.	0,03253 Grm.
76) Zinkoxyd	Zn O	40,53	4,053 „	0,04053 „

2) Eisentitre

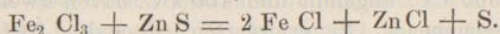
Eisen $\times 0,5809 =$ Zink. *Log.* = 0,7641014 — 1

Eisen $\times 0,724 =$ Zinkoxyd. *Log.* = 0,8597386 — 1

Eisendoppelsalz $\times 0,08298 =$ Zink. *Log.* = 0,9189734 — 2

„ $\times 0,1039 =$ Zinkoxyd. *Log.* = 0,0166155 — 1

Unmittelbar an die Schwefelwasserstoffbestimmung durch Chamäleon schliesst sich die schöne Zinkbestimmung, welche von Schwarz angegeben worden ist. Sie hat einen bedeutenden technischen Werth, da sie erlaubt, die bergmännisch gewonnenen Zinkerze, Galmei und Blende, auf ihren Gehalt an Zinkoxyd mit Sicherheit zu prüfen. Sie beruht darauf, dass sich das durch Schwefelwasserstoff aus der ammoniakalischen oder essigsäuren Lösung gefällte Schwefelzink mit saurem Eisenchlorid leicht in Eisenchlorür, Zinkchlorid und Schwefel umsetzt:



Das entstandene Eisenchlorür wird mit Chamäleon bestimmt.

Es kommt also zunächst darauf an, das Zinkoxyd allein in eine ammoniakalische Lösung überzuführen, um es daraus mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Es dient dazu vortrefflich die von Schmidt angegebene Methode.

Man wägt das feingeriebene Erzpulver im getrockneten Zustande ab, glüht es mit Platintiegel und bringt das geglühte Pulver in einer verschliessbaren Flasche mit Aetzammoniak und kohlen-saurem Ammoniak zusammen. Es löst sich nur das Zinkoxyd auf. Man filtrirt, süsst mit ammoniakhaltigem Wasser vollständig aus und fällt das Filtrat

durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas oder durch frischbereitetes Schwefelwasserstoffwasser. Den Niederschlag lässt man erst warm stehen und absetzen, ehe man ihn auf ein Filtrum bringt, worin er ohne Unterbrechung mit heissem Wasser ausgesüsst wird. Sobald das abfließende Wasser frei von Schwefelwasserstoff ist, wirft man das Filtrum mit dem Niederschlag in eine 300 CC. Flasche und giesst eine genügende Menge neutrales Eisenchlorid, warmes Wasser und concentrirte Schwefelsäure hinzu, und lässt verschlossen eine Zeit lang unter öfterem Umrütteln stehen. Die Flüssigkeit muss vom überschüssigen Eisenchlorid eine gelbliche Farbe haben und auch mit Blutlaugensalz eine blaue Färbung geben. Man füllt die Flasche bis an die Marke an, rüttelt um und lässt absetzen. Aus der geklärten Flüssigkeit kann man mit einer Pipette 50 oder 100 CC. herausziehen, mit viel Wasser und Schwefelsäure bis zum Farblosen verdünnen und dann mit Chamäleon ausmessen. Der Versuch lässt sich mit ferneren 100 CC. zur Controle noch einmal machen. Berechnet man nun das Chamäleon auf die ganze Menge von 300 CC., dann auf Eisen oder CC. Normalkleesäure, so geben die an der Spitze des Capitels stehenden Zahlen die nöthigen Daten zur Berechnung.

Da 1 Atom Eisenchlorid, $\text{Fe}_2 \text{Cl}_3$, nur 1 At. Chlor an das Zink abgibt, so entsprechen 2 At. Eisen 1 At. Zink. Es sind also 56 Eisen = 32,53 Zink, folglich $\frac{\text{Eisen} \times 32,53}{56} = \text{Zink}$. Dies giebt die oben angeführte Zahl 0,5809, womit das Eisen zu multipliciren ist und in gleicher Weise die andern Zahlen.

Schwefelzink zersetzt sich mit neutralem Eisenchlorid nicht vollständig, weshalb man einen Zusatz von Säure zu der bereits mit Eisenchlorid versetzten Flüssigkeit zu geben nicht versäumen darf. Schwefelwasserstoff darf nicht gerochen werden, oder doch nur höchst unbedeutend.

0,5 Grammen stark erhitztes reines Zinkoxyd wurde in einem Gemenge von Aetz- und kohlenurem Ammoniak gelöst, mit Schwefelwasserstoffwasser gefällt, ausgesüsst, mit Schwefelsäure und Eisenchlorid zersetzt, bis 300 CC. angefüllt und 100 CC. davon zweimal mit einer Pipette herausgenommen. Sie erforderten jedesmal 41,3 CC. Chamäleon. (Titre: $\frac{1}{4}$ Grm. Eisen = 44,5 CC.). Im Ganzen würden 123,9 CC. Chamäleon verbraucht worden sein. Diese berechnen sich auf 0,696 Grm. metallisches Eisen, und dies, mit 0,724 multiplicirt, giebt 0,503 Grm. Zinkoxyd statt 0,500 Grm.

Neunzehntes Capitel

Gold.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm-Klees.=1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
80) $\frac{1}{3}$ Atom Gold	$\frac{\text{Au}}{3}$	65,56	6,556 Grm.	0,06556 Grm.

Das Gold ist ebenfalls von Hempel in den Kreis seiner Kleesäurebestimmungen gezogen worden.

Bekannt und zur analytischen Ausscheidung des Goldes benutzt (Rose's ausführliches Handb. der analytischen Chem. Bd. II, S. 268) ist das Verhalten des Goldchlorids gegen freie Kleesäure. Durch eine längere Zeit dauernde Digestion wird das Gold vollständig im regulinischen Zustande ausgeschieden und die Kleesäure verwandelt sich in Kohlensäure. Hat man eine gemessene Menge titrirter Kleesäure angewendet, so kann man den Rest der Kleesäure in der übrig bleibenden Flüssigkeit durch Chamäleon bestimmen und so den zersetzten Theil, welcher das Maass des Goldes ist, finden.

Da das Goldchlorid AuCl_3 ist, die Kleesäure aber nur 1 At. Sauerstoff aufnehmen kann, so zersetzt 1 At. Goldchlorid 3 At. Kleesäure; oder, was dasselbe ist, 1 CC. Normalkleesäure ist gleich dem dritten Theil von $\frac{1}{1000}$ Atom Gold = 0,06556 Grm. Gold.

Es ist nun unter allen Umständen nöthig, dass das Gold in Chlorid verwandelt werde. Dies geschieht bekanntlich durch Auflösen in Königswasser und Abdampfen bis zur Trockene im Wasserbade. Da kein anderes Metall unter ähnlichen Umständen die Kleesäure zersetzt, so ist auch deren Gegenwart nicht störend. Quecksilber wird man immer vorher durch Erhitzen entfernen können. Die häufigsten Legirungen des Goldes sind die mit Kupfer und Silber. Das Silber wird schon durch die Lösung in Königswasser als Chlorsilber abgeschieden und das Kupfer kann man unbeachtet lassen.

Man bringt die Lösung des eingedampften Goldchlorids in eine 300 CC.-Flasche und giebt die nöthige Menge Normalkleesäure hinzu. Dieselbe kann man leicht im Voraus berechnen, wenn man das ganze

Gewicht als reines Gold betrachtet. Es würde nämlich für jede 0,06556 Grm. Gold 1 CC. Normalkleesäure zu nehmen sein, also ungefähr für $\frac{1}{2}$ Grm. Gold 7,7 bis 8 CC. Normalkleesäure.

Man lässt das Gemenge 24 Stunden an einem warmen Orte stehen, wo dann die eingetretene Farblosigkeit, wenn keine anderen Metalle vorhanden wären, das Ende der Zersetzung bekunden würden. Das Gold hat sich in Gestalt von gelben Lamellen abgesetzt. Man füllt bis an die Marke an, schüttelt um, zieht mit einer Pipette 100 CC. heraus und misst sie mit Chamäleon aus. Man kann den Versuch noch zweimal wiederholen, da man 300 CC. Flüssigkeit hat.

Man berechnet nach dem bekannten Kleesäure-Titre die im Ganzen gebrauchte Menge Chamäleon auf CC. Normalkleesäure, zieht diese von der angewendeten Zahl CC. Normalkleesäure ab und multiplicirt den Rest mit 0,06556, wodurch man das Gold in Grammen erhält.

Da das Gold selten in wissenschaftlichen Analysen, sondern meistens nur, wegen seines hohen Werthes, in technischen und monetarischen Untersuchungen eine Rolle spielt, so möchte es nicht ganz gerathen erscheinen, diesen Körper durch eine Restmethode zu bestimmen, besonders da man ihn auch hier gerade in derjenigen reinen Form ausscheidet, in welcher er gewogen werden kann.

Zwanzigstes Capitel.

Absorbirter Sauerstoff im Wasser.

60) 1 CC. Normalkleesäure = 0,008 Grm. Sauerstoff.

Eisendoppelsalz \times 0,020408 = Sauerstoff. Log. = 0,3098004 — 2.

1000 CC. Sauerstoff (0° C.; 0,76^m Bar.) = 1,43 Grm.

1 Grm. Sauerstoff „ „ „ = 700 CC.

Eisenoxydulsalze in saurer Lösung sind sehr wenig sauerstoffanziehend, besonders wenn eine starke Säure, Schwefelsäure vorwaltet. Der Grund dieser Erscheinung mag wohl der sein, dass das Eisenoxyd eine so sehr schwache Basis ist, die ein geringes Bestreben hat, sich mit Schwefelsäure zu verbinden, während Eisenoxydul ein sehr starkes hat. In neutraler Lösung nehmen die Eisenoxydulsalze leichter Sauerstoff auf und das freie, von seiner Schwefelsäure getrennte Oxydul nimmt den Sauerstoff am leichtesten auf.

Wenn man Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmt, so hat man Sorge zu tragen, dass freie Schwefelsäure vorhanden sei, weil in diesem Falle sowohl der absorbirte Sauerstoff des verdünnenden Wassers, als auch die Berührung der Atmosphäre während der Dauer eines Versuches ganz ohne Wirkung sind.

Als ich eine bestimmte Menge Eisenvitriolflüssigkeit mit kaltem Wasser mischte, dann durch Zusatz von Aetzkali das Eisenoxydul fällte und nach kurzer Zeit wieder durch Zusatz von Schwefelsäure löste, brauchte ich merkbar weniger Chamäleon, als ohne die Fällung. Es ist also auf diesem Wege ein Theil des Eisenoxyduls oxydirt worden, und dazu konnte der Sauerstoff nur von dem verdünnenden Wasser und von der in dem Gefässe vorhandenen Luft herrühren. Schliesst man die letztere Ursache aus, so ist es möglich, den im Wasser absorbirten Sauerstoff maassanalytisch zu bestimmen. Es kommt nun darauf an, die Methode handgerecht zu machen und die Constanz ihrer Resultate zu beweisen. Es wurde eine dünne Eisenvitriollösung gemacht und dieselbe mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert, um ihre Unveränderlichkeit während der Dauer der Versuche zu versichern.

5 CC. dieser Lösung erforderten mit ausgekochtem Wasser und Säure versetzt 8,5 CC. von einem vorhandenen Chamäleon.

5 CC. Eisenvitriollösung mit 100 CC. Brunnenwasser und Schwefelsäure verdünnt, erforderten ebenfalls 8,5 CC. Chamäleon.

Desgleichen mit 500 CC. frischgeschöpftem Rheinwasser und Schwefelsäure 8,5 CC. Chamäleon.

Es geht daraus hervor, dass die Verdünnung der Eisenprobe mit lufthaltigem Wasser die Resultate nicht ändert.

5 CC. Eisenvitriollösung wurden in eine Kochflasche gebracht und diese mit kohlenurem Gase durch rasches Einströmenlassen gefüllt, dann dünne Aetzkali-Flüssigkeit zugefügt und nun das verschlossene Glas eine Zeitlang geschüttelt. Nach dem Oeffnen wurde verdünnte Schwefelsäure zum Wiederlösen des Eisenoxyduls zugesetzt und mit Chamäleon titirt. Es wurden genau 8,5 CC. Chamäleon verbraucht. Dieser Versuch beweist, dass das blosses Fällen des Eisenoxyduls, wenn man freien Sauerstoff abhält, und Wiederauflösen im Resultat nichts ändert.

Nun wurde zu Bestimmungen übergegangen. 5 CC. Eisenvitriollösung wurden in 500 CC. frisches Brunnenwasser einfließen gelassen, dann die Flasche mit Kohlensäure gefüllt und nun noch vor dem Verschliessen etwas Aetzkali-Flüssigkeit zugegeben. Es entstand ein grüner, sich bald absetzender Niederschlag. Nach 10 Minuten wurde die Flasche geöffnet, sogleich Schwefelsäure hineingegossen und nach vollkommener Aufklärung mit Chamäleon titirt. Es wurden nur 1,8 CC. Chamäleon verbraucht, statt 8,5; folglich sind 6,7 CC. Chamäleon das Maass des in 500 CC. Brunnenwasser vorhandenen freien Sauerstoffs.

Der Versuch wurde in ganz gleicher Art wiederholt, nur das Gemenge $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen gelassen. Es wurden nach dem Wiederauflösen des Niederschlags 1,9 CC. Chamäleon zur Hervorbringung einer eben sichtbaren rothen Färbung verbraucht. Maass des Sauerstoffs 6,6 CC. Chamäleon. Man ersieht hieraus, dass längeres Stehenlassen das Resultat nicht merkbar ändert.

Es wurde nun der Versuch mit der doppelten Menge Eisenvitriol wiederholt. 500 CC. Brunnenwasser, 10 CC. Eisenvitriol. Nach Fällung mit Aetzkali, $\frac{1}{4}$ Stunde Stehenlassen und Auflösen in Schwefelsäure wurden 10 CC. Chamäleon verbraucht.* Da 10 CC. Eisenvitriollösung für sich 17 CC. Chamäleon würden gebraucht haben, so ist hier 7 CC. Chamäleon das Maass des Sauerstoffs.

1000 CC. Brunnenwasser, 10 CC. Eisenvitriollösung erforderten 2,6 CC. Chamäleon. Demnach sind 14,4 CC. Chamäleon das Maass des Sauerstoffs in 1000 CC. Wasser.

Als Mittel dieser Versuche sind 13,75 CC. Chamäleon das Maass des freien Sauerstoffs in 1 Litre Brunnenwasser.

500 CC. Rheinwasser mit 5 CC. Eisenvitriollösung. Der Niederschlag erschien ganz gelb, eisenoxydfarbig. Nach dem Wiederauflösen wurde nur 0,4 CC. Chamäleon verbraucht. Maass des Sauerstoffs 8,1 CC. Chamäleon.

500 CC. Rheinwasser mit 10 CC. Eisenvitriollösung. Der Niederschlag ebenfalls gelb. Es wurden 8,8 CC. Chamäleon verbraucht, also Maass des Sauerstoffs $17 - 8,8 = 8,2$ CC.

1000 CC. Rheinwasser mit 20 CC. Eisenvitriollösung. Der Niederschlag war grün. Es wurden 17,7 CC. Chamäleon verbraucht. Maass des Sauerstoffs $4 \cdot 8,5 - 17,7 = 16,3$ CC.

Diese drei Versuche stimmen sehr gut überein, da sie für das Litre die Zahlen 16,2, 16,4 und 16,3 ergeben. Die letzte Zahl ist zugleich das Mittel aller Zahlen.

Schliesslich wurde der Titre des Chamäleons genommen. 5 CC. Normalkleesäure = 53,8 CC. Chamäleon, also 1 CC. Chamäleon = 0,05293 CC. Normalkleesäure.

Wir haben für Brunnenwasser 13,75 CC. Chamäleon
und für Rheinwasser 16,30 CC. „
gefunden. Reduciren wir diese nach dem eben mitgetheilten Titre auf Normalkleesäure, so erhalten wir
für Brunnenwasser 1,277 CC. Normalkleesäure,
für Rheinwasser 1,5148 „ „
als Maass des freien Sauerstoffs in 1 Litre.

Da jeder CC. einer normalen Flüssigkeit $\frac{1}{1000}$ Atom repräsentirt, so ist 1 CC. Normalkleesäure = 0,008 Grm. Sauerstoff. Es wiegt demnach der in 1 Litre enthaltene Sauerstoff

für Brunnenwasser 0,010216 Grm.

für Rheinwasser 0,012120 „

Unter Zugrundelegung der Thatsache, dass 1000 CC. Sauerstoff von 0° R. und 0,76^m Barometerstand 1,43 Grm. wiegen, enthält 1 Litre Brunnenwasser 7,144 CC. Sauerstoffgas, reducirt auf 0° R. und 0,76 Druck, Rheinwasser 8,475 CC.

Da beide Wasser freie Kohlensäure enthalten, so erreichen die gefundenen Absorptionscoëfficienten nicht die von Bunsen für reines Wasser ermittelten Werthe.

Einundzwanzigstes Capitel.

Schwefelsäure.

Eine Schwefelsäurebestimmung ist von Schwarz *) vorgeschlagen worden, welche sich ebenfalls mit Chamäleon beendigt. Wenn ein schwefelsaures Salz mit einer bestimmten Menge einer titrirten Bleilösung gefällt wird, so verschwindet aus der Lösung ein der Schwefelsäure entsprechender Antheil des Bleies, weil schwefelsaures Blei gefällt wird. Bestimmt man nun den noch übrigen Theil des Bleisalzes in der Lösung, so erhält man durch Abzug diejenige Menge Blei, welche das Maass der Schwefelsäure ist. Schwarz bewirkt dies in der Art, dass er die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit saurem chromsaurem Kali ausfällt, das ausgewaschene chromsaure Bleioxyd mit einer gemessenen Menge titrirter Eisenvitriollösung zersetzt und den nicht oxydirten Theil des Eisenvitriols mit Chamäleon bestimmt. Oder auch indirect, indem das von der Schwefelsäure nicht gefällte Bleioxyd mit einer gemessenen Menge titrirter saurer chromsaurer Kalilösung versetzt, vom chromsauren Bleioxyd abfiltrirt, der Ueberschuss des sauren chromsauren Kalis mit einer titrirten Menge Eisenvitriollösung zerstört und endlich der Rest des Eisenvitriols mit Chamäleon bestimmt wurde. Es ist nicht zu läugnen, dass die einzelnen Operationen alle möglich und der Theorie nach richtig sind, allein da bei jeder Operation ein Fehler begangen werden kann, so dürften sich dieselben bei einer Restmethode der dritten Potenz sehr häufen. Schwarz giebt auch selbst zu, dass die Methode praktisch nicht anwendbar ist, indem der Zeitgewinn gegen eine Auswaschung und Wägung von schwefelsaurem Baryt gar nicht mehr vorhanden ist. Dass man drei titrirte Flüssigkeiten dazu gebrauchen muss, dient ihr auch nicht zur Empfehlung.

Dem Princip nach ähnlich ist die von Carl Mohr angegebene Schwefelsäurebestimmung, die schon S. 90 u. folg. beschrieben wurde. Man bedarf dazu nur einer titrirten Barytlösung und der darauf gestellten Salpetersäure. Der erste Rest giebt schon das Resultat, während bei Schwarz erst der dritte Rest rückwärts zum Resultat führt.

*) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 84, S. 98.

Zweiundzwanzigstes Capitel.

C h l o r s ä u r e.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak	×	0,03208	=	Chlorsäure.
				<i>Log.</i> = 0,5062344 — 2.
„	„	×	0,05211	= chlorsaurem Kali.
				<i>Log.</i> = 0,7169211 — 2.

Man kann sich des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak's bedienen, um die Chlorsäure unter Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure zu zersetzen. Da ein Eisenoxydulsalz $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff oder Chlor aufnehmen kann, so ist 1 At. chlorsaures Salz hinreichend, 12 At. des Eisenoxydulsalzes zu oxydiren, weil ersteres 6 At. Sauerstoff abgeben kann. Es sind also 12.196 oder 2352 Theile schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak erforderlich, um 122,57 Theile chlorsaures Kali zu oxydiren, also ungefähr die zwanzigfache Menge von chlorsaurem Kali.

0,2 Grm. chlorsaures Kali wurde zu einer Lösung von 4 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak mit etwas Schwefelsäure gesetzt und erhitzt, bis die gelbe Farbe der Eisenoxydsalze eingetreten war. Die verdünnte Flüssigkeit forderte noch 2 CC. Chamäleon, von welchem 21,5 CC. = 1 Grm. des Eisensalzes waren. Die 4 Grm. Eisensalz waren = 86 CC. Chamäleon, davon gingen 2 CC. ab, es bleiben also 84 CC. Diese sind nach dem angeführten Titre = 3,907 Grm. Eisensalz, und dies, mit 0,05211 multiplicirt, geben 0,203 Grm. chlorsaures Kali statt 0,200. Die Zahl 0,05211 ist erhalten aus der Division von 1 Atom chlorsaurem Kali durch 12 Atom Eisensalz $\frac{122,57}{2352} = 0,05211$.

0,5 Grm. chlorsaures Kali mit 10 Grm. Eisensalz und Schwefelsäure erhielt noch 3 CC. Chamäleon. 10 Grm. Eisensalz sind 215 CC. Chamäleon, davon 3 CC. ab, bleiben 212 CC. Chamäleon = 9,860 Grm. Eisensalz. Diese, mit 0,05211 multiplicirt, geben 0,5138 Grm. chlorsaures Kali.

Diese Analysen geben leicht etwas zu viel, ohne Zweifel, weil sich etwas Eisenoxydul auf Kosten des Sauerstoffs in den Gefäßen oxydirt, da man durchaus erhitzen muss, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist. Das oxydirte Eisen wird aber immer auf Chlorsäure berechnet, woher der Ueberschuss kommt.

Dreiundzwanzigstes Capitel.

C h r o m s ä u r e.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak	$\times 0,12642$	= dopp. chroms. Kali.
		Log. = 0,1018158 — 1.
„ „ „	$\times 0,08636$	= Chromsäure.
		Log. = 0,9363126 — 2.
„ „ „	$\times 0,04554$	= Chrom.
		Log. = 0,6583930 — 2.
„ „ „	$\times 0,2761$	= chroms. Bleioxyd.
		Log. = 0,4250449 — 1.
\times	$\frac{\text{Verbindung mit 2 At. Chrom}}{1176}$	= derselben Verbind.
\times	$\frac{\text{Verbindung mit 1 At. Chrom}}{588}$	= derselben Verbind.

Die Chromsäure zersetzt sich mit Eisenoxydulsalzen in saurer Lösung augenblicklich in Chromoxyd und Eisenoxyd. Es bietet uns dies Verhalten ein bequemes Mittel zur Bestimmung der Chromsäure dar. Zersetzt man das chromsaure Salz mit einer bestimmten und überschüssigen Menge eines Eisenoxydulsalzes, so hat man nur rückwärts mit Chamäleonlösung die Menge des noch vorhandenen Eisenoxyduls zu bestimmen, um diejenige Menge des Eisenoxyduls zu finden, welche von der Chromsäure oxydirt worden ist. Als Eisenoxydulsalz bietet sich nun als bequemstes Urmaass das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak dar.

0,1 Grm. doppelt chromsaures Kali wurde in Wasser gelöst und dazu 0,9 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak gefügt und mit Zusatz von Schwefelsäure gelöst. Das überschüssige Eisenoxydul forderte 1,5 CC. Chamäleon (Titre: 1 Grm. Eisendoppelsalz = 15 CC. Chamäleon), die 1,5 CC. Chamäleon sind demnach = 0,1 Grm. Eisensalz. Diese von 0,9 abgezogen, lassen 0,8 Grm., welche, mit 0,12642 multiplicirt, 0,1011 Grm. doppelt chromsaures Kali geben.

Der Versuch wurde mit denselben Mengen wiederholt und gab dasselbe Resultat.

9,6 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung, welche 0,004955 Grm. doppelt chromsaures Kali im CC. enthält, also im Ganzen 0,04756 Grm. doppelt chromsaures Kali, erhielten 0,4 Grm. Eisendoppelsalz und 0,5 CC. Chamäleon. Dieses letztere ist = 0,033 Grm. Eisendoppelsalz, welche von 0,4 Grm. abgezogen, 0,367 Grm. lassen; diese, mit 0,12642 multiplicirt, geben 0,04639 Grm. doppelt chromsaures Kali.

Will man sich von einer möglichen Unsicherheit in der Zersetzung zwischen Eisenoxydul und chromsauren Salzen unabhängig machen, so kann man den Werth des vorhandenen Eisensalzes mit reinem doppelt chromsaurem Kali bestimmen. Alsdann misst man die Chromsäure mit sich selbst.

Es schliesst sich auch hier die Analyse des chromsauren Bleioxyds an. Man wägt dasselbe ab, bringt es in einen Mörser, fügt eine gewogene Menge schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak hinzu und zerreibt das Gemenge aufs Innigste mit reiner Salzsäure. Um nicht zu viel Eisensalz hinzuzusetzen, kann man eine grössere Menge davon tariren und nach geschehener Zersetzung, die man daran erkennt, dass ein Tropfen der Flüssigkeit Ferridcyankaliumpapier blau färbt, das Verbrauchte durch Ergänzen der Tara mit Gewichten bestimmen. Man verdünnt stark mit reinem Wasser und misst mit Chamäleon das überschüssige Eisenoxydulsalz aus.

1 Grm. reines chromsaures Bleioxyd wurde mit 4 Grm. Eisendoppelsalz und Salzsäure zerrieben und der Rest des Pulvers durch Feinreiben mit Wasser und Salzsäure in eine Flasche geschlämmt. Nach der Verdünnung wurden noch 3,4 CC. Chamäleon gebraucht. Diese, abgezogen von 44, lassen 40,6 CC. Chamäleon, welche gleich sind 3,691 Grm. des Eisendoppelsalzes.

Da 1 Atom chromsaures Bleioxyd 3 At. Eisenoxydul oxydirt, so ist in Zahlen 162,35 chromsaures Bleioxyd = 3 . 196 oder 588 des Eisendoppelsalzes. Es muss dieses also mit $\frac{162,35}{588}$ oder 0,276 multiplicirt werden, um chromsaures Bleioxyd zu erhalten. 0,276 mal 3,691 geben 1,018 Grm. chromsaures Bleioxyd statt 1 Grm.

Endlich ist hier noch zu erwähnen, dass Hempel die Analyse der chromsauren Salze durch Kleesäure vorgeschlagen hat. Es zersetzen sich jedoch dieselben nicht leicht und vollständig mit der normalen Kleesäurelösung, sondern nur in concentrirten Flüssigkeiten bei stark vorwaltender Schwefelsäure. Ich habe deshalb hier von der Verfolgung dieser Methode Abstand genommen, da die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxyd-Ammoniaks uns ein so bequemes Maass der Titrestellung des Chamäleons an die Hand gegeben hat. Eine Titrestellung des Chamäleons durch Kleesäure könnte auch, nach Hempel, nicht entbehrt werden.

Vierundzwanzigstes Capitel.

Chlor und unterchlorigsaure Salze.

Dieselben können allerdings mit Eisenoxydul, aber nicht mit Klee-
säure bestimmt werden. Man lässt Chlorwasser in eine frisch gelöste
Menge des Eisendoppelsalzes einfließen, schüttelt um und titirt den Rest
des Eisenoxyduls mit Chamäleon. Diese Analyse gelingt ganz gut. Die
unterchlorigsauren Alkalien und Erden können minder leicht bestimmt
werden, weil sie, mit sauren Flüssigkeiten gemischt, zu schnell Chlor
entwickeln. Wir werden im arsenigsauren Natron ein weit bequemer
und schärferes Maass dieser Körper finden.

Fünfundzwanzigstes Capitel.

Quecksilber.

Hempel schlägt vor, den Sublimat durch kleesaures Ammoniak
oder Kleeensäure im Sonnenlichte zu zersetzen, in welchem Falle Calomel
entstehen soll. Das Bedürfniss des Sonnenlichtes macht diese Methode
zu einer von Umständen abhängigen, die man nicht in der Gewalt hat
herbeizuführen.

II.

Robert Bunsen.

Schweflige Säure gegen Jodlösung.

Sechszwanzigstes Capitel.

Geschichte und Wesen der Methode.

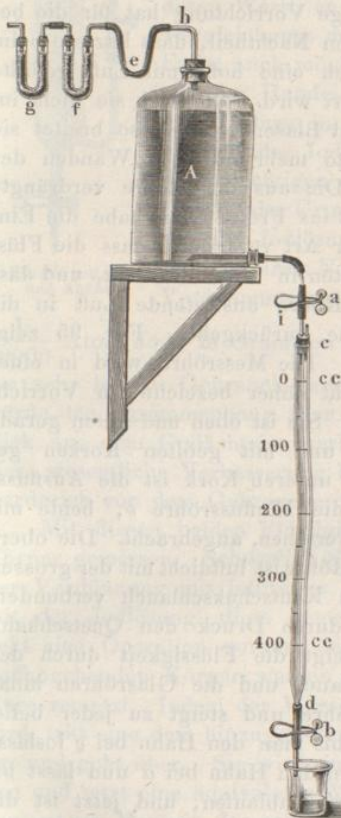
Eine in der Geschichte der Maassanalyse wahrhaft Epoche machende Arbeit ist von Bunsen im Jahre 1853 *) publicirt worden. Es ist hier niederzulegen, dass die späteren Bearbeiter dieses Zweiges der Wissenschaft, wie Streng und der Verfasser dieses Lehrbuchs, auf Bunsen's Schultern stehen. Die Methode ist man Bunsen ganz schuldig und die Verbesserungen betreffen nur die Wahl anderer Körper, wodurch die Arbeit leichter und sicherer wird, was in praktischen Dingen von Bedeutung ist.

Bunsen wies zunächst nach, dass die Wechselwirkung zwischen schwefliger Säure und Jodlösung wesentlich von der Verdünnung der schwefligen Säure abhängt. Die von Dupasquier zuerst empfohlene Anwendung der Jodstärkereaction wird ohne Beachtung dieses Umstandes ganz illusorisch. Denn so wie sich einerseits schweflige Säure und Jod in Schwefelsäure und Jodwasserstoff umsetzen, so können bei grösserer Concentration Schwefelsäure und Jodwasserstoff in schweflige Säure und freies Jod zerfallen. Dass nun die letzte Zersetzung gar nicht, die erste aber in ihrem ganzen Umfange stattfindet, kann nur durch eine sehr starke Verdünnung bewirkt werden. Bei allen dazwischen liegenden Verdünnungen findet die eine Zersetzung nur bis zu einem gewissen Grade statt. Es wurde nun durch Versuche festgestellt, dass die Resultate ganz constant und richtig werden, wenn der Gehalt an was-

*) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 86., S. 265.

serfreier schwefliger Säure vier- bis fünfhundertstel Gewichtsprocent nicht übersteigt. Ist der Säuregehalt grösser, so giebt die Methode je nach dem schnelleren Eingiessen, dem vollständigeren Umschütteln während des Mischens nicht mehr unter einander übereinstimmende Resultate. Die schweflige Säure muss in der nöthigen Verdünnung in sehr grossen Massen vorrätzig gehalten werden, weil man so grosse Mengen derselben zu einer Arbeit gebraucht. Zweckmässig wird sie, nach Fresenius, in der folgenden Art bereitet und aufbewahrt. Man nehme

Fig. 94.



eine möglichst grosse Flasche von ungefähr 10 Titre Inhalt, fülle sie fast mit Wasser voll, wozu auch Brunnenwasser, wenn es einmal gekocht worden ist, genommen werden kann, und füge 70 bis 80 CC. einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure hinzu, schüttele tüchtig um und stelle die Flasche auf einen erhöhten festen Standort (Figur 94). Man verbindet die Röhre *h* mittelst eines vulcanisirten Kautschukrohres *e* mit den Röhren *f* und *g*, von welchen die Röhre *g* Phosphorstückchen in Asbest, die Röhre *f* Kalihydrat enthält. Die eintretende Luft wird dadurch ihres Sauerstoffs beraubt, und die etwa verflüchtigte phosphorige Säure oder ozonisirte Luft vom Kalihydrat zurückgehalten.

Die grosse Flasche hat nahe am Boden ein mit einem Kupfercylinder gebohrtes rundes Loch, in welchem mit einem Korke eine rechtwinklig gebogene Röhre angebracht ist. Diese hat in der Mitte ein Kautschukrohr, was mit dem Quetschhahn *i a* geschlossen wird. Das Ausflussrohr geht bei *c* durch einen Kork, welcher die Messröhre schliesst. Eine dünne Glasröhre oder ein seitlicher Längenschnitt in den Kork lässt die Luft heraus. Das Ausflussröhrchen bei *c* ist etwas umgebogen, damit die schweflige Säure nicht platsche, sondern an der Röhre herabrinne. Die Messröhre ist nur von 50 zu 50 CC. graduirt, was man in der Art ausführt, dass man die bis an eine Marke mit destillirtem Wasser gefüllte Röhre mittelst des unten angebrachten Quetschhahns *d b* in eine benetzte auf Ausguss graduirte Mess-

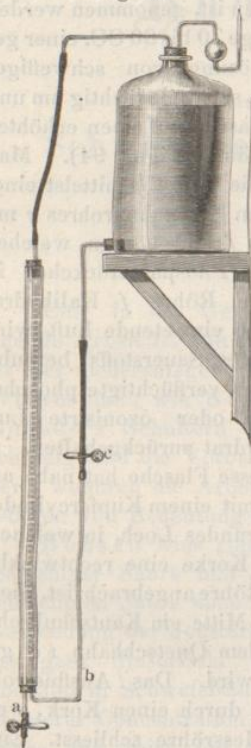
Fresenius' Aufbewahrung der schwefligen Säure.

röhre von 50 CC. Inhalt allmählig ausfliessen lässt und nach jeden 50 CC. einen Bleistiftstrich auf einen angeklebten Papierstreifen macht. Sämmtliche Striche trägt man nachher, wenn die Röhre horizontal in einem Lager liegt, mit dem Schreibdiamant auf das Glas selbst über. Die Messröhre ist unveränderlich in einem passenden Gestelle getragen und bleibt immer in der gezeichneten Verbindung mit der Flasche.

Die Abmessung der schwefligen Säure erhellet von selbst. Die Ausflussröhren dürfen nicht zu enge sein, weil sonst zu viel Zeit nutzlos verloren geht.

Diese im Ganzen sehr zweckmässige Vorrichtung hat für die besondere Natur der schwefligen Säure den Nachtheil, dass letztere beim

Fig. 95.



Des Verfassers Aufbewahrung von
Maassflüssigkeiten.

Einlaufen durch eine hohe mit Luft gefüllte Röhre verändert wird. Obgleich sie nicht im Strahl fällt und Blasen schlägt, so breitet sie sich doch desto mehr auf den Wänden der Röhre aus. Die aus der Röhre verdrängte Luft entweicht ins Freie. Ich habe die Einrichtung in der Art verändert, dass die Flüssigkeit von unten in die Röhre tritt, und dass die aus der Röhre austretende Luft in die grosse Flasche zurückgeht. Fig. 95 zeigt dies deutlich. Die Messröhre wird in einer beliebigen nicht näher bezeichneten Vorrichtung getragen. Sie ist oben und unten gerade abgeschnitten und mit geölten Korken geschlossen. Im unteren Kork ist die Ausflussröhre *a* und die Einflussröhre *b*, beide mit Quetschhahn versehen, angebracht. Die obere Oeffnung der Röhre ist luftdicht mit der grossen Flasche durch Kautschukschlauch verbunden. Oeffnet man durch Druck den Quetschhahn bei *c*, so steigt die Flüssigkeit durch den Kautschukschlauch und die Glasröhren hinab in die Messröhre und steigt zu jeder beliebigen Höhe, bis man den Hahn bei *c* loslässt. Man öffnet nun den Hahn bei *a* und lässt bis an den Nullstrich ablaufen, und jetzt ist die Bürette zum Gebrauch bereit. Im Korke der

grossen Flasche ist neben der Lufröhre, welche zur Bürette führt, noch eine ventilartig wirkende Kugelhöhre angebracht, welche Luft einlässt, wenn die Bürette geleert wird. An diese Kugelhöhre könnte man noch die Fresenius'sche Phosphorröhre anbringen und alsdann wohl mit grosser Sicherheit eine ganze Flasche mit gleichbleibendem Titre ausgebrauchen.

Ueberhaupt eignet sich diese Vorrichtung sehr passend zu allen

Arbeiten, welche sich häufig und immer in derselben Art wiederholen, wie bei der Silberanalyse in Münzen, bei der Sodaanalyse in Sodafabriken, und man könnte dem unteren Ende der Bürette die in Fig. 96 gegebene Form geben, wo der Kork wegfällt und eine angeschmolzene Glasröhre den Zufluss gestattet. Diese dünne Röhre

bleibt immer gefüllt, und nimmt deshalb an der Theilung der Bürette keinen Antheil, wie sie es in der Gay-Lussac'schen Bürette thut.



Bürette mit Zu- und Abfluss.

Als Jodlösung nimmt Bunsen eine beliebig starke, deren Werth er durch eine Gewichtsanalyse oder durch Vergleichung mit saurem chromsauren Kali bestimmt. Es ist auch möglich, chemisch reines Jod, welches man jetzt im Handel hat, abzuwägen und mit Sorgfalt gegen Verluste in Jodkalium zu lösen. Das hohe Atomgewicht des Jods und die Schärfe, womit es bestimmt ist, berechtigen zu der Annahme, die so gewogene Jodmenge als Urmaass aufzustellen. Noch leichter kann man die Jodlösung, wenn ihre Stärke unbekannt ist, mit arsenigsaurem Natron bestimmen und ihr nun eine solche Verdünnung geben, dass sie in jedem Cubikcentimeter

$\frac{1}{10000}$ Atom Jod, in Grammen ausgedrückt, enthalte. Es würde dann der sehr lästige Gebrauch langer Formeln ganz wegfallen und man würde den Zusammenhang aller Zahlen und Thatsachen keiner Augenblick aus dem Gedächtniss verlieren. Unter der Annahme, dass man diese wesentliche Verbesserung leicht bei der Methode einführen könne, werde ich von dem Gebrauche der Formeln ganz absehen.

Mit diesen beiden Flüssigkeiten werden nun die mannigfaltigsten Körper gemessen. Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, nach vorheriger Verdünnung mit luftfreiem Wasser und Zinnchlorür, können direct mit der Jodlösung allein gemessen werden; allen anderen Analysen geht eine Operation voraus, deren Schema folgendes ist. Die sauerstoffabgebenden Körper werden durch Kochen mit concentrirter Salzsäure zersetzt. Indem der Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser oxydirt wird, tritt eine dem hinzugetretenen Sauerstoff äquivalente Menge Chlor aus und geht über. Sie wird in einer Lösung von Jodkalium aufgefangen und setzt eine äquivalente Menge Jod in Freiheit. Dieses wird mit gemessenen Mengen der schwefligen Säure entfärbt, indem sich Schwefelsäure und Jodwasserstoff bildet. Der Ueberschuss der schwefligen Säure wird nach Zusatz von Stärkelösung mit der Jodlösung gemessen. Man erfährt direct die Menge der überschüssigen schwefligen Säure und indirect die Menge der vom Jod oxydirten schwefligen Säure. Da das Verhältniss derselben zur Jodlösung bekannt ist, so erfährt man daraus die Menge der dem abgegebenen Sauerstoff entsprechenden Jodlösung, und diese ist es eigentlich, womit gemessen wird.

Bunsen hat die Methode auf die folgenden Substanzen angewendet.

1) Jod. Die gewogene Jodprobe wird in Jodkalium gelöst und mit schwefeliger Säure entfärbt, dann Stärkelösung zugesetzt und mit Jodlösung blau titirt. Hier wird Jod mit Jod gemessen und das Resultat muss so genau sein, als der Gehalt der Probefflüssigkeit zuverlässig ermittelt ist.

2) Chlor. Chlor zersetzt Jodkaliumlösung und macht sein Aequivalent Jod frei. Dies wird mit SO_2 entfärbt und der Ueberschuss der SO_2 mit Jodlösung zurückgemessen. Hierbei hat Bunsen eine Bestimmung des specifischen Gewichtes des Chlor ausgeführt, welche ausgezeichnet mit dem auf anderem Wege festgestellten stimmt.

3) Brom wird wie Chlor bestimmt.

4) Chlor und Jod zusammen. Das Jod wird mit Chlorpalladium bestimmt und das Ganze noch einmal mit etwas Jodkalium gemischt, dann mit SO_2 und Jodlösung vollendet.

5) Chlorigsäure und unterchlorigsäure Salze werden mit Jodkalium gemischt, durch Salzsäure zersetzt und das ausgeschiedene Jod mit SO_2 entfärbt und in bekannter Art gemessen.

6) Schwefelige Säure und Schwefelwasserstoff nach gehöriger Verdünnung mit luftfreiem Wasser direct mit Jodlösung.

7) Chromsaure Salze. Dieselben werden mit rauchender Salzsäure destillirt und das entwickelte Chlor in Jodkalium aufgefangen, dann das Jod wie früher bestimmt. Die bestimmte Zusammensetzung des chromsauren Kalis giebt ein Mittel an die Hand, den Jodgehalt der Probefflüssigkeit genau zu bestimmen. Eine gewogene Menge chromsaures Kali entwickelt eine bestimmte und bekannte Menge Chlor, und dies im Jodkalium eine ebenso bekannte Menge Jod. Mit dieser vergleicht man die vorhandene Jodlösung mittelst der schwefeligen Säure. Doppelt chromsaure Salze entwickeln $\frac{3}{2}$ Atom Chlor, resp. Jod.

8) Chlorsaure Salze. Auch diese werden mit rauchender Salzsäure zersetzt, die entwickelten 6 Atome Chlor in Jodkalium verdichtet und verfahren wie oben.

9) Die Hyperoxyde von Blei, Mangan, Nickel und Kobalt entwickeln mit rauchender Salzsäure Chlor, welches in derselben Art, wie früher, bestimmt wird.

10) Jodsäure, Vanadsäure, Selensäure, Mangansäure, Eisensäure, Ozon werden anheim gegeben, in derselben Art durch Destillation mit rauchender Salzsäure zu behandeln.

11) Ceroyd und Lanthan können geschieden werden, wenn man die beiden Oxyde gemeinschaftlich als oxalsaure Salze fällt, in concentrirter Schwefelsäure löst und mit Kalihydrat fällt. Die erhaltenen Oxydulhydrate werden in Aetzkalilösung suspendirt, mit einem Strome Chlorgas behandelt und sorgfältig ausgewaschen. Der Niederschlag enthält das Cer als Oxyduloxyd, und dies entwickelt beim Kochen mit rauchender Salzsäure 1 Atom Chlor, was in der bekannten Art bestimmt wird.

12) Endlich hat *Bunsen* noch eine Eisenanalyse daran geknüpft, welche sich allerdings auf einem Umwege bewegt. Wenn man eine gewogene Menge saures chromsaures Kali mit Salzsäure destillirt, so entweicht eine bekannte Menge Chlor. Ist Eisen als Oxydul oder Chlorür vorhanden, so hält dasselbe einen ihm entsprechenden Antheil Chlor zurück und das entweichende ist vermindert. Das an dem übergehenden Chlor, welches in derselben Art wie überall bestimmt wird, bis zum Betrage des dem chromsauren Kali entsprechenden fehlende Chlor ist das Maass des Eisenoxyduls.

13) In gleicher Art hält auch arsenige Säure Chlor zurück und wird ebenso wie Eisenoxydul aus dem fehlenden Chlor bestimmt.

Betrachten wir diese grosse Reihe von Stoffen, welche sämmtlich demselben Verfahren unterworfen und bestimmt werden und denen man unstreitig noch viele andere anschliessen könnte, so muss man die grosse Verbindlichkeit anerkennen, welche die Wissenschaft *Bunsen* für diese Arbeit schuldig ist. Dass man bei sorgfältiger Arbeit vortreffliche Resultate erhalten könne, hat *Bunsen* durch seine Musteranalysen bewiesen. Gleichwohl ist die Analyse von allen Oxydations- und Reductionsanalysen die umständlichste und schwierigste, und sie eignet sich nur für chemische Laboratorien, aber nicht für Fabrikanten. Die Einwendungen gegen dieselbe sind folgende: Die ungemein grosse Verdünnung der schwefligen Säure nöthigt mit sehr kleinen Mengen Substanz oder mit übermässig grossen Mengen Flüssigkeit zu arbeiten. Sowohl die Flüchtigkeit als hohe Oxydirbarkeit der schwefligen Säure sind keine empfehlende Eigenschaften. Das öftere Anfüllen der Messcylinder ist eine mühsame Arbeit und das Giessen der schwefligen Säure durch einen hohen lusterfüllten Raum nicht ohne nachtheiligen Einfluss. Dann hat die schweflige Säure den grossen Nachtheil, dass sie wegen ihrer bedeutenden Verdünnung nicht direct zur Reduction verwendet werden kann.

Es folgt daraus die Nothwendigkeit, die sauerstoffabgebenden Körper durch Destillation mit Salzsäure zu reduciren und das entwickelte Chlor zu messen. Nun ist aber eine Destillation immer eine Arbeit, welche leicht zu Verlusten führt, sei es nun, dass Gasarten entweichen oder nicht ganz übergetrieben werden. Auch ist die Berührung des entwickelten Chlorgases mit Kork oder Kautschukröhren ein Nachtheil, der bei anderen Methoden nicht vorkommt.

Gehen wir auf die einzelnen Operationen zurück, so finden wir, dass zunächst die Jod-, Brom- und Chlorbestimmung bedeutend leichter und noch sicherer mit arsenigsaurem Natron bewirkt wird. Der Sauerstoff der Luft wirkt auf keine der dabei verwendeten Körper. Die Vollendung der Erscheinung wird mit derselben Schärfe erkannt, da beide Operationen mit der Bläuung der Stärke endigen.

Die chlorigsauren und unterchlorigsauren Salze werden ebenfalls mit arsenigsaurem Natron besser bestimmt.

Für schweflige Säure und Schwefelwasserstoff war die Methode bis

jetzt die beste, und, bis auf die von Bunsen zuerst nachgewiesene nöthige Verdünnung, die von Dupasquier angewendete.

Chromsaure Salze werden sehr gut mit sich selbst verglichen, da man sie in grosser Reinheit als Probeflüssigkeit haben kann. Chlorsaure Salze werden von Zinnchlorür oder Eisenoxydulsalzen und Salzsäure vollständig ohne Destillation zersetzt und der Ueberschuss beider bestimmt.

Die Hyperoxyde werden sämmtlich von Zinnchlorür oder Eisenoxydulsalzen und Salzsäure ohne Destillation zerlegt.

Die Eisenanalyse ist sehr umständlich und kann wohl nicht entfernt mit der Chamäleonanalyse verglichen werden. Es muss ausser der Probe noch das chromsaure Kali abgewogen, die Destillation ausgeführt werden und nachher hat man noch mit drei Flüssigkeiten, Jodkalium, schwefliger Säure und Jodlösung zu arbeiten, ehe man zu Ende kommt. Die Menge des abzuwägenden chromsauren Kali ist unbekannt und darf doch nicht zu gering sein. Entweder kann die Arbeit bei zu wenig Salz misslungen sein, oder bei zu viel hat man unnöthig grosse Mengen Chlor zu bestimmen.

Die arsenige Säure wird besser in kohlensaurem Natron gelöst und mit Jodlösung gemessen.

Wie eben erwähnt wurde, liegen die Schwierigkeiten der Bunsen'schen Methode hauptsächlich in der nöthigen grossen Verdünnung und Flüchtigkeit der schwefligen Säure, und diese ist bedingt durch die Wirkung der durch die Oxydation der schwefligen Säure entstandenen Schwefelsäure auf die Jodwasserstoffsäure. Beide setzen sich bei grösserer Concentration in schweflige Säure und Jod um, oder, was dasselbe ist, die Zersetzung schreitet nicht bis zu Ende fort. Alle diese Schwierigkeiten fallen mit einem Schlage weg, wenn man die schweflige Säure mit einfach oder doppelt kohlensaurem Natron übersättigt. Sie verliert dadurch ihre Flüchtigkeit und die erzeugte Schwefelsäure wird vom kohlensauren Natron gebunden, kann also nicht mehr auf das gleichzeitig entstandene Jodnatrium wirken. Die Zersetzung geht bei jeder Concentration bis zu Ende vor sich. Es findet ein ganz ähnliches Verhältniss statt, wie ich es bei der arsenigen Säure entdeckt habe, wo auch die gebildete Arseniksäure mit der Jodwasserstoffsäure sich umgekehrt zersetzt, oder wenigstens die erste Action nicht bis zu Ende gehen lässt. Setzt man dann kohlensaures Natron zu, so wird die Arseniksäure gebunden und die entstandene Jodstärke verschwindet wieder.

Nach Bunsen wird man zur Zersetzung einer gegebenen Menge schwefliger Säure um so mehr Jodlösung gebrauchen, je stärker die schweflige Säure vorher verdünnt wird, bis endlich, bei einem gewissen von ihm nachgewiesenen Maasse, keine Zunahme des Jodverbrauches mehr stattfindet. Diese Gränze findet dann statt, wenn die entstandene blaue Farbe der Jodstärke auf Zusatz von kohlensaurem Natron nicht mehr verschwindet. Misst man concentrirte schweflige Säure mit Jodlösung, so erhält man die abweichendsten Zahlen.

5 CC. starke schweflige Säure wurden durch eine Jodlösung, welche 6,3 Grm. Jod im Litre enthielt, mit 11,9 CC. blau. Die Farbe verschwand durch Zusatz von kohlen saurem Natron und es wurden noch 8 Tropfen Jodlösung gebraucht, ehe die blaue Farbe stehen blieb.

5 CC. derselben schwefligen Säure, mit kohlen saurem Natron übersetzt, erforderten 12,5 CC. Jodlösung.

5 CC. SO_2 ohne Verdünnung 11,9 CC. Jodlösung, nach Zusatz von kohlen saurem Natron wurden noch 8 Tropfen Jodlösung gebraucht.

5 CC. SO_2 mit Zusatz von kohlen saurem Natron:

1) = 12,4 CC. Jodlösung

2) = 12,35 CC. Jodlösung.

Demnach geben die Messungen der mit Natron übersättigten schwefeligen Säure nicht nur die gleichbleibendsten, sondern auch absolut die höchsten Zahlen. Das kohlen saure Natron allein mit Stärke versetzt wurde durch den ersten Tropfen Jodlösung blau, übte also selbst keinen Einfluss aus. Es steht nun bei allen Analysen Bunsen's nichts der Uebersättigung der schwefligen Säure mit kohlen saurem Natron oder der Anwendung des schwefligen Natrons, mit kohlen saurem versetzt, entgegen. Statt das entwickelte Chlor in Jodkalium aufzufangen, würde es in einer Lösung von schwefligsaurem und kohlen saurem Natron direct aufgefangen und viel sicherer festgehalten; das ausgeschiedene Jod ist immer flüchtig und der Luftraum mit Joddämpfen gefüllt.

Die Analyse hat dann die grösste Aehnlichkeit mit der von mir angegebenen mit arsenigsaurem Natron, gegen welche das schweflige nur den Nachtheil einer grösseren Oxydirbarkeit hat, so dass es sich nicht in titreständiger Lösung hält, auch nicht leicht so rein darzustellen ist, wie die arsenige Säure von selbst ist.

Jod, Chlor und Brom lösen sich ohne Weiteres ganz farblos in der neuen Flüssigkeit, und nach der Lösung hat man nur den Ueberschuss der schwefligen Säure mit Jodlösung zu bestimmen. Es fällt damit eine Flüssigkeit, die Jodkaliumlösung, und eine Operation weg.

Da Bunsen alle seine Analysen sauerstoffabgebender Körper mit einer Destillation mit starker Salzsäure einleitet, das entwickelte Chlor auffängt, dann mit schwefliger Säure übersättigt und zuletzt mit Jodlösung ausmisst, so kann in allen Fällen das arsenigsaure Natron, welches Chlor mit der grössten Leichtigkeit verschluckt, an die Stelle des Jodkaliums gesetzt werden, und es ist kein Grund vorhanden, die verdünnte schweflige Säure durch schwefligsaures Natron zu ersetzen.

Man geniesst dann den Vortheil, zwei titreständige Flüssigkeiten in Händen zu haben und bei jeder Arbeit eine Operation und eine Flüssigkeit weniger zu haben, was hoch anzuschlagen ist.

III.

August Streng.

Doppelt chromsaures Kali gegen Zinnchlorür.

Siebenundzwanzigstes Capitel.

Allgemeines über die Methode.

Diese schöne Methode wurde von Dr. August Streng*), Chemiker an der Bergschule zu Clausthal, angegeben. Sie gründet sich ebenfalls auf die von Dupasquier angewendete Jodstärkereaction, welche auch von Bunsen in seiner umfassenden Arbeit, die eben beschrieben ist, mit dem grössten Erfolge angewendet wurde.

In der Methode von Streng ist das Maass der Oxydation eine titrirte Flüssigkeit von saurem chromsaurem Kali, und das Maass der Reduction eine Lösung von Zinnchlorür, deren Verhältniss zur Chromlösung, wie wir die Lösung des doppelt chromsauren Kalis der Kürze wegen nennen wollen, durch vorläufige Versuche festgestellt ist.

Wenn eine Lösung von saurem chromsaurem Kali mit einer Säure versetzt wird, so tritt die Chromsäure in Freiheit, und die freie Chromsäure ist es, welche oxydirt.

Ist zugleich Jodkalium vorhanden, so wird auch Jodwasserstoffsäure in Freiheit gesetzt, und diese zersetzt sich augenblicklich mit der Chromsäure in freies Jod und Chromoxyd. Das freie Jod färbt die gleichzeitig vorhandene Stärke mit intensiv blauer Farbe. Sind aber andere Körper vorhanden, welche den Sauerstoff der Chromsäure aufnehmen können, so tritt die Färbung der Stärke durch Jod nicht eher

*) Poggendorff's Annalen, Bd. 92, S. 57.

ein, als bis diese anderen Körper vollkommen oxydirt sind. Es ist alsdann das Auftreten der blauen Farbe das Zeichen der vollendeten Oxydation der gleichzeitig vorhandenen oxydirbaren Körper.

Sind solche Körper zu messen, welche Sauerstoff abgeben oder welche dem Sauerstoff ganz ähnlich wirken, wie Jod, Chlor, so müssen diese Körper vorerst reducirt werden, und dies geschieht durch Zinnchlorür, welches sich dadurch in Zinnoxid, Zinnchlorid oder Zinnjodid, überhaupt in eine dem Zinnoxid analoge Verbindungsstufe verwandelt. Da das Zinnchlorür Jod aufnimmt, so ist es auch im Stande, die Jodstärke zu zersetzen, und es kann deshalb keine blaue Farbe entstehen, so lange noch Zinnchlorür vorhanden ist. Tritt aber endlich bei fernem Zusatz von Chromlösung die blaue Farbe auf, so ist dies das Zeichen, dass das im Ueberschuss zugesetzte Zinnchlorür oxydirt ist.

Wir haben demnach zwei Formen der Analyse.

1) Für sauerstoffaufnehmende Körper die directe Messung mit einer Chromlösung nach geschehenem Zusatz von freier Salzsäure, Jodkalium und Stärkelösung; hierhin gehört die Bestimmung des Zinns selbst.

2) Für sauerstoffabgebende Körper nach vorheriger Reduction mit einer gemessenen, aber überschüssigen Menge Zinnchlorür und Bestimmung des nicht oxydirten Zinnchlorürs durch Chromlösung, ebenfalls nach Zusatz von Säure, Jodkalium und Stärkelösung; Restmethode.

Sämmtliche Zersetzungen geschehen in stark saurer Lösung, wozu man sich der reinen Salzsäure bedient.

Was die Wahl der beiden von Streng angewendeten Stoffe betrifft, so kann sie eine glückliche genannt werden. Bei dem reducirenden Körper handelte es sich um einen solchen, welcher die Jodstärke entfärbt. Es thun dies der Schwefelwasserstoff, die schweflige Säure, die Kupferoxydulsalze, die Zinnoxidulsalze, die arsenige Säure in alkalischer Lösung; es thun dies aber nicht die Eisenoxydulsalze (weil Eisenjodid nicht existirt), die Kleesäure, das Blutlaugensalz, die arsenige Säure in saurer Lösung. Unter den erstgenannten Körpern ist offenbar das Zinnchlorür der beste. Zwei der anderen sind Gase und im höchsten Grade vergänglich; die Kupferoxydulsalze sind ebenfalls sehr vergänglich, schwerlöslich, geben mit Jodkalium sogleich einen Niederschlag und werden im oxydirten Zustande blau, also der Jodstärke ähnlich. Arsenige Säure wirkt nur entfärbend auf die Jodstärke im alkalischen Zustande, welcher bei unseren Versuchen ausgeschlossen ist, da in diesem Zustande die Chromsäure nicht zersetzt wird. Es bleibt also das Zinnchlorür als der vorzüglichste reducirende Körper zu betrachten. Dass es sich in lufthaltigen Gefässen oxydirt, ist allerdings ein Uebelstand, den wir jedoch nicht heben können. Es dürfte wohl vergeblich sein, sich nach einem in saurer Lösung luftbeständigen reducirenden Körper umzusehen.

Das saure chromsaure Kali hat als Urmaass sehr anzuerkennende Eigenschaften. Es ist sehr leicht chemisch rein darzustellen, enthält in

diesem Zustande kein Wasser, lässt sich leicht schmelzen und von allem hygroskopischen Wasser befreien; es ist im geschmolzenen Zustande so wenig Feuchtigkeit anziehend, dass man es mit grosser Sicherheit in jeder beliebigen Menge abwägen kann. Zudem hat es ein hohes Atomgewicht, dessen Grösse aus den fast übereinstimmenden Versuchen von Moberg und Wildenstein sehr gut feststeht, und ist im gelösten Zustande absolut haltbar und keiner Entmischung unterworfen.

Achtundzwanzigstes Capitel.

Die Maassflüssigkeiten.

1) Die Zinnchlorürlösung.

Man stellt sich die Zinnchlorürlösung am besten aus reinem Zinn dar. Feines Bancazinn erhält man überall bei Zinngießern käuflich. Um es jedoch zu lösen, muss man es in eine feiner vertheilte Gestalt bringen. Man schmilzt in einem reinen hessischen Tiegel ein halbes oder ganzes Pfund Zinn bei gelinder Hitze ein und giesst das geschmolzene Metall in ein hohes, mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss tropfenweise ein. Unter heftigem Umherspritzen von Wasser vertheilt sich das Metall zu einem lockeren, schwammartigen Gekräusel von Metallplättchen, welche in dieser Gestalt von reiner Salzsäure leicht gelöst werden. Man trocknet das Metall ab und bewahrt es in einem weithalsigen, gut verschlossenen Glase. Um sich die Zinnchlorürlösung zu machen, nimmt man einen Theil dieses Metalls, übergiesst es in einem Becherglase mit reiner Salzsäure, fügt ein Stück Platinmetall oder den Deckel eines Platintiegels hinzu und erwärmt gelinde, indem man das Glas mit einem grossen Uhrglase oder einem Stücke eines zerbrochenen Kolbens bedeckt. Es ist überraschend, wie die Gegenwart des Platins die Lösung des Zinns befördert. Der Wasserstoff der Salzsäure wird fast ganz auf dem Platin entwickelt, wenn dasselbe mit dem metallischen Zinn in Berührung ist. Das Platin bleibt vollkommen rein, so dass sich die Combination von Platin und Zinn mit Salzsäure gewiss als eine sehr wirksame galvanische Kette gebrauchen lässt. Schon in kalter officineller Salzsäure, welche das Zinn allein gar nicht angreift, entwickeln sich durch Berührung mit Platin augenblicklich Wasserstoffblasen an diesem.

Das Zinnchlorür darf nicht neutral sein, sondern muss viel freie Salzsäure enthalten; man kann deshalb die wasserhelle und klare Flüssigkeit

sigkeit abgiessen, wenn in der Wärme die Wasserstoffentwicklung am Platin schwach zu werden anfängt. Man giesst die Flüssigkeit in ein mit Glasstöpsel wohl zu verschliessendes Glas, bringt nach Bedürfniss neue Salzsäure und Zinnspähne in das Lösungsglas, bis man eine entsprechende Menge der Lösung bereitet hat. In das Glas selbst werfe ich noch einige Zinnspähne.

Die directe Lösung des Zinns in Salzsäure giebt im Allgemeinen eine schönere Flüssigkeit, als die Lösung des käuflichen Zinnsalzes in Wasser und Salzsäure. Meistens löst sich dieses Salz in Wasser trüb auf, und die Trübung verschwindet auch nicht immer durch Zusatz von Salzsäure, indem das Zinnoxid in Salzsäure ziemlich unlöslich ist. Ebenso wird eine anfänglich klare Lösung des Zinnsalzes mit der Zeit trüb, und ein Zusatz von Salzsäure reicht häufig, trotz aller Lehrbücher, nicht hin, die Klarheit wieder hervorzubringen. Man kann jedoch eine trübe Zinnlösung wieder klar machen, wenn man sie mit metallischem Zinn, Platin und freier Salzsäure erwärmt. Es wird alsdann das Zinnoxid wieder reducirt und die Flüssigkeit wird wasserklar. Hat man schönes trockenes Zinnsalz, was sich nur mit geringer Trübung in Wasser löst, so kann man dasselbe auch sehr gut zur Lösung verwenden, indem man es erst mit reiner Salzsäure übergiesst, löst und dann erst das fernere Wasser zusetzt. Die Zinnchlorürlösung ist immer oxydabel, und deshalb hat es keinen besonderen Nutzen, ihr eine bestimmte Stärke zu geben, sondern man bestimmt an jedem neuen Arbeitstage die Stärke der Zinnchlorürlösung durch eine neue Titrestellung. Statt der flüssigen Zinnchlorürlösung habe ich das krystallisirte Doppelsalz aus Zinnchlorür und Salmiak in Anwendung gebracht. Das Nähere darüber wird im folgenden Capitel unter der Zinnanalyse mitgetheilt werden.

2) Die Lösung des sauren chromsauren Kalis.

Das im Handel vorkommende doppelt chromsaure Kali ist zuweilen ganz rein, meistens enthält es aber etwas schwefelsaures Kali. Um dieses zu entfernen, löst man das Salz in destillirtem Wasser warm auf und krystallisirt es um. Sollten die Krystalle nicht rein von schwefelsaurem Kali sein, so wiederholt man diese Operation noch einmal. Man kann das Salz auf einen Gehalt an Schwefelsäure nicht anders prüfen, als dass man vorher die Chromsäure zerstört. Dies geschieht am besten durch das selbstbereitete Zinnchlorür. Hat man dazu reine Salzsäure genommen, so ist das Zinnchlorür frei von Schwefelsäure, wovon man sich auch durch eine Reaction mit Baryt überzeugen kann. Man versetzt das chromsaure Kali mit der sauren Zinnchlorürlösung, bis jede Spur einer gelben Farbe verschwunden und eine lichtgrüne eingetreten ist, und fügt dann Chlorbaryumlösung hinzu. Es darf selbst keine Spur einer Trübung entstehen. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, kann man

das Salz zur Analyse anwenden. Man bringt eine beliebige Menge in einen reinen Porcellantiegel und erhitzt dasselbe langsam auf einer Weingeistflamme von hohlem Docht zum Schmelzen. Es schmilzt zu einer dunkelrothen Flüssigkeit. Grössere Krystalle, zeigen ein schwaches Verknistern, weshalb man den Tiegel mit seinem Deckel bedeckt. Sobald das Salz geschmolzen ist, stellt man den Tiegel bedeckt unter eine Glocke mit Chlorcalcium und lässt erkalten. Das Salz krystallisirt anfänglich in dunkelrothen Platten; nach dem vollständigen Erkalten, wobei Umherspritzen stattfindet, erhalten diese Tausende von kleinen Rissen, wodurch die Masse zu einem Krystallmehl zerfällt. Von diesem Mehl wiegt man die entsprechende Menge aus.

Da die Chromsäure 3 At. Sauerstoff abgiebt, also 3 At. eines Körpers oxydirt, der nur 1 At. Sauerstoff aufnimmt, so muss man das Salz zu $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{30}$ At. abwägen. Das Atomgewicht des sauren chromsauren Kalis ($2\text{CrO}_3 + \text{KO}$) ist 148,67. Ein Drittel dieser Zahl in Grammen würde 49,55 Grm. betragen. Dies ist im Litre jedoch eine zu grosse Concentration, um genaue Resultate zu erhalten, man muss also das nächste decimale Verhältniss oder $\frac{1}{30}$ At. = 4,955 Grm. davon nehmen. Man wägt deshalb 4,955 Grm. des vorher geschmolzenen und über Chlorcalcium erkalteten Salzes ab, bringt es ohne Verlust in eine Litreflasche, füllt dieselbe zu $\frac{2}{3}$ mit destillirtem Wasser voll und löst durch Umschütteln. Nach geschehener Lösung füllt man die Flasche mit destillirtem Wasser von 14^0 R. bis an die Marke an, schüttelt um und füllt in das dazu bestimmte Standgefäss um. Eine solche Flüssigkeit, welche im Litre nur $\frac{1}{10}$ At. enthält, heisst Zehend-Normal-Lösung und wird wohl auch der Kürze wegen mit $\frac{\text{N}}{10}$ bezeichnet. In diesem ganzen Abschnitte werden nur solche Flüssigkeiten zur Anwendung kommen. Da die Chromlösung nur mit der Hälfte ihres Sauerstoffs wirkt, also 3 At. Sauerstoff von 2 At. Säure abgeben kann, in unserer Lösung aber $\frac{1}{30}$ At. saures chromsaures Kali enthalten ist, so ist diese Lösung wirklich Zehend-Normal, weil sie $\frac{1}{10}$ At. disponibeln Sauerstoff im Litre enthält.

3) Die Stärkelösung.

Gewöhnliche Kartoffelstärke, Weizenstärke oder Arrowroot wird mit wenig kaltem Wasser angerührt, dann eine bedeutende Menge kochendes Wasser unter Umrühren zugegeben, wodurch sich bekanntlich Kleister bildet. Wird dieser Kleister stark verdünnt, so setzt er nachher einen Bodensatz ab und eine fast klare Flüssigkeit steht darüber. Auch diese Flüssigkeit hat, selbst nach dem Filtriren, die Eigenschaft, von Jod lebhaft blau gefärbt zu werden, und zwar ist diese blaue Farbe klar und durchsichtig, während der Bodensatz eine trübe blaue Farbe erzeugt. Die schönste Erscheinung giebt die klar abgessene Flüssigkeit.

Wenn man die Stärke mit etwas Schwefelsäure in dem Wasser kocht, so entsteht auch hierdurch eine Flüssigkeit, welche die Jodreaction giebt. Man darf jedoch nicht zu lange kochen, indem sich sonst Krümelzucker bildet, welcher durch Jod nicht mehr blau wird. Lässt man dünnen Kleister sehr lange stehen, so entmischt er sich ebenfalls, ohne dass man an seinem Ansehen eine Veränderung wahrnimmt, und giebt dann nicht mehr die Jodreaction. Es ist deshalb anzurathen, längere Zeit gestandenen Kleister jedesmal für sich allein mit Jodlösung und Salzsäure zu probiren, um zu sehen, ob er noch die blaue Färbung gebe. Am sichersten bleibt es immer, sich eine kleine Menge Stärkelösung vor der Arbeit selbst frisch zu bereiten.

Jodkalium, Salzsäure und Stärkelösung müssen bei der Vermischung farblos bleiben. Wenn sie blau werden, so kann die Ursache in jedem der drei Stoffe liegen.

- 1) Jodkalium kann Jodsäure,
- 2) Salzsäure kann Chlor enthalten;
- 3) die Stärke kann oxydirt sein.

Um die Stärke zu prüfen, muss man eine frische Abkochung machen und diese mit den beiden anderen Stoffen zusammenbringen. Findet nun keine Bläuung statt, so liegt die Ursache in der Stärke. Eine Reihe von Analysen, welche alle zu wenig Product gaben, machte mich darauf aufmerksam. Eine alte Stärke wurde mit Jodkalium und Salzsäure blau, während eine neue damit farblos blieb. Es musste also in der alten Stärke ein Stoff sein, welcher den Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure oxydirt. Das Kalium im Jodkalium wird davon nicht oxydirt, da ohne Zusatz von Salzsäure die alte Stärke mit reinem Jodkalium farblos bleibt.

Um dies unzweifelhaft nachzuweisen, wurden 10 CC. alte Stärke mit Jodkalium und Salzsäure versetzt, wodurch eine intensiv blaue Farbe entstand. Dieselbe wurde durch Zinnchlorür gemessen. Zur Entfärbung wurden 0,4 CC. Zinnchlorür verbraucht.

20 CC. alte Stärke gebrauchten 0,8 CC.

30 " " " " 1,2 "

Es steigt also die Menge des Zinnchlorürs proportional der Stärkemenge. Da man nun die Stärke in unbestimmter Menge zusetzte, so beging man einen ganz unbekanntem, wechselnden Fehler.

Auffallend war die Schnelligkeit, womit die entfärbte Stärkelösung wieder blau wurde. Arbeitete man langsam, so wurde während der Arbeit noch mehr Sauerstoff an die Jodwasserstoffsäure übertragen. Es ist demnach die in Oxydation begriffene Stärke selbst ein Zünder und Verbrenner, welcher andere leicht oxydirbare Körper, wie den Wasserstoff in der Jodwasserstoffsäure oxydirt. Es geht daraus das dringende Bedürfniss hervor, immer frisch bereitete Stärke anzuwenden oder wenigstens die vorhandene mit Jodkalium und Salzsäure zu prüfen.

Die Unannehmlichkeit, bei häufig wiederkehrenden Analysen jedesmal neue Stärkelösung bereiten zu müssen, erregte in mir den Wunsch, ein unveränderliches Stärkepräparat zu besitzen. Ein solches darzustellen ist mir einigermaassen gelungen. Man rührt eine bedeutende Menge Stärke in einer flachen Pfanne mit kaltem Wasser an und giesst dann kochendes darauf, damit sich ein dicker Kleister bilde. Diesen kocht man unter beständigem Umrühren, so lange er noch klarer und durchsichtiger wird, und wirft zuletzt einige Stücke Zucker hinein, deren Lösung man durch Umrühren befördert. Den dicken Kleister trocknet man auf flachen Tellern oder Glasplatten vollständig aus und bewahrt die Stücke in einem gut verschlossenen Glase. Der Zuckerzusatz bewirkt eine bessere Lösung im trockenen Zustande. Von diesem Präparate schüttelt man eine kleine Menge mit kaltem Wasser in einem Glase und erhält so eine immer gleichbleibende frische Stärkelösung. Es bleibt dies jedoch immer ein Behelf und ist frischer Stärkelösung nicht gleichzustellen.

4) Jodkaliumlösung.

Dieselbe braucht keine bestimmte Stärke zu haben; man kann also gesättigte Lösung nehmen. Das Jodkalium muss frei von jeder Spur von Jodsäure sein. Dies prüft man am besten, wenn man die Jodkaliumlösung mit gekochter Stärke versetzt und dann etwas Salzsäure zufügt. Es darf dabei keine Spur von Bläuung entstehen.

Titrestellung.

Es muss nun das Verhältniss der vorhandenen Zinnchlorürlösung zu der Zehend-Normal-Lösung des sauren chromsauren Kalis, die wir der Kürze halber Chromlösung nennen wollen, festgestellt werden. Man misst beide Flüssigkeiten aus denselben Röhren ab, deren man sich auch später zu den Analysen selbst bedient. Man kann die Zinnchlorürlösung sehr genau mit Pipetten abmessen, oder auch aus Büretten ausfliessen lassen, welche ganze Cub.-Cent. haben, indem man immer bis zur nächsten vollen Zahl gehen kann. Die Chromlösung lässt man aus Büretten ausfliessen, welche Zehntel-Cubikcentimeter auf der Theilung haben, von denen man noch bequem die Hälfte schätzen kann. Es ist zweckmässig, der Zinnchlorürlösung eine solche Stärke zu geben, dass sie sich mit der Chromlösung beinahe zu gleichen Volumen zersetzt. Zu diesem Ende lässt man 1 CC. Zinnchlorür ausfliessen, giebt ohne weitere Verdünnung Jodkalium und Stärkekleister hinzu, und titirt mit Chromlösung blau. Gesetzt, man hätte 1 CC. Zinnchlorürlösung 6,5 CC. Chromlösung gebraucht, so ist 1 CC. Zinnchlorür zu 6,5 CC. zu verdünnen, oder 100 CC. sind zu 650 CC. zu verdünnen. Man bringt also in die graduirte Mischflasche (Fig. 55) 100 CC. Zinnchlorür und ver-

dünnt sie bis zu 650 CC., oder die doppelte und dreifache Menge zum doppelten und dreifachen Volum. Man kann jedoch auch mit stärkerer und schwächerer Lösung arbeiten.

Es beginnt nun die Titrestellung. Gewöhnlich lässt man 10 oder 20 CC. Zinnchlorür aus der Pipette oder Bürette ausfließen, giebt Jodkalium und Stärkekleister hinzu und titirt mit der Zehend-Normal-Chromlösung bis zur bleibend blauen Farbe. Denselben Versuch macht man noch einmal mit einer andern Zahl und notirt die Resultate, wenn sie übereinstimmen, oder wenn sie nur sehr wenig verschieden sind, das Mittel derselben auf einen Zettel, den man an die Zinnchlorürflasche anheftet.

Ein zu beachtender Umstand ist der, dass Verdünnung des Zinnchlorürs mit Wasser die Zahlen wesentlich ändert.

Von einer concentrirten Zinnchlorürlösung, die ohne Verdünnung angewendet wurde, erforderte 1 CC. 9,4 CC. Chromlösung; als dem 1 CC. Zinnchlorür 200 CC. Wasser vorher zugesetzt waren, wurden nur 5,6 CC. Chromlösung gebraucht, und als 400 CC. Wasser zugesetzt waren, nur 4,25 CC. Würde man die Zinnchlorürlösung noch verdünnter als die Chromlösung machen, so würde man den Vortheil verlieren, damit direct höhere Oxyde reduciren zu können.

Dieser Umstand, dass bei Verdünnung des Zinnchlorürs ganz andere Mengen chromsauren Kalis verbraucht werden, musste näher erörtert werden. Ich theilte das Factum dem Entdecker der Methode, Herrn Dr. Streng in Clausthal mit, welcher meine Beobachtung bestätigt fand, obgleich er früher nicht darauf aufmerksam geworden war. In einer mir zugekommenen Mittheilung desselben vom 12. März 1855 theilte mir dasselbe die folgenden Details mit. Die Zinnchlorürmengen wurden mit derselben Pipette abgefasst, wodurch eine vollkommene Gleichheit der reducirenden Substanz gegeben war.

1 Pipette voll Zinnchlorür		Verbrauchte Chromlösung
		(0,01 Grm. Salz in 1 CC.)
	für sich	7,05 CC.
	mit 100 CC. HO.	6,81 "
	" 200 " "	6,57 "
	" 100 " "	6,7 "
	" 200 " "	6,57 "
An einem andern Tage		
1 Pipette voll Zinnchlorür		Chromlösung.
	für sich	6,7 CC.
	mit 100 CC. HO.	6,44 "
	" 200 " "	6,07 "
	" 300 " "	5,89 "
	" 200 " "	6,02 "
	" 100 " "	6,37 "
	für sich	6,57 "

Ferner

1 Pipette	CC. Zehend-Normal-Chromlösung
für sich	13,3 CC.
mit 100 CC. HO.	13,16 "
" 200 " "	12,66 "
" 300 " "	12,11 "

und noch mehrere Reihen, welche die Thatsache bestätigen.

Nach vollendeter Reaction wurde bei mehreren concentrirten Lösungen die blaue Farbe durch einen Tropfen Zinnchlorür zum Verschwinden gebracht, als darauf 100 CC. Wasser zugesetzt wurden, konnte die Farbe durch zwei Tropfen Chromlösung wieder hervorgehoben werden, verschwand aber auch erst nach Zusatz von zwei Tropfen Zinnchlorür, so dass mit zunehmender Verdünnung die Empfindlichkeit der Reaction vermindert wird. Es war nun die Frage, was ist die Ursache dieser Erscheinung, dass nämlich die Menge zuzufügender Chromlösung um so kleiner wird, je mehr Wasser man zufügt. Es sind drei Gründe möglich:

- 1) eine locale Chlorwirkung auf die Stärke;
- 2) Einwirkung des freien Sauerstoffs des Wassers auf das Zinnchlorür;
- 3) Zinnchlorür kann in verdünnten Lösungen Jodstärke nicht entfärben.

ad 1) Die Chlorwirkung kann man sich in zweierlei Art denken:

a) Stärke wirkt in concentrirter Lösung reducirend auf das gebildete Zinnchlorid. Als aber reines Zinnchlorid mit Stärkelösung gekocht und Jodkalium zugefügt wurde, entstand keine Bläuung. So wie aber ein Tropfen Chromlösung zugefügt wurde, schied sich augenblicklich Jodstärke ab. Wäre Zinnchlorür gebildet gewesen, so hätte die anfangs entstandene Bläuung noch einige Mal verschwinden müssen.

b) Die Stärke wirkt in salzsaurer Lösung zersetzend auf die Chromlösung. Um dies zu prüfen, wurde in 4 Gläser in jedes eine Pipette voll Chromlösung gebracht, jede mit Salzsäure und Stärke versetzt, und nun das erste Glas in concentrirter Lösung nach Zusatz von Jodkalium mit Zinnchlorür entfärbt, die folgenden Gläser erst verdünnt. Es wurde nun folgendes Resultat erhalten:

1 Pipette Chromlösung (0,0049 Grm. im Litre.)	CC. Zinnchlorür zur Entfärbung.
für sich	6,32
mit 100 CC. HO.	6,67
" 200 " "	7,17
" 300 " "	7,68.

Wäre hier eine Chlorwirkung auf die Stärke eingetreten gewesen, so hätten alle Gläser, da sie in diesem Punkte ganz gleich waren, gleich viel Zinnchlorür zur Entfärbung verbrauchen müssen. Es zeigt

sich aber mit zunehmendem Wasserzusatz ein Mehrverbrauch von Zinnchlorür, wie vorher ein Minderverbrauch von Chromlösung, was offenbar dasselbe ist. Es findet deshalb nach Dr. Streng's Ansicht keine locale Chlorwirkung statt.

Der dritte Fall, ob Zinnchlorür in verdünnter Lösung die Jodstärke nicht mehr zersetzt, lässt sich nicht leicht entscheiden. Ein feineres Reagenz auf Zinnchlorür als die Jodstärke, haben wir nicht. Arbeitet man mit verdünnten Flüssigkeiten, so bemerkt man, dass die Erscheinungen viel langsamer eintreten, weshalb man zwischen jedem Zusatz einer der beiden Flüssigkeiten eine Zeit lang warten muss.

Es bleibt also nur der zweite Fall, dass der im Wasser absorbirte Sauerstoff oxydirend auf das Zinnchlorür wirke, übrig. Es wurde deshalb Wasser in einem Kolben kochen gelassen, bis alle Luft entfernt war, und Oel auf die Oberfläche gegossen. Nach dem Erkalten wurde das Wasser mit einem Quetschhahnheber abgezogen und nun die folgenden Resultate erhalten:

1 Pipette Zinnchlorür	CC. Chromlösung (4,9 Grm. im Litre.)
für sich	36,42
mit 100 CC. HO.	36,42
„ 200 „ „	36,2
„ 300 „ „	36,42.
Desgleichen mit einem schwächeren Zinnchlorür:	
für sich	25,06
mit 100 CC. Wasser	25,17
„ 200 „ „	25,2
„ 300 „ „	25,17,

und umgekehrt:

1 Pipette Chromlösung (4,9 Grm. im Litre.)	CC. Zinnchlorür zum Entfärben.
für sich	9,09
mit 100 CC. HO.	9,13
„ 200 „ „	9,32
„ 300 „ „	9,32.

Diese Resultate sind so übereinstimmend, dass sie nichts zu wünschen übrig lassen und den Beweis zu liefern scheinen, dass der freie Sauerstoff des Wassers die Ursache der abweichenden Zahlen war. Es geht daraus die praktische Maassregel hervor, dass man nur mit ausgekochtem Wasser verdünnen dürfe, oder dass man jede fernere Verdünnung am besten ganz vermeide.

Meine dieserhalb angestellten Versuche bestätigen im Allgemeinen das von Streng erhaltene Resultat. Es wurde Wasser ausgekocht, jedoch nicht unter Oel, sondern in der mit einer Glasplatte bedeckten Flasche erkalten gelassen; und mit demselben Zinnchlorür eine Reihe Versuche mit frischem Brunnenwasser gemacht.

In allen Fällen waren 10 CC. Zinnchlorür mit der Pipette herausgenommen worden, welche für sich 12,2 CC. Chromlösung gebrauchten.

10 CC. Zinnchlorür.	Gekochtem Wasser.	Frischem Brunnenwasser.
mit 100 CC.	11,4	10
„ 200 „	10,7	9,8
„ 300 „	10,5	vacat
„ 400 „	vacat	7,4

Endlich machte ich noch den Versuch, gewöhnliches Wasser durch Schütteln mit Kohlensäure seines freien Sauerstoffs zu berauben. Dies ergab auf 10 CC. Zinnchlorür:

für sich	11,8 CC. Chromlösung,
mit 200 CC. Kohlensäure haltigem Wasser	11,3 „ „
mit 200 CC. desselben frischen Wassers	8,4 „ „

Es war also durch die Kohlensäure so viel Sauerstoff ausgetrieben worden, dass sie der Wirkung von 2,9 CC. Chromlösung entsprach. Da die Kohlensäure hier in keiner Art eine chemische Einwirkung ausüben oder verhindern kann, so bleibt die einzige Erklärung der Erscheinung die bereits gegebene.

Ein Vergleich der zusammengehörigen Versuche giebt jedoch nicht überall ein der hinzugegebenen Wassermenge entsprechendes Minderquantum von Chromlösung, so dass die Methode sich noch nicht zur Bestimmung des freien Sauerstoffs im Wasser verwenden liess.

Es bleibt für die Anwendung die Regel fest stehen, dass Verdünnungen mit Wasser nicht stattfinden dürfen.

Ausser dieser Unregelmässigkeit bei Verdünnungen mit Wasser bin ich noch auf eine andere aufmerksam geworden, die ich nicht erklären kann.

Wenn man gleiche Mengen Zinnchlorür aus einer Bürette ausfliessen lässt, mit Jodkalium und Stärkelösung versetzt, durch Chromlösung blau titrit, so gebraucht man zu den später hinzukommenden Mengen Zinnchlorür kleinere Mengen Chromlösung als anfänglich, oder, was dasselbe sagt, grössere Mengen Zinnchlorür erfordern verhältnissmässig kleinere Mengen Chromlösung.

Es wurde aus zwei neben einander stehenden Büretten, die sehr richtig getheilt waren, Zinnchlorür und Chromlösung ausgelassen, und zwar zuerst Zinnchlorür, immer 10 CC. zu der bereits wieder mit Chromlösung blau gefärbten Flüssigkeit, und folgende Zahlen erhalten:

also 10 CC. Zinnchlorür.

10 CC. Zinnchlorür	= 8,5	CC. Chromlösung	= 8,50	CC. Chroml.
20 " "	= 16,8	" "	= 8,40	" "
30 " "	= 25,1	" "	= 8,37	" "
40 " "	= 33,4	" "	= 8,36	" "
50 " "	= 41,5	" "	= 8,30	" "
60 " "	= 49,7	" "	= 8,28	" "
70 " "	= 57,4	" "	= 8,20	" "
80 " "	= 65,1	" "	= 8,13	" "
90 " "	= 72,7	" "	= 8,08	" "

Man ersieht hieraus, dass zwischen den einzelnen Mengen keine Proportionalität stattfindet. Wenn z. B. 10 CC. Zinnchlorür 8,5 CC. Chromlösung fordern, so müssten 90 CC. 9 mal 8,5 = 76,5 CC. Chromlösung fordern, während sie in der That nur 72,7 CC. forderten. Es wurde nun der Versuch mit denselben Flüssigkeiten und Röhren umgekehrt angestellt, und zu je 20 CC. Chromlösung (mit Jodkalium und Stärke) Zinnchlorür hinzugelassen, bis die blaue Farbe eben verschwand:

also 10 CC. Chroml.

20 CC. Chroml.	= 23	CC. Zinnchlorür	= 11,50	CC. Zinnchlorür
40 " "	= 47	" "	= 11,75	" "
60 " "	= 70,7	" "	= 11,78	" "
80 " "	= 94,5	" "	= 11,81	" "
100 " "	= 118,4	" "	= 11,84	" "
120 " "	= 142,5	" "	= 11,88	" "

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass zu grösseren Mengen Chromlösung grössere als proportionale Mengen Zinnchlorür gehören, und dass zu grösseren Mengen Zinnchlorür kleinere als proportionale Mengen Chromlösung gehörten.

Ebenso bemerkte ich, dass es nicht dieselben Zahlen giebt, wenn man die Chromlösung zum Zinnchlorür als wenn man umgekehrt zusetzt.

5 CC. starkes Zinnchlorür erforderten 18,4 CC. Chromlösung; liess ich nun aus derselben Röhre und an derselben Stelle erst 18,4 CC. Chromlösung ausfliessen und versetzte sie mit Jodkalium und Stärke, so brauchte ich rückwärts 4,95 CC. Zinnchlorür zum Entfärben.

15 CC. Zinnchlorür erforderten 54,7 Chromlösung zum Blaumachen; dagegen 54,7 CC. Chromlösung wurden von 14,8 CC. Zinnchlorür entfärbt.

16 CC. Zinnchlorür waren gleich 58,2 CC. Chromlösung; nun wurden 58,2 CC. Chromlösung ausgelassen und zum Entfärben nur 15,6 CC. Zinnchlorür gebraucht; 15,6 CC. Zinnchlorür ausgelassen, brauchten 57,3 CC. Chromlösung zum Blaufärben. Zum Schluss wurden aber wieder 16 CC. Zinnchlorür wie oben mit 58,2 CC. Chromlösung blau gefärbt.

Bei einer grossen Menge Analysen mit reinen Substanzen erhielt ich immer zu wenig, wenn ich den Titre in der Art nahm, dass ich

gleich von vorn herein der Zinnchlorürlösung Stärke und Jodkalium zufügte, während bei der Reductionsanalyse erst nach geschehener Reduction mit Zinnchlorür die Stärke mit einem kleinen Ueberschuss von Zinnchlorür zusammenkommt. Ich nahm deshalb den Titre nachher in der folgenden Art. Ich liess Zehend-Normal-Chromlösung aus der Bürette beliebig ausfliessen, säuerte sie mit Salzsäure an, und liess nun aus der Bürette Zinnchlorür hinzufliessen, bis eine rein graue Farbe von Chromchlorid entstanden war. Dann liess ich das Zinnchlorür bis an den nächsten ganzen Cub.-Centimeter nachfliessen. Es wurde jetzt Stärkelösung und Jodkalium zugefügt, und aus derselben Bürette wie vorher die Chromlösung bis zur blauen Farbe hinzugelassen. Alsdann wurden die zusammengehörigen Zahlen von Zinnchlorür und Chromlösung notirt und als Titre festgehalten. Verschiedene Mengen Chromlösung geben auf diese Weise gut stimmende proportionale Zahlen, und die Analysen erreichten in allen Fällen eine befriedigende Genauigkeit. Fasst man alle diese Thatsachen zusammen, so nehmen sie der Chromanalyse viel von dem Werthe, welchen ich ihr bei dem ersten Bekanntwerden in einem Aufsätze über Oxydations- und Reductionsanalysen beigelegt hatte. Es lag mir damals nichts vor, als die sehr gut stimmenden Zahlen von Dr. Streng und die klar ausgesprochene Erscheinung der Reaction, welche verbunden mit der Titrebeständigkeit des chromsauren Kalis, und unterstützt durch mehrere sehr gut stimmende Analysen mich bestimmt hatten. Nur ein sehr genaues Eingehen in die Sache zeigte die Gebrechen der Methode. Es dürfte vielleicht dem Entdecker gelingen, durch fortgesetztes Studium der Methode die gewünschte Zuverlässigkeit wieder zu geben.

Da eine grosse Menge Bestimmungen in gleicher Art mit Zinnchlorür und chromsaurem Kali oder mit arsenigsaurem Natron und Jodlösung ausgeführt werden können, so müssen die dazu verwendeten Flüssigkeiten eine vollkommene Uebereinstimmung haben. Das geht nun nicht direct an, da zwei dieser Flüssigkeiten, nämlich das saure chromsaure Kali und das arsenigsaure Natron nicht unmittelbar mit einander verglichen werden können. Wir haben glücklicher Weise in der Jodlösung ein Mittelglied, welches sowohl gegen Zinnchlorür als arsenigsaures Natron angewendet werden kann, und mit diesem kann man den Vergleich bewerkstelligen.

Wir stellen nun an die Spitze, dass die Lösung des sauren chromsauren Kalis und des arsenigsauren Natrons Zehend-Normal-Lösungen sind, und eine ganz bestimmte, unwandelbare, aus dem Atomgewichte der Stoffe abgeleitete Stärke haben. Dagegen hat Zinnchlorür wegen seiner Oxydirbarkeit, und die Jodlösung wegen der Schwierigkeit, reines Jod zu bereiten und abzuwägen, einen unbestimmten, jedesmal vor einem Versuche zu bestimmenden Titre (Tagestitre). Es stellte sich nun die Frage zu beantworten, ob die beiden Zehend-Normal-Lösungen vom sauren chromsauren Kali, und vom arsenigsauren Natron gleiche

chemische Wirksamkeit im entgegengesetzten Sinne haben. Direct kann man diese Flüssigkeiten nicht zusammenbringen und mit der Jodreaction prüfen, weil Chromsäure nur im sauren Zustande oxydirt, arsenige Säure aber nur im basischen Zustande die Jodstärke entfärbt. Beide Bedingungen können nicht vereinigt werden.

Ich habe nun die Lösung dieser Frage durch folgende Versuchsreihe bewirkt.

1) 10 CC. eines vorhandenen unbestimmten Zinnchlorürs wurden pipettirt, mit Jodkalium und Stärkelösung versetzt und mit Zehend-Normal-Lösung des sauren chromsauren Kalis blau titrit. Es wurden dreimal hinter einander jedesmal 17 CC. Chromlösung verbraucht.

2) 10 CC. desselben Zinnchlorürs erhielten Stärkelösungszusatz und wurden mit einer vorhandenen Jodlösung in Jodkalium bis zur blauen Farbe gebracht. Es wurden zweimal hinter einander 17,2 CC. Jodlösung verbraucht.

3) 10 CC. zehend-normal-arsenigsäure Natronlösung (frisch bereitet) wurden mit Stärkelösung versetzt, und mit Jodlösung blau titrit. Es wurden dreimal hinter einander 10,1 CC. Jodlösung erfordert.

Die in 2) verbrauchten 17,2 CC. Jodlösung können nach 3) auf zehend-normalarsenigsäures Natron reducirt werden, indem man sie mit 10 multiplicirt und mit 10,1 dividirt. Sie geben 17,03 CC. und diese verglichen mit der Chromlösung aus 1) geben das Resultat, dass 17 CC. Chromlösung = 17,03 CC. arsenigsäures Natron sind.

Der Unterschied von $\frac{3}{100}$ CC. ist so gering, dass er übersehen werden kann, da man diese Grösse gar nicht auf der Bürette ablesen kann.

Zur Versinnlichung des Zusammenhanges des obigen Schlusses mit den Daten kann man nach Art der Kettenregel ansetzen:

17 CC. Chromlösung = 10 CC. Zinnchlorür (aus 1)

10 CC. Zinnchlorür = 17,2 CC. Jodlösung (aus 2)

17,2 CC. Jodlösung = 17,03 CC. arsenigs. Natron (aus 3)

folglich 17 CC. Chromlösung = 17,03 arsenigs. Natron.

Mit ganz anderen Flüssigkeiten wurde folgendes Resultat erhalten:

5 CC. Zinnchlorür = 29,7 CC. Jodlösung = 14,85 arsenigs. Natron,

5 CC. Zinnchlorür = 14,9 CC. Chromlösung von 4,955 Grm. im Litre.

Es sind also 14,85 arsenigsäures Natron = 14,9 Chromlösung, d. h. gleich.

Neunundzwanzigstes Capitel.

Z i n n.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Chromlös. = 1 Pr. Substanz.	1 CC. Chromlösung ist gleich
81) Zinn	Sn	64,3	0,643 Grm.	0,00643 Grm.

Das Zinn kann als Oxydul oder Chlorür in Lösung direct mit Chromlösung bestimmt werden. Man bedarf dazu keiner Titrestellung, da die einzige gebrauchte Flüssigkeit, die Chromlösung, unveränderlich ist. —

Wenn Zinn bereits in Lösung ist, so wird dieselbe mit Salzsäure angesäuert, mit Stärkelösung und Jodkalium versetzt, und unter beständigem Umschwenken die Chromlösung aus der Bürette hinzugelassen, bis die blaue Farbe eintritt. Die gebrauchten Cub.-Centimeter Chromlösung werden auf Zinn berechnet.

Wenn sich in einer Lösung Zinn als Chlorür und Chlorid befindet, so bestimmt man aus einem Theile der Lösung das Chlorür direct, ohne sich um das Chlorid zu bekümmern; aus einem andern Theile der Lösung fällt man den ganzen Zinngehalt mit metallischem Zink, wäscht ihn ab, löst ihn in starker Salzsäure zu Chlorür, und bestimmt nun die ganze Menge des Zinns.

Die Lösung des Zinns in Salzsäure wird durch Gegenwart von Platina ungemein befördert. Hat man ganze Zinnstücke zu lösen, wie Stanniol, so schiebt man einen Platinspatel oder Abschnitzel, oder zusammengerollten Draht in die Probiröhre, worin man die Lösung macht. Hat man niedergeschlagenes Zinn zu lösen, so erfordert es den von Streng angegebenen Handgriff. Man bringt die Zinnkrystalle in die Probiröhre, giesst starke, rauchende, aber reine Salzsäure darauf, und erhitzt bis nahe zum Kochen. Alsdann taucht man einen spitzen Glasstab in eine dünne Chlorplatinauflösung, und betupft mit diesem Stabe die Flüssigkeit in der Probiröhre. Es löst sich eine kleine Menge Chlorplatin ab, reducirt sich auf der ganzen Oberfläche des Zinns und bringt eine fast stürmische Wasserstoffentwicklung hervor, die mit einer entsprechenden Lösung des Zinns verbunden ist. Die anfänglich gelbliche Färbung der Flüssigkeit verschwindet bald vollständig, und das im Anfange etwa gebildete Zinnchlorid wird im Verlaufe der Auflösung des Zinns wieder reducirt. Die Lösung ist in wenigen Minuten vollendet.

Man schwenkt nun die Zinnlösung aus der Probirröhre mit ausgekochtem, selbst noch warmem Wasser in ein Becherglas oder eine weithalsige Kochflasche, fügt Stärkelösung und Jodkalium hinzu und lässt Chromlösung bis zur blauen Farbe einlaufen.

Sowohl die Unsicherheit des Atomgewichts des Zinns als auch die wahrscheinlich nicht völlige Zersetzung des chromsauren Kalis durch Zinnchlorür macht, dass man durch einfache Anwendung der Atomgewichte nicht zum Ziele kommt. Es haben deshalb auch Penny und Streng die Menge des chromsauren Kalis empirisch bestimmt, welche von 100 Theilen reinem in Salzsäure gelöstem Zinn zerstört wird. Sie fanden dafür 83,2 Theile doppelt chromsaures Kali. Berechnet man daraus das Atomgewicht des Zinns, das doppelt chromsaure Kali = 148,67, so ergibt sich 59,52, während Berzelius 58,82 angenommen hatte.

Meine Versuche mit einem aus Zinnchlorür durch einen galvanischen Strom reducirten Zinn gaben mir ein höheres Atomgewicht, wenigstens für den Kreis von Operationen, denen das Zinn bei der Chromanalyse unterworfen ist.

0,2 Grm. galvanisch gefälltes Zinn in Salzsäure gelöst, erforderten 31,2 CC. Chromlösung. Diese Zahl muss mit $\frac{1}{10000}$ Atom Zinn multiplicirt werden. Nehmen wir Berzelius' Atomgewicht 58,82, so erhalten wir 0,1835 Grm. Zinn; nehmen wir die Zahl von Penny und Streng, so erhalten wir 0,1857 Grm. Zinn statt 0,200 Grm. und wir müssten die Cub.-Centimeter-Chromlösung mit 0,00641 multipliciren, um 0,2 Grm. zu erhalten, vorausgesetzt, dass das Zinn chemisch rein gewesen wäre.

0,3 Grm. desselben Zinns, nach Streng mit Platinchlorid gelöst, erforderte 46,5 CC. Chromlösung. Dies giebt nach Berzelius' Atomgewicht 0,27527 Grm. Zinn, nach Penny-Streng 0,27676 Grm., und man müsste mit 0,00645 multipliciren, um die richtige Zahl zu erhalten.

Nehmen wir von den beiden nahe übereinstimmenden Zahlen 0,00641 und 0,00645 das Mittel, so erhalten wir die an der Spitze dieses Capitels stehende Zahl 0,00643.

Um diese Zahl zu prüfen, werden 0,234 Grm. reines Zinn abgewogen und austitriert. Es werden 36,4 CC. Chromlösung gebraucht. Nehmen wir unsere empirische Zahl, so giebt dieselbe 0,234052 Grm. Zinn, also fast gleich dem genommenen.

0,242 Grm. Zinn erhielten 37,8 CC. Chromlösung. Das giebt 0,243054 Grm. Zinn.

0,3 Grm. Stanniol, mit Chlorplatin gelöst, erhielt 47 CC. Chromlösung = 0,302 Grm. Zinn.

Von praktischem Nutzen für die Technik ist die Zinnanalyse bei der Werthbestimmung des käuflichen Zinnsalzes. Dieses Salz hat nach den übereinstimmenden Versuchen aller Beobachter die Formel $\text{SnCl} + 2 \text{aq}$. Schalten wir hier unsere empirische Zahl des Zinns

ein, so ist das Atom 117,76, und 1 CC. Chromlösung repräsentirt 0,011776 Grm. krystallisirtes Zinnchlorür.

0,3 Grm. eines schönen, trockenem Zinnsalzes erforderten 25 CC. Chromlösung.

Dies giebt 0,2944 Grm. oder 98,13 Proc. reines Zinnchlorür.

Wägt man 1,177 Grm. Zinnsalz ab, so geben die CC. Chromlösung ohne weitere Berechnung die Procente des reinen Salzes.

Wenn man 2 Thle. Zinnsalz und 1 Thl. Salmiak in der Wärme in wenig Wasser mit einigen Tropfen Salzsäure löst, dann in eine Porzellanschale filtrirt und hinstellt, so schiessen beim Erkalten milchweisse, über zolllange feste Krystalle an, welche schiefe rhombische Säulen bilden. Sie lassen sich leicht durch Löschpapier von der anhängenden Mutterlauge befreien und stellen dann ein an der Luft ganz haltbares Zinnsalz dar. Ihre Formel ist $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SnCl} + \text{HO} = 156,74$, und da hierin 1 At. Zinn = 58,82 enthalten ist, so beträgt dies 37,527 Proc. vom Gewicht des Salzes.

Um dieses Salz auf seinen Zinngehalt zu analysiren, wurden viele Proben gemacht.

1) 0,5 Grm. des Salzes = 29 CC. Chromlösung. Wenden wir hier die empirische Zahl des Zinns (0,00643 Grm.) an, so erhalten wir 37,294 Proc. Zinn.

2) 1 Grm. des Salzes erforderte 58,3 CC. Chromlösung. Dies giebt 37,487 Proc. Zinn.

3) 1 Grm. des Salzes = 118 CC. einer Jodlösung, von der 20,2 CC. = 10 CC. $\frac{N}{10}$ arsenigsäurem Natron waren. Die 118 CC. sind also = 58,41 CC. $\frac{N}{10}$ Lösung. Dies giebt 37,557 Proc. Zinn.

4) 1 Grm. des Salzes = 57,6 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung = 37,0368 Proc. Zinn.

5) 0,3 Grm. Salz = 35,5 CC. Jodlösung aus Nr. 3). Dies macht auf 1 Grm. Salz 118,33 CC. und diese auf $\frac{N}{10}$ reducirt geben 58,579 CC. = 37,666 Proc. Zinn.

Es erhellt aus diesen Analysen, dass das in Rede stehende Salz wirklich die angenommene Zusammensetzung hat und dass die empirische Zahl des Zinns auch auf seine Verbindungen angewendet werden muss. Das Chlorammonium ersetzt 1 Atom Wasser (Halhydratwasser). Um sich dieses Salzes wegen des veränderlichen Titres der Zinnchlorürlösung mit jedesmaliger Abwägung zu bedienen, hat man 1 Grm. desselben = 58,35 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung zu setzen, oder für 100 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung 1,714 Grm. des Salzes abzuwägen, damit die Re-

duction vorzunehmen und den Rest des Zinnchlorürs mit Chromlösung zu messen.

Mehrere Monate später wurde dasselbe Salz wiederholt mit frisch bereiteter Chromlösung gemessen.

0,5 Grm. des Zinnchlorür-Salmiaks erforderten da in verschiedenen Versuchen:

- 1) 27,9 CC. Chromlösung
- 2) 28,2 „ „
- 3) 28 „ „
- 4) 27,8 „ „

und 1 Grm. erfordert

- 1) 55,4 CC. Chromlösung
- 2) 56,3 „ „
- 3) 56,6 „ „

Man sieht hier wieder die kleinen Schwankungen, welche der Chromanalyse eigen sind und deren Nachteile ich bereits im vorigen Capitel gerügt habe.

Dreissigstes Capitel.

C h r o m s ä u r e .

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Chromlös. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Chromlösung ist gleich
82) $\frac{1}{3}$ At. doppelt chroms. Kali	$\frac{2 \text{CrO}_3 + \text{KO}}{3}$	49,55	0,96 Grm.	0,004955 Gr.
83) $\frac{2}{3}$ At. Chromsäure	$\frac{2 \text{CrO}_3}{3}$	33,85	0,338	0,003385
84) $\frac{2}{3}$ At. einfach chroms. Kali	$\frac{2 (\text{CrO}_3 + \text{KO})}{3}$	65,26	0,653	0,006526
85) $\frac{2}{3}$ At. chromsaur. Bleioxyd	$\frac{2 (\text{CrO}_3 + \text{PbO})}{3}$	108,23	1,082	0,010823

Die Bestimmung des Chroms geschieht nur in der Gestalt von Chromsäure. Ist das Chrom in einer anderen Verbindung, so muss es durch Schmelzen mit Salpeter und Kali im Silbertiegel in Chromsäure verwandelt werden.

Die Bestimmung der Chromsäure geschieht durch Zinnchlorür in Vergleich mit der Wirkung dieses Körpers auf eine Lösung von chromsaurem Kali von bekanntem Gehalt. Es wird also die Chromsäure mit sich selbst gemessen. Eine solche Lösung ist die Zehend-Normal-Lösung, welche 4,955 Grm. doppelt chromsaures Kali im Litre enthält. Sie enthält $\frac{1}{10000}$ Atom disponibeln Sauerstoff in jedem Cubikcentimeter, was eben so viel ist als $\frac{1}{30000}$ Atom saures chromsaures Kali, da 1 Atom dieses Salzes 3 Atome Sauerstoff verlieren kann.

Man konnte vermuthen, dass die Bestimmung der Chromsäure mit sich selbst zu den einfachsten und genauesten Arbeiten gehörte, und dennoch hat mir gerade diese Bestimmung die grösste Schwierigkeit gemacht. Dies rührte daher, dass die Titrestellung des Zinnchlorürs verschiedene Zahlen gab, je nachdem ich die Chromlösung zum Zinnchlorür, oder umgekehrt die Zinnlösung zur Chromlösung fügte.

Die regelmässige Art des Messens mit Chromlösung besteht darin, dass man zu der freies Zinnchlorür haltenden Flüssigkeit, die mit Jodkalium und Stärkelösung versetzt ist, unter starkem Umschütteln die Chromlösung einlaufen lässt, bis ein bleibender Ton von Blau in der grünen Chromlösung sichtbar ist.

Wenn man die Chromlösung mit Jodkalium, Stärke und Salzsäure blau macht, so verschwindet umgekehrt die blaue Farbe durch Zusatz von Zinnchlorürlösung. Dieses letztere Verfahren giebt andere Zahlen als das erste und ist weniger deutlich zu erkennen. Auch hat es den Nachtheil, dass die Erscheinung langsamer eintritt, indem gegen Ende der Operation die letzten Spuren von Blau allmähig auch ohne ferneren Zusatz von Zinnchlorür verschwinden.

So fand ich, dass 15 CC. Zinnchlorür 54,7 CC. Chromlösung forderten, dagegen 54,7 CC. Chromlösung mit Jodkalium und Stärke gebläut, wurden von 14,8 CC. Zinnchlorür entfärbt.

An einem anderen Tage zeigten sich

10 CC. Zinnchlorür	= 19,3 Chromlösung	= 9,8 CC. Zinnchlorür
20 " "	= 38,3 " "	= 19,6 " "
30 " "	= 57,3 " "	= 29,5 " "

Man bemerkt hier, dass die dritte Colonne kleinere Zahlen als die erste giebt, da sie doch eigentlich dieselben hätte haben müssen, und dass auch die Zahlen der zweiten Colonne nicht proportional sind, sondern abnehmen. Es ist demnach auch diese Art der Titrestellung mit einem Fehler behaftet, indem es einen Unterschied im Resultate macht, ob man nach der ersten, zweiten oder dritten Reihe der Zahlen berechnet. Wir werden nun gleich die Folgen der verschiedenen Arten der Titrestellung in den Resultaten der Analysen wahrnehmen.

0,2 Grm. geschmolzenes doppelt chromsaures Kali erhielt 14 CC. Zinnchlorür und es war alle Chromsäure zerstört; um die blaue Farbe hervorzurufen, wurden, nach Zusatz der bekannten Stoffe, 2,1 CC. Chromlösung verbraucht.

5 CC. Zinnchlorür mit Stärke und Jodkalium versetzt, erforderten 14,9 CC. Chromlösung.

Danach wären die 14 CC. Zinnchlorür = 41,72 CC. Chromlösung. Davon 2,1 CC. abgezogen, lässt 39,62 CC. und diese mit 0,004955 multiplicirt, geben 0,1963 Grm. statt 0,200 Grm.

Dieselbe Probe noch einmal mit Zinnlösung entfärbt und mit Chromlösung gebläut, gab 0,1972 Grm.

0,5 Grm. doppelt chromsaures Kali erhielt 34 CC. Zinnchlorür = 102 CC. Chromlösung, und dagegen 2,5 CC. Chromlösung. Es bleiben also 99,5 CC. Chromlösung zu berechnen und diese geben 0,493 Grm. statt 0,500 Grm.

Alle diese Analysen geben ein merkbares Deficit. Es kam nun darauf an, den Grund desselben zu ermitteln. Der einzige Unterschied in der Behandlung der Analyse und der Titrestellung bestand darin, dass bei der Titrestellung von vornherein Stärke und Jodkalium zugegeben war, bei der Analyse aber erst gegen Ende, so dass Chromsäure und Zinnchlorür ohne Gegenwart von Stärke auf einander wirkten. Ich machte nun auch den Versuch, die Titrestellung in derselben Art vorzunehmen.

0,2 Grm. doppelt chromsaures Kali erhielten 28 CC. Zinnchlorür und dagegen 2,2 CC. Chromlösung.

Erster Titre nach gewöhnlicher Art: 14 CC. Zinnchlorür = 21 CC. Chromlösung; also 28 CC. Zinnchlorür = 42 CC. Chromlösung. Davon 2,2 CC. abgezogen, lässt 39,8 CC. Chromlösung = 0,1972 Grm. chromsaurem Kali.

Zweiter Titre nach derselben Art: 14 CC. Zinnchlorür = 20,8 CC. Chromlösung; also 28 CC. Zinnchlorür = 41,6 CC. Chromlösung. Davon 2,2 CC. abgezogen, lässt 39,4 CC. Chromlösung = 0,1952 Grm. chromsaurem Kali.

Nun wurde der Titre umgekehrt genommen. 40 CC. Chromlösung wurden herausgelassen und mit 29 CC. Zinnchlorür vollkommen zerstört, dann erst Jodkalium und Stärkelösung zugesetzt und mit Chromlösung bis zum Eintreten der blauen Farbe versetzt. Es wurden im Ganzen 44,1 CC. Chromlösung auf 29 CC. Zinnchlorür verbraucht. Berechnet man darauf die angewendeten 28 CC. Zinnchlorür, so entsprechen dieselben 42,5 CC. Chromlösung. Davon 2,2 CC. abgezogen, lassen 40,3 CC. Chromlösung oder 0,19968 Grm. doppelt chromsaures Kali.

Noch einmal 0,2 Grm. chromsaures Kali 29 CC. Zinnchlorür, dagegen 3,6 CC. Chromlösung. Da die 29 CC. Zinnchlorür = 44,1 CC. Chromlösung waren, so sind davon 3,6 CC. abzuziehen und es bleiben 40,5 CC. Chromlösung = 0,2006 Grm. doppelt chromsaurem Kali.

Ein neuer Titre gab 14 CC. Zinnchlorür = 21,3 CC. Chromlösung, also 29 CC. Zinnchlorür = 44,12 CC. Chromlösung; davon 3,6 CC. abgezogen, lässt 40,52 CC. Chromlösung übrig = 0,2007 Grm. chromsaures Kali.

Es wird demnach unter diesen Bedingungen ein befriedigendes Resultat erhalten.

Von einem praktischen Werthe ist die Chromanalyse bei der Bestimmung des chromsauren Bleioxyds in der käuflichen Farbe Chromgelb. Die Analyse gehört nicht zu den allgeringsten, wegen der Schwierigkeit der vollständigen Aufschliessung des chromsauren Bleioxyds. Es passt dazu am besten eine ziemlich starke Lösung von Zinnchlorür oder das frisch abgewogene Doppelsalz Zinnchlorür-Salmiak. Mit der Zinnchlorürlösung verfährt man am besten in folgender Art: Nachdem man den Titre der Zinnchlorürlösung genommen hat, wägt man 1 oder 2 Grm. des Chromgelbs im trockenen Zustande genau ab, bringt es in einen Porcellanmörser mit gutem Ausguss und zerreibt es mit starker Salzsäure, lässt dann Zinnchlorürlösung hinzulaufen, bis die gelbe Farbe des Chromgelbs ganz verschwunden ist und der grünen des Chromchlorids Platz gemacht hat. Chlorblei von etwas gelblicher Farbe setzt sich bald ab. Man giesst die Flüssigkeit in einen Titirkolben oder in ein Becherglas ziemlich rein ab, zerreibt den Rest wieder mit Salzsäure und giebt noch einmal etwas Zinnchlorür hinzu, giesst wieder ab, bis alles gelbe Pulver auf dem Boden des Mörsers verschwunden oder wenigstens ganz weiss geworden ist. Den sämtlichen gemischten Flüssigkeiten fügt man Stärkelösung und Jodkalium hinzu, wobei sich anfangs gelbes Jodblei ausscheidet, bald aber wieder auflöst, und titirt mit $\frac{N}{10}$ Chromlösung blau.

Nachdem man die zugesetzte Zinnchlorürlösung auf $\frac{N}{10}$ Chromlösung nach ihrem Titre berechnet hat, zieht man die rückwärts verbrauchte Chromlösung ab und berechnet den Rest auf Chromgelb.

Mit Zinnchlorür-Salmiak verfährt man ähnlich. Man wägt 1 Grm. Chromgelb und $1\frac{1}{2}$ bis 2 Grm. Zinnchlorür-Salmiak getrennt ab, bringt das Chromgelb ganz, das Zinndoppelsalz zum grössten Theile in den Mörser und verreibt mit starker Salzsäure zu einem Brei, giesst ab, zerreibt wieder mit Salzsäure, fügt den Rest des Zinnsalzes zu und vereinigt alle Flüssigkeiten, um sie mit $\frac{N}{10}$ Chromlösung zu titiren. Da das Zinndoppelsalz einen constanten Titre hat, so hat man denselben nicht frisch zu nehmen, sondern für jedes Gramm des Salzes 58,35 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung in Ansatz zu bringen.

Die Controlversuche wurden mit reinem chromsaurem Bleioxyd gemacht.

1 Grm. chromsaures Bleioxyd, 2 Grm. Zinnchlorür-Salmiak, in dieser Art behandelt, forderten rückwärts 22,8 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung.

Diese von 116,70 abgezogen, lassen 93,9 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung = 1,016 Grm. chromsaurem Bleioxyd.

1 Grm. desselben chromsauren Bleioxyds, 2 Grm. Zinnsalz erhielten rückwärts 26,2 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung, bleiben also zu berechnen $116,7 - 26,2 = 90,5$ CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung = 0,979 Grm. chromsaures Bleioxyd.

Eine dritte Analyse gab 0,9857 Grm.

Diese kleinen Differenzen liegen in unbekanntem Einflüssen bei der Methode selbst.

Bekanntlich wird das käufliche Chromgelb in einer unverschämten Weise mit schwefelsaurem Bleioxyd und anderen Stoffen verfälscht. Zuweilen ist es nur schwefelsaures Bleioxyd, das mit einer dünnen Hülle von chromsaurem Bleioxyd bekleidet ist. Das Ansehen giebt darüber nicht den geringsten Anhalt, denn die geringhaltigen Sorten haben oft tiefere und klarere Töne als die reineren. Die Chromanalyse giebt darüber in wenigen Augenblicken Entscheidung.

2 Grm. vom feinsten käuflichen Chromgelb (16 Sgr. per Pfund), was eine licht canariengelbe Farbe hatte und sich dadurch schon von dem orangegelben reinen chromsauren Bleioxyd wesentlich unterschied, wurden in einem Mörser mit Salzsäure zerrieben und Zinnchlorür hinzugegeben, bis die gelbe Farbe vollständig verschwunden und der grünen Platz gemacht hatte. Es waren 24 CC. Zinnchlorürlösung angewendet worden (Titre: 5 CC. Zinnchlorür = 23,6 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung). Rückwärts waren 8,3 CC. Chromlösung gebraucht worden.

Die 24 CC. Zinnchlorür sind = $\frac{23,6 \times 24}{5} = 113,28$ CC. Chromlösung; davon 8,3 CC. abgezogen, lassen 104,98 CC., und diese mit 0,010823 multiplicirt, geben 1,13619 Grm. chromsaures Bleioxyd oder 56,8099 Proc.

2 Grm. einer mittleren Sorte Chromgelb (6 Sgr. per Pfund) erhielten 8 CC. Zinnchlorür, und zurück 10,5 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung.

8 CC. Zinnchlorür = 37,76 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung; davon 10,5 CC. abgezogen, lassen 27,26 CC.; diese mit 0,010823 multiplicirt, geben 0,295 Grm. chromsaures Bleioxyd oder 14,75 Proc.

5 Grm. eines sehr geringen, aber lebhaft gelben Chromgelbs ($2\frac{1}{2}$ Sgr. per Pfund) erhielten 4,2 CC. Zinnchlorür = 19,82 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung; zurück wurden verbraucht 1,8 CC. Chromlösung; es blei-

ben also 18,02 CC. zu berechnen. Diese mit 0,010823 multiplicirt, geben 0,195 Grm. oder 3,9 (1) Proc. chromsaures Bleioxyd.

Zur Erläuterung der an der Spitze dieses Capitels stehenden Zahlen für den Werth eines CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung diene die Mittheilung, dass für das saure chromsaure Kali direct der Gehalt desselben in der Zehend-Lösung, nämlich $\frac{1}{30}$ Atom im Litre als $\frac{1}{30000}$ Atom im CC. angesetzt ist; für die Chromsäure direct der Gehalt von $\frac{1}{30000}$ Atom doppelt chromsauren Kalis an Chromsäure. 1 Atom Chromsäure wiegt 50,78, also 2 Atome 101,56; davon der dreissigste Theil = 3,385 Grm., weil $\frac{1}{30}$ Atom doppelt chromsaures Kali im Litre enthalten ist, und davon der tausendste Theil = 0,003385 Grm. Chromsäure; für metallisches Chrom, dessen Atom 26,78 ist, ebenfalls $\frac{2}{3}$ Atom getheilt durch 10000, also $\frac{2 \cdot 26,78}{3 \cdot 10000} = \frac{53,56}{30000} = 0,001785$; ebenso ist für neutrales chromsaures Kali und Bleioxyd $\frac{2}{30000}$ Atom in Anrechnung gebracht. Neutrales chromsaures Kali wiegt 97,89; dies doppelt genommen giebt 195,78, und dies durch 30000 dividirt, giebt die ange-setzte Zahl 0,006526; ebenso ist chromsaures Bleioxyd = $\frac{162,35 \cdot 2}{30000} = 0,010823$. Es werden also alle doppelt chromsauren Salze mit $\frac{1}{30000}$ Atom, die neutralen mit $\frac{2}{30000}$ Atom in die Tabelle gesetzt, weil das saure chromsaure Kali der Normallösung durch Sättigen immer 2 Atome eines neutralen chromsauren Kalis giebt.

Einunddreissigstes Capitel.

Schweflige Säure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm-Natr. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalnatron ist gleich
86) Schwefl. Säure	SO ₂	32	0,32 Grm.	0,0032 Grm.

Die schweflige Säure wird nicht zweckmässig mit Chromlösung bestimmt, sondern am genauesten durch eine Jodlösung von bekanntem Gehalt. Das angesäuerte saure chromsaure Kali wird von concentrirter schwefliger Säure rasch zersetzt; bei grosser Verdünnung findet aber die Zersetzung nicht augenblicklich statt. Es entsteht kein blauer Fleck

an der Stelle, wo die Chromlösung hineinfällt, und die Flüssigkeit nimmt sogar eine gelbliche Farbe an. Plötzlich und erst nach einiger Zeit überläuft die ganze Flüssigkeit blau. Giebt man nun eine verdünnte Zinnchlorürlösung hinzu, so findet man, dass oft erst 10 bis 12 Tropfen zur Entfärbung hinreichen, dass man also den richtigen Punkt um diese Grösse überschritten hatte. Vergleicht man die Zahlen mit den nach der Jodanalyse erhaltenen Resultaten, so giebt die Chromanalyse immer weniger. Eine vorherige Verdünnung der schwefligen Säure übt auf die Resultate den wichtigsten Einfluss aus.

10 CC. schweflige Säure ohne Verdünnung mit Zehend-Normal-Jodlösung titirt, erforderten 10,7 CC. derselben.

10 CC. derselben schwefligen Säure, vorher mit ausgekochtem Wasser verdünnt, forderten 11,3 CC.

10 CC. derselben schwefligen Säure, mit Chromlösung behandelt, gebrauchten einmal 10,6, einmal 11,6 CC.

Dieselbe Menge, vorher mit Wasser verdünnt, gebrauchte 4,4, dann 4,6 und einmal 5,9 CC.

Diese grossen Schwankungen zeigen, dass die Bestimmungsmethode nicht zuverlässig ist.

Ein Versuch, die Operation umzukehren und die schweflige Säure sogleich im Ueberschuss von chromsaurem Kali gehen zu lassen und diesen mit Zinnchlorür zu bestimmen, gab ebenfalls keine übereinstimmende Resultate, insofern schon oben nachgewiesen wurde, dass bei der Umkehrung der Operationen an sich schon verschiedene Zahlen gewonnen werden. Die beste Bestimmungsmethode der schwefligen Säure bleibt bis jetzt die mit Jodlösung.

Zweiunddreissigstes Capitel.

Q u e c k s i l b e r .

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Chromlösung = 1 Pc. Substanz.	1 CC. Chromlösung ist gleich
87) 1 At. Quecksilber aus Chlorid, Oxyd	Hg	100,05	1,0005 Grm.	0,010005 Gr.
88) 2 At. Quecksilber aus Chlorür, Oxydul	2 Hg	200,10	2,001	0,02001
89) 1 At. Sublimat	HgCl	135,51	1,355	0,013551
90) 1 At. Calomel	Hg ₂ Cl	235,56	2,355	0,023556

Die Bestimmung des Quecksilbers durch Reduction mit Zinnchlorür ist eine gewichtsanalytische Operation von grosser Schärfe. Bei der von Streng angegebenen Methode wird das nicht vom Quecksilbersalz zersetzte Zinnchlorür durch Chromlösung bestimmt. Man löst die quecksilberhaltige Substanz in Salzsäure auf, setzt überschüssiges Zinnchlorür aus einer Bürette hinzu, erwärmt so lange, bis das Quecksilber sich zu Metall reducirt und fest zusammengeballt hat, was noch unter der Siedhitze stattfindet, giesst von dem metallischen Quecksilber ab, spült einigemal mit ausgekochtem Wasser nach und bestimmt das überschüssige Zinnchlorür in bekannter Art mit Chromlösung. Da man den Titre der Zinnchlorürlösung eben bestimmt hat, so berechnet man, wie viel die ganze Menge des angewendeten Zinnchlorürs verbraucht haben würde, zieht davon das wirklich auf den Rest verbrauchte Quantum ab und berechnet das davon Uebrigbleibende auf die gesuchte Substanz.

Es macht nothwendig einen grossen Unterschied in der Berechnung, ob das Quecksilber in einer dem Oxyd oder Chlorid oder in einer dem Oxydul oder Chlorür entsprechenden Verbindung vorhanden sei. Das Chlorid giebt an das Zinnsalz 1 Atom Chlor, das Chlorür nur $\frac{1}{2}$ Atom Chlor ab. Ueber diesen Umstand kann man niemals im Unklaren sein, weil sich durch Zusatz von Salzsäure sogleich entscheiden lässt, ob das Quecksilber als Oxydul vorhanden sei oder nicht. Man muss es nur beachten. Die mit Zinnchlorür gemachten Analysen von Sublimat zeigten anhaltend zu wenig Quecksilber im Resultat. So erhielt ich statt 0,5 Grm. Sublimat 0,488 Grm.; statt 1 Grm. nur 0,9719 Grm. und so längere Zeit. Den Grund dieses Verhaltens fand ich zum grossen Theil darin, dass der Niederschlag noch Quecksilberchlorür enthalten kann, während in der verdünnten, darüber stehenden Flüssigkeit noch Zinnchlorür befindlich ist. Es ist alsdann zu wenig Zinnchlorür zerstört worden, und man gebraucht nachher mehr Chromlösung, als dem richtig verlaufenen Prozesse entsprochen hätte.

Auf 1 Grm. in Salzsäure gelösten Sublimats wurden 20 CC. Zinnchlorür gegeben, welche ihrem Titre nach gleich 74,8 CC. Chromlösung waren. Nach längerer Einwirkung in der Wärme war das Metall ziemlich zusammengegangen. Es wurde abgegossen und es fand sich noch Zinnchlorür in der Flüssigkeit, welches durch 11 CC. Chromlösung gemessen wurde. Auf den Rückstand wurden noch einmal 5 CC. Zinnchlorür mit Salzsäure (= 18,7 CC. Chromlösung) gegeben und nach längerer Einwirkung wurden nur 10 CC. Chromlösung dagegen verbraucht. Die dem Zinnchlorür entsprechende Chromlösung betrug also im Ganzen 93,5 CC. und die dagegen verbrauchte Chromlösung 21 CC. Es sind also 72,5 CC. Chromlösung das Maass des Sublimats. Diese mit 0,013551 multiplicirt, geben 0,982447 Grm. Sublimat statt 1,000 Grm., also auch hier noch ein kleines Manco. Da es also darauf ankam, die Bildung von Quecksilberchlorür möglichst zu vermeiden, so drehte ich die Operationen um.

25 CC. Zinnchlorür (Titre: 5 CC. = 19 CC. Chromlösung) wurden mit Salzsäure versetzt und in einem mit Kohlensäure gefüllten Gefässe erhitzt, dann 1 Grm. Sublimat hineingeworfen und bis zum Zusammengehen des Metalls zu Tröpfchen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Zinnchlorür mit Chromlösung gemessen und davon 21,5 CC. gebraucht. Es sind also $95 - 21,5$ oder 73,5 CC. Chromlösung das Maass des vom Sublimat zerstörten Zinnchlorürs. Diese Zahl giebt 0,996 Grm. Sublimat statt 1,000 Grm.

Derselbe Versuch wiederholt mit 1 Grm. Sublimat, gab dagegen 21,7 CC. Chromlösung. Es sind also 73,3 CC. Chromlösung das Maass des Sublimats. Diese Zahl giebt 0,99329 Grm. statt 1 Grm.

In gleicher Art wird auch das sublimirte und fein gepulverte Quecksilberchlorür (Calomel) schwierig zersetzt.

2 Grm. desselben wurden mit Salzsäure und 25 CC. Zinnchlorür (= 95 CC. Chromlösung) lange gekocht, während ein Strom kohlen-saures Gas durch die Kochflasche ging. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit wurde das darin noch enthaltene Zinnchlorür mit 26,4 CC. Chromlösung bestimmt. Es waren also erst 68,6 CC. Chromlösung zu berechnen, welche nur 1,6159 Grm. Calomel geben, also einen Defect lassen.

Es wurde deshalb der Rest noch einmal mit 5 CC. Zinnchlorür (= 19 CC. Chromlösung) gekocht, wodurch er zu Tropfen zusammen-ging. Es wurden nur 7,6 CC. Chromlösung gebraucht. Es ist dem-nach im Ganzen $95 + 19 - (26,4 + 7,6) = 80$ CC. Chromlösung gleich dem durch das Calomel zersetzten Zinnchlorür zu setzen, und dies berechnet sich, wenn man mit dem 10000sten Theils eines Atoms Quecksilberchlorür multiplicirt, zu 1,884 Grm. statt 2 Grm., welches natürlich weniger befriedigt. Bei einem anderen Versuche erhielt ich statt 1 Grm. nur 0,875 Grm.

Man ersieht aus diesen Versuchen, dass man sich einem richtigern Resultate mehr nähert, wenn man die Zersetzung nicht auf einmal, sondern in mehreren Operationen vornimmt, bis die letzte Menge zugefügten Zinnchlorürs nach dem Erkalten keine merkbar kleinere Menge Chromlösung zersetzt, als im frischen Zustande. Wenn das Quecksilber zu einer dichten am Boden des Gefässes fest liegenden Masse zusammengegangen ist, so kann man die Bestimmung des überschüssigen Zinnchlorürs, auch ohne davon abzugliessen, vornehmen.

Es versteht sich, dass keine salpetersauren Verbindungen dieser Operation unterzogen werden können. Hat man salpetersaures Quecksilberoxydul zu bestimmen, so fällt man das Oxydul mit Salzsäure, wäscht aus und verfährt wie oben.

Liegt salpetersaures Quecksilberoxyd vor, so zerstört man es durch Kochen mit Salzsäure und starkes Einkochen und verfährt in gleicher Weise.

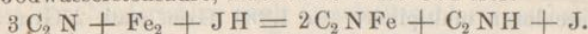
Dreiunddreissigstes Capitel.

Ferridcyankalium.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Pr. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
73) Ferridcyankalium	$3 \text{KC}_2\text{N} + \text{Fe}_2$ $+ 3 \text{C}_2\text{N}$	329,33	3,293 Grm.	0,032933 Gr.

Die Bestimmung des Ferridcyankaliums (Gmelin's rothes Blutlaugensalz) durch Jodkalium, schweflige Säure und Jodlösung ist von Lenssen *) angegeben und nach Bunsen's Methode ausgeführt worden. Ferridcyankalium und Jodkalium zersetzen sich einander nicht, bringt man aber zu der ziemlich concentrirten Lösung beider, da in verdünnten Flüssigkeiten die Zersetzung unvollständig erfolgt, starke Salzsäure, so entsteht Ferrocyanwasserstoffsäure und freies Jod, welches letztere in der freien Jodwasserstoffsäure gelöst bleibt.

Das Ferridcyankalium enthält 1 At. Ferridcyan, $3 \text{C}_2\text{N} + \text{Fe}_2$; von den 3 At. Cyan tritt 1 Atom aus und verbindet sich mit dem Wasserstoff der Jodwasserstoffsäure, macht also 1 At. Jod frei:



1 Atom Jod = 126,88 entspricht somit 1 At. Ferridcyankalium = 329,33; folglich ist 1 CC.-Zehend Flüssigkeit = $\frac{1}{10000}$ Atom = 0,032933 Grm. Ferridcyankalium.

0,5 Grm. Ferridcyankalium, in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure und Jodkalium zersetzt, erhielten 250 CC. schweflige Säure, von denen 100 CC. unmittelbar darauf = 12,6 CC. Jodlösung gefunden wurden, die halbzehend normal war. Es wurden 2,2 CC. Jodlösung für die überschüssige schweflige Säure gebraucht.

Die 250 CC. SO_2 sind = 31,5 CC. Jodlösung,

davon gehen ab . . . 2,2 CC. „

es bleiben also . . . 29,3 CC. Jodlösung = 14,65 CC.

Zehend-Normalflüssigkeit zu berechnen. $14,65 \times 0,032933$ geben 0,482 Grm. statt 0,500 Grm.

0,5 Ferridcyankalium, in gleicher Art behandelt, wurden durch 17 CC. Zinnchlorür entfärbt, welche sich als Ganzes noch einmal titrirt = 17,5 CC. Chromlösung zeigten. Nachdem Stärkelösung hinzugegeben

*) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 91, S. 240.

war, wurden noch 2 CC. Chromlösung verbraucht. Es sind also 17,5—2 = 15,5 CC. Chromlösung das Mass des Ferridcyankaliums. $15,5 \times 0,0032933$ giebt 0,510 Grm.

Die Uebereinstimmung ist nicht befriedigend.

Vierunddreissigstes Capitel.

Kupfer.

1 CC. Chromlösung	=	0,006336	Grm. Kupfer
1 CC. „	=	0,007936	„ Kupferoxyd
1 CC. „	=	0,024936	„ krystallisirtem Kupfervitriol.

Diese schon von de Haen *) ermittelte und nach dem Bunsen'schen Verfahren ausgeführte Bestimmungsmethode lässt sich auf die Streng'sche Methode übertragen. Statt der verdünnten schwefligen Säure und Jodlösung kann man Zinnchlorür und Chromlösung anwenden.

Wenn ein Kupferoxydsalz mit einem Jodmetall in Lösung zusammenkommt, so zersetzen sie sich nicht einfach in Kupferjodid, welches nicht zu existiren scheint, und ein entsprechendes Sauerstoffsalz, sondern es scheidet sich Kupferjodür als unlösliches Pulver aus und die Hälfte des Jod wird in Freiheit gesetzt. Man hat also nur dieses in Freiheit gesetzte Jod zu bestimmen, um den Kupfergehalt zu erhalten. De Haen setzte verdünnte schweflige Säure zu, bis die Jodfarbe verschwunden war, fügte Stärkelösung hinzu und titrirte dann mit Jodlösung von bekanntem Gehalt blau. Ich führte die Operation in der folgenden Art aus.

Ich löse das gewogene Kupfersalz in Wasser mit etwas Schwefelsäure, füge Stärkelösung und eine Auflösung von reinem Jodkalium im Ueberschuss zu, bringe das blaue Gemenge unter die Zinnchlorürbürette und lasse unter Umschwenken diese Flüssigkeit einlaufen, bis die blaue Farbe der Jodstärke verschwunden ist. Die Flüssigkeit ist dann von dem ausgeschiedenen Kupferjodür trüb und weiss. Darauf lasse ich Zehend-Normalchromlösung einlaufen, bis die blaue Farbe der Jodstärke wieder eintritt.

Da nur die Hälfte des Jods in Freiheit tritt, so sind für jedes Atom Jod zwei Atom Kupfer, resp. Kupfersalz in Anrechnung zu bringen.

Von einer Kupferlösung, welche im Litre 12,5 Grm. reinen Kupfervitriol enthielt, wurden 10 CC. herauspipettirt, mit Jodkalium und Stärke-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 91, S 237.

lösung versetzt und dann Zinnchlorür bis zur vollständigen Entfärbung hinzu gelassen. Es wurden 6 CC. davon zugelassen, und rückwärts 1,3 CC. Chromlösung zur Hervorbringung der blauen Farbe gebraucht. Das Zinnchlorür hatte die Stärke, dass 100 CC. desselben = 105,6 CC. Chromlösung waren. 6 CC. Zinnchlorür sind darnach = 6,336 CC. Chromlösung, davon 1,3 CC. Chromlösung abgezogen, lässt 5,036 CC. Chromlösung als Maass des ausgeschiedenen Jods, oder als Maass der Hälfte des Kupfervitriols. Nach dem angenommenen Atomgewicht des

Kupfervitriols würde 1 CC. Chromlösung äquivalent sein $\frac{1}{10000}$ At. oder 0,012468 Grm. Kupfervitriol. Da aber nur die Hälfte des Jods in Freiheit tritt, so muss für jedes CC. Chromlösung das Doppelte oder 0,024936 Grm. Kupfervitriol berechnet werden. $5,036 \times 0,024936$ giebt 0,1255 Grm. Kupfervitriol. Die 10 CC. der Lösung enthielten aber 0,1250 Grm.

20 CC. derselben Kupferlösung, welche also 0,250 Grm. Kupfervitriol enthielten, wurden in gleicher Weise behandelt. Es wurden gebraucht 11 CC. Zinnchlorür = 11,616 CC. Chromlösung, und dagegen gebraucht 1,6 CC. Chromlösung. Es sind also $11,616 - 1,6 = 10,016$ CC. Chromlösung das Maass des Kupfervitriols. $10,016 \times 0,024936$ giebt 0,24975 Grm. Kupfervitriol statt 0,250 Grm.

Diese Methode wird leider von vielen damit unverträglichen Dingen ausgeschlossen. Freie Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure, Eisenoxysalze und andere das Jodkalium zersetzende Substanzen sind zu vermeiden. Auch nimmt die Genauigkeit der Resultate ab, wenn man die mit Jodkalium vermischte Kupferlösung längere Zeit stehen lässt, bevor man schweflige Säure oder Zinnchlorür zusetzt. Vermeidet man diese Punkte, sowie auch, dass man die Lösungen nicht in sehr verdünntem Zustande mit einander mischt, so sind die Resultate genau. Fresenius ist der Ansicht, dass man mit Hülfe abgewogener Mengen reinen Kupfers oder abgemessener Mengen einer Kupfervitriollösung von bekanntem Gehalt die Stärke der Jodlösung ebenso gut feststellen könne, als mit saurem chromsaurem Kali. Wenn dem auch so ist, so möchte diese Titrestellung nicht entfernt mit jener durch arsenigsaures Natron verglichen werden können.

Eine andere Kupferbestimmung ist von Streng angegeben worden, die ebenfalls mit Chromlösung beendet wird. Sie hat mir keine befriedigende Resultate gegeben.

Das Kupfer soll aus seiner alkalischen Auflösung, welche durch weinsaures Kali und Aetzkali bewirkt wird, durch Erwärmen mit Traubenzucker als Oxydul niedergeschlagen werden, dann das Oxydul wieder durch Salzsäure gelöst, und nach Versetzung mit Stärkelösung und Jodkalium durch Chromlösung bestimmt werden. Da das gebildete Kupferchlorür die Jodstärke entfärbt, so musste die verbrauchte Menge der Chromlösung das Maass des gebildeten Kupferoxyduls sein. Bei dieser Analyse ist die Erkennung der Reaction schwierig, da die Farbe zu

sehr durch die ähnlichen Farben des Chromchlorids und Kupferchlorids gedeckt wird.

Es ist diese Kupferbestimmung ähnlich jener von Schwarz, welche im Abschnitte „Chamäleon“ beschrieben worden ist. Sie hat aber gegen diese mehrere Nachteile. Der erste ist der bereits erwähnte, dass die Farbe der Jodstärke jener der gebildeten Chrom- und Kupfersalze zu ähnlich sieht und deshalb leicht damit verwechselt werden kann; ein zweiter Uebelstand besteht darin, dass Kupferchlorür, mit Jodkalium versetzt, augenblicklich einen Niederschlag von Kupferjodür giebt. Da dieser Niederschlag sich nur allmählig bei zunehmendem Zusatz von chromsaurem Kali auflöst, so ist das Eintreten der blauen Farbe der Jodstärke nicht plötzlich, sondern die bereits gebildete Farbe verschwindet noch einigemal, bis sämtliches Kupferjodür gelöst ist. Es ist deshalb diese Kupferbestimmung minder gut, als die bereits beschriebene von Schwarz. Die Resultate, die ich damit erhalten habe, waren nicht der Art, dass sie mich zur Mittheilung veranlassen konnten.

Fünfunddreissigstes Capitel.

Chlor, Brom.

1 CC. Chromlösung = 0,003546 Grm. Chlor
 1 „ „ = 0,007997 „ Brom.

Die Bestimmung des Chlors, Jods und Broms gehört ganz eigentlich in die Abtheilung des arsenigsauren Natrons. Sie kann jedoch auch mit Zinnchlorür bewerkstelligt werden. Wenn das Chlor im freien Zustande bereits vorhanden ist, wie im Chlorwasser, so lässt man dieses aus der Pipette mitten in die abgemessene Menge von Zinnchlorür fließen, von welchem man eben den Titre genommen hat. Man schüttelt um, setzt Jodkalium und Stärkelösung zu, und erzeugt die blaue Farbe durch Chromlösung.

Wäre Chlor erst zu entwickeln und als Gas vom Zinnchlorür aufzufangen, so ist die Methode noch weniger an ihrem Platze, weil die Zinnchlorürlösung bei weitem nicht so leicht das Chlorgas absorbiert und während dieser Operation selbst einer Veränderung unterworfen ist, Uebelstände, welche bei dem arsenigsauren Natron nicht vorkommen.

Sechsenddreissigstes Capitel.

J o d.

- 97) 1 CC. Chromlösung = 0,012688 Grm. Jod,
 98) 1 „ „ = 0,016599 Grm. Jodkalium.

Um das freie Jod zu bestimmen, wird das Jod zwischen Uhrgläsern oder im Platintiegel abgewogen und sogleich in einen Mörser gebracht, in welchen man aus der bis 0 gefüllten Bürette Zinnchlorür laufen lässt, damit es sogleich von der Flüssigkeit bedeckt werde. Man zerreibt das Jod mit dem Pistill, unter der Vorsicht, nichts zu verspritzen. Sobald das vorhandene Zinnchlorür oxydirt ist, löst sich Jod mit gelber Farbe. Noch besser erkennt man diesen Moment, wenn man etwas Stärkelösung zusetzt, wo dann plötzlich die Flüssigkeit sich blau färbt. Man lässt jetzt mehr Zinnchlorür zufließen, wodurch die Flüssigkeit entfärbt wird, bis zuletzt nach der vollständigen Lösung des Jods die Flüssigkeit farblos bleibt. Wäre sogleich alles Jod in Jodkalium gelöst worden, so hätte man direct mit Zinnchlorür bis zur Entfärbung vorgehen können und damit die Analyse beendigen. Da sich das Jod in ganzen Stücken immer sehr langsam in Jodkalium löst, so hätte man demnach den Mörser zur Hilfe nehmen müssen, und in diesem offenen Gefässe ist es besser, wenn Zinnchlorür, als wenn freies Jod vorwaltet. In jedem Falle geht man mit dem Zinnchlorür nicht weit über den Punkt der Entfärbung und bestimmt den Ueberschuss rückwärts mit Chromlösung.

0,706 Grm. reines, trockenes Jod erhielt nach und nach 28,6 CC. Zinnchlorür = 55,9 CC. Chromlösung. Dagegen wurden verbraucht 0,4 CC. Chromlösung; es sind also 55,5 CC. Chromlösung das Maass des Jods. Dies giebt 0,704184 Grm. statt 0,706 Grm.

0,664 Grm. reines Jod erhielten nach und nach 28,6 CC. Zinnchlorür = 55,9 CC. Chromlösung. Dagegen 3,5 CC. Chromlösung. Es bleiben also 52,4 CC. Chromlösung zu berechnen. Diese geben 0,66485 Grm. statt 0,664 Grm. Jod.

0,5 Grm. gemeines englisches Jod erhielt nach und nach 20 CC. Zinnchlorür = 39,3 CC. Chromlösung, dagegen 1,1 CC. Chromlösung; es sind also 38,2 CC. Chromlösung das Maass des Jods.

38,2 mal 0,012688 ist 0,4846 Grm. = 96,92 Proc. Jod.

Auch hier ist die Methode mit arsenigsauerm Natron vorzuziehen, da man während der längeren Behandlung im offenen Mörser eine Einwirkung des Sauerstoffs der Luft nicht zu befürchten hat.

Siebenunddreissigstes Capitel.

Chlorsäure.

1 CC. Chromlösung = 0,002043 Grm. chlorsaurem Kali

1 „ „ = 0,001258 Grm. Chlorsäure.

Die Bestimmung der Chlorsäure nach der vorliegenden Methode ist jetzt leicht und sicher. Nach der Methode von Bunsen wird das chlorsaure Salz mit starker Salzsäure destillirt und die entwickelten 6 Atome Chlor in Jodkalium aufgefangen, dann das ausgeschiedene Jod mit schwefliger Säure und Jodlösung bestimmt. Die Berührung des Chlors mit Kork, Kautschuk, dann die Möglichkeit eines Verlustes empfehlen diese Methode weniger.

Nach Streng werden die chlorsauren Salze mit starker Salzsäure und einem Ueberschuss von Zinnchlorür erhitzt und nach der Zersetzung der Rest des Zinnchlorürs mit Chromlösung bestimmt. Bei dieser Operation wird kein Chlor frei, sondern augenblicklich von dem Zinnchlorür gebunden. Wenn der innere Raum des Gefässes oder die Flüssigkeit gelb werden, so fehlt es an Zinnchlorür und die Arbeit ist verdorben. Die Flüssigkeit kommt nur mit Glas in Berührung. Die vollständige Zersetzung findet erst nach längerer Erwärmung, oder einmaliger Erhitzung bis zum Sieden statt. Ich bediene mich zu dieser Arbeit der schon früher beschriebenen Flasche mit Kautschukventil, welches den Wiedereintritt der Luft beim Erkalten verhindert. Das chlorsaure Kali ($\text{ClO}_5 + \text{KO}$) giebt seine 6 At. Sauerstoff an Zinnchlorür ab, und da unsere Chromflüssigkeit im Litre nur $\frac{1}{10}$ Atom disponibeln Sauerstoff

enthält, jeder CC. also $\frac{1}{10000}$ Atom, so tritt das chlorsaure Kali mit dem sechsten Theil seines Atomgewichts auf. Dasselbe ist vollständig 122,57, davon ist der sechste Theil 20,43 Grm. und weil unsere Flüssigkeiten alle Zehend verdünnt sind, würden einem Litre Chromlösung 2,043 Grm. chlorsaures Kali entsprechen; jeder CC. Chromlösung entspricht demnach 0,002043 Grm. chlorsaurem Kali.

0,2 Grm. chlorsaures Kali wurden mit 120 CC. Zinnchlorür, welche gleich 120 CC. Chromlösung gestellt waren, und Salzsäure erhitzt. Die erkaltete Flüssigkeit forderte noch 22,8 CC. Chromlösung, Es waren also $120 - 22,8 = 97,2$ CC. Chromlösung äquivalent der Wirkung von 0,2 Grm. chlorsauren Kali.

$97,2 \times 0,002043$ giebt $0,1986$ Grm. statt 0,2 Grm.

Man vergesse nicht, dem Gemenge reichlich Salzsäure zuzusetzen ohne welche die Zersetzung gar nicht vor sich geht und bis zum Sieden zu erhitzen. Um voraus die nöthige Menge Zinnchlorür nicht zu klein

zu nehmen. bemerkte man, dass man auf $\frac{1}{4}$ Grm. chloresäures Kali so viel Zinnchlorür zu nehmen habe, als etwa 125 CC. Chromlösung entspricht.

Chlorsäure kann ohne Destillation nicht mit arsenigsaurem Natron geprüft werden, es sei denn, dass man erst mit Salzsäure und nachher wieder mit kohlensaurem Natron übersättige, was aber umständlich ist.

Dagegen können unterchlorigsaure Alkalien, Chlorkalk ungemein leichter mit arsenigsaurem Natron als mit Zinnchlorür gemessen werden. Beim Einbringen desselben in die saure Zinnchlorürlösung kann ein Verlust von Chlor fast gar nicht vermieden werden.

Achtunddreissigstes Capitel.

Jod- und Bromsäure.

1 CC. Chromlösung = 0,002784 Grm. bromsaurem Kali
 1 „ „ „ = 0,001999 „ Bromsäure.

Sie werden in derselben Art behandelt, wie im vorigen Capitel bei Chlorsäure beschrieben wurde.

Die Jodsäure zersetzt sich mit rauchender Salzsäure in der Art, dass 4 At. Chlor übergehen, während 1 At. Jodchlorür in der rückständigen Flüssigkeit bleibt.

Neununddreissigstes Capitel.

Blei, Mangan, Kobalt, Nickel.

Streng hat seine Methode auch auf die oben genannten Metalle ausgedehnt. Er fällt sie aus ihren Lösungen durch Kochen mit Chlorkalklösung als Hyperoxyde, wäscht diese aus, reducirt sie mit Zinnchlorür und bestimmt den Rest desselben mit Chromlösung. Eine genaue experimentale Prüfung dieser Arbeiten schien erst dann die darauf gelegte Mühe zu verlohnen, wenn die an der Chromanalyse haftenden kleinen Mängel beseitigt wären. Ich kann mich deshalb auf die Angaben des Entdeckers hier beschränken.

B l e i.

Sowohl die löslichen Bleisalze als auch das gefällte schwefelsaure Bleioxyd werden durch Kochen mit Chlorkalklösung in neutraler Flüssigkeit als Bleihyperoxyd gefällt. Hat man das schwefelsaure Bleioxyd

gefällt und dadurch das Blei von anderen Stoffen getrennt, so ist am Ende die Wägung im geglühten Zustande das einfachste und sicherste Verfahren. Wenn aber das schwefelsaure Bleioxyd aus Oxydation von Bleiglanz herrührt, also fremde Stoffe beigemischt enthalten kann, so ist seine maassanalytische Bestimmung sehr erwünscht.

Streng erhitzt das Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd längere Zeit mit Chlorkalklösung im Wasserbade, wobei man das Zusammenballen durch öfteres Umschütteln zu verhüten hat. Das Hyperoxyd wird abgewaschen, mit einer Spritzflasche vom Filter entfernt und in der angegebenen Weise sein Gehalt an freiem Sauerstoff bestimmt.

M a n g a n.

Die etwas alkalisch gemachte Flüssigkeit, welche natürlich einen Niederschlag enthält, wird mit Chlorkalklösung in der Wärme digerirt und das gebildete Manganhyperoxyd in bekannter Weise bestimmt. Es dürfen natürlich keine zwei Metalle vorhanden sein, welche durch Chlorkalk als Hyperoxyde gefällt werden. Hat man das Manganhyperoxyd ausgewaschen auf dem Filtrum, so steht auch nichts seiner directen Bestimmung durch Glühen und Wägen als Mn_3O_4 entgegen.

Kobalt und Nickel.

Sie sollen in gleicher Art behandelt werden. Das Messen der Hyperoxyde durch Titriren ist ein Wägen, aber kein Trennen. Sind beide Metalle beisammen, so müssen sie erst durch analytische Operationen getrennt werden, ehe man sie messen kann.

IV.

Friedrich Mohr.

Arsenigsäures Natron gegen Jodlösung.

(Chlorometrie, Sulfhydrometrie).

Die im Folgenden zu beschreibende Methode der Oxydations- und Reductionsanalyse ist, wie die der vorangehenden Abschnitte, durch allmälige Verbesserungen und Zusätze zu derjenigen Vollkommenheit gekommen, welche sie jetzt besitzt.

Die erste Anwendung der arsenigen Säure zur Maassanalyse rührt wieder von Gay-Lussac*) her, welcher darauf ein chlorometrisches Verfahren gründete. Er löste die arsenige Säure in Salzsäure auf, versetzte die Lösung mit schwefelsaurer Indiglösung und gab nun Chlorkalk hinzu, bis das Verschwinden der blauen Farbe des Indigs ein leichtes Vorwalten des Chlors anzeigte. Dieses Verschwinden der Farbe tritt aber nicht plötzlich, sondern ganz allmähig ein, indem das örtlich zerstörte Pigment des Indigs durch einen Ueberschuss von arseniger Säure in einem anderen Theile der Flüssigkeit nicht wieder hergestellt werden konnte. Wenn der letzte Antheil arseniger Säure verschwand, war auch schon der grösste Theil der Indigfarbe zerstört. Es entstand daher eine Unsicherheit in der Beurtheilung des Endes der Operation, welche bei den Chlorkalkfabrikanten den Wunsch nach einer anderen Methode hervorrief.

Ein solches Verfahren ist denn auch von Penot**) mitgetheilt worden. Mit Beibehaltung der arsenigen Säure hat er das Verfahren von Gay-Lussac so verbessert, dass es nun gleichbleibende, scharfe

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XVIII, S. 18.

**) Dingler's polyt. Journal, Bd, 127, S. 134 und Bd. 129, S. 286.

und richtige Resultate giebt. Er löst nämlich die arsenige Säure statt in Salzsäure in kohlen-saurem Natron auf und findet das Ende der Operation durch Betupfung eines von ihm angegebenen Jodkleisterpapiers, wodurch ein blauer Flecken auf dem bis dahin weiss gebliebenen Papier entsteht. Nebenbei gesagt, ist das von Penot angegebene Jodnatrium-Kleisterpapier ganz unzweckmässig bereitet, weil es auch mit reinen Säuren einen blauen Flecken giebt, da es immer jodigsaures Natron enthält. Es muss also reines Jodkalium und Kleister zusammen angewendet werden. Penot hat hierbei zwei glückliche Griffe gethan, nämlich die äusserst empfindliche Jodreaction hinzugerufen zu haben, und statt der sauren Arsenikchlorürlösung eine neutrale oder basische Lösung des arsenigsauren Natrons angewendet zu haben. Die Bedeutung dieser letzteren Verbesserung hat Penot nicht vollständig erkannt.

Die Anwendung der arsenigen Säure in neutraler oder basischer Verbindung hat eine andere Bedeutung, als die blosser Veränderung des Lösungsmittels. Im arsenigsauren Natron hat die arsenige Säure eine weit grössere Verwandtschaft zu Sauerstoff, Chlor, Jod, als im freien Zustande oder im Arsenikchlorür.

Wenn man Stärkelösung mit Jod blau färbt und diese Flüssigkeit in arsenigsaures Natron giesst, so wird die Farbe augenblicklich vernichtet; löst man aber die arsenige Säure in Salzsäure, oder macht man die Lösung des arsenigsauren Natrons sauer, so geschieht dies nicht.

Die an Alkalien gebundene arsenige Säure ist demnach im Stande, der Jodstärke das Jod zu entziehen und selbst in Arseniksäure überzugehen, während das Jod sich in Jodwasserstoff verwandelt; die freie arsenige Säure kann dies nicht. Es ist deshalb auch möglich, in alkalischer Lösung die Jodreaction anzuwenden, während bei saurer Lösung der erste Tropfen von Chlorkalk, Chlorwasser, chromsaurem Kali die blaue Farbe erzeugt, was anzeigt, dass eine Oxydation der arsenigen Säure nicht stattfindet. Die blaue Farbe der Jodstärke wird von kohlen-saurem Natron nicht aufgehoben; es ist deshalb zulässig, der arsenigen Säure eine grössere Menge kohlen-saures Natron zuzusetzen. Die Nothwendigkeit dieses Zusatzes ergibt sich aus dem folgenden Versuche.

Wenn man sich eine normale Jodlösung von $\frac{1}{10}$ Atom (= 12,688 Grm.) Jod im Litre bereitet und eine normale arsenigsaure Natronlösung von $\frac{1}{20}$ Atom = 4,95 Grm. (weil die arsenige Säure 2 Atom Sauerstoff aufnimmt, wird die Hälfte eines zehntel Atoms genommen) arseniger Säure mit 14,5 Grm. krystallisirtem kohlen-saurem Natron, so müssten beide Lösungen eigentlich äquivalent sein, d. h. sich in gleichen Volumen genau sättigen. Als ich nun 10 CC. arsenigsaure Natronlösung mit Stärke versetzte, trat bei Zusatz von 7 CC. Jodlösung schon die blaue Farbe ein. Es war nämlich das Jod in Jodwasserstoffsäure übergegangen und hatte einen Theil der arsenigen Säure vom Natron verdrängt. Die freie arsenige Säure entfärbt aber die Jodstärke nicht, und es trat die Reaction deshalb früher ein, entsprechend

der vorhandenen Menge Natrons. Wurde nun kohlen-saures Natron zugesetzt, so verschwand die blaue Farbe sogleich wieder und trat erst bei 10 CC. Jodlösung wieder ein, konnte aber auch nun durch einen ferneren Zusatz von kohlen-saurem Natron nicht mehr weggenommen werden. Es ist deshalb die stark alkalische Lösung des arsenig-sauren Natrons ein vortreffliches Maass für freies Chlor, freies Jod, Chlorkalk und dergleichen, und hierin besteht das Eigenthümliche der arsenigen Säure, dass sie, neben ihrer hoch anzuschlagenden Unempfindlichkeit gegen atmosphärischen Sauerstoff, bis jetzt der einzige Körper ist, welcher in einer alkalischen Lösung diese Oxydationsfähigkeit besitzt und gleichbleibend behält. Alle die anderen chlorometrischen Mittel, wie Eisenoxydul, Zinnchlorür, schweflige Säure, sind sauer und entwickeln aus dem Chlorkalk immer Chlorgas, welches der Messung entgeht. Otto sagt bei dieser Gelegenheit (s. Ausführliches Lehrbuch der Chemie 2. Aufl., Bd. 3, S. 426): „nach jedem Eingiessen der Chlorkalkflüssigkeit in die Eisenvitriollösung zeigt sich der Geruch des Chlors, besonders wenn die Eisenvitriollösung stark angesäuert wurde.“ Dieser Umstand vermindert offenbar die Genauigkeit der Methode, weil er je nach dem sauren Zusande der Eisenvitriollösung verschieden stark eintritt. Er findet natürlich auch bei Anwendung des sauren Arsenikchlorürs statt, und ich muss in diesem Falle der Ansicht Otto's ganz beistimmen, dass der Eisenvitriol der giftigen arsenigen Säure vorzuziehen sei. Wird aber die arsenige Säure in alkalischer Lösung angewendet, so findet dieser Verlust von Chlorgas gar nicht statt, und es ist die Möglichkeit gegeben, mit Vermeidung der Betupfungsmethode die äusserst empfindliche Jodreaction in der Flüssigkeit selbst hervorzurufen. Um diesen Preis muss ich der arsenigen Säure wieder den Vorzug geben, der durch ihre Titreständigkeit wesentlich erhöht wird.

Es findet bei dieser Reaction ein ganz ähnlicher Kampf der Verwandtschaften statt, wie bei dem Verfahren von Bunsen. Dort zersetzte sich schweflige Säure mit Jodlösung in Schwefelsäure und Jodwasserstoff, und bei einem anderen Concentrationsgrade ging Jodwasserstoff mit Schwefelsäure rückwärts in freies Jod und schweflige Säure über. Ganz ebenso ist es hier. Arsenige Säure und Jod gehen bei Gegenwart von Alkalien in Arseniksäure und Jodmetall oder Jodwasserstoff über, dagegen zersetzen sich freie Arseniksäure und Jodmetall oder Jodwasserstoff in freies Jod und arsenige Säure. Ich habe dieserhalb die folgenden Versuche angestellt.

Arseniksäure, durch Abdampfen von arseniger Säure mit Salz- und Salpetersäure dargestellt, kann aufs Schärfste auf einen Rückhalt von arseniger Säure geprüft werden, wenn man sie mit kohlen-saurem Natron übersättigt, mit Stärkelösung versetzt und eine Jodlösung hinzufügt. Der erste Tropfen Jodlösung muss die blaue Farbe der Stärke hervorbringen. Verschwindet die blaue Stelle beim Umschütteln, so ist arsenige Säure vorhanden und es muss eine neue Oxydation eingeleitet

werden. Eine Arseniksäure, welche dieser Bedingung entsprach und bei dem ersten Tropfen Jodlösung sich blau färbte, wurde in Wasser gelöst und etwas Jodkaliumlösung hinzugefügt. Nach wenigen Augenblicken färbte sich die Flüssigkeit braun von ausgeschiedenem Jod.

Wurde vorher Stärkelösung zugesetzt, so entstand bald eine tief blaue Farbe.

Sehr verdünnte Arseniksäure, mit Stärkelösung und Jodkalium versetzt, zeigte keine Zersetzung. Wurden aber einige Tropfen Schwefelsäure zugefügt, so trat sogleich die blaue Farbe der Jodstärke auf. Den letzten Fall könnte man vielleicht durch die Wirkung der Schwefelsäure auf Jodwasserstoff erklären wollen; bei dem ersten Falle, wo reine Arseniksäure vorhanden war, ist dies jedoch nicht zulässig. Die Arseniksäure scheidet aus Jodkalium Jodwasserstoff aus, und dies zersetzt sich mit freier Arseniksäure, wie die blaue Färbung aufs Bestimmteste nachweist. Damit also die gebildete Arseniksäure, wie bei Bunsen die Schwefelsäure, nicht rückwärts zersetzt werden könne, oder mindestens das Fortschreiten der normalen Zersetzung auf einem gewissen Punkte hemmen könne, wird hier wie dort die Wirkung der freien Säure durch die Gegenwart des Alkalis vernichtet.

Die arsenige Säure kann nicht gegen saures chromsaures Kali angewendet werden; in alkalischer Lösung wird das saure chromsaure Kali nicht davon zersetzt und in saurer Lösung hebt die arsenige Säure die Farbe der Jodstärke nicht auf.

Dass das arsenigsaure Natron die Jodstärke entfärbt, muss offenbar der durch die vorhandene Basis erhöhten Affinität der arsenigen Säure zum Sauerstoff, um Arseniksäure zu bilden, zugeschrieben werden, gerade wie auch das Zink das Wasser nicht zersetzt, wenn nicht eine Säure vorhanden ist.

Bei diesen Versuchen mit arsenigsaurem Natron direct Chlornatron, Chlorkalk und Chlorwasser zu titriren, glaubte ich das Penot'sche Verfahren dadurch zu verbessern, dass ich dem in bestimmter Menge abgemessenen arsenigsauren Natron Jodkalium und Kleister zusetzte und nun die chlorhaltige Flüssigkeit aus der Bürette hinzugab. Ich bekam jedoch dicht hinter einander so widersprechende Resultate, dass sie mich in Verzweiflung setzten, weil ich den Grund davon nicht sogleich fand.

Die Reaction war ja in beiden Fällen dieselbe, nur in meinen Versuchen ungleich bequemer angewendet. Auf 10 CC. arsenigsauren Natrons gebrauchte ich dicht hinter einander von demselben Chlorwasser 17,8, dann 21 und 29,5 CC., bis die blaue Farbe eintrat; ebenso gebrauchte ich von einem frisch bereiteten Chlornatron 9,3, dann 9,5 und 10,5 CC.

Der Grund dieser Ungleichheit liegt in der localen Wirkung des Chlors und Chlorkalks auf die Stärke. Je nachdem man mehr oder weniger Stärke zugeibt, oder beim Zugießen des Chlors einmal mehr verdünnt hat, oder stärker schüttelt, fallen die Zahlen ungleich aus.

Schüttelt man wenig, so wird örtlich Stärke vom Chlor zersetzt, nachdem die an jener Stelle befindliche arsenige Säure bereits oxydirt ist.

Es folgt also einfach aus diesen Thatsachen, dass man eine chlorhaltige Flüssigkeit nicht zu einer stärkehaltigen bringen darf, um die Jodreaction in der Flüssigkeit hervorzubringen. Es ging mir auch dadurch ein Licht auf, warum Penot die mühsame Methode der Betupfung annimmt, während doch die Reaction in der Flüssigkeit so nahe lag. Bei Penot bleibt der Kleister auf dem Papier und kommt nicht mit dem Chlorzusatz in Berührung, bis die Flüssigkeit gemischt und also auch das Chlor gebunden ist. Es giebt also die Penot'sche Methode richtige Resultate, obgleich sie wegen der Betupfung noch lange nicht bequem ist.

Bringt man das Chlorwasser in Jodkalium, so wird eine äquivalente Menge Jod ausgeschieden. Diese kann man ganz ruhig zu einer stärkehaltigen Flüssigkeit setzen, weil freies Jod die Stärke nicht zersetzt. Man müsste also die Operation mit einer titrirten Jodlösung zu beendigen suchen, wie dies auch Bunsen thut.

Mit Benutzung aller dieser Thatsachen lässt sich die Chlorometrie auf ein sehr genaues und sehr einfaches Verfahren zurückführen. Sie unterscheidet sich von den Methoden von Bunsen und Streng wesentlich dadurch, dass sie mit alkalischen Flüssigkeiten arbeitet, während jene Methoden ganz richtig saure Flüssigkeiten anwenden, da die vielen von ihnen hineingezogenen Metalloxyde in alkalischen Flüssigkeiten nicht löslich sind.

Chlor und Jod, die zu sauren Flüssigkeiten keine Affinitäten besitzen, werden aus eben diesem Grunde besser in alkalischen behandelt.

Vierzigstes Capitel.

Bereitung der Maassflüssigkeiten.

a) Zehend-Normal arsenigsäure Natronlösung.

Wir haben zwei Flüssigkeiten, welche sich wechselseitig zersetzen, 1) arsenigsäure Natronlösung, 2) Jodlösung.

Beide könnten als Grundlage dieser Methode genommen werden, da beide aus leicht rein zu beschaffenden und abzuwägenden Körpern dargestellt werden. Bunsen hat die Jodlösung als Grundlage genom-

men, nachdem er den Jodgehalt durch eine Gewichtsanalyse oder durch Vergleich mit saurem chromsaurem Kali bestimmt hat. Die Lösung des Jods in Jodkalium ist allerdings sehr beständig, was Zersetzung angeht, aber durchaus nicht, was Verflüchtigung betrifft. Selbst die verdünnteste Jodlösung haucht Joddampf aus, und bei etwas höherer Temperatur sieht man den leeren Raum der Flasche mit einem lichterrothen Dampfe gefüllt. Büretten, welche mit Steinkugeln bedeckt über Nacht gefüllt standen, zeigten in den oberen Schichten der Flüssigkeit eine merkbar lichtere Farbe durch Verdunstung von Jod. Die kleine Menge Flüssigkeit, welche unter dem Quetschhahn in den Ausflussröhren bleibt, ist am folgenden Tage fast ganz entfärbt. Wenn man eine mit Jodlösung gefüllte Flasche öfter geöffnet hat, was beim Einfüllen der kleinen Mengen in Büretten häufig vorkommen muss, so wird der Inhalt immer schwächer von Gehalt, wie ich es bei dem Titrenehmen gegen arsenige Säure immer gefunden habe. Es bleibt alsdann nichts übrig, als durch eine neue Analyse mit saurem chromsaurem Kali den Werth der Jodlösung festzustellen. Flüchtigkeit ist die schlimmste Eigenschaft eines zum Urmaass bestimmten Körpers. Da wir in der arsenigen Säure einen sehr leicht rein zu beschaffenden pulverigen, nicht hygroskopischen und nicht flüchtigen Körper besitzen, so geben diese äusseren Bedingungen der arsenigen Säure den Vorzug vor dem Jod, welches flüchtig und viel leichter mit Wasser und Chlor verunreinigt sein kann. Ich habe deshalb die arsenige Säure als Grundlage der Methode gewählt. Die arsenige Säure muss vollkommen rein sein. Die schärfste Probe, die man damit vornehmen kann, ist ihre absolute Flüchtigkeit. Man bringt einen kleinen Theil derselben auf einen Platinspatel oder ein Blech und verflüchtigt denselben mit einer Weingeistflamme in dem sogenannten geschlossenen Arbeitsorte. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass man die aufsteigenden weissen geruchlosen Dämpfe sorgfältig zu vermeiden habe. Hat man keinen geschlossenen Arbeitsort, worin bloss die Apparate und Hände des Chemikers eingehen, sein übriger Körper aber davor bleibt, so halte man Lampe und Spatel in einen Ofen oder gut ziehenden Heerdraum. Wenn die farblose arsenige Säure vollkommen verfliegt, so kann sie ohne Weiteres angewendet werden. Die natürliche Gestalt der aus den Gifthütten erhaltenen arsenigen Säure in den porzellanartigen milchweissen Stücken, die in der Mitte noch häufig Reste der glasigen Säure haben, giebt genügende Sicherheit, dass nicht etwa andere flüchtige Stoffe, wie Salmiak, Schwefel vorhanden seien. Nicht flüchtige Stoffe werden durch den Sublimationsversuch verrathen. Man kann denselben auch in einer Probirröhre oder in einem kleinen Kölbchen vornehmen, in welchem Falle man jedes Entweichen von Dämpfen leicht vermeiden kann. Endlich ist es auch nicht schwierig, durch Sublimation sich eine ganz zuverlässig reine Substanz zu verschaffen.

Von dieser geprüften arsenigen Säure zerreiße man sich eine grössere Menge in einem Porzellammörser zu feinem Pulver und bewahre es

in einem sehr starken, weithalsigen Glase, damit man beim Wägen mit dem Löffel ins Glas kommen kann. Den Pfropf verbinde man mit starkem Papier, bezeichne das Glas mit grosser Schrift auf auffallend gefärbtem Papier und zum Ueberfluss noch mit einem in die Augen fallenden Zeichen, Totenkopf oder Kreuz, kurz man Sorge dafür, dass nicht durch Versäumniss von Vorsichtsmaassregeln, die in eines Jeden Gewalt liegen, eine Verwechslung möglich werde, welche sehr ernstliche Folgen haben könnte. Namentlich wird man das Glas nicht in einem offenen Repositorium stehen lassen, sondern unter Schloss bewahren.

Zur Darstellung der Normalflüssigkeit stellt man das geöffnete Glas eine Nacht unter eine Glasglocke mit Chlorcalcium und wägt dann auf einer genauen Wage auf einem Schiffehen von einer der Länge nach gesprengten Glasröhre die nöthige Menge ab.

Das Atomgewicht des Arsenikmetalls ist 75; dazu kommen 3 Atom Sauerstoff = 24, so dass das Atomgewicht der arsenigen Säure 99 ist; zu einer Zehend-Lösung würden also 9,9 Grm. genommen werden müssen. Da aber die arsenige Säure (AsO_3), um in Arseniksäure (AsO_5) überzugehen, 2 Atom Sauerstoff aufnimmt, so müssen wir, um eine solche Flüssigkeit zu erhalten, von der 1 Litre $\frac{1}{10}$ Atom Sauerstoff aufnimmt oder abgibt, die Hälfte der obigen Zahl nehmen, also 4,95 Grm.

Es ist dies, so lange das Atomgewicht nicht geändert wird, die unveränderliche Normalzahl der arsenigen Säure für Zehend-Normalflüssigkeit. Man wäge also 4,95 Grm. reiner trockener arseniger Säure ab, bringe sie ohne Verlust in eine kleine Kochflasche und giesse eine klare Lösung von chemisch reinem kohlensaurem Natron hinzu. Dieses Salz muss in jedem Falle auf seine Reinheit von schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Natron geprüft werden. Man fügt ihm Stärkelösung zu und dann einen Tropfen Jodlösung. Es muss sogleich eine blaue Farbe entstehen. Sollte das kohlensaure Natron dieser Bedingung nicht entsprechen, so möchte es Aufenthalt veranlassen, wenn man es erst reinigen wollte. Ich ziehe dann vor, das doppelt kohlen-saure Natron anzuwenden, welches diese Salze nicht enthalten kann. Reste von schwefelsaurem Natron oder Chlornatrium schaden nicht. Mit Stärke und Jodlösung wird es augenblicklich blau. Man gebe ungefähr 10 Grm. doppelt kohlen-saures Natron hinzu und erhitze, bis sich die arsenige Säure unter Aufbrausen zu einer ganz klaren Flüssigkeit gelöst hat.

Anfänglich schwimmt das Pulver in kugelförmigen Massen auf der Flüssigkeit, welche aber bald bei zunehmender Wärme verschwinden. Die klare Lösung giesst man in eine Litreflasche, welche schon etwas destillirtes Wasser enthält, spült reichlich die Kochflasche nach, füllt endlich unter Beobachtung der Normaltemperatur bis zur Marke am Halse der Flasche an und vermischt durch heftiges Schütteln.

Ich habe diese Flüssigkeit ganz unempfindlich gegen atmosphärischen Sauerstoff gefunden, während ihr Fresenius eine bisher nicht beobachtete grosse Oxydirbarkeit zuschreibt. Ich habe Normalflüssigkeiten mit derselben arsenigen Säure bereitet, von sehr ungleichem Alter untersucht und sie absolut gleich stark gefunden. Sie geben mit Silberlösung reine hellgelbe Niederschläge ohne eine Beimischung von Rothbraun, welches die Farbe des arseniksauren Silberoxyds ist, und gebrauchen alle gleichviel Jodlösung, sowohl die 18 Monat als die zwei Stunden alte Flüssigkeit. Nachdem ich meine desfallsigen Beobachtungen schon vor längerer Zeit festgestellt hatte, prüfte ich das Verhalten nach ferneren 3 Monaten noch einmal und fand es vollkommen ungeändert, so dass ich die gut bereitete arsenigsaurer Natronlösung als eine vollkommen titreständige Flüssigkeit ansehe. Wenn man aber arsenigsaurer Natron mit einer kleinen Menge schwefliger Natron versetzt und in offenen Gefässen stehen lässt, so dauert es nicht lange, dass man auch Arseniksäure in der Flüssigkeit findet. Indem das schwefliger Natron sich oxydirt, steckt es auch die arsenige Säure mit der Oxydationsbewegung an. Von derselben Lösung, welche ich bereits 10 Monate ohne Titrestveränderung aufbewahrt hatte, brachte ich eine kleine Menge in einen Kolben und fügte einige Krystalle schwefliger Natron hinzu. Nach 14 Tagen gab die Lösung mit Silberlösung einen rothbraunen Niederschlag und mit Magnesiainmixtur den charakteristischen grobkörnigen krystallinischen Niederschlag des arseniksauren Bittererde-Ammoniaks in reichlicher Menge. Unterschwefliger Natron hatte mir in 14 Tagen diese Erscheinungen noch nicht gezeigt, trat aber später auch damit ein. Reine Arseniklösung wurde in einem offenen Gefässe acht Tage lang in einen geheizten Trockenschrank gestellt, hatte aber in dieser Zeit nicht die kleinste Menge von Arseniksäure gebildet. Man ersieht hieraus die Nothwendigkeit, ein chemisch reines kohlensaures Natron zur Lösung anzuwenden, wozu sich dann wieder das doppelt kohlensaure Salz empfiehlt.

Es ist demnach die von mir vorgeschlagene Combination die einzige, welche mit zwei ganz unveränderlichen Flüssigkeiten versehen ist. Beim Gebrauche der Arseniklösung hat man zuerst zu prüfen, ob sie genug Alkali enthalte. Man versetzt sie mit Stärkelösung und titirt sie mit Jodlösung blau. Jetzt fügt man eine kleine Menge reine kohlen-saurer Natronlösung oder doppelt kohlen-saurer Natron in Pulver hinzu und beobachtet, ob die blaue Farbe noch einmal verschwindet. Geschieht es, so muss man, um sicher zu sein, bei jeder Analyse einen Zusatz von kohlen-saurer Natron geben. Man kann dies auch ein für allemal bei der Darstellung der Normalflüssigkeit thun.

b) Die Jodlösung.

Man kann die Jodlösung beliebig stark machen oder ihr einen ganz bestimmten Titre geben. Die Jodlösung von unbekanntem Gehalt wird mit arsenigsaurem Natron gemessen und ihre Volumina darauf zurückgeführt. Es wäre demnach an sich jede vorhandene Lösung des Jods in Jodkalium brauchbar. Um jedoch eine hohe Genauigkeit zu erreichen, ist es zweckmässig, der Jodlösung eine bedeutende Verdünnung zu geben. Nimmt man die Jodlösung so stark, wie die des arsenigsauren Natrons, so ist sie noch so concentrirt, dass ein Tropfen zu viel eine intensiv blaue Farbe erzeugt. Bei der grossen Empfindlichkeit der Stärkereaction gegen Jod können wir den Vortheil einer starken Verdünnung benutzen.

Man kann jedes Jod, auch feuchtes oder chlorhaltiges gebrauchen, da die Stärke der Lösung nach einem Versuche bestimmt wird und das Chlor von dem Jodkalium gebunden wird. Es ist jedoch sehr zweckmässig, sich eines reinen trockenen Jods zu bedienen, wie man es auch im Handel haben kann, um sich durch eine einzige Wägung eine immer gleich starke Lösung bereiten zu können.

Das Atomgewicht des Jods ist 126,88, und es würden zu einer Zehend-Lösung 12,688 Grm. Jod abzuwägen und mit Jodkalium zu 1 Litre zu lösen sein. Diese Flüssigkeit ist noch so stark gefärbt, dass man bei Büretten von 15 — 16 Millimeter Dicke kaum mehr hindurchsehen kann, um den hohlen Spiegel der Flüssigkeit ablesen zu können; sie ist aber noch nicht tief genug gefärbt, um den dünnen und geraden Rand derselben am Glase ablesen zu können. Ich ziehe deshalb vor, den zehnten Theil dieser Menge oder 1,269 Grm. Jod abzuwägen, und diesen zu einem Litre zu verdünnen. Besitzt man eine grössere Flasche, etwa zu 5 Litre, und gebraucht man diese Flüssigkeit häufig, wie in chemischen Laboratorien, oder in Fabriken, welche gerade damit zu thun haben, so kann man sich bei der grossen Haltbarkeit dieser Flüssigkeit grössere Mengen mit einer Wägung machen und 6,344 Grm. Jod zu 5 Litre, oder 12,688 Grm. Jod zu 10 Litre auflösen.

Die mit reinem Jod so bereitete Flüssigkeit ist Hundert Normal, d. h. sie enthält in einem Litre $\frac{1}{100}$ Atom in Grammen, und man könnte direct alle Analysen darnach berechnen. Um jedoch nicht die Zahl der Systeme und Tabellen überflüssig zu vermehren, ist es vorzuziehen, die verbrauchten CC. sogleich auf arsenigsaures Natron zu reduciren, indem man das Komma um eine Stelle zur Linken rückt.

Jede Jodlösung muss auf die Zehend Normallösung des arsenigsauren Natrons gestellt werden. Man lässt aus derselben Bürette, die zum Messen dieser Lösung dient, 5 oder 10 CC. ausfliessen, versetzt sie mit frisch bereiteter Stärkelösung und etwas doppelt kohlsaurem Natron

und titirt sie mit der Jodlösung blau. Trifft dies genau zu, dass von der Jodlösung zehnmal so viel Cubikcentimeter als von der des arsenigsauren Natrons gebraucht wurden, so ist die Jodlösung genau Hundertnormal, und man zählt ihre Cubikcentimeter nach arsenigsaurem Natron, wenn man sie durch 10 dividirt. Trifft es nicht genau zu, so hilft man sich durch Anfertigung eines Täfelchens, welches nur so lange brauchbar ist, als man von derselben Flüssigkeit oder von einer von demselben Jod in gleicher Art bereiteten Vorrath hat.

In einem speciellen Falle wurde so verfahren:

1,27 Grm. Jod wurden zu 1 Litre gelöst und in eine lange Bürette eingefüllt.

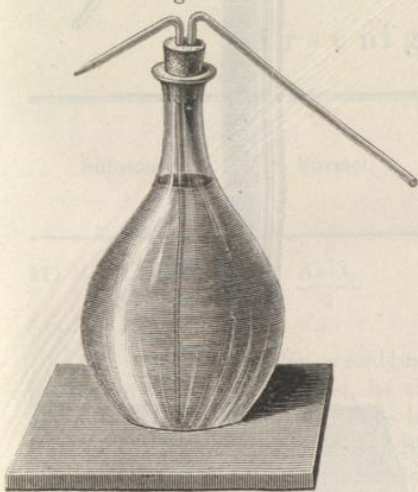
5 CC. arsenigsaures Natron erforderten

1) 50,6 CC. Jodlösung,

2) 50,6 „ „

demnach ist 1 CC. Jodlösung = $\frac{5}{50,6} = 0,09881$ CC. arsenigsaure Natronlösung, und es entsteht das Täfelchen:

Fig. 97.



Jodlösung.

CC. Jodlösung.	CC. Arseniklösung.
1	0,09881
2	0,19762
3	0,29643
4	0,39524
5	0,49405
6	0,59286
7	0,69167
8	0,79048
9	0,88929

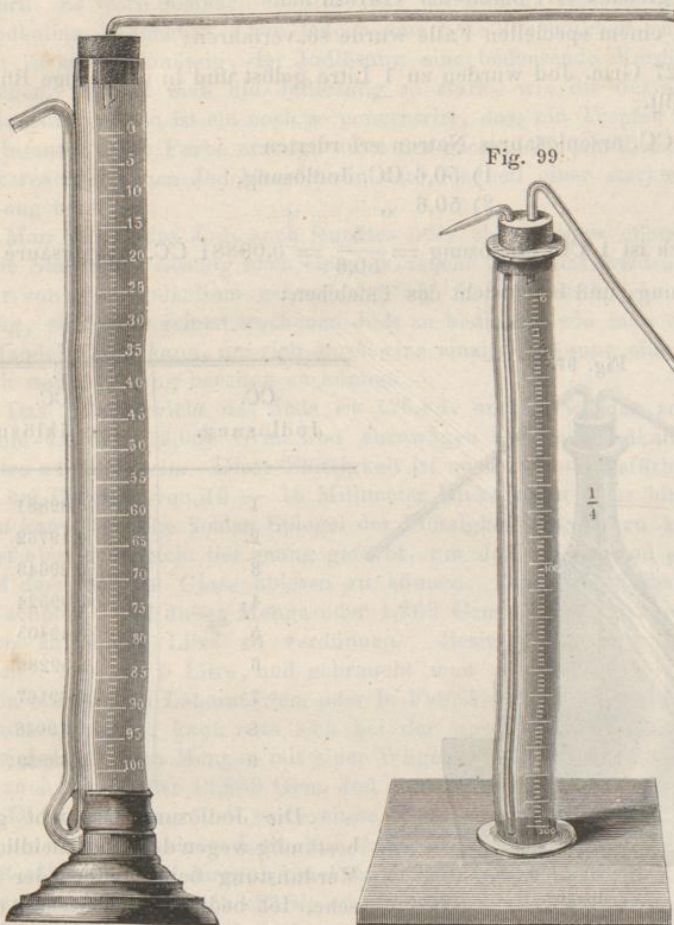
Die Jodlösung ist nicht ganz beständig wegen der unvermeidlichen Verdunstung beim Oeffnen der Flasche. Ich bediene mich deshalb auch

zur Aufbewahrung der Jodlösung einer Blaseflasche, wie sie bei Chamäleon beschrieben wurde (Fig. 97). Diese Flasche wird niemals geöffnet, als wenn sie von Neuem gefüllt werden soll.

Die Jodlösung kann aus Quetschhahnbüretten ausfließen gelassen werden. Allein mit der Zeit werden die vulcanisirten Kautschukröhren steif, wahrscheinlich indem sich Jodschwefel in der Substanz des Kaut-

schuks bildet. Sie gehen dann beim Oeffnen des Hahns nicht mehr aus einander. Mit einigem Nutzen, jedoch nicht für alle Zeit, habe ich die Kautschukröhren inwendig mit Talg ausgestrichen oder mit der Auflösung von Guttapercha in Chloroform befeuchtet und trocken gelassen. Ich bediene mich deshalb auch zur Jodlösung der mit Blaserohr versehenen Stehbüretten, die ebenfalls nur beim Füllen geöffnet werden.

Fig. 98.



Stehbüretten zur Jodlösung.

Wenn man eine sehr verdünnte Jodlösung anwendet, so muss man sich einer ziemlich geräumigen Bürette bedienen, um nicht so oft nachfüllen zu müssen.

c) Das Jodkaliumstärkepapier.

Bei allen Destillationsanalysen muss man vor dem Zusatz von Stärkelösung sicher sein, dass arsenigsaures Natron im Ueberschuss vorhanden ist. Man findet dies, indem man mit der Flüssigkeit ein Papier betupft, welches mit einem Gemenge von Stärkekleister und Jodkalium bestrichen und getrocknet ist. Das dazu verwendete Papier darf keine Chlorbleiche haben, in welchem Falle es beim Trocknen von selbst blau wird. Penot hatte unrichtiger Weise ein mit Jod und kohlen-saurem Natron bereitetes Stärkepapier empfohlen, was aber, da es jodigsaures Natron enthält, auch die Eigenschaft hat, mit reinen Säuren blaue Flecke zu geben. Es ist gar kein Grund vorhanden, das überall vorrätliche und allein richtige Jodkalium durch ein besonderes Präparat, was noch dazu unpassende Nebeneigenschaften hat, zu ersetzen. Man kann das Jodkaliumstärkepapier auch entbehren, wenn man ex tempore etwas Stärkelösung mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung auf einem Porzellanteller mit dem Finger verstreicht.

Einundvierzigstes Capitel.

Arsenige Säure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsen-Lös. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
91) $\frac{1}{2}$ At. arsenige Säure	$\frac{\text{As O}_3}{2}$	49,5	0,495 Grm.	0,00495 Grm.

Die Bestimmung der arsenigen Säure mit Jodlösung, die nach reiner arseniger Säure titrirt ist, ist ein Messen mit sich selbst. Das Maass der unbekannteren arsenigen Säure ist die bekannte reine. Der einfachste Fall ist jener, wo schon arsenige Säure vorhanden ist, sei es im reinen oder gebundenen Zustande. Ist sie in alkalischer Lösung, welche allerdings keine andere gegen Jodlösung empfindliche Salze, wie schwefligsaure oder unterschwefligsaure enthalten darf, wovon man sich durch die bekannten Reactionen *) überzeugen muss, so misst man dieselbe mit

*) Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure: Riechen nach schwefliger Säure zeigt diese an, Riechen darnach und trüb werden von ausgeschiedenem Schwefel zeigt unterschweflige Säure an.

einer Pipette ab, versetzt sie mit Stärkelösung und etwas doppelt kohlen-
 saurem Natron, und titirt mit Jodlösung blau. Die verbrauchten CC.
 Jodlösung werden auf $\frac{N}{10}$ arsenigsäure Natronlösung reducirt, und de-
 ren Gehalt an arseniger Säure ist aus ihrer Bereitung bekannt.

Ist die arsenige Säure nicht in Lösung, so wird sie durch Kochen
 mit doppelt kohlen- saurem Natron gelöst, mit Stärkelösung versetzt und
 mit Jodlösung blau titirt. Die Berechnung ist dieselbe.

Es wurde 0,1 Grm. arsenige Säure, von derselben, welche zur Dar-
 stellung der Normallösung dient, abgewogen, in doppelt kohlen- saurem
 Natron durch Kochen gelöst und mit Stärke- und Jodlösung gemessen.
 Es wurden 202 CC Jodlösung (Titre: 10 CC. ars. Natron = 99,6 CC.
 Jodlösung; also 1 CC. Jodlösung = $\frac{10}{99,6} = 0,1004$ CC. ars. Natron
 gebraucht. Die 202 CC. Jodlösung sind = 20,28 CC. arseniksäure Na-
 tronlösung, und diese mit 0,00495 multiplicirt geben 0,1003 Grm. arse-
 nige Säure statt 1 Grm.

0,1 Grm. derselben arsenigen Säure, am folgenden Tage in glei-
 cher Art geprüft, brauchten ebenfalls 202 CC., geben also auch 0,1003
 Grm. arsenige Säure.

Es wurde nun zunächst dies Verfahren zur Bestimmung der arse-
 nigen Säure in dem käuflichen Realgar, Auripigment und weissen Arsenik
 angewendet.

Wenn man rothes Realgar mit einfachem oder doppelt kohlen- saurem
 Natron kocht, so bildet sich immer eine gewisse Menge arsenigschwefel-
 ligen Schwefelnatrium. Die filtrirte Flüssigkeit giebt mit Essigsäure
 übersättigt einen gelben Niederschlag von Schwefelarsenik. Man konnte
 nun so verfahren, dass man das Realgar mit kohlen- saurem Natron
 kochte, dann nach dem Verdünnen und Erkalten mit überschüssiger Es-
 sigsäure fällte und das Filtrat, mit kohlen- saurem Natron übersättigt, mit
 Jodlösung austitirte.

0,2 Grm. Realgar wurden so behandelt und die arsenige Säure an
 Natron gebunden, mit Jodlösung bestimmt. Es wurden 24 CC. Jodlö-
 sung (Titre: 10 CC. arsenigs. Natron = 101 CC. Jodlösung) gebraucht.
 Die 24 CC. Jodlösung sind = 2,376 CC. arsenigsäures Natron, und
 diese, mit 0,00495 multiplicirt, geben 0,01176 Grm. arsenige Säure.

Dies Realgar enthielt also $\frac{0,01176 \cdot 100}{0,2}$ oder 5,88 Proc. arsenige
 Säure.

Es zeigte sich, dass die mit essigsäurem Natron versetzte arsenige
 Säure ebenso viel Jodlösung gebrauchte, als die mit kohlen- saurem Na-
 tron übersättigte. In der That ist dies auch einleuchtend, weil die gebil-
 dete Arseniksäure an das Natron des essigsäuren Natrons treten kann und
 Essigsäure in Freiheit setzt, welche ihrerseits die Arseniksäure nicht
 blosslegen kann. Es ist demnach ein Gemenge von arseniger Säure mit

essigsauern Natron ebenso wie arsenigsaueres Natron zu betrachten. Es bot sich deshalb das essigsaure Natron als ein sehr zweckmässiges Lösungsmittel für die arsenige Säure dar, wenn diese mit Schwefelverbindungen des Arseniks gemengt ist. In der That lösen die essigsauren Alkalien im Kochen die arsenige Säure geradeso wie kohlenisaure Alkalien auf, während sie die Schwefelverbindungen nicht angreifen,

0,2 Grm. Realgar wurde mit essigsauern Natron, welches mit Stärkelösung versetzt, durch Jodlösung sogleich blau gefärbt wurde, gekocht, die Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, zu 300 CC. verdünnt und davon abfiltrirt. 100 CC. des Filtrats erforderten 8,2 CC. Jodlösung, im Ganzen also 24,6 CC. Jodlösung vom letzten Titre. Diese 24,6 CC. sind demnach gleich 2,435 CC. Arseniklösung, und diese mit 0,00495 multiplicirt, geben 0,012053 Grm. = 6,026 Proc. arsenige Säure.

Auripigment. Lichtgelbe Massen, wie sie im Handel vorkommen, stellten sich als fast reine arsenige Säure heraus.

0,2 Grm., mit doppelt kohlenisaurem Natron gekocht, lösten sich ganz auf. Mit Essigsäure übersättigt, gab die Lösung keinen Niederschlag. Sie wurde zu 300 CC. verdünnt, 50 CC. herauspipettirt und mit Jodlösung von letzten Titre gemessen. Es wurden 64 CC. gebraucht; noch einmal 50 CC. gebrauchten 64 CC.; 25 CC. gebrauchten 32 CC. Es würden also im Ganzen 6 mal 64 = 384 CC. Jodlösung gebraucht worden sein. Diese berechnen sich zu 38 CC. Arseniklösung, und diese, mit 0,00495 multiplicirt, geben 0,188 Grm. oder 94 Procent arsenige Säure.

Zum Vergleich wurden 0,2 Grm. Auripigment mit essigsauern Natron gekocht, zu 300 CC. verdünnt und davon 50 CC. abgemessen. Sie forderten jedesmal 66 CC. Jodlösung, im Ganzen also 6 mal 66 = 396 CC. Jodlösung = 39,2 CC. Arseniklösung = 0,194 Grm. oder 97 Proc. arsenige Säure. Es gab hier die Methode mit essigsauern Natron ebenfalls etwas mehr als jene mit kohlenisaurem Natron.

Dasselbe zeigte sich auch mit reiner arseniger Säure. 0,2 Grm. derselben bestimmten sich, als sie in essigsauern Natron gelöst wurden, in zwei Versuchen zu 0,208 und 0,205 Grm. statt 0,200 Grm. arseniger Säure. So lange man die Normalarseniklösung mit kohlenisaurem Natron bereitet, möchte auch bei den Analysen die Anwendung dieses Salzes dem essigsauren vorzuziehen sein.

Da Arsenik bei Analysen fast immer als Schwefelarsenik ausgeschieden wird, und dieses nicht direct gewogen werden kann, sondern entweder durch eine Analyse auf seinen Schwefelgehalt untersucht wird, oder nach vollständiger Oxydation als arseniksaure Ammoniak-Bittererde zur Wägung kommt, so wäre ein Verfahren sehr wünschenswerth, den Schwefelarsenik durch eine einfache Maassanalyse zu bestimmen. Ich habe mehrere Methoden versucht, aber noch nicht die richtigen Resultate erhalten.

Man kann den Schwefelarsenik in Ammoniak lösen, durch Verdunsten in einer Porzellanschale getrennt vom Filtrum wieder gewinnen. Mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wird dieser Niederschlag zwar in weissen Schwefel verwandelt, allein ein Theil Arsenik ist dann auch in Arseniksäure übergegangen. Diese mit schwefliger Säure zu reduciren gab mir keine Resultate, wie ich sie voraus wusste und erhalten musste, wenn die Analyse richtig sein sollte.

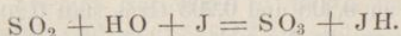
Ich fällte auch die ammoniakalische Lösung des Schwefelarseniks mit salpetersaurem Silber, den Rest des Silbers mit Salzsäure, übersättigte nach dem Filtriren mit kohlensaurem Natron und bestimmte mit Jodlösung. Ich erhielt bedeutend zu wenig. Ich muss deshalb diesen Punkt einer ferneren Untersuchung überlassen.

Zweiundvierzigstes Capitel.

Schweflige Säure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
86) Schweflige Säure	SO ₂	32	0,0032

Die Bestimmung der schwefligen Säure ist mit besonderen Umständen verknüpft, welche eine genaue Beachtung erfordern. Die schweflige Säure wird durch Jodlösung in Schwefelsäure verwandelt, während das Jod durch den Wasserstoff des zersetzten Wassers in Jodwasserstoff übergeht:



Diese Zersetzung findet aber nur dann vollkommen statt, wenn die schweflige Säure sehr verdünnt ist, da andererseits Schwefelsäure und Jodwasserstoff im concentrirteren Zustande in schweflige Säure, Jod und Wasser zerfallen. Man bedient sich zu dieser Analyse der Jodlösung, deren Gehalt durch Titrestellung mit arsenigsaurem Natron genau bekannt ist. Die schweflige Säure wird mit ausgekochtem und verschlossen erkaltetem Wasser verdünnt, mit frisch bereiteter Stärkelösung versetzt und nun Jodlösung hinzugegeben, bis die blaue Farbe eintritt. Die verbrauchten CC. Jodlösung werden auf zehendnormal arsenigsaure Natronlösung reducirt und diese Zahl von Cubikcentimetern mit 0,0032

multiplicirt, um die schweflige Säure in Grammen zu erhalten. Uebrigens ist der Fehler, welchen man begeht, wenn man concentrirte schweflige Säure direct mit Jodlösung abmisst, nicht sehr gross. Er findet sich, wenn man nach Eintreten der blauen Farbe einige Tropfen kohlen-saure Natronlösung und dann noch ferner bis zum Bleiben der blauen Farbe Jodlösung zusetzt. Durch die Sättigung der gebildeten Schwefelsäure mit Natron wird der Streit der Affinitäten zwischen Jodwasserstoff und Schwefelsäure beseitigt, und die Zersetzung schreitet bis zu Ende vorwärts.

5 CC. starker schwefliger Säure wurden ohne Verdünnung mit Stärkelösung versetzt und mit einer Jodlösung gemessen, von welcher 10 CC. = 4,95 CC. zehendnormaler arsenigsaurer Natronlösung waren. Es wurden 11,6 CC. Jodlösung verbraucht. Nun wurden einige Tropfen kohlen-saure Natronlösung zugegeben, wodurch die blaue Farbe verschwand und erst bei 11,7 CC. Jodlösung bleibend wurde. Ein zweiter Versuch gab 11,7 CC. Jodlösung, wie der erste. Diese 11,7 CC. Jodlösung auf zehendnormal reducirt $\left(\times \frac{4,95}{10}\right)$ geben 5,79 CC., und diese, mit 0,0032 multiplicirt, geben 0,0185328 Grm. schwefliger Säure = 0,37065 Procent.

Man kann bei dieser Bestimmung grosse Fehler begehen, wenn man mit lufthaltigem Wasser verdünnt. Es wird dann ein Theil schwefliger Säure oxydirt, und man braucht, ganz gegen die Voraussicht, weniger Jodlösung als bei der unverdünnten Säure. So gebrauchten 5 CC. der obigen schwefligen Säure vorher mit 346 CC. Brunnenwasser verdünnt 6,7 CC. Jodlösung, und mit 400 CC. Brunnenwasser nur 6,2 CC. Jodlösung. Die grössten Fehler begeht man, wenn man mit lufthaltigem Wasser verdünnt und mit kohlen-saurem Natron versetzt und erst dann misst. Das schwefligsaure Natron zieht den Sauerstoff noch begieriger an, als die freie schweflige Säure.

5 CC. derselben SO_2 , mit 400 CC. Brunnenwasser verdünnt, unter Zusatz von etwas kohlen-saurem Natron gebrauchten gar nur 0,8 CC. Jodlösung, bis zum Eintritt der blauen Farbe. Bei dieser Verdünnung wird, wenn vorher kein kohlen-saures Natron zugesetzt war, durch Zusatz desselben die blaue Farbe kaum mehr weggenommen, oder erscheint mindestens beim kleinsten Zusatz der Jodlösung dauernd wieder. Wiederholt man den Versuch unter ganz gleichen Verhältnissen mehremale, so erhält man sehr abweichende Resultate, indem die Schnelligkeit des Einfließens, der Luftzutritt beim Schütteln immer Abweichungen hervorrufen.

Die löslichen schwefligsauren Salze werden in wenig ausgekochtem Wasser gelöst, mit Stärke und mit Jodlösung blau titrirt. Am Ende prüft man, ob ein Zusatz von kohlen-saurem Natron die Farbe noch einmal wegnimmt, in welchem Falle man sie durch einen ferneren Zusatz von Jodlösung wieder hervorrufft und erst jetzt abliest. Da die schwefligsauren

Salze so sehr schwierig rein dargestellt werden können, so eignen sie sich nicht zu Controlanalysen.

Statt des einfach kohlen-sauren Natrons bediene ich mich noch lieber des doppelt kohlen-sauren. Dasselbe kann kein unterschweflign-saures oder reines Natron enthalten. Von dem gepulverten Salze, wie es zu Brausepulver verwendet wird, werfe ich eine kleine Messerspitze voll in das Glas, ehe ich die schweflige Säure hinzubringe. Es entsteht dadurch kein bemerkbares Brausen, wohl aber dann, wenn man die schweflige Säure erst mit Jodlösung in Schwefelsäure verwandelt und jetzt erst das doppelt kohlen-saure Natron zusetzt.

Eine vorhandene schweflige Säure sollte auf ihren Gehalt untersucht werden.

10 CC. derselben, in doppelt kohlen-saures Natron einfließen gelassen, erforderten:

- 1) 60 CC. Jodlösung (1 CC. = 0,09881 CC. arsenign-s. Natron)
- 2) 60,4 „ „
- 3) 60,5 „ „

Darnach entspricht:

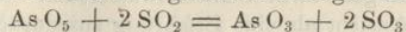
- 1) 5,9286 CC. ars. Natr. = 0,01897 Grm. = 0,1897 Proc. SO₂
- 2) 5,9681 „ „ „ = 0,01909 „ = 0,1909 „ „
- 3) 5,9780 „ „ „ = 0,01912 „ = 0,1912 „ „

Am folgenden Tage gebrauchte dieselbe schweflige Säure auf 10 CC. 59,5 CC. Jodlösung = 5,88 CC. arsen. Natron 0,01881 Grm. = 0,1881 Procent SO₂.

Eine äusserst verdünnte schweflige Säure gebrauchte auf 100 CC. 300 Jodlösung. Diese sind gleich 0,29643 CC. arsen. Natron und diese, mit 0,0032 multiplicirt, geben 0,000948 Grm. oder Procent schweflige Säure, da 100 CC. gemessen wurden.

Eine Verdünnung der schwefligen Säure im Sinne der Bunsen'schen Analyse ist bei der Sättigung mit doppelt kohlen-saurem Natron nicht nothwendig; wohl aber, um eine schöne Stärkereaction zu erhalten. Ist die Flüssigkeit zu concentrirt, so erscheint die Stärkereaction violett roth. Bei einer gewissen Verdünnung der Flüssigkeit ist die Färbung rein blau, wie Indigolösung. Diese Verdünnung wird von selbst erlangt, wenn man sich der Hundertnormal-Jodlösung bedient. Um auch diese Analyse zwischen denselben Körper zu beendigen, kann man die schweflige Säure in ihr Aequivalent arsenige Säure verwandeln. Man muss sich dazu einer Arseniksäure bedienen, welche keine Spur arseniger Säure enthält. Man findet dies, wenn man sie mit kohlen-saurem Natron sättigt, mit Stärkelösung versetzt und Jodlösung zusetzt. Der erste Tropfen muss blau färben. Verschwindet die blaue Farbe, so ist noch arsenige Säure vorhanden. Man bringt die Lösung von Arseniksäure in ein starkes Glas, pipettirt die schweflige Säure hinzu, mit der Beachtung, dass nicht zu viel leerer Raum in der Flasche bleibe, verschliesst dicht mit Verbindung des Stopfens, und stellt die Flasche einige Stunden lang

an einen mildwarmen Platz. Nach Eröffnung muss aller Geruch nach schwefeliger Säure verschwunden sein, und es ist an die Stelle der schwefeligen Säure ein Aequivalent arseniger Säure getreten. Man sättigt mit kohlensaurem Natron und bestimmt die arsenige Säure mit Stärkelösung und Jod. 2 Atom schwefelige Säure erzeugen 1 At. arsenige Säure.



also 1 CC. Arseniklösung = 0,0032 Grm. S O₂.

Dreiundvierzigstes Capitel.

Schwefelwasserstoff.

(Sulphydrometrie.)

1) Direct mit Jod.

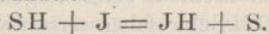
1 CC. Zehend arsenigsaures Natron = 0,0017 Grm. Schwefelwasserstoff.

2) Durch Fällung von Schwefelarsenik.

1 CC. Zehend arsenigsaures Natron = 0,00255 Grm. Schwefelwasserstoff.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs durch eine titrirte Jodlösung mittelst der Stärkereaction ist zuerst von Dupasquier angewendet worden. Nachher hat sich Bunsen derselben Methode bedient, indem er nur den Titre der Jodlösung durch Analyse statt durch Abwägung bestimmte.

Schwefelwasserstoff wird durch Jod in ausgeschiedenen Schwefel- und Jodwasserstoff verwandelt:



Diese Zersetzung geht, wie wir glauben, glatt auf. Insbesondere ist zu bemerken, dass sich keine Schwefelsäure bildet. Rose *) sagt darüber bei Gelegenheit, als er die Bildung von Schwefelsäure bei Zersetzung der jodsauren Salze durch Schwefelwasserstoff entdeckte: „eine Mischung von freiem Jod mit Wasser wird bekanntlich durch Schwefelwasserstoffgas in Jodwasserstoffsäure unter Schwefelabsatz verwandelt, ohne dass sich dabei Schwefelsäure erzeugt. Wird indessen jene Mischung erhitzt, während Schwefelwasserstoffgas durch sie geleitet wird, so bildet sich eine geringe Menge Schwefelsäure.“

Der letzte Fall kann natürlich hier nicht vorkommen.

Aus diesem Grunde müsste voraussichtlich eine grosse Verdünnung des Schwefelwasserstoffs durch Wasser nicht angezeigt sein, wie bei der

*) Poggendorf Annalen. Bd. 47, S. 163.

schwefligen Säure, wo sich Schwefelsäure bilden und der Conflict von Jodwasserstoff mit Schwefelsäure eintreten muss. Bunsen sagt in seinen mehrfach gerühmten Aufsätze *), wo er erwähnt, dass die schweflige Säure nur in starker Verdünnung richtig könne gemessen werden, „man kann noch hinzufügen auch Schwefelwasserstoff.“ Dieser Ausdruck scheint eher eine Ansicht als eine Erfahrung auszudrücken, so wie denn auch in demselben Abschnitte 7 keine Bestimmungen von Schwefelwasserstoff vorkommen.

Da der gebildete Jodwasserstoff mit dem ausgeschiedenen Schwefel in keine Wechselwirkung treten kann, so ist die Nothwendigkeit einer Verdünnung vorab nicht einzusehen. Der Versuch zeigt jedoch, dass bei Anwendung concentrirter Flüssigkeiten eine rothe Färbung der Stärke eintritt, welche ungewöhnlich ist, und dass erst bei stärkerer Verdünnung die charakteristische schön blaue Farbe der Jodstärke hervortritt. Das Gleiche findet statt, wenn man vor dem Zulassen der Jodlösung eine kleine Menge gepulvertes doppelt kohlensaures Natron zugesetzt hat.

Zum Verdünnen des Schwefelwasserstoffwassers darf man jedoch nur ausgekochtes Wasser anwenden, welches verschlossen erkaltete.

Wenn die Jodlösung zu verdünntem, mit Stärkelösung versetztem Schwefelwasserstoffwasser gelangt, so entsteht an der Stelle des Einfließens die blaue Farbe der Jodstärke, welche durch Vermischen wieder verschwindet. Die Flüssigkeit trübt sich von ausgeschiedenem weissen Schwefel. Zuletzt lässt man nur tropfenweise zufließen, bis die blaue Farbe stehen bleibt. Man liest jetzt ab. Mit der Zeit verschwindet die blaue Farbe wieder, wahrscheinlich durch eine Wirkung des ausgeschiedenen Schwefels auf das freie Jod. Misst man kurz hintereinander gleiche Mengen desselben Schwefelwasserstoffwassers und beobachtet nicht dieselbe Verdünnung und dieselbe Art des Vermischens, so erhält man Differenzen, welche in der Methode selbst liegen.

So erforderten 20 CC. Schwefelwasserstoffwasser ohne Verdünnung 8,6 CC. Jodlösung; als dieselbe Menge mit Wasser verdünnt wurde, 9,4 CC. und als vorher etwas doppelt kohlensaures Natron zugesetzt war, 9,6 CC.

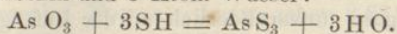
Ein andermal wurden auf 20 CC. desselben Wassers allein 8,8 CC., nach starker Verdünnung 9,4, nach Zusatz von doppelt kohlensaurem Natron 9,8 CC. Jodlösung gebraucht. Diese Differenzen deuten an, dass die Zersetzung nicht immer genau in derselben Weise verlaufe und dass möglicherweise Fehler in der Methode liegen.

Unter der gewöhnlichen Annahme der regelmässigen Zersetzung werden die verbrauchten CC. Jodlösung auf arsenigsaures Natron reducirt und dann mit 0,0017 multiplicirt. Eine Controle der Methode kann durch Hinzuziehung einer andern unzweifelhaft feststehenden Zersetzung

*) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 86, S. 278.

gegeben werden, da man das Gewicht des Schwefelwasserstoffs direct nicht feststellen kann, sondern nur durch Zersetzungsproducte und Wägung oder Messung derselben. Eine solche Zersetzung bietet uns die normale Lösung der arsenigen Säure dar.

1 At. arsenige Säure und 3 At. Schwefelwasserstoff zersetzen sich in 1 At. Schwefelarsenik und 3 Atom Wasser:



Diese Zersetzung ist so bestimmt, dass sie sogar zur Gewichtsanalyse angewendet wird. Das Schwefelarsenik ist das Aequivalent von 3 Atom Schwefelwasserstoff. Schwefelarsenik kann jedoch nicht gut in kleinen Mengen mit Sicherheit gewogen und bestimmt werden. Dagegen finden wir die Menge des im Schwefelarsenik vorhandenen Schwefels und Arsens leicht durch Messen der nicht gefällten arsenigen Säure. Die Operation führt sich dann in folgender Weise aus.

Man lässt aus der Bürette eine bestimmte Menge der Zehendnormal Arseniklösung in ein 300 CC. Glas einfließen, und lässt das mit der Pipette gemessene Schwefelwasserstoffwasser direct hineinfließen. Man bemerkt meistens gar keine Farbenveränderung, bei concentrirtem Schwefelwasserstoffwasser eine schwach gelbe Färbung. Man schüttelt tüchtig um, giebt einige Tropfen reiner Salzsäure hinzu, so dass die Flüssigkeit entschieden sauer wird, was man mit blauem Lackmuspapier feststellt. Es entsteht sogleich ein Gerinnsel von gefälltem Schwefelarsenik und die Flüssigkeit wird vollkommen farblos. Sie darf nicht nach Schwefelwasserstoff riechen. Man füllt die 300 CC.-Flasche bis an die Marke mit Wasser an, was nicht ausgekocht zu sein braucht, da weder der Schwefelarsenik, noch die überschüssige arsenige Säure vom freien Sauerstoff verändert werden. Man filtrirt durch ein trockenes Filtrum in ein trockenes Glas, prüft vorläufig, ob das klare Filtrat mit Schwefelwasserstoff noch einen gelben Niederschlag erzeugt, also noch arsenige Säure enthalte, was nothwendig ist, misst 100 CC. vom Filtrat ab, bringt sie in einen Mischkolben, sättigt die freie Säure mit hineingeworfenem Pulver von doppelt kohlensaurem Natron, setzt Stärkelösung hinzu und misst die vorhandene arsenige Säure mit Jodlösung ab. Man wiederholt den Versuch mit anderen 100 CC. desselben Filtrats. Beide Resultate müssen fast absolut stimmen, wenigstens dürfen die Differenzen nicht grösser als $\frac{1}{10}$ CC. sein.

Ein Versuch, ob die Messung der arsenigen Säure ohne Abscheidung des Schwefelarseniks geschehen könne, gab die bestimmte Antwort, dass dies nicht geschehen könne. Das Schwefelarsenik löst sich nach und nach in der nothwendig alkalischen Flüssigkeit auf und giebt falsche Resultate. Das Nachbleichen der Jodstärke dauert dann sehr lange, während bei der reinen arsenigen Säure das erste Bleiben der blauen Farbe entscheidend ist.

Diese Bestimmungsart, welche ich bloss zur Controle der gewöhnlichen Methode erdacht hatte, bietet so viele Garantien und Vorzüge,

dass ich sie an die Stelle der gewöhnlichen Methode setzen zu können glaube. Vom ersten Augenblick des Vermischens ist der Schwefelwasserstoff ausser aller Gefahr des Oxydirens und Verflüchtigens. Die alkalische Lösung der arsenigen Säure verschluckt das Schwefelwasserstoffgas mit grosser Lebhaftigkeit und bindet es augenblicklich. Sobald man mit Säure das Schwefelarsen gefällt hat, ist die Flüssigkeit und der Niederschlag ganz unveränderlich an der Luft geworden und man kann mit Ruhe fortarbeiten. Die Bestimmung der nicht gefällten arsenigen Säure und somit auch die der fehlenden, bietet die grösste Schärfe dar, da dieser Körper mit sich selbst gemessen wird und die Messung mit der Jodreaction endigt.

Endlich ist es noch als ein Vorzug anzusehen, der durch Verwandlung der directen Methode in eine Restmethode erlangt wurde, dass die Beendigung der Operation zwischen denselben Körpern wie bei allen anderen Analysen dieses Abschnitts stattfindet.

Die Berechnung der Resultate nach dieser Methode giebt zu einer Erläuterung der zweiten diesem Capitel vorangestellten Zahl Veranlassung.

Wenn arsenige Säure ($AsO_3 = 99$) oxydirt wird, wie in allen anderen Analysen dieses Abschnitts, so nimmt sie 2 At. Sauerstoff auf, da Arseniksäure AsO_5 ist. Es ist deshalb nicht der zehnte Theil des Atomgewichts, sondern die Hälfte des zehnten Theils oder 4,95 Grm. arsenige Säure zu einem Litre gelöst worden. Wenn hingegen arsenige Säure durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, so giebt sie 3 At. Sauerstoff ab; sie wirkt also $1\frac{1}{2}$ mal so stark, als im ersten Falle, nämlich wie 3 : 2; folglich muss auch das Atomgewicht des Schwefelwasserstoffs anderthalb mal in Anrechnung gebracht werden. $1\frac{1}{2} \times 0,0017$ ist aber 0,00255.

Zur vergleichenden Prüfung beider Methoden wurden folgende Versuche gemacht. Titre: 10 CC. arsenigs. Natron = 38,5 CC. Jodlösung.

Zu 10 CC. Arseniklösung wurden 20 CC. Schwefelwasserstoffwasser gefügt, umgeschüttelt, nach einigen Augenblicken Salzsäure bis zur sauren Reaction hinzugefügt, zu 300 CC. verdünnt, filtrirt, vom Filtrat 100 CC. mit doppelt kohlensaurem Natron versetzt und mit Jodlösung gemessen.

1) 100 CC. = 11 CC. Jodlösung.

2) 100 „ = 11 „ „

3) 50 „ = 5,5 „ „

also 300 CC. = 33 CC. Jodlösung. Diese von 38,5 abgezogen, lassen 5,5 CC. Reducirt man diese auf arsenigs. Natron nach dem vorstehenden Titre, so sind sie = 1,43 CC., und diese mit 0,00255 multiplicirt geben 0,0036465 Grm. Schwefelwasserstoff.

Eine Wiederholung desselben Versuchs mit denselben Mengen gab genau dasselbe Resultat.

Es wurden nun 10 CC. Arseniklösung mit 40 CC. Schwefelwasserstoffwasser versetzt, und dann wie oben behandelt.

100 CC. = 9,2 CC. Jodlösung,

50 „ = 4,6 „ „

50 „ = 4,6 „ „

also 300 CC. = 27,6 CC. Diese von 38,5 CC. abgezogen, lassen 10,9 CC. übrig, diese auf arsenigs. Natron reducirt geben 2,8311 CC., und diese mit 0,00255 multiplicirt geben 0,007219 Grm. SH, also in 20 CC. zum Vergleich mit obigem Resultat, 0,003609 Grm. SH.

Zum Vergleich wurden 20 CC. Schwefelwasserstoffwasser direct mit Jodlösung blau titrirt und davon gebraucht

1) unverdünnt 6,8 CC. Jodlösung,

2) verdünnt 8,6 „ „

3) verdünnt und mit dop-
pelt kohlen. Natron 8,7 „ „

Diese drei abweichenden Zahlen berechnen sich zu

1) 1,766 CC. Arsen. = 0,0030022 Grm. SH,

2) 2,2338 „ „ = 0,003797 „ „

3) 2,260 „ „ = 0,003842 „ „

Es liegt demnach die mit Fällung von Schwefelarsenik erhaltene Zahl inmitten der mit directer Fällung erhaltenen Resultate. Das leidige Nachbleichen der direct mit Jodlösung behandelten Flüssigkeiten macht es ganz unmöglich zu erkennen, an welchem Punkte man stehen bleiben soll und abzulesen hat. Im Allgemeinen giebt die directe Bestimmung des Schwefelwasserstoffs mit Jodlösung höhere Resultate, als die Fällung mit arseniger Säure.

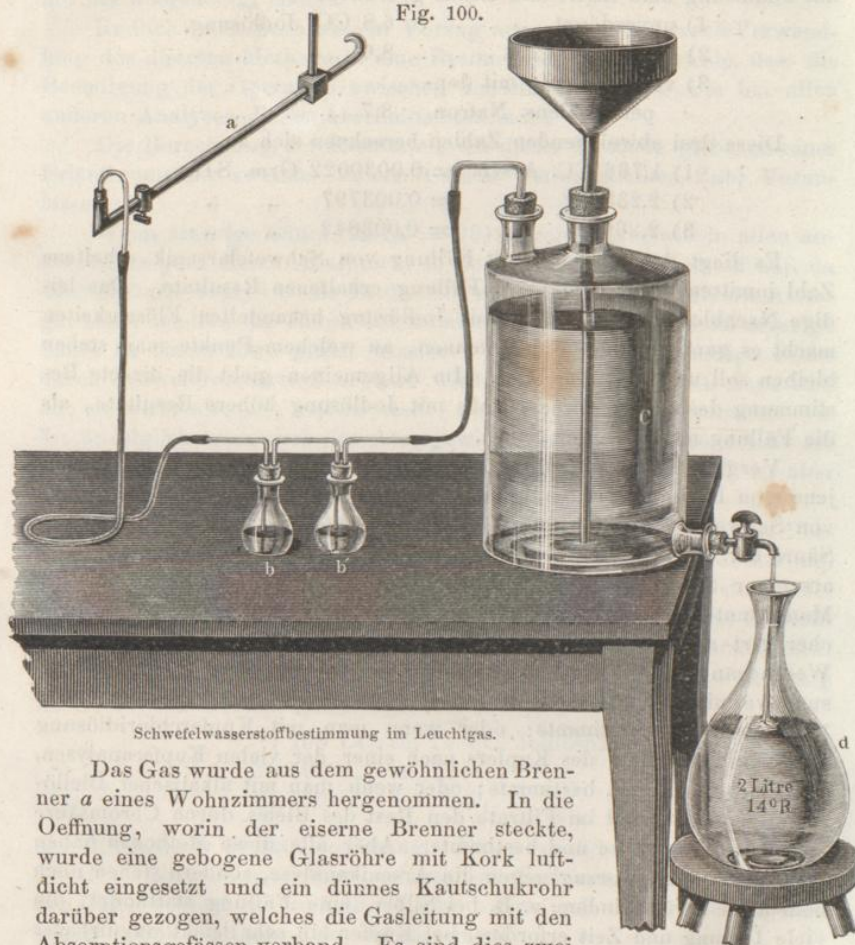
Vergleichen wir den inneren Werth beider Methoden, so beruht jene von Dupasquier auf einer Voraussetzung; jene durch Fällung von Schwefelarsenik beruht auf einer Gewichtsanalyse, da die arsenige Säure der Normalflüssigkeit abgewogen ist, und jede Bestimmung von arseniger Säure auf dieselbe Gewichtsbestimmung zurückführbar ist. Man könnte noch mehrere ähnliche Analysen ausdenken, welche in gleicher Art auf eine Gewichtsanalyse gegründet wären. Beispielsweise: Wenn man das Schwefelwasserstoffwasser mit Zehend-Normal-Silberlösung vermischte, und im Filtrat das nicht gefällte Silber durch titrirte Kochsalzlösung bestimmte; oder wenn man mit Kupferchloridlösung fällte, und den Rest des Kupfers nach einer der vielen Kupferanalysen, z. B. mit Jodkalium, bestimmte; oder wenn man mit alkalischer Bleilösung absorbirte, und im Filtrate den Rest des Bleies durch Chromsäure oder Kleesäure fällte und bestimmte. Aber alle diese Methoden haben nicht nur keinen Vorzug gegen die Arsenikanalyse, sondern stehen noch bedeutend zurück, indem, z. B. bei Silber, eine Fällung stattfindet, die viele Uebung und Zeit erfordert, bei Kupfer ein sehr leicht oxydirbarer Niederschlag gebildet wird, bei Blei die Empfindlichkeit gegen atmosphärische Kohlensäure und eine Auswaschung hinzukommt. Es dürfte

demnach die empfohlene Schwefelwasserstoff-Bestimmung als ein Fortschritt in der Sulfohydrometrie betrachtet werden können.

Von besonderem Nutzen ist die Methode bei Bestimmung gasförmigen Schwefelwasserstoffs, weil die alkalische Arseniklösung dieses Gas sehr vollständig bindet. Man kann jedoch auch das Gas von verdünntem ätzendem Alkali absorbieren lassen und nachher die Arseniklösung hinzufügen.

Um den Schwefelwasserstoffgehalt des gewöhnlichen Leuchtgas quantitativ nach dieser Methode zu bestimmen, wurde der nebengezeichnete Apparat (Fig. 100) und das zu beschreibende Verfahren angewendet.

Fig. 100.



Schwefelwasserstoffbestimmung im Leuchtgas.

Das Gas wurde aus dem gewöhnlichen Brenner *a* eines Wohnzimmers hergenommen. In die Oeffnung, worin der eiserne Brenner steckte, wurde eine gebogene Glasröhre mit Kork luftdicht eingesetzt und ein dünnes Kautschukrohr darüber gezogen, welches die Gasleitung mit den Absorptionsgefäßen verband. Es sind dies zwei kleine Setzkölbchen *b* und *b'*, die mit einer verdünnten, aber sehr reinen Aetznatronflüssigkeit

halb gefüllt sind. Diese Flüssigkeit muss, nach vorheriger Sättigung mit Salzsäure, durch Stärkezusatz und Jodlösung geprüft werden, ob sie frei von schädlichen Stoffen, Schwefelnatrium, unterschwefligsaurem oder schwefligsaurem Natron ist. Alle diese Körper entfärben Jodstärke. Es muss also der erste Tropfen Jodlösung die Probe blau färben. Eine mit Wasser gefüllte Woulff'sche Flasche, *c*, die man auch durch jeden messenden Gasbehälter ersetzen kann, saugt das Gas durch Ausfliessen von Wasser an, und die in Litreflaschen (*d*) gemessene Menge des ausfliessenden Wassers zeigt den cubischen Raum des durch die Aetznatronlauge gegangenen Gases an. Man kann Wärme und Luftdruck in speciellen Fällen notiren und beachten. Nachdem man die Kautschukröhren bis an den Apparat mit Gas gefüllt hat, verbindet man beide, öffnet den Wasserhahn an der grossen Flasche und lässt das Gas circuliren. Der luftdichten Beschaffenheit aller Verbindungen muss man sich vorher durch bekannte Operationen versichert haben. Das Gas dringt in kleinen Blasen durch die beiden Kölbchen und giebt auf diesem Wege seinen Schwefelwasserstoffgehalt vollständig ab, und zwar schon in der ersten Flasche *b*. Als ich drei Flaschen vorgelegt hatte, waren die zweite und dritte selbst bei sehr starkem Strom ganz frei von Schwefelwasserstoff, und es dient also hier die zweite nur zur Sicherheit, dass kein Gas verloren gegangen ist. Man lässt das Wasser tropfenweise aus der Flasche fallen. Nachdem man 3 bis 4 Litre Wasser hat ausfliessen gelassen, unterbricht man die Operation und geht an die Bestimmung.

Man öffnet zuerst die letzte Flasche *b'*, lässt 5 CC. normalarsenigsaure Natronlösung zufließen und übersättigt schwach mit Salzsäure. Bleibt die Flüssigkeit ungefärbt und ungetrübt, so ist kein Schwefelwasserstoff in dieser Flasche. Man öffnet dann die erste Flasche *b*, lässt 10 CC. Arseniklösung hinzu und übersättigt mit Salzsäure. Es wird in den meisten Fällen ein merkbares Gerinnsel von gelbem Schwefelarsenik entstehen. War auch in der zweiten Flasche *b'* eine Trübung bei zu raschem Durchgehen des Gases, so vereinigt man beide Flaschen, notirt aber auch die in beiden zugesetzten Mengen der Arseniklösung. Man füllt nun eine 300 CC.-Flasche mit der sauren und trüben Flüssigkeit an, und filtrirt dann ab; von dem Filtrat misst man zweimal 100 CC. Flüssigkeit ab, übersättigt schwach mit kohlen-saurem Natron und titirt mit Stärke und Jodlösung blau, oder man filtrirt die ganze Menge, wäscht aus, übersättigt mit kohlen-saurem Natron und bestimmt wie oben.

Durch den eben beschriebenen Apparat wurden 6 Litre Wasser ausfliessen gelassen und es waren also 6 Litre Gas durch die Absorptionsgefässe circulirt. Diese waren mit verdünntem Aetzkali gefüllt. Nur die erste Flasche enthielt Schwefelwasserstoff, die beiden folgenden (es waren diesmal drei) blieben ganz frei davon. Es wurden 5 CC. Arseniklösung hinzugelassen und mit Salzsäure übersättigt. Es entstand ein ziemlich bedeutender flockiger Absatz von Schwefelarsenik. Das Ganze wurde

filtrirt, und in dem mit kohlen-saurem Natron übersättigten Filtrat die noch vorhandene arsenige Säure mit Jodlösung (Titre: 5 CC. Arseniklösung = 12,5 CC. Jodlösung) bestimmt. Es wurden 3,15 CC. Jodlösung gebraucht. Diese berechnen sich zu 1,26 CC. Arseniklösung. Ziehen wir diese von den zugegebenen 5 CC. ab, so bleiben 3,74 CC. Arseniklösung als Maass des Schwefelwasserstoffs. $3,74 \times 0,00255$ giebt 0,009537 Grm. Schwefelwasserstoff in 6 Litre gemeinem Steinkohlengas. Ich machte noch einen Versuch, das Leuchtgas direct durch Jodlösung hindurchgehen zu lassen, und theile den Verlauf dieser Operation mit.

Von den drei Absorptionsflaschen enthielt die erste eine gemessene Menge Jodlösung, die beiden folgenden Stärkelösung mit Wasser verdünnt. Als das Gas durchströmte, färbte sich die zweite Flasche blau von dem aus der ersten Flasche übergerissenen Joddampfe, die dritte Flasche blieb aber farblos, zum Beweis, dass Stärkelösung kein Jod flüchtig hindurchgehen lässt.

In der ersten Flasche schied sich allerdings auch Schwefel aus, allein es entstand aus anderen flüchtigen Substanzen des Leuchtgases mit dem Jod ein Gerinnsel und ein theerartiger Absatz an den Wänden der Flasche, dass man hier eine normale Zersetzung nicht voraussetzen konnte. Eine Messung des rückständigen Jods gab auch ein weit höheres Resultat, als die Fällung durch Arseniklösung. Ich halte deshalb diese Methode für nicht anwendbar.

Vierundvierzigstes Capitel

Z i n n .

Namen.	Formel.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsen. Lös. = 1%.	1 CC. Arsen. Lös.
81) Zinn	Sn	0,6518 Grm.	0,006518 Grm.
92) Zinnchlorür Salmiak	Sn Cl + NH ₄ Cl + HO.	1,79 Grm.	0,0179 Grm.

Das Zinn lässt sich im Zustande des Oxyduls oder Chlorürs mit Jodlösung ebenso wie mit Chromlösung bestimmen, und es treten dabei auch dieselben Unregelmässigkeiten ein, wie bei der Chromanalyse.

Bestimmt man gewogene Mengen chemisch reiner Stoffe, so kommt man bei Anwendung des gewöhnlichen Atomgewichts niemals zu einer ausreichenden Gewichtszahl, sondern man bemerkt ein Deficit. Bei der

Chromanalyse hat uns dies dazu geführt, statt des wirklichen Atomgewichts eine empirische Zahl, die durch sorgfältig angestellte Versuche ermittelt wird, anzuwenden, wie dies auch schon Penny und Streng bei diesem Körper gethan haben. Da man immer zu wenig erhält, also eine zu kleine Menge Jodlösung resp. Chromlösung zur Erzeugung der blauen Jodstärke angewandt hat, so führt dies zu der Ansicht, dass die Farbe der Jodstärke bereits eintritt, ehe alles Zinnchlorür oxydirt ist. Hätte mir die Bestimmung mit Jodlösung richtigere Resultate als mit der Chromlösung gegeben, so würde ich kein Bedenken getragen haben, die Jodlösung zur Zinnanalyse ausschliesslich zu empfehlen. Wie jetzt die Sache steht, ist es nur eine Parallelanalyse, und man könnte die Chromlösung entbehren, da man die Jodlösung behufs der meisten anderen Oxydationsanalysen ohnehin vorrätig hat und mit der unveränderlichen Arseniklösung schnell ihren Werth feststellen kann.

Zur Prüfung der Methode wurden folgende Versuche angestellt.

0,116 Grm. chemisch reines Zinn, mit Platinschnitzeln in einer Glasröhre in starker Salzsäure gelöst, erforderten zur blauen Farbe 46,5 CC. Jodlösung (Titre: 10 CC. Arseniklösung = 26 CC. Jodlösung). Diese 46,5 CC. Jodlösung berechnen sich zu 17,8846 CC. Arseniklösung. Multiplicirt man diese Zahl mit 0,005882, als dem 10000 sten Theil des Zinnatoms, so erhält man **0,10519** Grm. Zinn statt 0,116 Grm.

0,136 Grm. Zinn in derselben Art behandelt erforderten 54 CC. Jodlösung = 20,7692 CC. Arseniklösung und diese mit 0,005882 multiplicirt geben **0,12216** Grm. Zinn statt 0,136 Grm.

In beiden Fällen, denen sich noch andere ganz ähnliche anschlossen, fehlt viel mehr Zinn, als bei einer guten Analyse vorkommen durfte. Drehen wir nun die Sache um, unter der Annahme, dass mit reinen Stoffen gearbeitet worden ist, so können wir aus den Versuchen die Zahl ermitteln, womit man die Cubikcentimeter Arseniklösung multipliciren soll, um das richtige Zinngewicht zu erhalten.

Der erste Versuch gab $x \cdot 17,8846 = 0,116$ Grm. Zinn, also

$$x = \frac{0,116}{17,8846} = 0,006486.$$

Der zweite Versuch giebt

$$x = \frac{0,136}{20,7692} = 0,00655.$$

Das Mittel aus beiden Versuchen ist 0,006518.

Wir sind also hier fast genau zu derselben Zahl gelangt, welche wir bei der Chromanalyse gefunden haben, und müssen uns mit dieser empirischen Zahl begnügen, bis es gelingt, für das Zinn einen neuen oxydirenden Stoff mit deutlicher Erscheinung zu ermitteln.

Ganz dasselbe Bewandniss hat es auch mit der Analyse des luftbeständigen Doppelsalzes aus Zinnchlorür und Chlorammonium. Von

diesem Salze wurden gewogene Mengen in Salzsäure gelöst, mit Stärkelösung versetzt und mit Jodlösung blau titirt.

Zinnchlorür-Salmiak.	Jodlösung.	Arseniklösung.	1 Grm. Zinnchlorür Salmiak.
0,2 Grm. =	28,4 CC. =	10,924 CC.	54,62 CC. Ars.-Lös.
0,2 „ =	28,2 „ =	10,846 „	54,23 „ „
0,3 „ =	44,2 „ =	17,000 „	56,66 „ „
0,3 „ =	43,4 „ =	16,700 „	55,66 „ „
0,1 „ =	15,0 „ =	5,769 „	57,69 „ „
		Mittel	55,772.

1 Grm. des Doppelsalzes mit Chromlösung titirt, erforderte 56 CC. davon.

Das Mittel der fünf Zahlen der letzten Columnne ist 55,772, entsprechend 1 Grm. des Doppelsalzes und nahe übereinstimmend mit der Zahl der Chromanalyse. Setzen wir nun

$$x \cdot 55,772 = 1 \text{ Grm.},$$

so ergibt sich

$$x = \frac{1}{55,772} = 0,0179,$$

d. h. man multiplicirt die CC. Arseniklösung mit 0,0179, statt mit 0,015674, welches aus dem Atomgewichte abgeleitet ist, um die Gramme des Zinnchlorür-Salmiaks zu erhalten. Der Vergleich der einzelnen Zahlen zeigt, dass diese Analyse nicht zu den schärfsten gehört, da ungleiche Verdünnungen ebenfalls einen Einfluss ausüben. Mit Hülfe der empirischen Zahlen gelangt man jedoch zu Resultaten von ziemlicher Genauigkeit.

Um hier gleich einen Versuch zu einer anderen Methode zu machen, wendete ich das Chamäleon statt der Jodlösung an. Die Erscheinung ist brillant, und man ist niemals über einen Tropfen im Unklaren. Man kann sogar die Jodstärkereaction hinzunehmen, wenn man Jodkalium und Stärkelösung hinzusetzt. Es tritt dann die blaue Farbe der Jodstärke statt der rothen des Chamäleons ein. Ich machte den Versuch mit dem Zinnchlorür-Chlorammonium, von welchem jedesmal genau 0,5 Grm. abgewogen wurden. Sie erforderten bei den verschiedenen Versuchen

- 1) 14,75 CC. Chamäleon,
- 2) 14,3 „ „
- 3) 16,1 „ „
- 4) 17,2 „ „
- 5) 13,8 „ „

und zwar Nr. 5 bei möglichster Concentration, 3 und 4 bei sehr starker Verdünnung. Es tritt also hier wieder der schädliche Einfluss der Verdünnung ein, und die wirklich betrübende Gestalt der Zahlenreihe liegt in den innersten Eigenschaften der Zinnoxydulsalze.

Von dem angewendeten Chamäleon waren 14,5 CC. nothwendig um 1 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak zu oxydiren.

Da das Zinndoppelsalz 1 At. Sauerstoff, das Eisensalz aber nur $\frac{1}{2}$ At. aufnimmt, so sind 2 At. Eisensalz = 1 At. Zinndoppelsalz; also 156,74 Zinnsalz = 392 Eisensalz. Man muss deshalb das aus dem Chamäleon

abgeleitete Eisensalz mit $\frac{156,74}{392}$ oder mit 0,4 multipliciren, um das Zinndoppelsalz zu erhalten. Danach erhält man in den einzelnen Versuchen

1) 0,4069 Grm. Zinndoppelsalz

2) 0,3945 „ „

3) 0,4414 „ „

4) 0,4744 „ „

5) 0,3806 „ „

statt 0,5 Grm. Zinndoppelsalz.

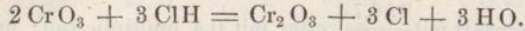
Es folgt daraus, dass sich das Zinn bis jetzt durch eine Oxydationsanalyse noch nicht mit Zuverlässigkeit bestimmen lässt und dass es sich deshalb auch nicht als Reductionsmittel bei Bestimmung anderer Körper empfehlen lässt.

Fünfundvierzigstes Capitel.

C h r o m s ä u r e.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsen-Lös. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
93) $\frac{2}{3}$ At. Chrom	$\frac{2 \text{ Cr}}{3}$	17,853	0,17853 Grm.	0,0017853 Gr.
94) $\frac{1}{3}$ At. Chromoxyd	$\frac{\text{Cr}_2 \text{ O}_3}{3}$	32,52	0,3252	0,003252
84) $\frac{2}{3}$ At. einfach chroms. Kali	$\frac{2(\text{Cr O}_3 + \text{Ka O})}{3}$	65,26	0,6526	0,006526
82) $\frac{1}{3}$ At. doppelt chroms. Kali	$\frac{2 \text{ Cr O}_3 + \text{KO}}{3}$	49,55	0,4955	0,004955

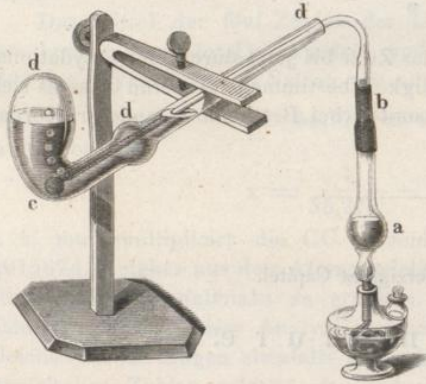
Die Chromsäure kann nicht direct mit arseniger Säure in unserer Probe zersetzt werden, weil bei der zur Ausmessung der arsenigen Säure nöthigen alkalischen Beschaffenheit der Flüssigkeit das gebildete Chromoxyd gefällt und die arsenige Säure mit niedergezogen würde. Es muss deshalb die oxydirende Wirkung der Chromsäure allein ohne seine Substanz auf die arsenige Säure übertragen werden. Dies geschieht am besten durch Erhitzen der chromsauren Verbindung mit einem Ueberschuss von rauchender Salzsäure. 2 Atom Chromsäure entwickeln dadurch 3 Atom Chlor:



Es ist deshalb die Bestimmung der Chromsäure, wie alle durch eine Destillation zu beendigen Operationen, eine rein chlorometrische Messung.

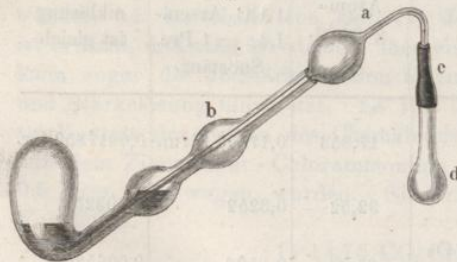
Zu dieser Destillation bediente sich Bunsen des Apparates Fig. 101. Die absorbirende Flüssigkeit ist in dem umgekehrten Retörtchen enthalten.

Fig. 101.



Bunsen's Chlorabsorptionsapparat.

Fig. 102.



Fresenius Chlorabsorptionsapparat.

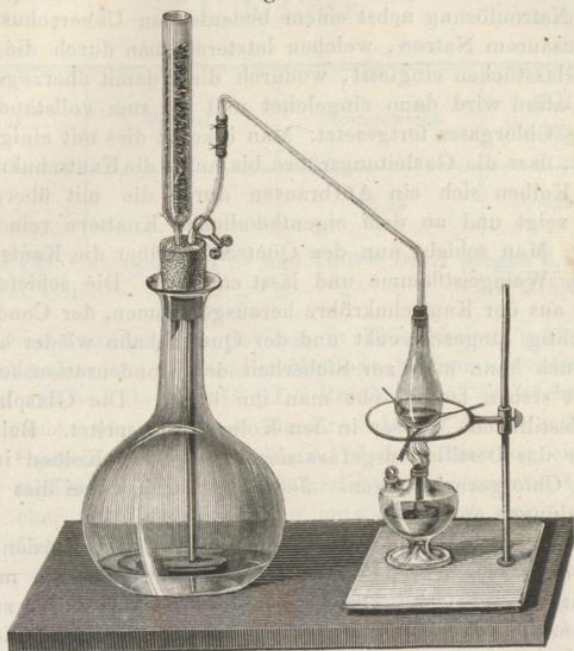
Sie ist bei Bunsen Jodkalium und ungemessen. Das Ende der Destillationsröhre ist durch ein Glasventil geschlossen. Es ist eine kleine Glaskugel mit Stiel, welche so leicht ist, dass sie schwimmt. Durch dies Ventil soll das Zurücksteigen der Flüssigkeit verhindert werden, was es jedoch nicht immer thut, da es einen sehr dichten Schluss nicht geben kann.

Fresenius hat den Destillationsapparat Fig. 102 dadurch verbessert, dass er, bei Weglassung des Glasventils, die Röhre in eine dünne Spitze auszieht und am oberen Ende mit einer weiten Kugel versieht. Es geschieht dadurch das Zurücksteigen sehr langsam, und insbesondere nimmt das Anfüllen der Kugel so viel Zeit hin, dass man leicht das Destillationskölbchen loslösen kann, womit jedes Zurücksteigen aufhört.

Das Ausschwenken der Flüssigkeiten aus den Retorten ist eine missliche Operation, welche bei flüchtigen Körpern, wie bei freiem

Jod, leicht Verluste veranlassen kann; ich habe deshalb, und da ich eine andere Absorptionsflüssigkeit anwende, den nebenstehenden einfachen Apparat Fig. 103 zu den Destillationen angewendet. Auf einem etwa

Fig. 103.



Des Verfassers Chlorabsorptionsapparat.

1 Litre fassenden Kolben ist ein doppelt durchbohrter Kork aufgesetzt, welcher in der einen Oeffnung ein mit Glassplittern gefülltes, oben offenes Glasrohr enthält, in der anderen die Gasleitungsröhre, die mit einer verengten Oeffnung in die Flüssigkeit eintaucht. Sie ist ausserhalb der Flasche etwas seitlich gebogen, damit man noch das Verbinden mit der Kautschukröhre bequem ausführen könne. Vor dem Versuche wird ein Quetschhahn mit seinem Ringe über die Röhre geschoben und daran hängen gelassen, wie die Zeichnung darstellt. Eine kugelförmige Erweiterung dieser Röhre, die wegen der schwierigen Vertreibung des Chlorgases immer nachtheilig ist, habe ich anfänglich daran gehabt, später aber als überflüssig und nachtheilig weggelassen.

Man verbindet jetzt den bereits mit Substanz beschickten Destillationsapparat mittelst der Kautschukröhre mit der Flasche. Die Gasleitungsröhre ist stark steigend, weit genug, um Flüssigkeit abrinnen zu lassen, und unten schief abgeschliffen. Dies hat den Zweck, die im Rohre verdichtete wässrige Säure in das Destillationskölbchen zurück-

zuführen. Letzteres ist durch einen Kork luftdicht mit der Röhre verbunden. Die Korke tränke ich mit einer Auflösung von Guttapercha in Chloroform.

In die Condensationsflasche kommt eine gemessene Menge der arsenigsauren Natronlösung nebst einem bedeutenden Ueberschuss von reinem kohlen-säurem Natron, welchen letzteren man durch die Glasröhre mit den Glasstücken eingiesst, wodurch diese damit überzogen bleiben. Die Destillation wird dann eingeleitet und bis zum vollständigen Austreiben des Chlorgases fortgesetzt. Man erkennt dies mit einiger Sicherheit daran, dass die Gasleitungsröhre bis unter die Kautschukröhre heiss wird, im Kolben sich ein Aufbrausen durch die mit übergegangene Salzsäure zeigt und an dem eigenthümlichen Knattern reiner Dämpfe ohne Gas. Man schiebt nun den Quetschhahn über die Kautschukröhre, entfernt die Weingeistflamme und lässt erkalten. Die schiefe Gasröhre wird dann aus der Kautschukröhre herausgenommen, der Condensationskolben tüchtig umgeschwenkt und der Quetschhahn wieder heruntergestreift. Auch kann man zur Sicherheit den Condensationskolben noch einige Zeit stehen lassen, ehe man ihn öffnet. Die Glasplatten werden mit destillirtem Wasser in den Kolben abgespritzt. Beim Öffnen darf weder das Destillationsgefäss noch der grosse Kolben im Geringsten einen Chlorgeruch zeigen. Jeder Versuch, wobei dies vorkommt, ist als misslungen anzusehen.

0,2 Grm. geschmolzenes saures chromsaures Kali wurden in dieser Art behandelt. Es waren 45 CC. arsenigsaures Natron mit kohlen-säurem Natron vorgelegt. Die Absorptionsflüssigkeit wurde zu 300 CC. verdünnt und daraus 100 CC. herausgenommen und mit Jodlösung gemessen. Sie forderten in zwei Versuchen 6,7 CC., im Ganzen also 20,1 CC. Der Titre der Jodlösung war 10 CC. arsenigsaures Natron = 38,4 CC. Jodlösung. Danach machen 20,1 CC. Jodlösung 5,234 CC. Arseniklösung, und diese von 45 CC. abgezogen, lassen 39,766 CC. übrig, welche, mit 0,004956 multiplicirt, 0,19708 statt 0,2 Grm. geben.

0,3 Grm. doppelt chromsaures Kali wurden mit Salzsäure destillirt und das Chlorgas in 67 CC. Arseniklösung (Titre: 10 CC. = 38,8 CC. Jodlösung) geleitet. Dagegen wurden gebraucht 27 CC. Jodlösung = 6,96 CC. Arseniklösung. Diese von 67 CC. abgezogen, lassen 60,04 CC. Arseniklösung als Maass des Chlors oder Chroms. Diese geben 0,2975 statt 0,300 Grm. doppelt chromsaures Kali.

0,5 Grm. doppelt chromsaures Kali, mit Salzsäure destillirt, erhielt 106 CC. Arseniklösung und 13,6 CC. Jodlösung (Titre: 10 CC. Arseniklösung = 26,4 CC. Jodlösung). Diese 13,6 CC. Jodlösung sind demnach = 5,151 CC. Arseniklösung, und diese von 106 CC. abgezogen, lassen 100,849 CC. Arseniklösung, mal 0,004956 = 0,4998 Grm. doppelt chromsaurem Kali statt 0,5000 Grm.

Sechshundvierzigstes Capitel.

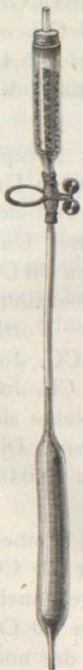
C h l o r.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
95) Chlor	Cl	35,46	0,003546 Grm.

1000 CC. Chlorgas (bei 0° und 760^{mm} Bar.) wiegen 3,17 Grm.
 1 Grm. Chlor " " " " " füllt 315,457 CC.

Das Chlor kann sowohl als Gas, in Flüssigkeiten gelöst oder an feste Körper gebunden, nach dieser Methode bestimmt werden. Es ist dies die eigentliche Chlorometrie. Die Resultate sind im höchsten Grade übereinstimmend und richtig und die Erscheinung der Beendigung der

Fig. 104. Operation wirklich brillant. Jede Zersetzung eines sauerstoffhaltigen Körpers von bestimmter Zusammensetzung, welcher mit Salzsäure Chlor entwickelt, ist eine Controle der Chlorometrie.



Pipette mit Sangeröhre für Chlorwasser.

In allen Fällen muss das Chlor durch arsenige Säure gebunden sein, ehe die Stärkelösung hinzukommt. Es kann dies in zweierlei Art mit gleichem Erfolge geschehen: entweder lässt man das Chlor zu einer gemessenen Menge von Arseniklösung und prüft nachher durch Betupfung von Jodkaliumstärkepapier, oder man lässt das Chlor zu einem unbekanntem Ueberschuss von reinem kohlensaurem Natron und lässt dann die Arseniklösung hinzufliessen, indem man von Zeit zu Zeit mit einem eingetauchten Glasstabe auf das Jodkaliumstärkepapier abstreicht, bis keine blaue Färbung mehr eintritt. Jetzt erst setzt man die Stärkelösung hinzu und misst mit Jodlösung den Ueberschuss der arsenigen Säure.

Die Controlversuche wurden mit einem sehr starken gelben Chlorwasser angestellt.

Zu 15 CC. Arseniklösung wurden 10 CC. Chlorwasser aus der Pipette, die zum Ansagen mit einem vorgebundenen Kalkröhrchen, Fig. 104, versehen war, hinzugelassen. Zwischen der Pipette und dem Kalkröhrchen, welche mit einem eingetrockneten Gemenge von Glaubersalz und Aetzalkalk gefüllt ist, befindet sich ein durch einen Quetschhahn geschlossenes Kauschukröhrchen. Während man ansaugt, öffnet man den Hahn durch Drücken, dann lässt man den-

selben sich schliessen und die Flüssigkeit durch leises Drücken des Quetschhahns bis an die Marke abfliessen. Man ist so gegen alle sauren und schädlichen Gasarten beim Ansaugen vollkommen geschützt.

Nach dem Zusatz von Stärkelösung wurde mit Jodlösung (Titre: 10 CC. Arseniklösung = 26,4 CC. Jodlösung) zurückgemessen und 7,6 CC. davon verbraucht. Diese sind = 0,287 CC. Arseniklösung. Ziehen wir diese von 15 CC. ab, so bleiben 14,713 CC. Arseniklösung als Maass des Chlors. Diese mit 0,003546 multiplicirt, geben 0,05217 Grm. Chlor.

Der Versuch, in gleicher Art wiederholt, gab wieder 7,6 CC. Jodlösung, also 0,05217 Grm. Chlor.

Wurden die 10 CC. Chlorwasser zuerst zu kohlen-saurem Natron gefügt und dann 15 CC. Arseniklösung hinzugebracht, so wurden 7,7 CC. Jodlösung verbraucht; also fast genau dasselbe Resultat.

30 CC. Arseniklösung, 20 CC. Chlorwasser erforderten 15,2 CC. Jodlösung; also genau wie beim ersten Versuche.

Es enthalten demnach 10 CC. des in Rede stehenden Chlorwassers 0,05217 Grm. Chlor.

Unter Zugrundelegung des Factums, dass 1000 CC. Chlorgas von 0° und 760^{mm} Barometerstand 3,17 Grm. wiegen, findet man, dass 1 Grm. Chlor (bei 0° C. und 760^{mm} Bar.) einen Raum von 315,457 CC. einnimmt. Demnach nehmen 0,05217 Grm. Chlor einen Raum von $315,457 \times 0,05217 = 16,457$ CC. ein, und dieses Wasser enthält 1,6457 Vol. Chlorgas von 0° und 760^{mm} Bar.

Da häufig in arzneilichen Verordnungen Chlorwasser mit Syrupen vereinigt wird, so lässt sich die Frage erheben, was unter solchen Umständen mit dem Chlorwasser geschieht. Es wurden daher von dem seinem Gehalte nach bekannten Chlorwasser 20 CC. mit einer Unze *Syrupus Sacchari* vermischt und einige Zeit stehen gelassen, dann 30 CC. Arseniklösung zugefügt und der Rest der arsenigen Säure in bekannter Weise gemessen. Es wurden 20 CC. Jodlösung gebraucht. Vorher sind unter denselben Verhältnissen, aber ohne Syrup, 15,2 CC. Jodlösung gebraucht worden. Demnach sind $20 - 15,2 = 4,8$ CC. Jodlösung = 1,818 CC. Arseniklösung das Maass des Chlors, welches sich nicht mehr als solches, sondern als Salzsäure im Gemenge befand. Dies berechnet sich auf 0,00644 Grm. Chlor von den 20 CC., welche 0,10434 Grm. Chlor enthalten.

Es wurden nun 20 CC. desselben Chlorwassers mit 1 Unze Himbeersyrup vermischt und in bekannter Art nach Zusatz von nur 20 CC. Arseniklösung gemessen. Es wurden 47 CC. Jodlösung gebraucht. Diese sind = 17,8 CC. Arseniklösung. Ziehen wir diese von 20 CC. Arseniklösung ab, so bleiben 2,2 CC. Arseniklösung als Maass des noch vorhandenen Chlors. Dies macht 0,0078 Grm., und es sind also $0,10434 - 0,0078 = 0,09654$ Grm. Chlor durch den gefärbten Syrup

verschwunden. Hätte man etwas länger gewartet, so wäre wahrscheinlich die ganze Menge des Chlors zerstört gewesen.

Die beschriebene Methode, das Chlor zu bestimmen, bezieht sich auf das bereits im freien Zustand befindliche Chlor. Es müsste nun auch gelingen, das in Chloriden gebundene Chlor zu bestimmen, wenn man ein Verfahren findet, dasselbe im freien Zustande durch eine Destillation zu entwickeln. Es scheint nun an sich nichts leichter, und dennoch gaben mir die dieserhalb angestellten Versuche kein befriedigendes Resultat, da es nicht gelang, das sämtliche Chlor durch eine Destillation überzutreiben. Ich wandte dazu feingeriebenen Braunstein mit Schwefelsäure und doppelt chromsaures Kali mit Schwefelsäure an.

Ein halbes Gramm Chlornatrium, welches nach der Berechnung 0,303317 Grm. Chlor enthält, wurde mit gepulvertem, sehr reinem Braunstein und viel Schwefelsäure destillirt. Beim Oeffnen der Gefäße roch man kein Chlor. Als aber das Destillationskölbchen erkaltete, bemerkte man einen deutlichen Geruch nach Chlor. Das Resultat gab 0,2758 Grm. Chlor statt 0,30317 Grm.

Eine zweite ganz gleiche Operation gab 0,2858 Grm. Chlor, ebenfalls zu wenig bei einem Körper, der sich durch Silber so genau bestimmen lässt.

0,5 Grm. Chlornatrium mit saurem chromsaurem Kali und viel überschüssiger, wenig verdünnter Schwefelsäure destillirt, gab 0,28369 Grm. Chlor. Auch hier zeigte sich sogleich beim Oeffnen der noch warmen Gefäße kein Geruch nach Chlor, wohl aber nach einiger Zeit. Es wurde deshalb eine zweite Destillation derselben Substanz vorgenommen, deren Product aber in obiger Zahl schon mit enthalten ist.

Ob reines übermangansaures Kali ein besseres Resultat giebt, konnte ich diesmal nicht prüfen. Ein ganz unbefriedigendes Resultat, wo die Hälfte des Chlors fehlte, gab mir die trockene Destillation von einem fein gepulverten Gemenge von dem Chlorid (Kochsalz), doppelt schwefelsaurem Kali und Braunstein. Trotz der Erhitzung bis zum Glühen in einer Glasröhre war nicht alles Chlor entwichen.

Siebenundvierzigstes Capitel.

B r o m.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsen.-Lös. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
96) Brom	Br	79,97	0,800 Grm.	0,007997 Gr.

Brom wird von arsenigsaurem Natron augenblicklich verschluckt und gebunden. War das Brom rein, so ist seine Bestimmung ganz zuverlässig und richtig. Man wird von der in Rede stehenden Methode kaum einen anderen Gebrauch machen können, als bei freiem Brom, da wir noch kein analytisches Mittel besitzen, das Brom allein und frei von Chlor aus seinen Verbindungen abzuscheiden. Das käufliche Brom enthält aber immer eine gewisse Menge Chlor. Dieses Chlor wirkt wie Brom bei der Arsenikanalyse, und zwar bei seinem kleinen Atomgewichte wie ungefähr etwas mehr als die doppelte Menge seines Gewichtes, nämlich 35,46 Chlor wirken wie 80 Brom. Wenn das Brom keine andere Stoffe enthält als Brom und Chlor, so lassen sich beide aus einer einzigen Analyse bestimmen. Man muss nur das Gewicht des chlorhaltigen Broms vorher genau bestimmt haben. Enthält das Brom noch Wasser oder Bromkohlenstoff, oder, wie fast immer, Bromoform, aus den organischen Substanzen der über Dornen gradirten Mutterlaugen, so ist die Analyse nicht ausführbar. Es muss mindestens das Wasser über Chlorcalcium absorbirt worden sein.

Um das Brom zu wägen, muss man sich ein vorher gewogenes Glaskügelchen mit enger Röhre blasen und dasselbe mit dem fraglichen Brom füllen, was freilich eine nicht ganz angenehme Arbeit ist. Man erwärmt das Kügelchen, taucht die Spitze in Brom und lässt etwas hineinsteigen. Jetzt erwärmt man das flüssige Brom, lässt es durch Kochen verdampfen, taucht die Spitze wieder in das Brom und lässt erkalten, bis sich das Kügelchen grösstentheils oder ganz mit Brom gefüllt hat. Man bestimmt jetzt das Gewicht des Kügelchens mit dem Brom und erfährt daraus das Gewicht des Broms.

Das ganze Kügelchen sammt der Spitze wird nun unter eine gemessene Menge Arseniklösung gebracht. Die Tabelle zeigt, dass man für 0,8 Grm Brom mindestens 100 CC. Arseniklösung anzuwenden habe, zur Sicherheit etwas über diesen Satz. Man erwärmt die Flüssigkeit,

dass das Brom unter der Flüssigkeit austrete und von der umgebenden Flüssigkeit aufgenommen werde. Zuletzt zerdrückt man noch das Kügelchen mit einer Kornzange unter der Flüssigkeit und bestimmt die überschüssige arsenige Säure durch titrirte Jodlösung. Diese reducirt man auf Arseniklösung und zieht die reducirte Zahl von der angewendeten Zahl Cubicentimeter ab. Wäre das Brom rein gewesen, so müssten die verbrauchten Cubicentimeter Arseniklösung mit 0,007997 multiplicirt das angewendete Gewicht annähernd geben. Unter der Annahme, dass das Brom Chlor enthalten habe, finden wir die Menge von beiden in folgender Art:

Das chlorhaltige Brom wiege A Grm. und man habe m CC. Arseniklösung darauf verbraucht.

Wir nehmen an, in A unreinem Brom sei x reines enthalten, so ist $A - x$ Chlor darin. x Brom erfordern $x \cdot 0,007997$ CC. Arseniklösung und $A - x$ Chlor erfordern $(A - x) 0,003546$ CC. Arseniklösung. Beide Mengen sind aber $= m$, also

$$x \cdot 0,007997 + (A - x) 0,003546 = m,$$

$$\text{woraus } x = m - \frac{A \cdot 0,003546}{0,004451}$$

Bekanntlich hat man auch eine indirecte gewichtsanalytische Methode, wenn man eine gewogene Menge chlorhaltiges Brom in schwefliger Säure mit Silberlösung fällt und den Niederschlag dem Gewichte nach bestimmt. Wog das unreine Brom A , und der Silberniederschlag B , und werde das Chlor mit y bezeichnet, so ist:

$$y = \frac{\frac{Ag Br}{Br} A - B}{\frac{Ag Br}{Br} - \frac{Ag Cl}{Cl}}$$

Bunsen hat beide Methoden auf dasselbe Brom mit grosser Uebereinstimmung der Resultate angewendet.

Achtundvierzigstes Capitel.

J o d.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsenlös. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Arsenlösung ist gleich
97) Jod	J	126,88	1,2688 Grm.	0,012688Grm
98) Jodkalium. . .	KJ	165,99	1,6599	0,016599

Die Bestimmung des Jods gehört zu den schönsten und genauesten Analysen nach der chlorometrischen Methode. Hat man freies Jod, welches man auf seinen Gehalt an reinem Jod prüfen will, so wiegt man eine beliebige Menge desselben zwischen Uhrgläsern ab, oder man tarirt einen bedeckten Platintiegel mit Jod, schüttet eine beliebige Menge zur Untersuchung heraus und bestimmt das Mindergewicht des Tiegels auf der Wage. Das zur Probe genommene Jod bringt man in einen Porzellanmörser und lässt aus einer bis 0 mit Zehend-Normal arsenigsaurem Natron gefüllten Bürette sogleich etwas in den Mörser laufen und zerreibt das Jod unter der Oberfläche der Flüssigkeit. Man fügt nun etwas klare Stärkelösung hinzu und setzt das Zerreiben fort. Sobald alles arsenigsaures Natron vom Jod zersetzt ist, färbt sich die Flüssigkeit plötzlich blau, und man lässt unter beständigem Zerreiben noch arsenigsaures Natron zufließen. Die Flüssigkeit wird vorübergehend durchsichtig und farblos und dann plötzlich wieder blau. Man fährt damit fort, bis sämtliches Jod am Boden des Mörsers verschwunden ist und die Flüssigkeit noch farblos ist. Jetzt wird die Flüssigkeit in dem Mörser selbst mit Jodlösung blau titirt. Das Verhältniss der Jodlösung zum arsenigsaurem Natron ist ein für allemal festgestellt, oder wird vor dem Versuche noch einmal ermittelt. Die rückverbrauchte Jodlösung wird auf arsenigsaure Natronlösung reducirt, von der verbrauchten Menge abgezogen und der Rest auf Jod berechnet.

0,526 Grm. reines, trockenes, metallisch glänzendes Jod wurden im Porzellanmörser zerrieben, mit Stärke versetzt und erhielten nach und nach 41,4 CC. arsenigsaures Natron. Der erste Tropfen Jodlösung machte blau. Es war also nur die nöthige Menge arsenigsaures Natron verbraucht worden. 41,4 mal 0,012688 gaben 0,52528 Grm. Jod statt 0,526 Grm.

0,580 Grm. Jod erhielten 46 CC. arsenigsaures Natron und 0,8 CC. Jodlösung. Diese letzte war halb so stark als das arsenigsaure Natron.

Es sind also nur 0,4 CC. abzuziehen und demnach 45,6 CC. arsenigsaures Natron zu berechnen. Dies giebt 0,578 Grm.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode zur Bestimmung von Jod in Verbindungen zu prüfen, wurde reines und im Platintiegel stark erhitztes Jodkalium in eine Kochflasche gebracht und dazu eine überschüssige Menge krystallisirtes Eisenchlorid und Wasser zugesetzt. Das Eisenchlorid darf kein Chlorür und kein freies Chlor enthalten. Das erste findet man durch übermangansaures Kali, wovon der erste Tropfen eine verdünnte Lösung des Salzes roth färben muss. Freies Chlor konnte im krystallisirten Salze nicht enthalten sein und auch keine Salpetersäure, da es aus Eisenoxyd und Salzsäure bereitet war.

Die gemischten Flüssigkeiten werden sogleich dunkel von Farbe durch ausgeschiedenes Jod, was sich wie eine metallische Haut oben aufsetzt.

Die Kochflasche steht durch eine doppelt gebogene Glasröhre mit einer weiten Flasche in Verbindung, welche eine vorher abgemessene Menge des titrirten arsenigsauren Natrons enthält. Durch Kochen wird das Jod übergetrieben. Die Glasröhre darf nicht zu enge sein, weil sie sich sonst leicht verstopft. Das in Dämpfen übergehende Jod fällt in die Lösung des arsenigsauren Natrons und verschwindet darin fürs Auge. Wenn Jod im Ueberschuss ist, so erscheint die Flüssigkeit gelb und man hat alsdann mehr arsenigsaures Natron zuzulassen. Zuletzt müssen bei vollem Kochen keine Joddämpfe mehr übergehen. Die Spitze der Glasröhre lässt man gar nicht eintauchen; man umgeht dadurch das Reinigen derselben und die Gefahr des Zurücksteigens. Zu der farblosen Lösung des arsenigsauren Natrons giebt man Stärkekleister und titrirt den Rest mit Jodlösung aus.

1,76 Grm. reines Jodkalium wurden angewendet und nach und nach 110 CC. arsenigsaures Natron durch eine offene Trichterröhre eingeschüttet. Es wurden 4,8 CC. einer gleichwerthigen Jodlösung dagegen verbraucht, folglich sind 105,2 CC. arsenigsaures Natron gesättigt gewesen. $105,2 \times 0,016599 (= \frac{1}{10000}$ Atom Jodkalium) macht 1,746 Grm. Jodkalium, statt der angewendeten 1,76 Grm.

In dem Destillationsrückstande befindet sich eine der Jodmenge äquivalente Menge Eisenchlorür, welche mit Chamäleon bestimmt werden kann. Dieser Vorschlag rührt von Schwarz her, und die erste Methode, soweit sie die Ausscheidung des Jods betrifft, von Dnflös.

Enthält das Jod Chlor, sonst aber weiter nichts, also kein Wasser und kein Jodeyan, so kann man durch eine Bestimmung des Gewichts des Jods und der dazu gehörigen CC. Arseniklösung den Gehalt an reinem Jod, wie unter Brom nachgewiesen wurde, bestimmen. Man habe das Jod zu A Grammen bestimmt und darauf m CC. Arseniklösung verbraucht, so ergiebt sich zunächst die Bedingungsgleichung, wenn wir das reine Jod = x setzen.

$$x \cdot 0,012688 + (A - x) 0,003546 = m,$$

$$\text{woraus } x = m - \frac{A \cdot 0,003546}{0,009142}.$$

Die gewichtsanalytische indirecte Analyse durch Bestimmung des Gewichtes des Jods und des Niederschlags mit Silber kann in ähnlicher Weise, wie bei Brom angedeutet wurde, ausgeführt werden.

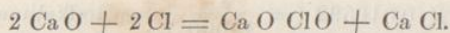
Neunundvierzigstes Capitel.

Unterchlorigsaure Salze.

(Chlorkalk, Labarraque'sche Flüssigkeit, *Eau de Javelle*.)

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsen-Lös. = 1 Pr. Substanz.	1 CC. Arsenlösung ist gleich
95) Bleichsalze als freies Chlor betracht.	Cl	35,46	0,3546 Grm.	0,003546 Gr.

Das wichtigste der Bleichsalze ist der Chlorkalk. Derselbe hat für sich die Formel $\text{Cl O} + \text{Ca O}$. Er wird bereitet, indem Chlorgas in Kalkhydrat hineingeleitet wird, bis keins mehr aufgenommen wird. Es entsteht dadurch 1 Atom Chlorcalcium und 1 Atom unterchlorigsaurer Kalk.



Es kann also in der Wirklichkeit der Kalk niemals ohne 1 Atom Chlorcalcium vorkommen.

Die bleichende Wirkung des Chlorkalks ist gleich seinem Gehalt an unterchloriger Säure Cl O , und zwar wirkt das Chlor eben so stark wie der Sauerstoff, oder die bleichende Wirkung ist doppelt so gross als die des Chlors, welches in der unterchlorigen Säure enthalten ist.

Für die Technik ist es ganz gleichgültig, ob die Bleichkraft von diesem oder jenem Stoffe herkommt, und da wir einen conventionellen Ausdruck für die Stärke des Chlorkalks annehmen müssen, so ist es am zweckmässigsten, denselben auf den Gehalt an wirksamem oder freiem Chlor zu stellen. In der That ist aber auch diese Wirkung genau

gleich jener Menge Chlor, welche bei der Bereitung des Chlorkalks in den Kalk hineingeleitet wurde, indem das eine Atom Chlor, welches mit dem Calcium zu dem ganz unwirksamen Chlorcalcium vereinigt ist, den Sauerstoff des Atoms Kalk auf das andere Atom Chlor übertragen hat. Es ist also die Wirkung von $\text{Cl O} = 2 \text{Cl}$, welche zur Bereitung des Chlorkalks verwendet wurden. Wir haben also hierin ein Mittel, den höchsten möglichen Gehalt an wirksamem Chlor zu berechnen.

Der theoretische reine Chlorkalk würde, abgesehen von dem zum Löschen des Kalkes nöthigen Wasser, nach der Formel $\text{Cl O} + \text{Ca O} + \text{Ca Cl}$ zusammengesetzt sein und also das Atomgewicht $71,46 + 55,46 = 126,92$ haben und hierin wären 2 Atome wirksames Chlor oder 70,92 Chlor enthalten. Dies beträgt $\frac{70,92 \times 100}{126,92}$ oder 55,878 Procent.

Ein Chlorkalk, welcher also 55,878 Proc. wirksames Chlor enthält, wäre der absolut reine, und wir wollen an dieser Bezeichnungsweise festhalten, weil die Bestimmung des Chlorgehaltes eine directe Vergleichung mit der Labarraque'schen Flüssigkeit und der Javelle'schen Lauge zulässt, was nicht der Fall wäre, wenn wir den Gehalt an reinem unterchlorigsaurem Kalk als Norm annähmen.

Dieser beträgt $\frac{71,46 \times 100}{126,92}$ oder 56,3 Procent.

Der auffallend kleine Unterschied beider Zahlen erklärt sich dadurch, dass wir die unterchlorige Säure als 2 At. Chlor in Rechnung gebracht haben, während doch 1 At. Sauerstoff mit dem viel kleineren Atomgewicht darin enthalten ist.

Die Analyse der Bleichsalze mit arseniger Säure ist ungemein einfach und zuverlässig. Nachdem man die Flüssigkeit, wenn sie bereits in Lösung sind, abgemessen hat, lässt man Arseniklösung hinzu, bis das Betupfen eines Jodkaliumstärkepapiers keine blaue Flecken mehr erzeugt. Alsdann wird Stärkelösung zugesetzt und mit Jodlösung blau titirt.

Bei Chlorkalklösung entsteht anfänglich ein Niederschlag, der aber durch ferneren Zusatz von Arseniklösung wieder verschwindet. Das Resultat ist ganz dasselbe, wenn man die Chlorkalklösung erst mit kohlen-saurem Natron zersetzt und dadurch unterchlorigsaures Natron erzeugt. In der nun dauernd getrübbten Flüssigkeit erkennt man die Stärke-reaction mit der grössten Leichtigkeit.

Fester Chlorkalk bedarf einer besonderen Behandlung, um vollständig aufgelassen zu werden. Er bildet nämlich mit Wasser einen zähen Schlamm, von dem sich Theile sehr leicht aller Wirkung entziehen. Es muss also eine vollkommene Vertheilung des Chlorkalks vorausgehen.

Man bringt den gewogenen Chlorkalk in einen mit gutem Ausguss, der mit Talg bestrichen wird, versehenen Porzellanmörser, zerreibt ihn erst trocken, dann mit Wasser und schlämmt die aufgelockerten Theile in eine Mischflasche mit weitem Halse. Die am Boden des Mörsers

bleibenden festen Theile werden zerrieben und abgeschlämmt, bis der Mörser ganz rein und leer ist. Man vollendet dann die Arbeit wie oben. Diese Flüssigkeit ist immer trübe, was aber die Erkennung der Jodreaction nicht verhindert.

Mit einer vorhandenen filtrirten Chlorkalklösung wurden die folgenden Versuche gemacht.

(Titre: 10 CC. arsen. Lösung = 26,4 CC. Jodlösung.)

1) 1 CC. Chlorkalklösung erhielt 14 CC. Arseniklösung und 12,2 CC. Jodlösung. Diese sind = 4,621 CC. Arseniklösung, und diese, von 14 CC. abgezogen, lassen 9,379 CC. Arseniklösung.

2) 1 CC. Chlorkalklösung, 10 CC. Arseniklösung und 1,6 CC. Jodlösung. Letztere sind = 0,606 CC. Arseniklösung, von 10 abgezogen, giebt 9,394 CC. Arseniklösung.

3) 2 CC. Chlorkalklösung, 20 CC. Arseniklösung und 3,6 CC. Jodlösung. Letztere sind = 1,363 CC. Arseniklösung, diese, von 20 CC. abgezogen, lassen 18,637 CC., also für 1 CC. 9,319 CC.

4) 3 CC. Chlorkalklösung, 29 CC. Arseniklösung, 2,6 CC. Jodlösung. Letztere = 0,984 CC. Arseniklösung, von 29 CC. abgezogen, lassen 28,016 CC., davon $\frac{1}{3}$ = 9,338 CC. Arseniklösung. Demnach enthielt 1 CC. der Chlorkalklösung:

1) 0,033258 Grm. freies Chlor

2) 0,033311 " " "

3) 0,033045 " " "

4) 0,033112 " " "

Mittel 0,03318 Grm. freies Chlor

oder 3,318 Proc. ohne Berücksichtigung des specifischen Gewichtes der Flüssigkeit.

Diese Zahlen zeigen, welche grosse Uebereinstimmung man bei so kleiner Menge, als 1 CC. ist, nach dieser Methode erhält.

5) 1 Grm. Chlorkalk wurde in einem Mörser mit wenig Wasser zerrieben und abgeschlämmt, bis alle Theile schwebten. Es wurden hinzugegeben 72 CC. arsenigsäures Natron und verbraucht 0,2 CC. Jodlösung (Titre: gleich stark wie die Arseniklösung, d. h. Volum gegen Volum); föglich blieben 71,8 CC. arsenigsäures Natron.

6) 1 Grm. desselben Chlorkalks ebenso behandelt bekam 72 CC. arsenigsäures Natron und darauf 0,4 CC. Jodlösung; also 71,6 arsenigsäures Natron.

Nr. 5 giebt 25,460 Procent.

Nr. 6 giebt 25,389 Proc. freies wirksames Chlor.

Diese Chlorkalkbestimmung hat vor den bisher üblichen grosse Vorzüge. Der Chlorkalk schäumt stark und beschmutzt die Büretten, so dass man sie immer mit Salzsäure reinigen muss. Bei den üblichen Verfahrungsweisen mit Eisenvitriol (siehe Otto's Lehrbuch und Bolley's technische Untersuchungen, sowie Penot's Verfahren) kommt die

Chlorkalklösung in die Bürette, und man kann häufig kaum sagen, wo die Oberfläche der Flüssigkeit steht. Chlorwasser muss in die Bürette eingegossen werden, was an sich wegen Gasverlustes ganz unzulässig ist. Bei dem hier empfohlenen Verfahren kommt die zu untersuchende Substanz niemals in die Bürette, sondern nur die Messflüssigkeit, welche klar und rein ist. Sie kann bei wiederholten Analysen immer darin bleiben, während nach dem älteren Verfahren die Bürette nach jeder Analyse gereinigt werden muss.

Die Labarraque'sche Flüssigkeit kann ohne Zusatz von kohlen-saurem Natron bestimmt werden.

Die Zusammensetzung der unterchlorigen Säure selbst kann ebenfalls nach diesem Verfahren bestimmt werden. Da man dieselbe nicht wägen kann, so leitet man eine unbestimmte Menge unterchlorigsaures Gas in eine gemessene Menge Arseniklösung hinein. Die unterchlorige Säure wird am leichtesten entwickelt, wenn man eine verdünnte ganz reine Salpetersäure in eine überschüssige Menge einer Chlorkalklösung unter beständigem Umschütteln aus einer feinen Spitze einer Glasröhre fließen lässt und durch eine sehr gelinde Erwärmung im Wasserbade die Entwicklung des Gases bewirkt. Dasselbe wird von dem arsenig-sauren Natron absorbiert, welches im Ueberschuss vorhanden ist. Man ergänzt die Flüssigkeit mit destillirtem Wasser bis zu 300 CC. Davon sticht man 100 CC. mit der Pipette heraus, und bestimmt die überschüssige arsenige Säure mit Jodlösung in bekannter Weise. Man erhält dadurch den oxydirenden Werth der Verbindung in Chlor ausgedrückt. Wie erwähnt wurde, ist in dieser Verbindung der Sauerstoff dem Chlor an Wirkung ganz gleich.

Die zweiten 100 CC. übersättigt man mit Salpetersäure und misst den Chlorgehalt durch Zehend-Silberlösung. Man erhält so den wirklichen Chlorgehalt aus der Menge des zur Fällung verbrauchten Silbers. Auch kann man das Chlorsilber in bekannter Art auswaschen und wägen.

Es zeigt sich nun, dass der mit Silber bestimmte Chlorgehalt nur halb so gross ist, als der chlorometrisch bestimmte.

In gleicher Art können die übrigen Sauerstoffverbindungen des Chlors analysirt werden. Es ist nur die eine Bedingung zu leisten, dass die Verbindungen rein seien und kein beigemischtes Chlor enthalten. Die chlorige Säure, ClO_3 , wird in der Art dargestellt, dass man ein Gemenge von 15 Theilen feingeriebener arseniger Säure und 20 Thln. gepulverten chlorsauren Kalis, mit Wasser zu einem flüssigen Teige angemacht, mit einem Gemische aus 60 Thln. Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht und 20 Thln. Wasser übergiesst, das Gemenge in einem Kolben von 300 bis 400 CC. Capacität anmacht, welcher damit bis zum Halse angefüllt werden muss, und ein Gasrohr damit in Verbindung bringt. Die Entwicklung beginnt bei 20° R. (25° Cent.) und es darf die Erwärmung im Wasserbade zu 36 bis 40° R. (45 bis 50° Cent.), aber nicht höher gesteigert werden. Die Operation ist beendigt, wenn das

Gemenge im Kolben sich entfärbt. Die anzuwendende Salpetersäure muss frei von Salzsäure und Schwefelsäure sein, welche heftige Erschütterungen des Apparates veranlassen. Man erhält den chlorometrischen Werth durch die Oxydation der arsenigen Säure und den Chlorgehalt durch Bestimmung mit Silber.

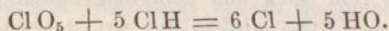
Wenn die Chlorsäure noch einer Bestimmung bedürfte, so könnte es ebenfalls nach dieser Methode geschehen. Eine Portion chlorsaures Kali mit starker Salzsäure durch Kochen zersetzt, giebt den Chlorgehalt und Sauerstoffgehalt chlorometrisch als Chlor gemessen. Zersetzt man eine gleich grosse Menge chlorsaures Kali durch vorsichtiges Glühen und bestimmt den zurückbleibenden Chlorgehalt mit Silber, so erhält man den wirklichen Gehalt an Chlor. Derselbe ist nur der sechste Theil von dem chlorometrisch gemessenen.

Funfzigstes Capitel.

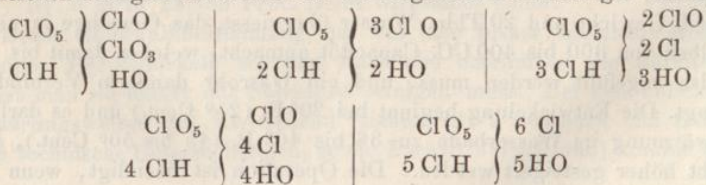
Chlorsäure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsenlös. = 1 Prc. Substanz.	1 CC Arsenlösung ist gleich
99) $\frac{1}{6}$ Atom Chlorsäure	$\frac{\text{Cl O}_5}{6}$	12,577	0,1258 Grm.	0,0012577 Gr.
100) $\frac{1}{6}$ At. chlorsaures Kali.	$\frac{\text{Cl O}_5 + \text{K O}}{6}$	20,428	0,2048 „	0,0020428 „

Chlorsäure wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure vollständig zersetzt und es entstehen aus 1 At. Chlorsäure immer 6 Atom Chlor:



Ob sich hier Zwischenstufen von unterchloriger oder chloriger Säure zuerst bildet, ist für das Endresultat ganz gleichgültig. Es könnten mit ungleichen Mengen Salzsäure sich die folgenden Zersetzungen bilden:



Bei überschüssiger Salzsäure tritt immer die letzte Zersetzung ein. Man bringt starke rauchende Salzsäure in das Zersetzungskölbchen des mehrfach erwähnten Destillationsapparates (Fig. 103), wirft das gewogene chlorsaure Salz hinzu, verschliesst augenblicklich und leitet die Zersetzung durch Erwärmen ein. Zuletzt wird vollständiges Kochen gegeben, um alles Chlor überzutreiben.

Da das chlorsaure Salz 6 Atome Chlor abgiebt, unsere Normalflüssigkeit aber nur $\frac{1}{10}$ Atom disponibeln Sauerstoff im Litre enthält, so tritt jedes CC.-Arseniklösung in der Tabelle mit dem sechsten Theil von

$\frac{1}{10000}$ Atom auf.

Einundfunfzigstes Capitel.

M a n g a n o x y d e.

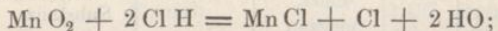
Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arseniklös. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
101) Manganhyperoxyd	Mn O ₂	43,57	0,4357 Grm.	0,004357 Gr.
102) Manganoxyd- oxydul	Mn ₃ O ₄	114,71	1,1471 „	0,011471 „
112) Freier Sauerst.	O	8	0,080 „	0,0008 „

Die Manganoxyde können nicht direct mit arseniger Säure zersetzt werden, weil diese Zersetzung nur in saurer Flüssigkeit möglich ist, wo dann bei der nachherigen Uebersättigung der Säure mit kohlen-saurem Natron die übrige arsenige Säure mit dem Manganoxyde niederfallen würde. Auch würde bei der Behandlung der gemischten Substanzen mit Salzsäure leicht Chlorarsenik verflüchtigt werden. Es können deshalb die Manganoxyde nur durch eine Destillation mit starker Salzsäure und die dadurch veranlasste Chlorentwicklung in Wechselwirkung gebracht werden.

Bereits gegebene Manganoxyde werden gewogen, ohne Weiteres mit Salzsäure destillirt und das entwickelte Chlorgas wird von vorgelegter Arseniklösung verschluckt. Man erhält dadurch die Menge des freien Sauerstoffs in dem Manganoxyde, aber nicht die Menge des Manganmetalls.

Bestimmt man die Menge des freien Sauerstoffs, wie bei dem geglühten Manganoxyde, Mn_3O_4 , oder bei dem durch Chloralkalien gefällten Hyperoxyde MnO_2 , so erfährt man aus der ersten Analyse die Menge des Manganmetalls. Kennt man die Zusammensetzung des Oxydes nicht aus anderen Beziehungen, so müssen zwei Untersuchungen angestellt werden, wenn man die ganze Zusammensetzung erfahren will. Durch die erste Analyse erfährt man, wie oben erwähnt wurde, den freien Sauerstoff; zur zweiten Untersuchung glüht man das Oxyd stark im offenen Platintiegel und führt es auf die Verbindungsstufe Mn_3O_4 . Diese behandelt man dann ebenso und erfährt daraus die Menge des Metalls. Oder man bringt das Oxyd in Lösung, versetzt die Lösung mit essigsauerm Natron und fällt das Mangan durch Chlorgas ganz im Zustande von Hyperoxyd. Dieses Verfahren bietet jedoch bei der Destillationsanalyse mechanische Schwierigkeiten dar. Man kann nämlich nicht das Hyperoxyd im trockenen Zustande ohne Verlust von dem Filtrum entfernen, und darf auch das Filtrum nicht mit dem Niederschlage in das Destillationsgefäß hineinbringen, weil die Chlorentwicklung damit unverträglich ist. Bei der Analyse mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak oder Zinnchlorür kann man das Filtrum mit hineinwerfen, weil immer Ueberschuss von dem Chlor aufnehmenden Körper vorhanden ist. Es beschränkt sich deshalb die Arsenikanalyse auf gegebene trockene Oxyde des Mangans, von denen das wichtigste das Hyperoxyd oder der Braunstein ist.

1 Atom Manganhyperoxyd entwickelt mit überschüssiger Salzsäure erhitzt 1 Atom Chlor:



und da die Arseniklösung Zehendnormal ist, so würde $\frac{1}{10}$ Atom oder 4,357 Grm. Manganhyperoxyd für 1 Litre Normalflüssigkeit hinreichen, und folglich 0,4357 Grm. für 100 CC.

Wägt man also 0,4357 Grm. Braunstein ab, so ist jeder Cubikcentimeter Arseniklösung gleich 1 Proc. Manganhyperoxyd.

Der Braunstein wird abgewogen und in dem Destillationskölbchen des Apparates (Fig. 103) mit rauchender Salzsäure übergossen und so gleich luftdicht mit den Condensationsvorrichtungen verbunden. Diese enthalten eine gemessene Menge Arseniklösung und einen Ueberschuss von kohlen-saurem Natron. Es wird dann das Kölbchen erhitzt und alles Chlor ausgetrieben. Man erkennt die vollständige Zersetzung daran, dass die Braunsteinflüssigkeit die gelbe Farbe des Eisenchlorids annimmt, wenn der Braunstein okerhaltig ist, oder dass sie sich ganz entfärbt, wenn der Braunstein eisenfrei ist. Die grünbraune Farbe des Manganchlorids muss in jedem Falle gänzlich verschwunden sein. Man erhitzt bis zum starken Kochen und bis die einströmenden Wasserdämpfe durch ihr Geräusch zeigen, dass kein permanentes Gas mehr darin ist. Jetzt wird die Kautschukröhre zugeklemmt und der Apparat eine Viertel-Stunde stehen gelassen. Es werden dann die Theile auseinandergenommen und die Glassplitter in der Röhre, sowie die Leitungsröhren

mit Wasser ausgespritzt. Immer muss man untersuchen, ob der Raum in der Destillations- und Condensationsflasche nicht nach Chlor riechen. Es darf nicht die kleinste Spur davon wahrgenommen werden.

Man hat nun zuerst zu prüfen, ob die vorgeschlagene Menge Arseniklösung hinreichte, das Chlor zu binden oder nicht. Man taucht einen Glasstab ein und bringt etwas von der Flüssigkeit auf Jodkaliumstärkepapier. Entsteht hier ein blauer Flecken, so enthält die Flüssigkeit noch freies unterchlorigsaures Natron und man lässt so lange Arseniklösung zufließen, bis dies nicht mehr stattfindet. Man giebt dann Stärkelösung hinzu und misst den Ueberschuss der arsenigen Säure mit Jodlösung aus. Wenn die Flüssigkeit blau geworden ist, setzt man noch etwas kohlenensaures Natron hinzu, um zu sehen, ob die blaue Farbe noch einmal verschwinde. Bei der Destillation geht nämlich viel salzsaures Gas über, was einen grossen Theil des vorgeschlagenen kohlenensauren Natrons sättigt.

Von einem vorhandenen geringhaltigen Braunstein wurden 3 mal 0,4357 Grm. abgewogen und mit Salzsäure in 60 CC. Arseniklösung hineindestillirt. Die Condensationsflüssigkeit forderte:

1) 2 CC. Jodlösung

2) 2,4 „ „

3) 2,1 „ „

(Titre: 10 CC. Arseniklösung = 26 CC. Jodlösung).

Wir hätten also hier die CC. Jodlösung auf Arseniklösung zu reduciren und diese dann von 60 CC. abzuziehen, um Procente MnO_2 zu erhalten. Diese geben:

1) 0,769 CC. Ars.

2) 0,923 „ „

3) 0,770 „ „

und diese, jedesmal von 60 abgezogen, geben:

1) 59,231 Proc. Manganhyperoxyd

2) 59,077 „ „

3) 59,230 „ „

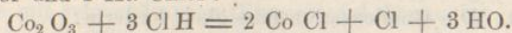
Zum Vergleiche der Methode wurde derselbe Braunstein nach der Eisenmethode analysirt. 1,111 Grm. Braunstein wurden mit 7 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak erhitzt und mit Chamäleon rückwärts titrirt. Es wurden 14,6 CC. Chamäleon verbraucht (Titre: 1 Grm. Eisendoppelsalz = 13,8 CC. Chamäleon). Die 14,6 CC. Chamäleon sind demnach = 1,05 Grm. Eisendoppelsalz; diese, von 7 Grm. abgezogen, lassen 5,95 Grm. = 59,5 Proc., da für 1,111 Grm. Braunstein jedes Gramm des Doppelsalzes 10 Proc. MnO_2 vorstellt. Bei dieser Uebereinstimmung beider Resultate macht man leicht die angenehme Bemerkung, dass die Ausführung der Eisenanalyse ungleich schneller und leichter ist.

Zweiundfünfzigstes Capitel.

K o b a l t o x y d.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC.-Arsenlös. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Arsenlösung ist gleich
103) 2 At. Kobalt . . .	2 Co	58,98	0,5898	0,005898
104) 2 At. Kobaltoxydul	2 Co O	74,98	0,7498	0,007498
105) 1 At. Kobaltoxyd .	Co ₂ O ₃	82,98	0,8298	0,008298

Das Kobaltoxyd, auch wohl Hyperoxyd genannt, hat die Zusammensetzung Co₂ O₃. Mit überschüssiger Salzsäure erhitzt, zerfällt es in 2 At. Chlorür und 1 At. Chlor:



Es entspricht also 1 Atom freigewordenes Chlor 2 Atomen Kobaltmetall oder Oxydul, oder 1 Atom einer Kobaltverbindung, welche 2 Co enthält. Man kann demnach die Zusammensetzung des Kobaltoxyds durch die Arsenikanalyse leicht bestimmen. Zur analytischen Bestimmung eignet sich die Methode weniger, weil man das Oxyd, welches ausgewaschen werden muss, nicht ohne Verlust und unverdünnt in die Zersetzungsgefäße bringen kann.

Dreiundfünfzigstes Capitel.

N i c k e l o x y d.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsenlös. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Arsenlösung ist gleich
106) 2 At. Nickel . . .	2 Ni	59,1	0,591 Grm.	0,00591 Grm.
107) 2 At. Nickeloxydul	2 Ni O	75,1	0,751 „	0,00751 „
108) 1 At. Nickeloxyd	Ni ₂ O ₃	83,1	0,831 „	0,00831 „

Das Nickeloxyd hat dieselbe Zusammensetzung wie das Kobaltoxyd, und es gilt auch von seiner Zersetzung mit Salzsäure dasselbe, was bei Kobalt gesagt wurde. Man kann ebenfalls besser die Zusammensetzung des Oxyds durch die Arsenikanalyse bestimmen, als die letztere zu seiner quantitativen Feststellung anwenden.

Vierundfunzigstes Capitel.

Ceroxyd.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arsenlös. = 1 Pr. Substanz.	1 CC. Arsenlösung ist gleich
109) 3 At. Cer . .	3 Ce	174,648	1,746 Grm.	0,0174648 Gr.
110) 3 At. Ceroxydul	3 (CeO)	198,648	1,986 „	0,0198648 „
111) 1 At. Ceroxydoxydul	CeO + Ce ₂ O ₃ oder Ce ₃ O ₄	206,648	2,066 „	0,0206648 „

Wird Ceroxydulhydrat in Kali vertheilt und Chlorgas hineingeleitet, so verwandelt es sich in Oxydoxydul von der Formel Ce₃O₄. Wird dieses Oxyd mit Salzsäure erhitzt, so löst es sich zu Cerchlorür, indem sich 1 Atom Chlor auf 1 At. Ceroxydoxydul entwickelt. Da aber dieses Oxyd 3 At. Cer enthält, so sind für 1 Atom Chlor 3 Atom Cer in Ansatz zu bringen. Ist das Oxydoxydul in irgend einer andern Cerverbindung entstanden, welche nur 1 Atom Cer enthält, so sind auch von dieser Verbindung 3 Atom in Anrechnung zu bringen.

Bunsen hat sich dieser Methode bedient, um das Ceroxyd im Gemenge mit Lanthanoxyd zu trennen. Beide werden als Oxydulhydrate gefällt, in Kali vertheilt und mit Chlor behandelt. Der noch feuchte Niederschlag wird mit Salzsäure zersetzt und das entwickelte Chlor mit arsenigsaurem Natron bestimmt. Das Lanthanoxyd wird durch Chlor nicht oxydirt, kann also auch durch Behandlung mit Salzsäure kein Chlor entwickeln. Man erfährt so die Menge des Cers aus der Menge des entwickelten Chlors.

Bei dieser Gelegenheit bestimmte Bunsen das Atomgewicht des Cers und fand es (Sauerstoff = 100) zu 727,7 und es folgt daraus das kleine Atomgewicht $\frac{727,7}{12,5}$ oder 58,216.

Das Ceroxyd (Ce₂O₃) wird ebenfalls durch Salzsäure in Chlorcerium (2 Ce Cl) und 1 At. Chlor zersetzt. Ist man von diesem Oxyde ausgegangen, so sind für 1 CC. Arseniklösung nur $\frac{2}{10000}$ At. Cer oder 0,0116432 Grm. Cer in Ansatz zu bringen.

Hat man das Gewicht des Ceroxyds bestimmt, so giebt die Chlorbestimmung die Analyse des Oxyds, denn es sind für 1 CC. Arseniklösung $\frac{3}{10000}$ At. = 0,0024 Grm. Sauerstoff in Ansatz zu bringen.

Fünfundfunzigstes Capitel.

O z o n.

112) 1 CC. Arseniklösung = 0,0008 Grm. Ozon.

Das Ozon oder der erregte Sauerstoff kann durch arsenige Säure bestimmt werden. Der electrolytisch ausgeschiedene ozonisirte Sauerstoff wird durch sehr enge Röhren, damit er in die feinsten Bläschen vertheilt werde, durch eine gemessene Menge von arsenigsäurem Natron hindurchgeleitet und nachher durch Jodlösung die noch übrige Menge der arsenigen Säure bestimmt. Man erfährt durch Abzug diejenige Menge der arsenigen Säure, welche oxydirt worden ist. Da man über die Natur dieses Stoffes noch nicht ganz einig ist, und davon sogar zwei verschiedene Modificationen annehmen zu müssen glaubt, so bleibt es am gerathensten, das Gewicht des Ozon als Sauerstoff zu berechnen. Die Frage über seine Zusammensetzung und über die Grösse seiner Wirkung sind ganz getrennt und nur die letztere wird durch die Maassanalyse ermittelt. In dieser Beziehung ist es ganz gleichgültig, ob man seine Wirkung mit zu bestimmenden von Sauerstoff oder von Chlor oder Jod in Beziehung bringt. Der Sauerstoff verdient den Vorzug, weil sich ohne Anwesenheit dieses Körpers niemals Ozon bildet, wohl aber bei Abwesenheit von Chlor, Jod, Brom. Es würde 1 CC. Arseniklösung = 0,0008 Grm. Sauerstoff berechnet werden.

Arsenige Säure ist schon von Soret *) zu diesem Zwecke, jedoch nach einem sehr unsicheren Verfahren angewendet worden.

*) Poggendorff's Annalen Bd. 92, S. 304.

A n l e i t u n g

zum

Gebrauch der folgenden Tafel.

Die Tafel erleichtert die Berechnung, indem sie Multiplicationen in Additionen verwandelt.

Gesetzt, man habe zur Sättigung einer bekannten Menge Pottasche 156,5 CC. Normalprobesäure verbraucht und wolle das dieser Menge entsprechende reine kohlen-saure Kali berechnen. Wir finden kohlen-saures Kali unter Nr. 4 der Tafel.

Darnach entsprechen

Normalprobeflüssigkeit	kohlens. Kali	
100 CC.	6,911	Grm. (das Comma zwei Stellen rechts)
50 „	3,4555	„ (das Comma eine Stelle rechts)
6 „	0,41466	„ (das Comma unverändert)
0,5 „	0,034555	„ (das Comma eine Stelle links)
156,5 CC.	10,815715	Grm.

der Multipla der in der fünften Colonne in

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen

Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der in der Colonne
flüssigkeit in derselben

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Capitel.	N a m e n der S u b s t a n z.	1	2	3
1	Kalium	0,03911	0,07822	0,11733
2	Kali	0,04711	0,09422	0,14133
3	Kalihydrat	0,05611	0,11222	0,16833
4	Kohlensaures Kal	0,06911	0,13822	0,20733
5	Doppelt kohlen. Kali . .	0,10011	0,20022	0,30033
6	Natrium	0,023	0,046	0,069
7	Natron (wasserleer) . .	0,031	0,062	0,093
8	Natronhydrat	0,040	0,080	0,120
9	Trockn. kohlen. Natron	0,053	0,106	0,159
10	Kryst. kohlen. Natron .	0,143	0,286	0,429
11	Doppelt kohlen. Natron	0,084	0,168	0,252
12	Ammoniak	0,017	0,034	0,051
13	Salmiak	0,05346	0,10692	0,16038
14	Baryum	0,06859	0,13718	0,20577
15	Baryt	0,07659	0,15318	0,22977
16	Barythydrat	0,08559	0,17118	0,25677
17	Barytkrystalle	0,15759	0,31518	0,47277
18	Kohlensaurer Baryt . .	0,09859	0,19718	0,29577
19	Chlorbaryum	0,10405	0,20810	0,31215
20	Salpetersaurer Baryt . .	0,13059	0,26118	0,39177
21	Strontium	0,04367	0,08734	0,13101
22	Strontian	0,05167	0,10334	0,15501
23	Kohlensaurer Strontian .	0,07367	0,14734	0,22101
24	Chlorstrontium	0,07913	0,15826	0,23739
25	Salpetersaurer Strontian	0,10567	0,21134	0,31701
26	Calcium	0,020	0,040	0,060

f e l

den Rubriken der Capitel enthaltenen Zahlen.

1 bis 9 bedeuten Cubikcentimeter der Probeflüssigkeit.

„Namen der Substanz“ genannten Substanz, welche den Cubikcentimetern Probe-Verticalcolonne entsprechen.

4	5	6	7	8	9
0,15644	0,19555	0,23466	0,27377	0,31288	0,35199
0,18844	0,23555	0,28266	0,32977	0,37688	0,42399
0,22444	0,28055	0,33666	0,39277	0,44888	0,50499
0,27644	0,34555	0,41466	0,48377	0,55288	0,62199
0,40044	0,50055	0,60066	0,70077	0,80088	0,90099
0,092	0,115	0,138	0,161	0,184	0,207
0,124	0,155	0,186	0,217	0,248	0,279
0,160	0,200	0,240	0,280	0,320	0,360
0,212	0,265	0,318	0,371	0,424	0,477
0,572	0,715	0,858	1,001	1,144	1,287
0,336	0,420	0,504	0,588	0,672	0,756
0,068	0,085	0,102	0,119	0,136	0,153
0,21384	0,26730	0,32076	0,37422	0,42768	0,48114
0,27436	0,34295	0,41154	0,48013	0,54872	0,61731
0,30636	0,38295	0,45954	0,53613	0,61272	0,68931
0,34236	0,42795	0,51354	0,59913	0,68472	0,77031
0,63036	0,78795	0,94554	1,10313	1,26072	1,41831
0,39436	0,49295	0,59154	0,69013	0,78872	0,88731
0,41620	0,52025	0,62430	0,72835	0,83240	0,93645
0,52236	0,65295	0,78354	0,91413	1,04472	1,17531
0,17468	0,21835	0,26202	0,30569	0,34936	0,39303
0,20668	0,25835	0,31002	0,36169	0,41336	0,46503
0,29468	0,36835	0,44202	0,51569	0,58936	0,66303
0,31652	0,39565	0,47478	0,55391	0,63304	0,71217
0,42268	0,52835	0,63402	0,73969	0,84536	0,95103
0,080	0,100	0,120	0,140	0,160	0,180

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bedeuten Cubikcentimeter der in der Colonne „Namen der Substanz“ genannten Substanz, welche den

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Capitel.	N a m e n der S u b s t a n z.	1	2	3
27	Kalk	0,028	0,056	0,084
28	Kohlensaurer Kalk . .	0,050	0,100	0,150
29	Chlorcalcium	0,05546	0,11092	0,16638
30	Kryst. Chlorcalcium . .	0,10946	0,21892	0,32838
31	Schwefelsaurer Kalk . .	0,068	0,136	0,204
32	Gyps	0,086	0,172	0,258
33	Salpetersaurer Kalk . .	0,082	0,164	0,246
34	Salzsäure	0,03646	0,07292	0,10938
35	Salpetersäure (wasserleer)	0,054	0,108	0,162
36	Schwefelsäure (wasserleer)	0,040	0,080	0,120
37	Schwefelsäurehydrat . .	0,049	0,098	0,147
38	Saures schwefels. Kali .	0,13611	0,27222	0,40833
39	Saures schwefels. Natron	0,120	0,240	0,360
40	Essigsäure (wasserleer) .	0,051	0,102	0,153
41	Eisessig	0,060	0,120	0,180
42	Weinsäure (wasserleer) .	0,066	0,132	0,198
43	Kryst. Weinsäure . . .	0,075	0,150	0,225
44	Weinstein	0,18811	0,37622	0,56433
45	Citronensäure (wasserleer)	0,060	0,120	0,180
46	Kryst. Citronensäure . .	0,069	0,138	0,207
47	Kleesäure (wasserleer) .	0,036	0,072	0,108
48	Kryst. Kleesäure	0,063	0,126	0,189
49	Kleesalz	0,14611	0,29222	0,43833
50	Vierfach kleesaures Kali	0,21811	0,43622	0,65433
51	Kohlenstoff	0,006	0,012	0,018
52	Kohlensäure	0,022	0,044	0,066
53	Essigäther	0,088	0,176	0,264
54	2 At. Eisen	0,056	0,112	0,168
55	2 At. Eisenoxydul . . .	0,072	0,144	0,216
56	1 At. Eisenoxyd	0,080	0,160	0,240
57	2 At. kohlens. Eisenoxydul	0,116	0,232	0,348

in den Rubriken der Capital enthaltenen Zahlen.

337

Probeflüssigkeit. Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der Cubikcentimetern Probeflüssigkeit in derselben Verticalcal'onne entsprechen.

4	5	6	7	8	9
0,112	0,140	0,168	0,196	0,224	0,252
0,200	0,250	0,300	0,350	0,400	0,450
0,22184	0,27730	0,33276	0,38822	0,44368	0,49914
0,43784	0,54730	0,65676	0,76622	0,87568	0,98514
0,272	0,340	0,408	0,476	0,544	0,612
0,344	0,430	0,516	0,602	0,688	0,774
0,328	0,410	0,492	0,574	0,656	0,738
0,14584	0,18230	0,21876	0,25522	0,29168	0,32814
0,216	0,270	0,324	0,378	0,432	0,486
0,160	0,200	0,240	0,280	0,320	0,360
0,196	0,245	0,294	0,343	0,392	0,441
0,54444	0,68055	0,81666	0,95277	1,08888	1,22499
0,480	0,600	0,720	0,840	0,960	1,080
0,204	0,255	0,306	0,357	0,408	0,459
0,240	0,300	0,360	0,420	0,480	0,540
0,264	0,330	0,396	0,462	0,528	0,594
0,300	0,375	0,450	0,525	0,600	0,675
0,75244	0,94055	1,12866	1,31677	1,50488	1,69299
0,240	0,300	0,360	0,420	0,480	0,540
0,276	0,345	0,414	0,483	0,552	0,621
0,144	0,180	0,216	0,252	0,288	0,324
0,252	0,315	0,378	0,441	0,504	0,567
0,58444	0,73055	0,87666	1,02277	1,16888	1,31499
0,87244	1,09055	1,30866	1,52677	1,74488	1,96299
0,024	0,030	0,036	0,042	0,048	0,054
0,088	0,110	0,132	0,154	0,176	0,198
0,352	0,440	0,528	0,616	0,704	0,792
0,224	0,280	0,336	0,392	0,448	0,504
0,288	0,360	0,432	0,504	0,576	0,648
0,320	0,400	0,480	0,560	0,640	0,720
0,464	0,580	0,696	0,812	0,928	1,044

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bedeuten Cubikcentimeter der
in der Colonne „Namen der Substanz“ genannten Substanz, welche den

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Capitel.	N a m e n der S u b s t a n z .	1	2	3
58	2 At. kryst. Eisenvitriol	0,278	0,556	0,834
59	Manganhyperoxyd	0,04357	0,08714	0,13071
60	Freier Sauerstoff	0,008	0,016	0,024
61	Indigo	0,07415	0,14830	0,22245
62	$\frac{1}{5}$ At. Uebermangansäure	0,02223	0,04446	0,06669
63	$\frac{1}{3}$ At. Uebermangans. Kali	0,03165	0,06330	0,09495
64	Blei	0,10357	0,20714	0,31071
65	Bleioxyd	0,11157	0,22314	0,33471
66	Salpetersaures Bleioxyd.	0,16557	0,33114	0,49671
67	2 At. Kupfer	0,06336	0,12672	0,19008
68	1 At. Kupferoxydul	0,07136	0,14272	0,21408
69	2 At. Kupferoxyd	0,07936	0,15872	0,23808
70	2 At. Troekn. Kupfervitriol	0,15936	0,31872	0,47808
71	2 At. Kryst. Kupfervitriol	0,24936	0,49872	0,74808
72	2 At. Ferrocyankalium	0,42222	0,84444	1,26666
73	1 At. Ferridcyankalium	0,32933	0,65866	0,98799
74	$\frac{1}{3}$ At. Wasserl. Salpeters.	0,018	0,036	0,054
75	$\frac{1}{3}$ At. Kalisalpeter	0,0337	0,0674	0,1011
76	Phosphorsäure	0,07136	0,14272	0,21408
77	Schwefelwasserstoff	0,017	0,034	0,051
78	Zink	0,03253	0,06506	0,09759
79	Zinkoxyd	0,04053	0,08106	0,12159
80	$\frac{1}{3}$ At. Gold	0,06556	0,13112	0,19668
81	Zinn	0,00643	0,01286	0,01929
82	$\frac{1}{30}$ At. doppelchroms. Kali	0,004955	0,009910	0,014865
83	$\frac{1}{312}$ At. Chromsäure	0,003385	0,006770	0,010155
84	$\frac{1}{312}$ At. einf. chroms. Kali	0,006526	0,013052	0,019578
85	$\frac{1}{312}$ At. chroms. Bleioxyd	0,010823	0,021646	0,032469
86	Schweflige Säure	0,0032	0,0064	0,0096
87	1 At. Quecksilber	0,010005	0,020010	0,030015
88	2 At. Quecksilber	0,02001	0,04002	0,06003

Probeflüssigkeit. Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der Cubikcentimetern Probeflüssigkeit in derselben Verticalcolonne entsprechen.

4	5	6	7	8	9
1,112	1,390	1,668	1,946	2,224	2,502
0,17428	0,21785	0,26142	0,30499	0,34856	0,39213
0,032	0,040	0,048	0,056	0,064	0,072
0,29660	0,37075	0,44490	0,51905	0,59320	0,66735
0,08892	0,11115	0,13338	0,15561	0,17784	0,20007
0,12660	0,15825	0,18990	0,22155	0,25320	0,28485
0,41428	0,51785	0,62142	0,72499	0,82856	0,93213
0,44628	0,55785	0,66942	0,78099	0,89256	1,00413
0,66228	0,82785	0,99342	1,15899	1,32456	1,49013
0,25344	0,31680	0,38016	0,44352	0,50688	0,57024
0,28544	0,35680	0,42816	0,49952	0,57088	0,64224
0,31744	0,39680	0,47616	0,55552	0,63488	0,71424
0,63744	0,79680	0,95616	1,11552	1,27488	1,43424
0,99744	1,24680	1,49616	1,74552	1,99488	2,24424
1,68888	2,11110	2,53332	2,95554	3,37776	3,79998
1,31732	1,64665	1,97598	2,30531	2,63464	2,96397
0,072	0,090	0,108	0,126	0,144	0,162
0,1348	0,1685	0,2022	0,2359	0,2696	0,3033
0,28544	0,35680	0,42816	0,49952	0,57088	0,64224
0,068	0,085	0,102	0,119	0,136	0,153
0,13012	0,16265	0,19518	0,22771	0,26024	0,29277
0,16212	0,20265	0,24318	0,28371	0,32424	0,36477
0,26224	0,32780	0,39336	0,45892	0,52448	0,59004
0,02572	0,03215	0,03858	0,04501	0,05144	0,05787
0,019820	0,024775	0,029730	0,034685	0,039640	0,044595
0,013540	0,016925	0,020310	0,023695	0,027080	0,030465
0,026104	0,032630	0,039156	0,045682	0,052208	0,058734
0,043292	0,054115	0,064938	0,075761	0,086584	0,097407
0,0128	0,0160	0,0192	0,0224	0,0256	0,0288
0,040020	0,050025	0,060030	0,070035	0,080040	0,090045
0,08004	0,10005	0,12006	0,14007	0,16008	0,18009

Die in der obersten Reihe befindlichen Zahlen 1 bis 9 bedeuten Cubikcentimeter der in der Colonne „Namen der Substanz“ genannten Substanz, welche den

Laufende Nummer aus den Rubriken d. Capitel.	N a m e n der S u b s t a n z .	1	2	3
89	1 At. Quecksilberchlorid	0,013551	0,027102	0,040653
90	1 At. Quecksilberchlorür	0,023556	0,047112	0,070668
91	$\frac{1}{2}$ At. arsenige Säure . . .	0,00495	0,00990	0,01485
92	Zinnchlorürsalmiak . . .	0,0179	0,0358	0,0537
93	$\frac{2}{3}$ At. Chrom	0,0017853	0,0035706	0,0053559
94	$\frac{1}{3}$ At. Chromoxyd	0,003252	0,006504	0,009756
95	Chlor	0,003546	0,007092	0,010638
96	Brom	0,007997	0,015994	0,023991
97	Jod	0,012688	0,025376	0,038064
98	Jodkalium	0,016599	0,033198	0,049797
99	$\frac{1}{6}$ At. Chlorsäure	0,0012577	0,0025154	0,0037731
100	$\frac{1}{6}$ At. ehlor-saures Kali . . .	0,0020428	0,0040856	0,0061284
101	Manganhyperoxyd	0,004357	0,008714	0,013071
102	Manganoxydoxydul	0,011471	0,022942	0,034413
103	2 At. Kobalt	0,005898	0,011796	0,017694
104	2 At. Kobaltoxydul	0,007498	0,014996	0,022494
105	1 At. Kobaltoxyd	0,008298	0,016596	0,024894
106	2 At. Nickel	0,00591	0,01182	0,01773
107	2 At. Nickeloxydul	0,00751	0,01502	0,02253
108	1 At. Nickeloxyd	0,00831	0,01662	0,02493
109	3 At. Cer	0,0174648	0,0349296	0,0523944
110	3 At. Ceroxydul	0,0198648	0,0397296	0,0595944
111	1 At. Ceroxydoxydul	0,0206648	0,0413296	0,0619944
112	Ozon (Sauerstoff)	0,0008	0,0016	0,0024

Probeflüssigkeit. Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der Cubikcentimetern Probeflüssigkeit in derselben Verticalcolonne entsprechen.

4	5	6	7	8	9
0,054204	0,067755	0,081306	0,094857	0,108408	0,121959
0,094224	0,117780	0,141336	0,164892	0,188448	0,212004
0,01980	0,02475	0,02970	0,03465	0,03960	0,04455
0,0716	0,0895	0,1074	0,1253	0,1432	0,1611
0,0071412	0,0089265	0,0107118	0,0124971	0,0142824	0,0160677
0,014008	0,016260	0,019512	0,022764	0,026016	0,029268
0,014184	0,017730	0,021276	0,024822	0,028368	0,031914
0,031988	0,039985	0,047982	0,055979	0,063976	0,071973
0,050752	0,063440	0,076128	0,088816	0,101504	0,114192
0,066396	0,082995	0,099594	0,116193	0,132792	0,149391
0,0060308	0,0062885	0,0075462	0,0088039	0,0100616	0,0113193
0,0081712	0,0102140	0,0122568	0,0142996	0,0163424	0,0183852
0,017428	0,021785	0,026142	0,030499	0,034856	0,039213
0,045884	0,057355	0,068826	0,080297	0,091768	0,103239
0,023592	0,029490	0,035388	0,041286	0,047184	0,053082
0,029992	0,039490	0,044988	0,052486	0,059984	0,067482
0,033192	0,041490	0,049788	0,058086	0,066384	0,074682
0,02364	0,02955	0,03546	0,04137	0,04728	0,05319
0,03004	0,03755	0,04506	0,05257	0,06008	0,06759
0,03324	0,04155	0,04986	0,05817	0,06648	0,07479
0,0698592	0,0873240	0,1047888	0,1222536	0,1397184	0,1571832
0,0794592	0,0993240	0,1191888	0,1390536	0,1589184	0,1787832
0,0826592	0,1033240	0,1239888	0,1446536	0,1653184	0,1859832
0,0032	0,0040	0,0048	0,0056	0,0064	0,0072

Nachträge zur ersten Abtheilung.

Die rasche Entwicklung der Titirmethode lässt keine Zeit vergehen, ohne dass wesentliche Zusätze und Erweiterungen des Verfahrens zu Tage kommen.

Seit dem Erscheinen der ersten Abtheilung haben sich dieselben zu einer ansehnlichen Menge gehäuft, und ich benutze diese Stelle zu den Nachträgen. Bei der systematischen Aufstellung der Materien ist es leicht, jeden Gegenstand an seinem passenden Orte einzuschalten.

Zu Seite 4.

Quetschhahn.

Statt der Seite 4 beschriebenen Quetschhähne aus Messing, die immer noch im Gebrauche sind, kann man auch ohne Metall solche in der durch Fig. 105 und 106 erläuterten Art darstellen.

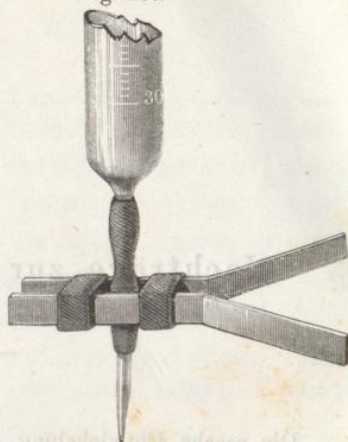
Man biegt zwei Stücke von flachen Thermometerröhren, 80 bis 90^{mm} lang, zu einem sehr stumpfen Winkel, legt in der Mitte ein dünnes Stückchen Kork, 1¹/₂ bis 2^{mm} dick, dazwischen und streift einen ringförmigen Abschnitt einer etwas weiten Kautschukröhre darüber. Nachdem man nun das Kautschukröhrchen der Bürette dazwischen gebracht hat, drückt man die Spitzen zusammen, und streift einen zweiten 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 sich der vordere Theil, indem die elastischen Bänder auseinandergehen, und Flüssigkeit fließt aus. Lässt man im Druck nach, so schliessen die Bänder

wieder die Ausflussröhre. Diese Klemmen sind ausserordentlich zart und sicher im Handhaben, nur wegen der Glasröhrchen gegen harten Angriff

Fig. 105.



Fig. 106.



Quetschhahn ohne Metall.

etwas zerbrechlich. Man kann sie deshalb auch sehr gut aus Horn darstellen.

Vor anderen Modificationen der Klemmen schien keine die alte und diese neue ersetzen zu können.

Zu Seite 33.

Litreflasche.

Ich lasse jetzt die Marke der Litreflaschen rund um den Hals laufen, ebenso an den Pipetten. Es kann dies nur mittelst einer eigenen Vorrichtung auf einer Drehbank ausgeführt werden. Diese Art der Markierung bietet eine grosse Schärfe im Ablesen dar, indem man nun nicht mehr die Flasche schief halten oder stellen kann, ohne es sogleich zu sehen. Man liest ab, während man die Flasche am äussersten Ende des Halses schwebend hält und nun so vor das Auge bringt, dass der ringförmige Strich als eine gerade Linie erscheint.

Zu Seite 37.

Normalkleesäure.

Die Normalkleesäure bleibt die Grundlage der Alkalimetrie. Wir haben jedoch schon bei Titrirung der Erden davon keinen Gebrauch

machen können, und dieselbe durch Normalsalpetersäure ersetzt. Es giebt auch Fälle, wo noch andere Säuren passender erscheinen. Wenn man das gefällte Schwefelzink alkalimetrisch bestimmen will, kann man weder die Kleesäure, weil sie damit ein unlösliches Salz bildet, noch die Salpetersäure, weil sie davon zersetzt wird, anwenden. Man stellt sich alsdann eine Normalschwefelsäure dar, was nach der gegebenen Anleitung ganz leicht ist. Will man nicht bei häufig wiederkehrenden Versuchen, wie in Sodafabriken, die Kleesäure selbst anwenden, so eignet sich auch dazu am besten die Normalschwefelsäure. Man bereitet 1 Litre Normalkleesäure, darnach 1 Litre Normalkaliflüssigkeit, und nach diesem einen ganzen Ballon von der richtig gestellten Schwefelsäure. Sie ist richtig, wenn aus derselben Bürette auf eine gleiche Menge ätzendes Kali ebenso viel Schwefelsäure als Kleesäure verbraucht werden, um Blau in Roth zu verwandeln. Ist das Kali bereits normal, so muss ebenso viel Schwefelsäure als Normalkali verwendet werden.

Zu Seite 38.

Normalnatronlösung.

Die Vorzüge, welche die ätzende Natronlösung vor dem Ammoniak besitzt, bleiben anerkannt. Es hat sich jedoch im Laufe der Zeit eine ganz unvorhergesehene Schwierigkeit eingestellt, welche den Gebrauch dieses Körpers ganz unmöglich macht.

Lässt man in einer Bürette die Natronlösung stehen, so geschieht es sehr häufig, dass die Büretten Risse bekommen. Es ist dies nicht bei einer, sondern bei mehr als einem Dutzend Büretten schon eingetreten, oft wenn ich dabei stand, hörte ich das Knacken des Glases. Die Risse beginnen mitten in der Röhre, verlaufen nicht bis ans Ende. Dicht daneben entsteht ein neuer Riss. Es liegen Büretten vor, welche mehr als 60 getrennte grössere oder kleinere Risse haben. Statt des ätzenden Natrons wurde ätzendes Kali angewendet, und bis jetzt, obgleich noch nicht nach so langer Erfahrung als beim Natron, ist noch keine Röhre gesprungen.

Dass das im Ganzen mildere Natron ätzender auf das Glas wirkt, als eine gleich starke Kalilösung, ist eine ganz unerklärte Erscheinung. Man stelle sich deshalb das Normalkali, welches in Zukunft an die Stelle des Natrons treten wird, wenn es auf chemische Reinheit ankommt, aus *Sal Tartari* dar, sonst aus gereinigter Pottasche. Alles andere bleibt unverändert.

Zu Seite 42.

Normalsäure und Alkali.

Urprüfung derselben.

Wenn titrirte Flüssigkeiten längere Zeit gestanden haben, so dass man ihres unveränderten Gehaltes durch Verdunstung nicht mehr sicher ist, so kann man, um sie mit Zuverlässigkeit anwenden zu können, zu einer Urprüfung übergehen, ohne genöthigt zu sein, sich neue Mengen frisch bereiteter Normalflüssigkeiten zu verschaffen.

Gesetzt man habe ein längere Zeit gestandenes Normalkali zu prüfen.

Man wäge genau 3,15 Grm. ($= \frac{1}{20}$ Atom) reine Kleesäure ab, löse sie in warmem Wasser, und lasse das zu prüfende Kali aus einer Bürette einfließen. 3,15 Grm. Kleesäure würden genau 50 CC. Normalkali sättigen. Man kann also ruhig bis 48 oder 49 CC. einfließen lassen und nun tropfenweise, bis der richtige Farbenwechsel stattfindet. Hat man genau 50 CC. gebraucht, so war die Flüssigkeit noch richtig. Hatte man aber nur 49,8 CC. gebraucht, so war das Kali stärker als Normal. Ohne es in der Wirklichkeit richtig zu stellen, kann man diesen Versuch als Titre an der Flasche bemerken, und bis zum Leerwerden dieser Flasche gebrauchen. Man hätte natürlich immer statt 49,8 CC. geradezu 50 CC. normal in Ansatz zu bringen, oder statt 1 CC. hätte man $\frac{50}{49,8} = 1,004$ CC. zu rechnen. Nach unserem System müssen wir wegen des Gebrauches der Tabellen immer auf Normal zurückkommen. Zur Erleichterung jeder Berechnung hätte man an der Flasche folgendes Täfelchen anzuheften:

	1 CC.	=	1,004	Normal,	
	2 "	=	2,008	"	
	3 "	=	3,012	"	u. s. w.
bis	9 "	=	9,036	"	

Hiermit kann man jede erhaltene Menge Cubikcentimeter der vorhandenen Flüssigkeit augenblicklich in normal reduciren, und dann nach den Tabellen berechnen.

Man habe lange gestandene Kleesäurelösung zu prüfen.

Man wäge $\frac{1}{20}$ At. $= 2,65$ Grm. frisch erhitztes, chemisch reines kohlensaures Natron ab, löse es in heissem Wasser und lasse aus der Bürette 50 bis 51 CC. von der zu prüfenden Kleesäure hinzu, erhitze bis zum Vertreiben der Kohlensäure, und gehe nun mit dem gleich-

werthigen Normalkali bis auf das Eintreten der blauen Farbe. Ist die Zahl der angewendeten Cubikcentimeter Kleesäure weniger der Cubikcentimeter Normalkali gerade 50, so ist die Kleesäure noch richtig, ist sie mehr oder weniger, so macht man die Correction mit einer Tabelle in der oben beschriebenen Weise. Kleesäure, in gut schliessenden Flaschen aufbewahrt, hielt sich mehrere Jahre in unveränderter Stärke wahrscheinlich unbestimmt lange, da sie sich durchaus nicht zersetzt, wie Weinsäure und Citronensäure thun.

Wissenschaftlichen Analysen von hoher Bedeutung sollte man immer eine Urprüfung vorangehen lassen.

Zu Seite 43 u. 46.

Pflanzenpigmente.

Lackmus hat den Sieg davon getragen. Es ist noch nichts an seine Stelle getreten. Es soll nur hier eine Eigenthümlichkeit der Erscheinung besprochen werden, welche mit der sicheren Erkennung des Endes der Operation in nahem Zusammenhang steht.

Wenn man in reines oder selbst etwas kalihaltiges Wasser mehrere Cubikcentimeter einer starken Lackmustinctur setzt, so erscheint die Flüssigkeit seitlich mit einem Stich ins Violette. Je mehr Lackmustinctur man zugesetzt hat, desto röther wird die Flüssigkeit. Will man bei einer Analyse diesen Farbenton durch ferneren Zusatz von Normalkali wegnehmen, so erreicht man diesen Zweck gar nicht und verdirbt unfehlbar die Analyse.

Wenn man aber zu einer Probe von etwa 100 CC. Flüssigkeit nur 4 bis 5 Tropfen Lackmustinctur giebt, so erscheint die Farbe deutlich blau, ohne den leisesten Stich ins Violette. Man kann deshalb die Schärfe der Erkennung bedeutend erhöhen, wenn man statt der Seite 46 empfohlenen 1 bis 2 CC. Lackmustinctur nur 4 bis 5 Tropfen davon anwendet. Fügt man die Lackmustinctur zu einer sauren Flüssigkeit, so darf man die rothe Farbe fast gar nicht sehen, die blaue kommt desto deutlicher hervor, indem nun aus beinahe farblos blau entsteht. Dieser Handgriff ist sehr zu empfehlen.

Zu Seite 66.

Gebundenes Ammoniak.

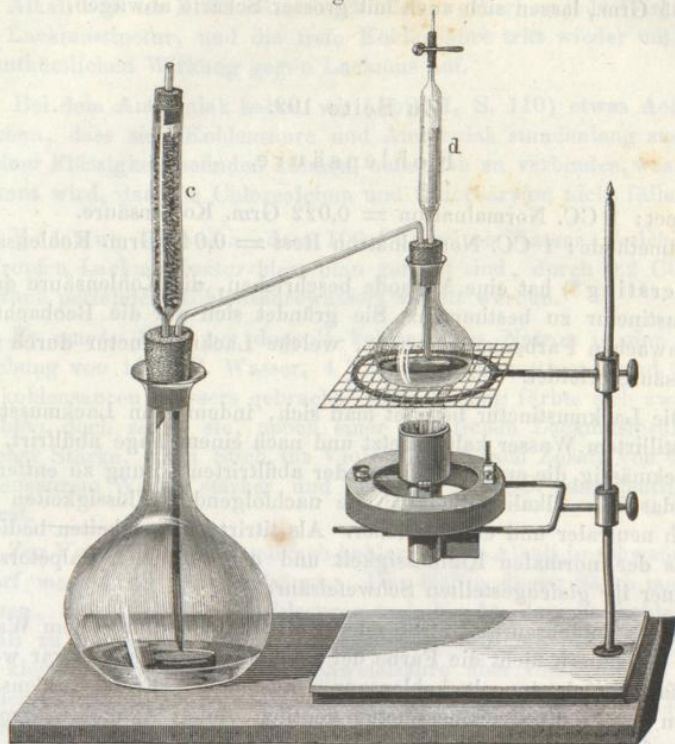
Zur Bestimmung des Ammoniaks im Harn ist von Schlössing eine Methode angegeben worden, welche auf einer allmäligen Absorption des

Ammoniaks aus einer damit gefüllten Atmosphäre durch eine titrirte Säure beruht. Da der Harnstoff im Harn durch Kochen mit Aetzkali selbst Ammoniak ausgiebt, und dies mit dem vorhandenen Ammoniak zusammen absorbiert wurde, so musste dadurch ein ganz werthloses Resultat erhalten werden. In der Kälte werden jedoch die Ammoniaksalze durch Kali vollständig, der Harnstoff aber nicht zersetzt. Es wird deshalb unter einer Glocke der zu untersuchende Harn mit Kali gemischt, und darüber in einer weiten Schale eine gemessene Menge einer titrirten Säure aufgestellt. Allmählig soll nun das Ammoniak und zuletzt vollständig in die dargebotene Säure übergehen.

Bei einem Versuche mit 0,5 Grm. Salmiak war nach zwei Tagen die Zersetzung und Absorption noch nicht vollendet. Rothes Lackmuspapier wurde von der unter der Glocke befindlichen Luft gebläuet, und die Ausmessung der noch übrigen Säure gab 0,42 statt 0,5 Grm. Salmiak. Es wird demnach die Methode auf solche Fälle, wo sie nicht aus dem angeführten Grunde geboten ist, keine Uebertragung finden. Man ist immer unsicher über das Ende der Operation. Oeffnet man die Glocke zu früh, so ist auch der Versuch verloren. Zur Zersetzung wirklicher Ammoniaksalze, welche wegen saurer Beschaffenheit oder Beimengung anderer durch Aetzkali fällbarer Oxyde die Methode von S. 66 (Abth. I.) nicht zulassen, bedient man sich am besten eines Apparates (Fig. 107), welcher grosse Aehnlichkeit mit dem S. 111, Fig. 65 beschriebenen hat, und davon nur in Dimensionen und Anordnung abweicht, und auch in allen Fällen an die Stelle des S. 111 beschriebenen treten kann. Die Zersetzungsflasche ist kleiner, die Auffangflasche viel grösser, etwa 1 Litre haltend, die Gasleitungsröhre abwärts nach der Auffangflasche geneigt. In die Kochflasche kommt die gewogene Probe. Die darauf sitzende mit elastischer Klemme geschlossene Röhre *d* enthält starkes Aetzkali. Die hervorragende Röhre *c* der Auffangflasche enthält grobe Glassplitter mit Wasser befeuchtet. In die grosse Flasche kommt eine überschüssige Menge Normalsäure mit Lackmus geröthet. Sobald alles zusammengestellt ist, lässt man das Aetzkali aus *d* in die Kochflasche laufen und erhitzt zum Kochen. Bei lebhaftem Aufkochen treibt die Flüssigkeit Blasen auf und droht überzugehen. Durch Blasen auf den oberen Theil der Kochflasche oder Entfernen der Flamme bringt man sie zum Sinken. Das Ammoniak geht anfangs trocken, nachher mit Wasserdämpfen in die grosse Flasche. Die Gasleitungsröhre ist deshalb geneigt, damit die Flüssigkeit der kleinen Flasche sich concentrirt, wodurch die Austreibung des Ammoniaks befördert wird. Man sieht unter der Gasleitungsröhre die geröthete Säure stellenweise blau und durch Umschütteln wieder roth werden. Fehlte es an Säure, so wird diese ganz blau, und man kann durch die Röhre *c* noch 10 CC. Normalsäure nachgiessen. In den oberen Theil der Röhre *c* lege man ein befeuchtetes Stückchen rothes Lackmuspapier. So lange dies nicht blau wird, ist kein Ammoniak verloren gegangen. Bei einigermassen vorsichtigem

Arbeiten geschieht dies niemals. Es ist zweckmässig, das Kochen eine Zeit lang einzustellen, um zur Absorption Zeit zu geben, dann nach 5 bis 10 Minuten noch einmal zu kochen. Wenn die herabfallenden Tropfen

Fig. 107.



Ammoniakbestimmungsapparat.

an der Stelle des Einfallens keinen blauen Fleck mehr machen, so ist die Operation beendigt. Die Säure muss noch immer roth sein. Man lässt eine Stunde lang stehen, ehe man öffnet, und misst nun die freie Säure mit Normalkali.

0,5 Grm. Salmiak, vorgeschlagen 10 CC. Normalkleesäure, erforderten nach vollendeter Destillation 0,6 CC. Normalkali. Es sind also 9,4 CC. Normalsäure gesättigt worden. Nach Nr. 13 der Tabellen entsprechen diese 0,50252 Grm. Salmiak statt 0,5 Grm.

Zu Seite 69.

Als Grundlage für die Richtigstellung der Salpetersäure ist das wasserleere reine kohlen saure Natron dem kohlen sauren Baryt insofern

vorzuziehen, als es sich leichter löst, während die letzten Körnchen vom kohlensauren Baryt hartnäckig widerstehen und ein sehr langes Kochen erfordern. Die Methode wird dadurch einfacher und nicht minder sicher. Das hohe Atomgewicht spricht allerdings für den Baryt, allein Mengen, wie 2,65 Grm., lassen sich auch mit grosser Schärfe abwägen.

Zu Seite 102.

Kohlensäure.

- 1) Direct: 1 CC. Normalnatron = 0,022 Grm. Kohlensäure.
- 2) Restmethode: 1 CC. Normalnatron Rest = 0,044 Grm. Kohlensäure.

Kersting*) hat eine Methode beschrieben, die Kohlensäure durch Lackmustinctur zu bestimmen. Sie gründet sich auf die Beobachtung der schwachen Farbenveränderung, welche Lackmustinctur durch freie Kohlensäure erleidet.

Die Lackmustinctur bereitet man sich, indem man Lackmusstücke mit destillirtem Wasser kalt ansetzt und nach einem Tage abfiltrirt. Es ist zweckmässig, die ersten Portionen der abfiltrirten Lösung zu entfernen, da sie das freie Alkali enthalten; die nachfolgenden Flüssigkeiten sind dadurch neutraler und empfindlicher. Als titrirte Flüssigkeiten bedienen wir uns der normalen Kaliflüssigkeit und der normalen Salpetersäure oder einer ihr gleichgestellten Schwefelsäure.

Reines kohlensaures Natron oder Kali in kohlensäurefreiem Wasser gelöst, verändern nicht die Farbe der Lackmustinctur, und zwar weder im einfach- noch doppelt-kohlensauren Zustande. Freie Kohlensäure dagegen macht die Lackmustinctur deutlich violett**) und in grossen Mengen fast hellroth.

Giesst man blaue Lackmustinctur zu kohlensaurem Wasser, so färbt sich dieses anfangs blau, und erst nach einer Weile tritt die rothe Färbung ein.

Giesst man ätzendes Natron zu einem kohlensäurehaltigen, mit Lackmustinctur versetzten Wasser, so färbt die Natronflüssigkeit Alles vollkommen klar blau, und erst nach einiger Zeit tritt die rothe Farbe wieder auf. Diese Erscheinung ist sehr auffallend und entbehrt einer Erklärung in den jetzigen Thatsachen der Wissenschaft.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 94, S. 112.

**) Unter violett versteht man in der Umgangssprache eine aus roth und blau gemischte Farbe. Das Veilchen hat jedoch meistens eine sehr rein blaue Farbe, worin wenigstens das Blau stark vorwaltet, während in der oben genannten Farbe das Roth vorwaltet.

Es liesse sich folgende Ansicht als möglich anführen: Man muss annehmen, dass sich Alkali und Kohlensäure nicht augenblicklich verbinden, sondern dass das Alkali ätzend vorhanden ist, und als solches die Wirkung der weit schwächeren Kohlensäure aufhebt. Sobald sich das Alkali mit der Kohlensäure verbindet, verliert es jede Wirkung auf die Lackmustinctur, und die freie Kohlensäure tritt wieder mit der ihr eigenthümlichen Wirkung gegen Lackmus auf.

Bei dem Ammoniak haben wir (Abth. I, S. 110) etwas Aehnliches gesehen, dass sich Kohlensäure und Ammoniak stundenlang zusammen in einer Flüssigkeit befinden können, ohne sich zu verbinden, was daraus erkannt wird, dass sie Chlorcalcium und Chlorbaryum nicht fällen.

Kersting fand nun, dass 100 CC. reines Wasser, welche durch 4 Tropfen Lackmustinctur blass blau gefärbt sind, durch 0,2 CC. eines schwach perlenden Kohlensäurewassers violett werden.

Es wurde 1 Gramm doppelt-kohlensaures Natron in eine violette Mischung von 100 CC. Wasser, 4 Tropfen Lackmustinctur und 0,2 CC. des kohlensauren Wassers gebracht. Die Lösung färbte sich zwar wieder blau, doch zeigte sie, neben einer alkalischen Lackmuslösung von gleicher Stärke, einen Stich ins Violette, der nach Zusatz von 0,1 CC. kohlensaurem Wasser stärker und bei noch 0,2 CC. ganz deutlich hervortrat.

Zur Verwandlung von einfach-kohlensaurem Alkali in schwefelsaures bedarf man 1 At. Schwefelsäure. Die Hälfte dieser Säure muss ausreichen, um $\frac{1}{2}$ At. schwefelsaures und $\frac{1}{2}$ At. doppelt-kohlensaures Alkali zu erzeugen, welche eine neutral reagirende Mischung bilden. Der kleinste Ueberschuss von Schwefelsäure über diese Menge macht Kohlensäure frei. Im Durchschnitt war dieser Ueberschuss 0,36 Procent der zugesetzten Schwefelsäure.

Die Gegenwart von doppelt-kohlensaurem Alkali stumpft die Lackmustinctur allerdings etwas ab, doch beträgt dies sehr wenig, und die noch übrig bleibende Schärfe ist nach Kersting's Ansicht für die Mehrzahl der Fälle ausreichend.

Die freie Kohlensäure lässt sich nun nach dieser Methode in zweierlei Art bestimmen, einmal dadurch, dass man ätzendes Alkali zu der mit Lackmustinctur versetzten Flüssigkeit bringt, bis die Farbe nicht mehr in Violett zurückgeht; dann dadurch, dass man eine gemessene und überschüssige Menge Normalnatron oder Kali auf einmal zusetzt und unter Umschütteln die Normalsäure hinzulässt, bis die violette Farbe eintritt. Die erste Methode kann bei allen schwach kohlensäurehaltigen Flüssigkeiten, wie Brunnen- und Quellwasser, angewendet werden; die zweite bei brausenden Flüssigkeiten, damit alle Kohlensäure von vornherein gebunden werde. In beiden Fällen ist zu beachten, dass die Farbenveränderung erst nach 1 bis 2 Minuten eintritt, und dass man

zwischen jedem Zusatz so lange wartet, bis Wirkung eingetreten ist, ehe man ferner Säure zusetzt. Endlich will Kersting noch die gebundene Kohlensäure durch vollständige Sättigung und Uebergang der violetten Farbe in die zwiebelrothe bestimmen.

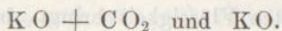
Die Methode schien mir bei einer Wiederholung keine grosse Schärfe zu besitzen. Sie ist zu subjectiv, d. h. das Resultat hängt zu sehr von der Beurtheilung sehr kleiner Farbennüancen ab. Wäre der Uebergang der Farbe plötzlich, so möchte es noch angehen; allein beim längeren Ansehen einer Farbe verliert man zuletzt alles Urtheil über die zu erreichende Schattirung. Alle Flüssigkeiten, welche viel Lackmustinctur enthalten, besitzen, besonders am Rande, einen Stich ins Violette, der durch keinen Zusatz von Alkali schwindet. Glaubt man denselben wegzubringen, so überspringt man den rechten Punkt um Vieles (Abth. I, S. 347). Am besten gelingen die Versuche, wenn man sehr wenig Lackmustinctur, 4 bis 5 Tropfen, auf 500 CC. Flüssigkeit nimmt. Ein solches Gemenge kann ganz rein blau erscheinen, bei 2 bis 3 CC. Lackmustinctur auf diese Menge nicht mehr. Ueberhaupt aber ist der Farbenwechsel der Lackmustinctur um so greller, je stärker Säure und Alkali sind, d. h. am schönsten bei Schwefelsäure und reinem Kali. Schon bei Essigsäure lässt die Methode in der Beurtheilung eine grosse Breite, und bei Kohlensäure erst vollends. Durch Entfernung der Kohlensäure hat die Alkalimetrie eine grössere Schärfe erhalten.

Es ist nicht in Abrede zu stellen, dass Kersting's Methode sehr bequem wäre, die freie Kohlensäure in natürlichen Wässern zu bestimmen, und es würde der Wissenschaft durch Entfernung der Mängel ein entschiedener Dienst geleistet.

Sollte es gelingen, ihr durch Feststellung gewisser Umstände eine grosse und vergleichbare Schärfe zu geben, so ist die Berechnung der Resultate nach unserer systematischen Methode ganz leicht.

Bei der directen Sättigung der Kohlensäure durch ätzendes Alkali sättigen sich gleiche Atome, und 1 CC. Normalnatronlösung stellt $\frac{1}{1000}$ Atom oder 0,022 Grm. Kohlensäure dar.

Bei der Restmethode ist die Berechnung anders. Wir haben ein Gemenge von kohlenurem und reinem Kali:



Zuerst wird das reine Kali durch die zugesetzte normale Säure in ein neutrales Salz verwandelt, dann wird das kohlenure Kali halb zersetzt in schwefelsaures und doppelt-kohlenures Kali; es wird also nur die Hälfte der Kohlensäure durch Schwefelsäure deplacirt, und der Rest ist also doppelt zu nehmen.

Gesetzt, man habe 10 CC. Normalnatron zugefügt, und bei Zusatz von 8 CC. Normalschwefelsäure sei der Farbenwechsel eingetreten; so

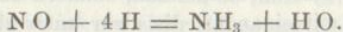
ist der Rest $10 - 8 = 2$ CC., und dieser ist doppelt zu nehmen, also 4 CC. Normalnatron $= 4 \cdot 0,022 = 0,088$ Grm. Kohlensäure zu berechnen.

Zu Seite 86.

Salpetersäure.

Martin*) hat eine Bestimmung der Salpetersäure auf ihre Umwandlung in ein Aequivalent Ammoniak gegründet. Die Thatsache, dass Salpetersäure, mit Schwefel- oder Salzsäure gemischt, durch metallisches Zink in Ammoniak übergehe, war schon früher bekannt (s. Gmelin, I. 828). Wird Zink in ein Gemenge beider Säuren gebracht, so findet keine Gasentwicklung statt, und die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak geht vor sich. Der im Zustande des Entstehens auftretende Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff der Stickstoffverbindung, die von Salpetersäure allein erzeugt werden würde.

Es ist bekannt, dass metallisches Zink mit verdünnter Salpetersäure Stickoxydulgas entwickelt, und lässt man 1 At. Stickoxydulgas mit 4 At. Wasserstoff in Wechselwirkung treten, so kann sich Wasser und Ammoniak bilden:



Indem allmählig sämmtliche Salpetersäure an das Zink tritt, wird sie Aequivalent für Aequivalent in Ammoniak verwandelt. Sobald dies vollständig geschehen ist, stellt sich Wasserstoffentwicklung am Zink ein, die man eine Zeit lang duldet. Es bliebe nun noch eine massanalytische Bestimmung des Ammoniaks vorzunehmen übrig. Dies kann aber in der Chlorzink und Salzsäure haltigen Flüssigkeit nicht ohne eine Destillation stattfinden, und dies ist der Umstand, der diese Methode weniger empfehlungswerth macht. Eine Destillation oder Entwicklung eines Gases ist immer eine Operation, welche leicht zu Verlusten führt. Will man die Operation ausführen, so würde man am besten in reiner Salzsäure das Ammoniak auffangen, im Wasserbade zur Trockne abdampfen und in dem Rückstande den Chlorgehalt mit chromsaurem Kali und Silberlösung bestimmen (Abth. II, S. 57). Natürlich könnte man auch in überschüssiger Normalsäure auffangen und den Rest der Säure durch titrirtes Alkali bestimmen. In diesem Falle würde man sich des in den Nachträgen zur Entwicklung des Ammoniaks S. 349 empfohlenen Apparates und Verfahrens bedienen. Die Zersetzung der salpetersauren Verbindung mit Zink und Schwefelsäure würde man gleich in der kleineren Flasche vornehmen, und bei geschehener Umbildung im Ammoniak und beginnender Wasserstoffgasentwicklung das Alkali zusetzen und die Destillation nach der (Abth. I, S. 348) gegebenen Anleitung einleiten.

*) Compt. rend. T. XXXVII, p. 947; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 61, S. 247.

Zu Seite 82.

Acidimetrie.

Ein neues Princip der Acidimetrie ist von Ludwig Kieffer in Gottmadingen in einer Arbeit mitgetheilt worden, welche sich in den Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 93, S. 386 befindet. Eine hierauf bezügliche Anmerkung (Abth. I, S. 45) beruht auf einem Missverständnisse von meiner Seite, und ich habe bei genauerem Studium dieser Arbeit das Eigenthümliche derselben nicht verkannt. Es liegt darin, dass zur Abstumpfung der Säure nicht ein basischer Körper, sondern zwei derselben angewendet werden, von denen der eine in Wasser löslich, der andere aber in Wasser unlöslich ist; dagegen muss der in Wasser unlösliche Bestandtheil in dem im Wasser löslichen selbst löslich sein. Eine Säure messen kann man überhaupt mit jedem Körper, der sie abstumpft, wenn man die Grenze erkennen kann, wo die letzte Spur Säure verschwunden, und die erste Spur des basischen Körpers noch nicht im Ueberschusse vorhanden ist, statt welchen Momentes man jedoch gewöhnlich den schon begonnenen Ueberschuss als bereits überschrittene Grenze wahrzunehmen pflegt. Basische Körper sind aber nicht allein einfache Oxyde, als Kali, Natron, Ammoniak, sondern auch Verbindungen zweier basischer Körper mit einander, die zwar unter sich wie Base und Säure stehen, einer freien und ausgesprochenen Säure gegenüber aber zusammen als Basis wirken. Diese gemeinschaftliche basische Wirkung geht so lange fort, als noch eine Spur freier Säure gegenüber steht. Ist der letzte Punkt erreicht, so tritt ein neues Spiel der Verwandtschaften ein; die stärkere der beiden Basen macht sich geltend, sie tritt nach Maassgabe ihres Zusatzes an das entsprechende Aequivalent Säure über, welches durch den früheren Zusatz der schwächeren Base gebunden war, scheidet diese Menge der schwächeren Basis ab und lässt gleichzeitig das mit ihr verbunden gewesene Aequivalent der schwächeren Base fallen. Es entsteht also eine Ausscheidung von 2 Aequivalenten der schwächeren Base, und die leiseste Spur des Ueberschusses des Fällungsmittels giebt sich durch eine deutliche Fällung zu erkennen.

Es wird am leichtesten sein, das Spiel dieser Verwandtschaften an einem concreten Falle deutlich zu machen.

Nehmen wir das zuerst von Kieffer angewendete schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak als Bestimmungsmittel an, welches aus einer Bürette in eine Säure fällt. Dieses Salz besteht aus schwefelsaurem Ammoniak und Kupferoxyd-Ammoniak. Das schwefelsaure Ammoniak ist bei der Operation ganz gleichgültig, und nur das Kupferoxyd-Ammoniak ist der acidimetrische Körper. Das Kupferoxyd ist die schwache Base, in Wasser unlöslich, aber löslich in der starken Base, dem Ammoniak. Fällt diese azurblaue Flüssigkeit in eine freie Säure, z. B. in Schwefelsäure, so entsteht schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Kupfer-

oxyd, beide werden in Wasser gelöst, und die Flüssigkeit bleibt vollkommen klar. Die azurblaue Farbe ist verschwunden und die weit schwächere grüne des Kupfersalzes eingetreten. Beide Farben sind aber ganz unwesentlich und werden nicht beachtet.

Nehmen wir an, es wäre die letzte Spur Schwefelsäure durch Kupferoxyd und Ammoniak eben gebunden worden, so ist noch alles im selben Zustande. Fällt aber nun ein Tropfen der Kupferoxyd-Ammoniaklösung darüber hinein, so bemächtigt sich das Ammoniak der Schwefelsäure, welche im bereits gebildeten schwefelsauren Kupferoxyd schon gebunden war, schlägt das mit der Schwefelsäure verbundene Kupferoxyd als grünes Hydrat nieder, und lässt, da es nun selbst gesättigt ist, auch das mit ihm verbunden gewesene Kupferoxyd ebenfalls als Hydrat fallen. Es muss also bei dem kleinsten Ueberschusse ein deutlicher Niederschlag entstehen, der in den neutralen Salzen der Flüssigkeit ganz unlöslich ist. Diese Trübung ist das eigentliche Zeichen der Beendigung der Operation, und nicht das Verschwinden der azurblauen Farbe des Kupferoxyd-Ammoniaks.

Man wird hier leicht einsehen, warum die Methode Kieffer's ungleich besser ist, als die von mir S. 45 beispielsweise erwähnte Lösung von Chlorsilber in Ammoniak. Da das Chlorsilber kein basischer Körper und in freier Säure unlöslich ist, so muss es beim Zusatze von chlorsilberhaltigem Ammoniak zu einer Säure sogleich niederfallen. Es tritt also die Nothwendigkeit ein, die Säure zum Ammoniak zu setzen, während bei obiger Methode die Maassflüssigkeit selbst in die Bürette kommt, wie es auch eigentlich sein muss.

Statt des Kupferoxyd-Ammoniaks kann man, in gleicher Art Zinkoxyd in Natron, Kali oder Ammoniak gelöst, Thonerde in Natron oder Kali gelöst, anwenden.

Es wird im ersten Falle Zinkoxydhydrat, im zweiten Thonerdehydrat niederfallen, und es fragt sich nun, welchen dieser Körper man am besten darstellen und bewahren kann, und welcher die deutlichsten Erscheinungen zur Beobachtung darbietet. Bei den dieserhalb angestellten Versuchen fand sich kein Grund, das von Kieffer zuerst vorgeschlagene Kupferoxyd-Ammoniak gegen einen der anderen Körper zu vertauschen. Diese Lösung ist sehr leicht darzustellen, haltbar und giebt die deutlichsten Erscheinungen. Das Thonerdehydrat ist zu kleisterartig durchsichtig, das Zinkoxyd-Natron lässt nach dem Filtriren noch Zinkoxyd fallen.

Die Bereitung und Titrestellung des Kupferoxyd-Ammoniaks geschieht sehr leicht. Man löst schwefelsaures Kupferoxyd in einer genügenden Menge lauwarmen Wassers auf, und setzt Aetzammoniak allmählig hinzu, bis der niedergeschlagene hellgrüne Körper sich wieder beinahe gelöst hat. Es ist wesentlich, dass das Ammoniak mit Kupferoxyd gesättigt sei, damit der Niederschlag copiös werde. Mehr als 1 At. Kupferoxyd kann aber das Ammoniak nicht aufnehmen, so viel

nämlich in dem krystallisirten Doppelsalze vorhanden ist, und dies erreicht man sicher, wenn man noch einige Flocken von Kupferoxydhydrat ungelöst zurücklässt. Man filtrirt in den Mischeylinder oder die Mischflasche hinein und stellt den Titre gleichwerthig auf Normalsalpetersäure oder Schwefelsäure. Auf Normalkleesäure kann man ihn nicht stellen, weil sogleich kleesaures Kupferoxyd niederfällt, was die Beobachtung einer ferneren Trübung unmöglich macht.

Zinkoxyd- und Thonerdelösungen kann man auf Kleesäure stellen. Da jedoch die Normalsalpetersäure sehr leicht durch einige Operationen abgeleitet werden kann, so kann darin kein Hinderniss der Anwendung der Methode liegen.

Wenn die Flüssigkeit den normalen Titre hat, so wird sie genau wie das Natron und Ammoniak angewendet, nur dass keine Lackmuspunctur gebraucht wird, sondern das Entstehen des Niederschlages als Ende der Operation angesehen wird.

Bei reinen Säuren bietet die Methode keine besondere Vorzüge vor der gewöhnlichen mit Lackmus. Wohl aber findet sie ihre sehr gute Anwendung bei Bestimmung freier Säure in solchen Metallsalzen, die im neutralen Zustande schon röthend auf Lackmus wirken. Ganz ausgezeichnet ist sie bei Bestimmung der freien Säure in den Flüssigkeiten der galvanischen Batterien und bei der fabrikmässigen Darstellung der Vitriole auf Hütten. Ueberhaupt aber ist das Kupferoxyd-Ammoniak zur Säuremessung bei allen jenen Salzen zu gebrauchen, und also auch zur quantitativen Bestimmung der Basen anzuwenden, mit denen es im neutralen Zustande durch den ersten Tropfen einen bleibenden Niederschlag erzeugt. Prüft man die Reihe der Salze durch, so zerfallen sie in Bezug auf das Kupferoxyd-Ammoniak in drei Kategorien.

1) Die neutralen Salze aller Basen, die von Ammoniak nicht gefällt werden, geben mit dem Kupferoxyd-Ammoniak keinen Niederschlag; dahin gehören Kali, Natron, Kalk, Baryt, Strontian.

2) Die neutralen Salze aller Metalloxyde RO , welche von Ammoniak gefällt werden, geben mit dem ersten Tropfen einen bleibenden Niederschlag. Es sind dies die Salze der Zinkreihe, nämlich von Bittererde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Kobalt- und Nickeloxyd, Eisenoxydul, Manganoxydul. Alle diese Oxyde können acidimetrisch mit dem Kupferoxyd-Ammoniak bestimmt werden.

3) Die neutralen Salze der Thonerdereihe R_2O_3 werden anfänglich durch das Kupferoxyd-Ammoniak nicht getrübt; später aber folgt eine Fällung der Base R_2O_3 allein, und zuletzt erst wird Kupferoxydhydrat gefällt. Dies Verhalten hängt innig mit der sauren Natur der Oxyde R_2O_3 zusammen und hat zu einer alkalimetrischen Bestimmung der Thonerde (S. 358) geführt. Diese Oxyde können nicht mit dem Kupferoxyd-Ammoniak gemessen werden, selbst nicht der Ueberschuss der Säure, da sie im neutralen Zustande keine Trübung veranlassen. Es gehören hierhin Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd.

Zu Seite 80 u. 81.

Zinkoxyd und Bittererde.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. schw. Kupferoxyd-Ammon. = 1 P.c. Substanz.	1 CC. schwefels. Kupferoxyd-Ammon. ist gleich
112 a) Zinkoxyd .	Zn O	40,53	4,053 Grm.	0,04053 Grm.
112 b) Bittererde .	Mg O	20	2 „	0,02 „

Diese beiden Oxyde sind I. S. 80 und 81 als auf dem gewöhnlichen Wege nicht bestimmbar bezeichnet worden. Mit dem Kupferoxyd-Ammoniak geht die Bestimmung leicht und scharf. Man löst die reinen Oxyde, oder die kohlen-sauren Salze, oder das Schwefelzink in einer gemessenen Menge titrirter Säure auf, und bestimmt den Ueberschuss der Säure durch Kupferoxyd-Ammoniak. Bei Schwefelzink muss man titrirte Schwefelsäure anwenden, bei den reinen Oxyden und kohlen-sauren Salzen kann man auch die Salpetersäure anwenden.

1 Grm. frisch geglühtes reines Zinkoxyd wurde in 30 CC. Normal-Salpetersäure gelöst, und es mussten 5,3 CC. normale Kupferoxyd-Ammoniakflüssigkeit zugesetzt werden, bis eine bleibende Trübung entstand. Es sind demnach $30 - 5,3 = 24,7$ CC. Normal-Salpetersäure gesättigt worden. Diese mit $0,04053$ multiplicirt, geben **1,001** Grm. Zinkoxyd.

0,5 Grm. Zinkoxyd gab **0,502** Grm. Es geht also daraus die Anwendbarkeit der Methode auf die Bestimmung des Zinkes hervor.

Eine andere Frage ist die, wie man die Methode handhaben soll, damit sie sich zur Untersuchung häufig vorkommender Zinkoxydverbindungen und der Zinkerze eigne. Bei den Zinkerzen muss das Zinkoxyd zuerst isolirt werden. Galmei wird geglüht und nach dem Verfahren von Schmidt das Zinkoxyd mit reinem und kohlen-saurem Ammoniak ausgezogen. Diese ammoniakalische Zinklösung kann in einem Becherglase zur Trockne gebracht, der Rest in titrirter Salpetersäure oder Schwefelsäure gelöst, und der Ueberschuss der Säure mit Kupferoxyd-Ammoniak bestimmt werden. Auch liesse sich vielleicht das Ammoniak durch Kochen wegtreiben, bis darüber gehaltenes rothes Lackmuspapier nicht mehr gebläuet würde, und dann ebenso verfahren.

Aus unreinem Zink würden durch titrirte Schwefelsäure nur Eisen und Zink unter Wasserstoffentwicklung gelöst werden. Das Eisen kann vorab mit Chamäleon bestimmt werden. Das Eisen und Zink zusammen durch Abmessen der nicht gesättigten Schwefelsäure.

Hätte man das Zink als Schwefelzink gefällt, so könnte man auch dieses nach dem Auswaschen in titrirter Schwefelsäure auflösen, filtriren,

und die überschüssige Säure bestimmen. Allerdings wären bei dieser Operation zwei Filtrationen, was sich weniger empfiehlt.

Zur Prüfung der Anwendbarkeit der Methode auf Bittererde wurden 1 Grm. frisch geglühte Henry's Magnesia in 60 CC. Normal-Salpetersäure gelöst und 12 CC. Kupferoxyd-Ammoniak dagegen gebraucht. 48 CC. Normal-Salpetersäure = 0,96 Grm. Bittererde statt 1 Grm.

1 Grm. derselben Magnesia in 60 CC. Normal-Salpetersäure gelöst und nach der gewöhnlichen Methode mit Lackmus und Normal-Ammoniak geprüft, erforderten 47,6 CC. Normal-Ammoniak = 0,952 Grm. Bittererde. Ich glaube, dass die Bestimmung mit Kupferoxyd-Ammoniak richtig ist, und dass die Differenz in der Wägung und Beschaffenheit des Körpers liegt. Es ist sehr schwer, reine Bittererde darzustellen und auch sie richtig abzuwägen.

Wenn nicht das Glühen und Wägen eine so einfache Operation wäre, so könnte man die Methode zur Bestimmung des Gehaltes an Bittererde in den kohlen-sauren Verbindungen gebrauchen. Die Methode macht bei Bittererde keine Ansprüche an die einer analytischen, sondern nur einer technischen.

Nach Seite 131.

Thonerde.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. N. Ammon. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. N. Ammon. ist gleich
112 c) $\frac{1}{3}$ At. Thonerde	$\frac{\text{Al}_2 \text{O}_3}{3}$	17,087	1,96 Grm. (empir.)	0,0196 Grm.
112 d) $\frac{1}{3}$ At. kryst. Kalialaun . .	$\frac{1}{3} (\text{Al}_2 \text{O}_3) + \text{KO} + 4 \text{SO}_3 + 24 \text{Aq.}$	158,12	18,18 Grm. (empir.)	0,1818 „

Die Thonerde hat sich bis jetzt allen Versuchen entzogen, durch eine leichte maassanalytische Operation bestimmt zu werden. Nun ist aber der Werth der verschiedenen Alaunsorten, Kalialaun, Ammoniakalaun, schwefelsaure Thonerde ganz proportional ihrem Gehalte an Thonerde, und es muss ein Verfahren wünschenswerth sein, den relativen Werth der Thonerdesalze zu bestimmen. Die hier mitzutheilende Bestimmungsart eignet sich zu technischen Zwecken, indem sie bei analytischen Arbeiten aus mehreren Gründen nicht Platz greifen kann. Erstlich ist bei Mineralanalysen die Thonerde meistens mit fremden Stoffen vereinigt, von denen sie erst getrennt werden muss, sodann wird sie niemals als neutrales Salz, sondern in alkalischer oder saurer Lösung erhalten. Hat

man sie aber einmal rein ausgeschieden, so ist das Wägen der sicherste und kürzeste Weg.

Wenn man zu den sauer reagirenden Metallsalzen von Zink, Mangan, Eisenoxydul und anderen aus der Zinkreihe Lackmus hinzubringt, und dann durch Ammoniak oder Kali theilweise fällt, so dauert es nicht lange, dass die rothe Farbe der Lackmustinctur in Blau übergeht. Der Farbenwechsel bezeichnet den Anfang der Fällung.

Wenn man dagegen die Lösung eines neutralen Thonerdesalzes, wie von gemeinem Kalialaun, mit Lackmustinctur versetzt, so wird diese stark geröthet, wie von freier Säure. Setzt man nun Kali, Natron oder Ammoniak hinzu, so wird zwar die Thonerde in reichlichen Massen gefällt, allein die Lackmustinctur bleibt roth, bis die letzte Spur der Thonerde ausgefällt ist. Alsdann geht sie plötzlich in Blau über. Der Farbenwechsel bezeichnet also hier das Ende der Fällung.

Da die Thonerde selbst farblos ist, so hindert sie nicht die Wahrnehmung der Farbe, und auf dieses Verhalten gründet sich das neue Verfahren.

Es scheint für technische Zwecke am passendsten zu sein sämtliche Thonerdesalze mit Kalialaun zu vergleichen, da es das am längsten und allgemeinsten bekannte und angewendete Thonerdesalz ist. Es würde unzweckmässig sein, die Thonerde als Grundlage zu nehmen, da oft Techniker, welche Tausende von Zentnern Alaun erzeugen, reine Thonerde häufig niemals vor Augen gehabt haben. Man muss sich deshalb als Urmaass reinen Kalialaun verschaffen, und käuflichen wenigstens auf einen Ammoniakgehalt prüfen.

Die Messung geschieht am besten mit verdünntem Ammoniak, und zwar kann dies eine beliebige Stärke haben, da man den Titre gegen Kalialaun nimmt.

Man wäge 5 Grm. reinen Kalialaun ab, löse ihn in 400 bis 800 CC. warmen Wassers und setze 2 bis 3 CC. Lackmustinctur hinzu.

Das Ammoniak kann man aus gewöhnlichem Salmiakgeist durch Vermischen mit dem vier- bis fünffachen Volum Wasser herstellen. Man fülle eine Bürette damit an, bringe die roth gefärbte Alaunlösung darunter, und lasse das Ammoniak unter Umschwenken hineinlaufen, bis man die Einfallstelle des Ammoniaks nicht mehr durch eine blauere Farbe von der umgebenden Flüssigkeit unterscheiden kann. Man erhält so den Titre der Ammoniakflüssigkeit für 5 Grm. Kalialaun.

Die Thonerdegehalte zweier verschiedener Alaunsorten verhalten sich wie die zur Fällung gleicher Mengen verbrauchten Volumina Ammoniak.

Zu den folgenden Versuchen wurde Normal-Ammoniak angewendet, 5 Grm. Kalialaun in obiger Weise behandelt, erfordert

1) 27,5 CC. Normal-Ammoniak,

2) 27,5 " " "

Die Zahl 27,5 ist also der Titre für das vorhandene Ammoniak, welches im vorliegenden Falle normal war.

Um den Werth der käuflichen schwefelsauren Thonerde gegen Alaun festzustellen, wurden 5 Grm. derselben in gleicher Art gefällt und in zwei Versuchen

1) 36,6 CC. Normal-Ammoniak

2) 36,8 " " "

im Mittel 36,7 CC. verbraucht. Es verhält sich also der Thonerdegehalt des gemeinen Alauns zu jenem der schwefelsauren Thonerde (sogenannter concentrirter Alaun von Wiesmann) wie 27,5 : 36,7. Setzen wir den gemeinen Alaun gleich 100 Procent, so ist

$$27,5 : 36,7 = 100 : x.$$

Die schwefelsaure Thonerde ist also gleich

$$\frac{36,7 \cdot 100}{27,5} = 133,46 \text{ Procent Kalialaun.}$$

Man hat demnach für gleiche Mengen Substanz die verbrauchten CC. Ammoniak mit 100 zu multipliciren, durch den Titre des Kalialaun zu dividiren, um den Werth der Substanz in Procenten Kalialaun zu erhalten.

Enthält ein Salz mehr Thonerde als der Kalialaun, so geht es über 100 Proc., und umgekehrt, darunter. Obige Division kann man erleichtern, wenn man das Ammoniak so stellt, dass sein Titre eine ganze Zahl mit Nullen am Ende ist. Würde man von obigem Ammoniak 275 CC. zu 1 Litre verdünnen, so würde 1 CC. = 1 Proc. Kalialaun sein.

Thonerdehaltige Flüssigkeiten, sogenannte Beizen, können in gleicher Art auf ihren Gehalt geprüft werden. Sie enthalten meistens freie Säure, welche man nicht mit Hilfe von Lackmustinctur bestimmen kann, da auch das abgestumpfte Thonerdesalz stark sauer reagirt; man misst 50 CC. der Flüssigkeit ab, bringt sie in ein klares Glas mit unverkratztem Boden, stelle dies auf schwarzes Papier und setze nun ein beliebig verdünntes Ammoniak vorsichtig hinzu, bis sich die erste Spur von Ausscheidung der Thonerde zeigt. Jetzt erst setze man Lackmustinctur hinzu, und fälle in bekannter Art aus der Bürette. Hierbei ist eigentlich ein kleiner Fehler begangen, da neutrale Thonerdesalze mit den ersten Tropfen Ammoniak keinen Niederschlag geben. Allein es giebt bis jetzt kein Mittel diesen Fehler zu eliminiren.

Da 50 CC. das zehnfache Gewicht von 5 Grm. sind, so müsste man eigentlich die abgelesenen CC. erst mit 10 dividiren, dann mit 100 multipliciren und dann durch den Titre des Ammoniaks dividiren; beides vereinigt sich darin, dass man die abgelesenen CC. mit 10 multiplicirt und dann durch den Titre dividirt.

Gesetzt, man habe auf 50 CC. einer Flüssigkeit vom ersten Moment

der Thonerdeausscheidung 97,5 CC. Ammoniak gebraucht, so ist der Thonerdegehalt äquivalent mit $\frac{975}{27,5}$ oder 35,45 Proc. Kalialaun.

Da wir bei obigen Versuchen Normal-Ammoniak angewendet haben, so können wir prüfen, ob die Zersetzung glatt aufgeht, und ob wir nach dem System die Thonerde berechnen können, oder in der Fällung eine Unregelmässigkeit vorkommt, welche die systematische Behandlung stört.

Das Atomgewicht der Thonerde beträgt 51,26; da 1 At. Thonerde 3 At. Schwefelsäure sättigt, so können wir von obiger Zahl nur den dritten Theil oder 17,087 ansetzen, und 1 CC. Normal-Ammoniak würde 0,017087 Grm. Thonerde repräsentiren. Werden die 27,5 CC. mit dieser Zahl multiplicirt, so erhalten wir 0,46989 oder 0,47 Grm. Thonerde in 5 Grm. Alaun = 9,4 Proc., während der Alaun 10,83 Proc. Thonerde enthält. Wir haben also gegen das System zu wenig Ammoniak gebraucht, d. h. es ist nicht alle Schwefelsäure der Thonerde ans Ammoniak getreten, sondern, wie dies auch bekannt ist, als basisch schwefelsaure Thonerde gefällt worden.

Drehen wir die Sache um, so erfahren wir empirisch, mit welcher Zahl wir die Cubikcentimeter Ammoniak hätten multipliciren müssen, um den richtigen Thonerdegehalt zu finden.

Die 5 Grm. Alaun enthalten 0,54 Grm. Thonerde. So ist $27,5 x = 0,54$; also $x = \frac{0,54}{27,5} = 0,0196$.

Es wäre also 1 CC. Normal-Ammoniak = 0,0196 Grm. Thonerde statt der systematischen Zahl 0,017087.

Will man durch die Bürette sogleich die Procente an Kalialaun erhalten, so müsste man $\frac{5 \cdot 100}{27,5}$ oder 18,18 Grm. Substanz abwägen, denn $5 : 27,5 = x : 100$; woraus $x = 18,18$; das heisst also, man hat das zu prüfende Salz im Gewichte von 18,18 Grm. abzuwägen, alsdann ist jedes Cubikcentimeter Normal-Ammoniak gleich einem Procente krystallisirtem Kalialaun. Diese Menge ist absolut etwas gross, und man kann ebensogut 9,09 Grm. abwägen und jeden Cubikcentimeter Normal-Ammoniak für 2 Proc. Kalialaun berechnen.

Wollte man den Werth in Thonerde erhalten, so führt uns dazu eine ähnliche Berechnung. Obige 5 Grm. Kalialaun enthalten $\frac{5 \cdot 51,26}{474,37}$ oder 0,54 Grm. Thonerde. Diese erforderten 27,5 CC. Normalammoniak; es würden also $\frac{100 \cdot 0,54}{27,5}$ oder 1,96 Grm. gerade 100 CC. Normalammoniak erfordern, und man hätte 1,96 Grm. Substanz abzuwägen, um die verbrauchten Cubikcentimeter direct als Procente der Thonerde zu erhalten.

Es ist hier noch ein besonderes Verhalten der Thonerdereihe zu erwähnen. Wenn man zu einem neutralen Salze der Reihe, z. B. zu einer Lösung von Kalialaun verdünntes Ammoniak tropfenweise zufügt, so entsteht kein Niederschlag, oder es löst sich sogleich wieder auf. Die gefällte Thonerde löst sich in dem unzersetzten Alaun zu einem basischen Salze auf; dasselbe thut Eisenchlorid und die anderen Salze der Reihe. Es verhält sich also auch hier der unzersetzte Alaun wie eine freie Säure. Etwas Aehnliches bemerkten wir schon bei der Kieffer'schen Methode, dass nämlich das Kupferoxyd-Ammoniak mit Alaun und seinen Geschwistern anfänglich keinen Niederschlag giebt. Dies hat für uns die unangenehme Folge, dass man die freie Säure in Alaunlaugen und ähnlichen in keiner Art scharf bestimmen kann. Mit Pigmenten wirkt der ganze Alaun als Säure bis zu seiner vollkommenen Zersetzung, und die anfangende Zersetzung können wir nicht wahrnehmen, weil dabei noch keine Fällung eintritt. Es liegt dies in der innersten Natur der Körper, und erscheint auch wieder natürlich, dass wir zwei freie Säuren, nämlich den Alaun und die wirkliche Säure, nicht neben einander einzeln durch dasselbe Mittel bestimmen können.

Zu Seite 94.

Essigsäure.

Wegen der schwach sauren Eigenschaft der Essigsäure erscheinen die neutralen Salze derselben schon mit basischer Reaction. Es ist deshalb im ersten Theile S. 95 bemerkt worden, dass der Farbenübergang bei Anwendung von Pigmenten langsam und undeutlich sei. Hier ist nun Kieffer's neue Methode recht willkommen. Eine Reihe paralleler Versuche gab die übereinstimmendsten Resultate. Es ist nur zu bemerken, dass man die Essige verdünnen muss. Ohne dies entsteht gar keine Trübung, indem sich das gefällte Kupferoxydhydrat in dem gebildeten essigsauren Kupferoxyd auflöst. Die Verdünnung muss so stark sein, dass beim Eintröpfeln von Kupferoxyd-Ammoniak an der Einfallstelle eine deutliche Trübung stattfindet, die dann erst durch Umrütteln verschwindet. Hat man dies nicht beachtet, so kann man in die stark alkalische Reaction kommen, ohne einen Niederschlag gesehen zu haben. Man bediene sich eines Becherglases mit klarem, unverkratztem Boden, halte eine möglichst schwarze Unterlage unter das Glas, und beobachte von oben nach unten durch die Flüssigkeit hindurch. Man wird selten um einen Tropfen im Unklaren bleiben. Um jedesmal bis zu demselben Punkte zu gehen, kann man einen solchen Niederschlag zum Vergleich daneben stehen lassen. Die Verdünnung hat noch den Nutzen, dass keine dicke Flocken entstehen, die sich bei saurer Flüssigkeit erst später lösen. Der Niederschlag muss unter beständigem Schütteln ganz

gleichmässig vertheilt erscheinen. Für Essigfabriken ist diese Bestimmungsmethode ganz besonders zu empfehlen.

Alle Säuren, welche mit Kupferoxyd ein in Wasser unlösliches Salz geben, können nicht mit diesem Mittel gemessen werden, so Weinsäure, Kleesäure, Phosphorsäure und ähnliche.

Zu Seite 200.

K u p f e r.

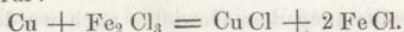
c) Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak $\times 0,08081 =$ Kupfer.

Eine Kupferbestimmung dem Gewichte nach wurde von mir in den Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. 96, S. 215) mitgetheilt, und von Fleitmann (Bd. 98, S. 141) zu einer maassanalytischen Methode benutzt. Die Gewichtsbestimmung besteht darin, dass das Kupfer durch metallisches Zink in salzsaurer Lösung gefällt und im trockenen Zustande gewogen wird. Diese Analyse ist so einfach und giebt so sichere Resultate, dass sie wohl an der Stelle mancher maassanalytischen Methode gestellt zu werden verdient. Man bedarf dazu eines destillirten Zinkes, welches sich in reiner Salzsäure oder Schwefelsäure ohne Rückstand löst. Die Kupferlösung darf keine Salpetersäure und keine andere durch Zink fällbare Metalle enthalten. Nun ist aber die häufigste Beimengung zum Kupfer das Eisen, welches diesen Process nicht stört, sondern selbst neben dem Kupfer sehr leicht bestimmt werden kann.

Kupferoxydhaltige Erze und Hüttenproducte werden in Salzsäure gelöst und dann mit Zink behandelt. Das metallische Kupfer und die Schwefelungsstufen des Kupfers lösen sich nicht in Salzsäure. Um eine möglichst geringe Menge Salpetersäure im Ueberschuss zu haben, bewirkt man die Lösung der Probe in der Art, dass man sie in Salzsäure erwärmt und dann die Salpetersäure tropfenweise zugiebt, bis Auflösung eingetreten ist. Die jedesmal eintretende Gasentwicklung (NO_2) wartet man ab, ehe man neue Salpetersäure zugiebt. Zuletzt erhitzt man stark bis zum Kochen, um alle noch vorhandene Salpetersäure zu zerstören. Auch kann man durch Eisenvitriol und Kochen die Salpetersäure zerstören, wenn man sonst kein Eisen in der Probe bestimmen will. Das Zink zersetzt die Kupfersalze unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit, nachdem sie durch verschiedene Farbentöne durchgegangen ist. Man kann auch eine Probe mit Schwefelwasserstoffwasser machen, ob alles Kupfer gefällt ist. Ammoniak ist weniger empfindlich. Nachdem das Kupfer gefällt und kein Zink mehr vorhanden ist, was man sowohl durch Fühlen mit einem Glasstabe als auch durch die aufgehörnde Gasentwicklung bei freier Säure leicht beurtheilen kann, so giesst man die Flüssigkeit ab, giesst etwas frische Salzsäure auf das Kupfer, wel-

ches davon nicht im Geringsten angegriffen wird, und süsst mehrereremal mit heissem Wasser aus. Zuletzt giesst man vollständig ab, saugt das letzte Wasser mit Löschpapier auf und trocknet. Man macht den Versuch am besten in einem spitzen Porzellantiegel, weil diese Form zum Auswaschen des Niederschlags am geeignetsten ist, und weil die dünnen Porzellantiegel, sogenannte Eierschalen, sehr leicht sind. Die Probe bleibt von Anfang bis zu Ende in demselben Gefässe. Man erkennt das Kupfer an seiner eigenthümlichen Farbe, und erhält sein Gewicht unmitttelbar.

Fleitmann lässt den Kupferniederschlag ohne ihn zu trocknen, in Eisenchlorid lösen, und das gebildete Eisenchlorür mit Chamäleon bestimmen. Das Kupfer, welches 1 At. Chlor aufnimmt, erzeugt dadurch 2 Atom Eisenchlorür:



Man nimmt den Titre mit 1 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, dividirt die bei der Analyse gebrauchten Cubik-Centimeter Chamäleon mit jener Anzahl Cubik-Centimeter, welche auf 1 Grm. Eisensalz kommen, und multiplicirt den Quotienten mit 0,08081. Es entsprechen nämlich 2 At. Eisensalz (392) 1 Atom Kupfer (31,68); und man muss 392 mit $\frac{31,68}{392}$ (oder 0,08081) multipliciren, um 31,68 zu erhalten.

Die Lösung des metallischen schwammartigen Kupfers geschieht in der mit Salzsäure versetzten Eisenchloridlösung mit überraschender Schnelligkeit. Will man sehr genau verfahren, so bewirkt man die Lösung in einer mit kohlenurem Gase gefüllten und geschlossenen Flasche oder nachdem man etwas doppelt-kohlenures Natron hineingeworfen hat. Zu technischen Zwecken dürfte dies überflüssig sein.

1 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, welches seiner Formel nach 14,358 Procent metallisches Kupfer enthält, wurde mit Zink gefällt, das Kupfer in salzsaurem Eisenchlorid gelöst, und bei starker Verdünnung mit Chamäleon (Titre 1 Grm. Eisensalz = 20,6 CC.) gemessen. Es wurden 38 CC. gebraucht. Diese entsprechen nach dem Titre $\frac{38}{20,6}$ oder 1,844 Grm. Eisensalz, und diese, mit 0,08081 multiplicirt, geben 0,15 Grammen oder 15 Procent Kupfer.

Bei solchen Lösungen, bei welchen ein Vorhandensein von Salpetersäure die Fällung verhindern würde, versetzt man mit überschüssigem Ammoniak und filtrirt von einem etwa entstandenen Niederschlage (Eisenoxyd, Wismuth- oder Bleioxyd) ab und bewirkt die Fällung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung mit feinvertheiltem reinen Zink. Dies geht bei Erhitzung ziemlich rasch vor sich, obgleich nicht so rasch, wie in der salzsauren Lösung. Das vollständige Verschwinden der Farbe giebt das Zeichen der vollendeten Zersetzung. Wenn es an Ammoniak fehlt, so schlägt sich Zinkoxyd nieder. Nach geschehener Entfärbung giesst man die Flüssigkeit ab, übergiesst mit Salzsäure, welche das Zinkoxyd

und die Reste von Zink löst. Es darf zuletzt keine Gasentwicklung mehr stattfinden. Man verfährt dann weiter, wie oben. Die Lösung in Eisenchlorid und Titrirung mit Chamäleon nimmt kaum so viel Zeit weg, als eine Austrocknung und Wägung des Kupferschwammes. Die Methode von Fleitmann ist eine zweckmässige Modification der Kupferanalyse.

Zu Seite 241.

H a r n s ä u r e.

Krystallisirte Harnsäure $C_{10}H_4N_4O_6 + 2HO = 186$;

Wasserleere „ $C_{10}H_4N_4O_6 = 168$;

Eisendoppelsalz $\times 0,19 =$ Harnsäure.

Das Verhalten der Harnsäure zu Chamäleon wurde von Herrn Baillaonsarzt Dr. Scholz in Blankenburg am Harz untersucht und zur quantitativen Bestimmung derselben in Vorschlag gebracht. Auf die mir davon gemachte Mittheilung theilte ich demselben Einiges über einen Weg der Untersuchung dieses Gegenstandes mit, und erhielt nachher in einer Reihe von Briefen höchst schätzenswerthe Arbeiten, aus denen ich das Wesentlichste mittheile.

Die Harnsäure wirkt in saurer Lösung ebenso schnell auf das Chamäleon als die Eisenoxydulsalze. Harnstoff wirkt gar nicht auf dasselbe. Die Gegenwart des Harnstoffes ist deshalb bei diesen Arbeiten nicht im Geringsten hinderlich. Der Harnstoff ist demnach ein so hoch oxydirter Körper, dass er von der Uebermangansäure keinen Sauerstoff mehr aufnehmen kann, während die Harnsäure als ein Sauerstoff aufnehmender Körper erscheint. Ganz diesen Charakter behaupten diese beiden Substanzen bei der pathologischen Beurtheilung. Der gesunde Menschenharn enthält viel Harnstoff und nur wenig Harnsäure, während der Harn gichtiger, hämorrhoidalischer Personen, und solcher, die viele Speisen zu sich genommen, oder durch Anstrengung einen grossen Muskelverbrauch veranlasst hatten, viele Harnsäure enthält. Harnsäure deutet also immer Mangel an Sauerstoffzufuhr, oder Uebermaass sauerstoffbedürftiger Nahrungsmittel an.

Der Harn enthält jedoch noch andere Substanzen, welche das Chamäleon entfärben, nämlich die sogenannten Extractivstoffe und den Farbstoff. Gesunder, hochoxydirter Harn ist sehr leicht gefärbt; gichtiger, fiebriger und viel Harnsäure haltender Harn ist tiefer gefärbt. Der Farbstoff des Harns scheint mit jenem des Blutserums identisch zu sein, und beide von dem Gallenfarbstoff abzustammen.

Um die Wirkungen dieser Stoffe getrennt zu studiren, musste die Wirkung des Chamäleons auf reine Harnsäure ermittelt und, wo möglich, in Zahlen festgestellt werden. Die zu dieser Analyse nöthigen

Substanzen Harnsäure, aus den Excrementen der Boaschlange, Eisendoppelsalz, Chamäleon und die Büretten waren dieselben, deren ich mich zu gleichem Zwecke bediente, und Herrn Dr. Scholz mitgetheilt.

Titre des Chamäleons: 1 CC. Chamäleon = 0,045603 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak.

I. 0,204 Grm. krystallisirte lufttrockne Harnsäure, in Kali gelöst und mit Schwefelsäure stark übersättigt, erforderten 23,9 CC. Chamäleon = 1,0899 Grm. Eisendoppelsalz.

Demnach ist Eisendoppelsalz \times 0,18717 = Harnsäure.

II. 0,102 Grm. Harnsäure erforderten 12,1 CC. Chamäleon = 0,55179 Grm. Eisendoppelsalz. Also Eisendoppelsalz \times 0,18489 = Harnsäure.

III. 0,323 Grm. Harnsäure erforderten 36,9 CC. Chamäleon = 1,6827 Grm. Eisendoppelsalz. Also dieses \times 0,19194 = Harnsäure.

IV. 0,398 Grm. Harnsäure = 46 CC. Chamäleon = 2,0977 Grm. Eisendoppelsalz. Dieses \times 0,18972 = Harnsäure.

V. 0,278 Grm. Harnsäure = 32,1 CC. Chamäleon = 1,4638 Grm. Eisendoppelsalz, und dieses \times 0,18990 = Harnsäure.

Sieht man von dem zweiten Versuche ab, bei welchem eine zu kleine Menge Harnsäure angewendet war, so ist das Mittel aus den vier anderen Versuchen:

Eisendoppelsalz \times 0,18968 = krystallisirte Harnsäure.

Das Atomgewicht der krystallisirten Harnsäure ist 186. Setzen wir diese Zahl in obige Gleichung, so ist:

$$\frac{186}{0,18968} = 980,59 \text{ Eisendoppelsalz.}$$

Es nehmen demnach 186 Theile Harnsäure so viel Sauerstoff auf, als 980,59 Theile des Eisendoppelsalzes. Von diesem nehmen 2 At. oder 392 Theile 1 At. Sauerstoff = 8 Theile auf, folglich:

$$392 : 8 = 980,59 : x; \text{ also } x = 20,012.$$

Es nehmen daher 186 Theile Harnsäure 20,012 Theile Sauerstoff auf, eine Zahl, die sich so wenig von 20 entfernt, dass man sie unbedenklich dafür substituiren kann. 20 sind aber $2\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff, so dass also 2 At. krystallisirte Harnsäure 5 At. Sauerstoff aufnehmen würden. Geht man von der als richtig angenommenen Zahl 20 aus rückwärts zur Rectificirung unserer empirisch gefundenen Zahl, so haben wir

$$8 : 20 = 392 : 980 \text{ und } \frac{186}{980} = 0,1897958,$$

was sehr nahe = 0,19 ist, statt der gefundenen Zahl 0,18968, die ebenfalls wenig von 0,19 differirt.

Feste Harnsäure löst sich so langsam, dass man sie nicht bestimmen kann, ohne sie vorher in Kali gelöst und nach der Verdünnung

mit viel überschüssiger Schwefelsäure versetzt zu haben. Sie scheidet sich so langsam ab, dass sie während des Versuches in Lösung bleibt. Hätte man die Harnsäure rein, so wäre nichts leichter, als sie mit grosser Schärfe nach der beschriebenen Methode zu bestimmen. Es giebt von Harnsäure kein ganz unlösliches Salz, weshalb man sie analytisch nicht ausscheiden kann. Die Harnsäure ist jedoch für sich selbst so schwerlöslich, dass wenn man sie im Harne durch hinzugesetzte Säure in Freiheit setzt, sie nach längerer Zeit fast vollkommen ausgeschieden wird.

Wenn man zu 300 CC. Harn 5 CC. englische Schwefelsäure unter Bewegung zusetzt, und das Ganze einige Tage im Keller, im Winter im Freien stehen lässt, so scheidet sich die Harnsäure als ein rothes krystallinisches Pulver aus. Dabei bleibt jedoch immer etwas Harnsäure gelöst und ein Theil des Niederschlags besteht aus Stoffen, die Chamäleon entfärben, ohne Harnsäure zu sein. Beide Fehlerquellen, von welchen die letztere eine nicht constante ist, sind somit entgegengesetzter Natur und heben sich zum Theil auf. Um das Verhältniss derselben zu einander kennen zu lernen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

0,165 Grm. Harnsäure wurden in 300 CC. Wasser mit etwas Kalilauge gelöst, dann mittelst Schwefelsäure gefällt und 24 Stunden kalt stehen gelassen. Die darüber stehende Flüssigkeit wurde mittelst eines Hebers abgezogen, und 200 CC. davon mit Chamäleon titrirt. Es waren 0,9 CC. Chamäleon dazu erforderlich, diese sind gleich 0,00778 Grm. Harnsäure. Dies deutet eine Löslichkeit von 1 Harnsäure in 25707 Volumtheilen der sauren Flüssigkeit an. Der Niederschlag wurde nochmals in Kalilauge gelöst, auf 300 CC. gebracht mit 5 CC. Schwefelsäure gefällt. 200 CC. der überstehenden Flüssigkeit erforderten wiederum 0,9 CC. Chamäleon. In einem anderen Falle sättigten 300 CC. der abgegossenen Flüssigkeit 1,4 CC. Chamäleon, was mit dem ersten Resultat sehr gut stimmt. Der nicht gefällte Theil der Harnsäure ist lediglich von der Löslichkeit der Harnsäure und also von der Menge und Natur der Flüssigkeit abhängig.

Um den Antheil der mit der Harnsäure gefällten extractiven und färbenden Stoffe zu ermitteln, wurden 300 CC. Harn mit 5 CC. Schwefelsäure gefällt und 24 Stunden absetzen gelassen. Der ganze Absatz erforderte 36,3 CC. Chamäleon. Es wurde nun eine gleiche Menge Harn mit Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag in Kalilauge gelöst, zu 300 CC. verdünnt und mit Schwefelsäure gefällt, und nun 200 CC. von der Flüssigkeit mit Chamäleon gemessen. Es wurden 2,6 CC. davon gebraucht; für die ganzen 300 CC. also 3,9 CC. Chamäleon. Zieht man davon die 1,4 CC. ab, welche für 300 CC. Flüssigkeit bei reiner Harnsäure gebraucht wurden, so bleiben 2,5 CC. Chamäleon für die ausser der Harnsäure darin enthaltenen Stoffe übrig. Da der Harnsäure-Niederschlag noch etwas gefärbt war, so wurde er wieder gelöst und in

gleicher Art gefällt. Die 300 CC. überstehende Flüssigkeit erforderten 2,4 CC. Chamäleon, und zieht man davon 1,4 CC. ab, so bleibt 1 CC. Chamäleon für fremde Stoffe.

Als dieser Niederschlag noch einmal gelöst und gefällt wurde, gebrauchten 300 CC. der Flüssigkeit 1,3 CC. Chamäleon. Es war also jetzt nur Harnsäure darin gelöst, da die Flüssigkeit nicht mehr Chamäleon entfärbte, als wenn sie von reiner Harnsäure herrührte. Die jetzt noch übrige gefällte Harnsäure erforderte 28 CC. Chamäleon. Addiren wir die in den einzelnen Versuchen verbrauchten Mengen Chamäleon 3,9 und 2,4 und 1,3 CC. zu den 28 CC. Chamäleon, so haben wir 35,6 CC. Chamäleon für den ganzen ersten Niederschlag, während oben 36,3 CC. gefunden wurden, was damit genügend übereinstimmt. Die auf die fremden Stoffe verwandten Mengen Chamäleon betragen $2,5 + 1 = 3,5$ CC., sind also $\frac{1}{10}$ von der auf den ganzen ersten Niederschlag verwendeten Menge, und wenn man dieses Resultat einmal als richtig annehmen will, so würde man für 300 CC. Harn die gebrauchten CC. Chamäleon in der Art corrigiren, dass man $\frac{1}{10}$ der ganzen Menge abzöge und soviel CC. hinzuaddirte, als 300 CC. auf reiner niedergeschlagener Harnsäure überstehender Flüssigkeit von einem bestimmten Chamäleon gebrauchten. Wir wollen diese Menge m nennen. Hätte man x Chamäleon gebraucht, so wären die corrigirten CC. $= x - \frac{x}{10} + m$.

Uebrigens sieht man auch hieraus so viel, dass man sich nicht allzuweit von der Wahrheit entfernen wird, wenn man die eine Fehlerquelle gegen die andere rechnet, und also gar keine Correction vornimmt.

Auch die gewöhnliche Methode, die Harnsäure zu wägen, leidet an beiden Fehlerquellen, da beim Fällen und Auswaschen Harnsäure gelöst wird und Farbstoffe mit gefällt werden.

Die Menge der neben der Harnsäure mit niederfallenden Stoffe ist übrigens nicht constant. In einem anderen Falle kamen auf diese Stoffe 5,44 CC. Chamäleon und auf die reine Harnsäure 20,56 CC., in welchem Falle man $\frac{1}{5}$ vom Ganzen hätte abziehen müssen.

Jedenfalls kann man reine Harnsäure mit Chamäleon sehr genau bestimmen, wenn man der Abwesenheit anderer auf Chamäleon wirkender Stoffe sicher ist.

Zu Seite 250.

Streng'sche Methode.

Diese bei ihrem ersten Bekanntwerden mit so vielen Hoffnungen begrüßte Methode hat bei genauerer Prüfung einige Unregelmäßigkeiten gezeigt, welche Seite 257 — 263 ausführlich erörtert wurden. Es wurde dabei (S. 262) die Hoffnung ausgesprochen, dass es ferneren Versuchen gelingen werde, dieselben zu beseitigen. Es sind nun seither

zwei Abhandlungen über diesen Gegenstand erschienen, welche jedoch mehr zur Erkenntniss der Natur des Uebels als zu seiner Heilung führten.

Zunächst hat Casselmann*) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht, worin er das Verhalten von schwefliger Säure, Zinnchlorür, Jodlösung und chromsaurem Kali bespricht.

Zur Bestimmung der schwefligen Säure wurde die chromsaure Kaliösung schon S. 273 als unbrauchbar bezeichnet. Casselmann fand nun ebenfalls, dass mit zunehmender Verdünnung einer und derselben Menge schwefliger Säure die zur Messung derselben erforderliche Menge zweifach-chromsaures Kali abnimmt. Bei sehr starker Verdünnung wirken schweflige Säure und Chromsäure fast gar nicht mehr auf einander. Es ist deshalb diese Combination als beseitigt zu betrachten.

Ferner fand Casselmann, dass bei hinreichender Verdünnung Jodwasserstoff und Chromsäure neben einander ohne gegenseitige Einwirkung bestehen können.

Von Zinnchlorür fand er, dass wenn der Zinngehalt der Flüssigkeit nach Zusatz sämmtlicher Reagentien etwa 1 Proc. beträgt, man durch chromsaures Kali richtige Resultate erhalte, und dass, je mehr man die Flüssigkeit verdünnt, eine desto kleinere Menge Chromsäure zur Oxydation hinreiche, ohne dass es eine Grenze gebe, wo diese Abnahme aufhöre. Bei grösserer Concentration, als 1 Proc. Zinn, soll sich die Menge der Chromsäure nicht mehr verändern.

Für Jodlösung und Zinnchlorür fand er, dass die Fähigkeit des Zinnchlorürs, Jod aufzunehmen, bei jedem Grade der Verdünnung gleich bleibe. Dies widerspricht den anderweitig gefundenen Resultaten (Seite 311) und ist auch, wenn die Wirkung des freien Sauerstoffs im Wasser die Ursache der veränderlichen Wirkung ist, geradezu unmöglich.

Er kommt demnach zu dem Schlusse, dass die drei Reductionsmittel schweflige Säure, Jodwasserstoff und Zinnchlorür zur Chromsäure ein ganz ähnliches Verhalten zeigen, insofern ein gewisser Concentrationsgrad erfordert wird, wenn dieselben wirklich reduciren sollen.

Kessler**) hat ebenfalls diese Frage behandelt, und ist zu demselben Schlusse wie Streng (S. 259) gekommen, dass die relative Menge der sich gegenseitig umsetzenden Chromsäure und Zinnoxydul vom Wasserzusatz unabhängig ist, wenn dieses luftfrei ist, und dass die Abweichung von der Proportionalität nur durch den Luftgehalt des Wassers bedingt wird, während Casselmann bei grösserer Verdünnung die wechselseitige Einwirkung läugnet.

Es haben demnach diese beiden Untersuchungen die Sache um keinen Schritt weiter gebracht, da sie mit einem Widerspruche endigen.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 96. S. 129.

**) Poggendorff's Annal. Bd. 96, S. 332.

So viel scheint aber aus den ganzen Verhandlungen hervorzugehen, dass sowohl der freie Sauerstoffgehalt des angewendeten Wassers vorab etwas Zinnoxidul oxydirt, als auch eine starke Verdünnung mit luftfreiem Wasser die Zersetzungsgrenze verändert. Das praktische Resultat, was daraus hervorgeht, würde dann das sein, dass das Zinnchlorür als Reductionsmittel ganz zu verlassen sei, und dass somit auch das chromsaure Kali aufzugeben sei, wenn es nicht gelingt, ein anderes Reductionsmittel zu entdecken, was die Chromsäure reducirt, von freiem Sauerstoff nicht afficirt wird, und bei jeder Verdünnung dieselbe Menge Chromsäure zersetzt, und noch ausserdem die Jodstärke entfärben kann. Zu diesen hohen Ansprüchen hat sich bis jetzt kein Candidat gemeldet. Bis dies geschieht, müssten wir die Erbschaft des chromsauren Kalis vertheilen.

Die Bestimmung des Zinns (S. 284) würde durch Jodlösung geschehen, und diese auf arsenigsaures Natron reducirt werden. Dies ist bereits S. 308 geschehen.

Die Chromsäurebestimmung würde dem Capitel Chamäleon anheim fallen, wie dies S. 239, oder dem arsenigsauren Natron nach geschehener Destillation, was ebenfalls S. 311 schon ausgeführt ist.

Schweflige Säure (S. 272) geht an Jodlösung über (S. 298).

Quecksilber (S. 273) wird vacant.

Ferridcyankalium (S. 276) geht an unterschwefligsaures Natron über, welches freies Jod, wie es aus der Einwirkung von Ferridcyankalium, Jodkalium und Salzsäure entsteht, leicht bestimmt.

Kupfer (S. 277) hat so viele Bestimmungsmethoden, dass man in Verlegenheit ist, welche die beste sei. Die Bestimmung mit Cyankalium (S. 91) ist für die meisten Fälle sehr passend, sonst auch noch jene nach Fleitmann (Abth. II, S. 120) sehr gut.

Chlor, Brom und Jod (S. 279 u. 280) gehen unbedenklich an arsenigsaures Natron über.

Chlorsäure (S. 281) ist schon bei Chamäleon (S. 238) und bei arsenigsaurem Natron (S. 326) behandelt worden.

Die Hyperoxyde (Seite 282) können mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak reducirt und der Ueberschuss mit Chamäleon gemessen, oder mit Salzsäure destillirt und das entwickelte Chlor mit arsenigsaurem Natron und Jodlösung bestimmt werden.

Zu Seite 295.

A r s e n i g e S ä u r e .

F. Kessler *) hat eine Bestimmung der arsenigen Säure beschrieben, welche sich auf die Oxydation der arsenigen Säure durch Chromsäure gründet. Der Ueberschuss der Chromsäure wird durch eine Eisenoxydullösung weggenommen, welches durch eine Tüpfeloperation mit Kaliumeisencyanid ermittelt wird. Zuletzt wird der Ueberschuss des Eisenoxyduls mit chromsaurem Kali bestimmt, welches ebenfalls durch Betupfen gefunden wird. Das Arsen soll zu jeder Bestimmung vorher auf arsenige Säure gebracht werden.

Diese Methode leidet an grossen Mängeln. Zunächst ist die Einwirkung der Chromsäure auf arsenige Säure nicht kräftig und bestimmt, sondern man muss erwärmen oder längere Zeit warten. Sodann kommen zwei, resp. drei Tüpfeloperationen vor. Man erhält das Arsen bei Analysen immer als Schwefelarsen und nicht als arsenige Säure. Die Ueberführung des Schwefelarsens in eine äquivalente Menge (S. 297) arseniger Säure ist vorausgesetzt, aber nicht nachgewiesen, indem der Verfasser mit arseniger Säure beginnt. Hat man aber diese in Händen, so giebt es keine genauere und leichtere Analyse, als dieselbe in kohlensaurem Natron zu lösen, mit Stärkelösung zu versetzen und mit Jodlösung zu bestimmen.

Zu Seite 332.

A n t i m o n o x y d .

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arseniklösung = 1 Pc. Substanz.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
112 e) $\frac{1}{2}$ At. Antimon	$\frac{\text{Sb}}{2}$	60,16	0,602 Grm.	0,006016 Grm.
112 f) $\frac{1}{2}$ At. Antimonoxyd	$\frac{\text{SbO}_2}{2}$	72,16	0,722 „	0,007216 „

*) Poggendorff's Annal. Bd. 95, S. 204.

Das Antimonoxyd verhält sich in alkalischer Lösung ganz wie arsenige Säure zu Jodlösung. Die Jodstärke wird dann mit grosser Energie entfärbt. Es liegt sehr nahe, eine Bestimmung dieses Oxydes darauf zu gründen. Ich muss mir den Vorwurf machen, dies im Abschneitt „Arseniklösung“ übersehen zu haben, und muss es hier nachbringen. Die Zahlen, welche man für Jodlösung bei verschiedenen Operationen für dieselbe Menge Brechweinstein erhält, sind vollkommen übereinstimmend. Es stehen zwei Wege offen diese Bestimmung vorzunehmen, entweder der systematische oder der empirische.

Im Systeme würde die verbrauchte Jodlösung auf arsenigsaures Natron reducirt werden, und die dadurch erhaltenen Cubikcentimeter mit der systematischen Zahl multiplicirt werden. Es müsste alsdann durch Versuche mit chemisch reinen Stoffen die Richtigkeit der Voraussetzung, dass Antimonoxyd durch Jod in Antimonsäure übergehe, nachgewiesen werden.

Nach den neuesten Versuchen von Schneider, welche durch Heinrich Rose*) bestätigt worden, ist das Atomgewicht des Antimons 120,32, während in unserer Tabelle (Abth. I, S. XIII) nach Berzelius 129 angenommen ist. Nach dem neuen Atomgewichte wäre die Zusammensetzung des krystallisirten Brechweinsteins:

KO	47,11
SbO ₃	144,32
C ₈	48
H ₂	2
O ₈	64
3 HO	27
	<hr/>
	332,43.

und der Antimonoxydgehalt wäre

$$\frac{144,32 \cdot 100}{332,43} = 43,41 \text{ Proc.},$$

und da die antimonige Säure, wie die arsenige Säure, 2 At. Sauerstoff aufnimmt, so wird für 1 CC. arsenigsaures Natron ebenfalls ein halb zehntausendtel Atom Antimonoxyd in Anrechnung zu bringen sein.

$\frac{1}{2}$ At. Antimonoxyd ist 72,16, folglich

1 CC. Arseniklösung = 0,007216 Grm. Antimonoxyd.

Es wurden nun die folgenden Versuche angestellt.

Titre: 10 CC. arsenigsaures Natron waren gleich

1) 11,6 CC. Jodlösung,

2) 11,6 „ „

3) 11,6 „ „

0,2 Grm. Brechweinstein, in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Na-

*) Poggendorff's Annal. Bd. 98, S. 455.

tron und Stärkelösung versetzt, gebrauchten in drei ganz übereinstimmenden Versuchen jedesmal 14 CC. Jodlösung.

Diese reduciren sich nach obigem Tagestitre auf 12,069 CC. Arseniklösung, und diese, mit 0,007216 multiplicirt, geben 0,087 Grm. Antimonoxyd = 43,5 Proc., während die Formel mit dem neuen Atomgewicht 43,41 Proc. verlangt.

Es geht aus dieser grossen Uebereinstimmung hervor, dass die Voraussetzung, das Antimonoxyd gehe durch Jod in Antimonsäure über, richtig ist, und dass man diese Methode zu einer sehr scharfen Bestimmung des Antimonoxyds gebrauchen könne. Endlich liegt auch eine Bestätigung des neuen Atomgewichtes darin, da nach dem alten Atomgewichte der Antimonoxydgehalt des krystallisirten Brechweinsteins (Gmelin, V, 409) 44,84 Procent ist.

Es ist nothwendig, dass das Antimonoxyd sich in alkalischer Lösung befinde, weil auch hier die Base veranlassend wirkt, dass sich Antimonsäure bilde. Brechweinstein lässt sich ohne Fällung mit kohlensaurem Natron mischen. Es darf zur Hervorbringung der alkalischen Reaction nur einfach- oder doppelt-kohlen-saures Natron angewendet werden, aber nicht reines, da dieses für sich schon die Jodstärke entfärbt.

Antimonoxyd kann durch Hülfe weinsteinsaurer Salze in alkalische Lösung gebracht werden. Man löst es durch längere Digestion in Weinsteinsäure auf, und übersättigt alsdann mit kohlen-saurem Natron.

Wie wir die übrigen Antimonverbindungen, wie Schwefelantimon und Antimonsäure, in äquivalente Mengen Antimonoxyd verwandeln, ist eine von der Bestimmung ganz unabhängige Frage und bleibt eigenen Untersuchungen vorbehalten.

Zur empirischen Bestimmung des Antimonoxydes bedient man sich am besten des reinen Brechweinsteins. Es ist ein leicht rein darzustellendes Salz, welches sich in gut verschlossenen Gefässen unverändert hält. Man bedarf alsdann der Arseniklösung gar nicht, sondern nur einer beliebigen Jodlösung, deren Titre man nach Brechweinstein bestimmt.

Will man die Reinheit eines Brechweinsteins oder seinen Oxyd-gehalt ermitteln, so vergleicht man denselben mit einem zuverlässig reinen Salze. Die Gehalte beider verhalten sich wie die verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung. Will man die Menge des Antimonoxyds bestimmen, so wägt man den Brechweinstein in einem solchen Gewichte ab, dass sein Oxydgehalt gerade 1 oder 0,1 Grm. beträgt. Wenn 332,43

Brechweinstein 144,32 Antimonoxyd enthalten, so enthalten $\left(\frac{332,43}{144,32 \cdot 10}\right)$
= 0,230 Grm. genau 0,1 Grm. Oxyd.

Aus diesem Grunde wägt man 0,230 Grm. Brechweinstein ab, versetzt mit kohlen-saurem Natron und Stärkelösung, und bestimmt den Titre. Gesetzt man habe p Cubikcentimeter Jodlösung verbraucht. Hat man nun bei einer anderen Analyse q Cubikcentimeter Jodlösung verbraucht,

so hat man so oft 0,1 Grm. Antimonoxyd, als p in q enthalten ist, also $\frac{q}{p}$ mal. Um das Antimonoxyd in ganzen Grammen statt in Zehntelgrammen zu erhalten, nimmt die Formel die Gestalt $\frac{10q}{p}$ an, weil man offenbar auf 2,30 Grm. Brechweinstein, welche 1 Grm. Oxyd enthalten, zehnmal so viel Jodlösung gebraucht haben würde, als auf 0,230 Grm.

Will man auf metallisches Antimon berechnen, so hat man $\left(\frac{332,43}{120,32 \cdot 10}\right) = 0,276$ Grm. Brechweinstein abzuwägen. Die Berechnung ist ganz dieselbe.

Die empirische Bestimmung ist directer. Sie hat eine Wägung mehr statt einer Abmessung mit der Pipette, dagegen gebraucht sie eine Flüssigkeit weniger.

Eine Antimonbestimmung ist von Kessler*) angegeben worden. Sie hat das Verdienst, die erste maassanalytische zu sein. Sie beruht, wie die Arsenikbestimmung desselben Verfassers, auf einer Oxydation des Antimonoxyds durch Chromsäure, Bestimmung der überschüssigen Chromsäure durch Eisenoxydulsalze und des überschüssigen Eisenoxyduls durch Chromsäure, mit drei Betüpfungsoperationen, wenn man die Titrestellung der Eisenoxydullösung mitrechnet. Da die Chromsäure durch Weinsäure zersetzt wird, so ist der Brechweinstein als Titresubstanz ausgeschlossen. Aus saurer Lösung schlägt sich auch Antimonsäure nieder, was in alkalischer nicht geschieht. Dies und noch manches andere machen diese Analyse zu einer weit complicirteren und weniger sicheren Arbeit als eine Gewichtsbestimmung. Der Verfasser fand das Atomgewicht des Antimons 123,7, also dem von Schneider revidirten weit näher als die ältere Zahl 129.

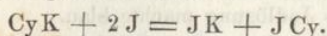
Zu Seite 332.

Cyan in Verbindungen.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{N}{10}$ Jodlösung = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $\frac{N}{10}$ Jodlösung ist gleich
112 g) $\frac{1}{2}$ At. Cyan	$\frac{C_2N}{2}$	13	0,13 Gr.	0,0013 Gr.
112 h) $\frac{1}{2}$ At. Cyan- kalium	$\frac{C_2N + K}{2}$	32,555	0,3255 „	0,0032555 „

*) Poggendorff's Annal. Bd. 95, S. 215.

Die hier zu beschreibende Bestimmung des Cyans in Verbindungen ist von Fordos und Gelis angegeben worden. Sie beruht darauf, dass Jodlösung von Cyankalium entfärbt wird, indem Jodkalium und Jodecyan nach folgendem Schema gebildet werden:



Es werden demnach 2 At. Jod auf 1 At. Cyan verbraucht, und wendet man Zehent-Jodlösung (12,688 Grm. Jod im Litre) an, so stellt jedes Cubikcentimeter Zehent-Jodlösung die Hälfte von $\frac{1}{10000}$ At. Cyan oder einer Cyanverbindung dar. Hat man eine unbekannte Jodlösung, so stellt man ihren Werth fest, indem man sie gegen Zehent-Arseniklösung abmisst, und nun die gebrauchten Cubikcentimeter Jodlösung, nach dem so gefundenen Titre auf Zehent-Normallösung reducirt.

Die Erscheinung, welche das Ende der Operation anzeigt, besteht darin, dass die gelbe Farbe des Jods nicht mehr verschwindet, sondern dass sich ein leichter Stich ins Gelbe in der farblosen Flüssigkeit zeigt. Die Verfasser verbieten ausdrücklich die Anwendung von Kleister und die Hervorrufung der blauen Farbe der Jodstärke, indem dies nur ungenaue Angaben liefern würde. Obgleich hiervon eigentlich kein Grund einzusehen war, so haben mich Versuche doch belehrt, dass dem wirklich so ist.

Da in dem käuflichen Cyankalium noch andere Stoffe vorhanden sein können, welche auf die Jodlösung entfärbend wirken, so müssen diese Nebenwirkungen erst beseitigt werden, ehe man zur Messung des Cyans mit Jodlösung gehen kann. Es können im Cyankalium Aetzkali, einfach-kohlensaures Kali und Schwefelkalium vorhanden sein. Die Verfasser beseitigen die Wirkung dieser Stoffe, indem sie der Lösung kohlensaures Wasser (oder, wie sie sagen, Selterswasser) zusetzen, wodurch diese Substanzen in Bicarbonate verwandelt werden.

Sie lassen 5 Grm. Cyankalium zu 500 CC. lösen, nehmen davon 50 CC., welche $\frac{1}{2}$ Grm. rohes Cyankalium enthalten, verdünnen es in einer geräumigen Flasche mit $1\frac{1}{2}$ Litre Wasser, setzen $\frac{1}{10}$ Litre kohlensaures Wasser zu. Dass sie hierbei eine besondere Jodlösung vorschreiben, versteht sich von selbst. Wir machen jedoch davon keinen Gebrauch, da uns unser System erlaubt, jede beliebige Jodlösung auf das Atomverhältniss zu reduciren.

Von einem käuflichen Cyankalium wurden zur Prüfung der Methode 5 Grm. zu 500 CC. gelöst, und davon jedesmal 5 CC. mit einer Pipette herausgezogen.

- 1) 5 CC. der Lösung, ohne Stärkezusatz und ohne Kohlensäure erforderten 1) 18,2 CC., 2) 18,2 CC. Jodlösung.

(Titre: 10 CC. $\frac{N}{10}$ Arseniklösung = 23,8 CC. Jodlösung).

- 2) 5 CC. mit Stärke ohne Kohlensäure 17,6 CC. Jodlösung.

- 3) 5 CC. ohne Stärke, mit Kohlensäure geschüttelt, 18 CC. Jodlösung.
- 4) 5 CC. mit Stärke und mit Kohlensäure 9,3 CC. Jodlösung.
- 5) 5 CC. mit Essigsäure übersättigt und mit Stärke versetzt. Der erste Tropfen Jodlösung machte blau.
- 6) 5 CC. mit Essigsäure ohne Stärke bis zur gelblichen Farbe 1,8 CC. Jod.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, dass die blaue Farbe der Jodstärke nicht gleichen Schritt hält mit der gelben Färbung durch reines Jod. Aus 1) und 3) geht hervor, dass die Sättigung mit Kohlensäure im Erscheinen der gelben Farbe nur einen Unterschied von 0,2 CC. Jodlösung machte; während 1) und 4) verglichen einen Unterschied von 8,9 CC. zeigen, und endlich zeigen die mit freier Säure übersättigten Lösungen die blaue Farbe sogleich, die gelbe nach geringem Zusatze von Jodlösung.

Wenn nun auch die blaue Farbe als die sichtbarere Erscheinung immer etwas früher eintreten muss, so ist der Unterschied von 1) und 4) doch zu gross, um dies der grösseren Sichtbarkeit allein zuzuschreiben; und man muss zu der Annahme gelangen, dass das Jodecyan unter dem Einflusse von Säuren leichter die Stärkelösung färbt, als freies Jod für sich selbst sichtbar wird.

Vergleichen wir nun die absoluten Resultate mit jenen der Silbermethode.

5 CC. Cyankaliumlösung gebrauchten nach Nr. 4 obiger Versuche 18 CC. Jodlösung, welche auf $\frac{N}{10}$ Arseniklösung reducirt = 7,563 CC. $\frac{N}{10}$ Arseniklösung sind. Da nun jedes Cubikcentimeter Zehentlösung = 0,003255 Grm. Cyankalium ist, so entsprechen den 7,563 CC. 0,02462 Grm. reines Cyankalium, welche in 0,050 Grm. rohen Cyankaliums enthalten sind, oder 49,2 Proc.

20 CC. der Cyankaliumlösung, welche 0,200 Grm. rohes Cyankalium enthalten, forderten nach Liebig's Methode 7,5 CC. $\frac{N}{10}$ Silberlösung. Diese entsprechen nach den dem Capitel vorgesetzten Zahlen 0,09915 Grm. reinem Cyankalium, welche in 0,2 Grm. enthalten sind. Dies giebt 49,57 Proc. Es sind demnach die Resultate der beiden Methoden übereinstimmend, und es kann auch die Bestimmung des Cyans mit Jodlösung als eine zu richtigen Resultaten führende angesehen werden

Zu Seite 332.

J o d.

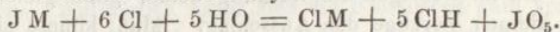
Durch Oxydation bestimmt.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Arseniklösung = 1 Pc. Substanz.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
112 i) $\frac{1}{6}$ At. Jod. .	$\frac{J}{6}$	21,146	0,21146 Grm.	0,0021146 Grm.

Eine auf Oxydation des Jods zu Jodsäure gegründete Bestimmung des Jods ist von Bunsen angegeben und von Dupré*) in Ausführung gebracht und begründet worden.

Eigentlich ist dieselbe Methode schon von Golfier-Besseyre**) früher mitgeteilt und in ganz gleicher Art erklärt worden. Es heisst dort wörtlich:

„Wenn irgend ein Jodmetall, z. B. Jodkalium, mit Chlorwasser oder einer Auflösung von Chlornatron versetzt wird, so wird durch das erste Atom Chlor das Jod frei gemacht, und durch weitere 5 Atome Chlor wird dieses Jod wieder zu Jodsäure oxydirt:



Weder das Jodkalium, noch die Jodsäure bläuen Stärkemehlkleister, dies thut bloss das freie Jod. Versetzt man eine Auflösung, welche nur Spuren von Jodmetallen enthält, mit etwas Stärkelösung, fügt dann eine titrirte Chlornatronlösung hinzu, so wird sich die Flüssigkeit sogleich bläuen und bald den höchsten Grad der Intensität erreichen. Von nun an verschwindet die Farbe wieder und man muss das fünffache Volumen Chlorlösung anwenden, welches man bis jetzt gebraucht hat, um eine vollständige Entfärbung zu erzielen.“

Diese Art der Operation ist nun ganz fehlerhaft, denn Chlorwasser oder Chlornatron dürfen nicht mit Stärkelösung zusammenkommen, weil sie dieselbe zersetzen (siehe S. 287, unten). Es wird also mehr Chlorlösung gebraucht, als zur Oxydation des Jods nothwendig ist, und das Resultat muss zu hoch ausfallen.

Das Verfahren ist von Dupré wesentlich verbessert worden. Er

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 94, S. 365.

**) Schwarz, Anleitung zur Maassanalyse 1853, S. 114.

lässt die Ausscheidung und Oxydation des Jods, oder was damit gleichbedeutend ist, die Verbindung mit Chlor in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform eintreten, welche davon eine sehr schöne, lebhaft rothe Farbe annehmen. Das Verschwinden dieser Farbe ist das Zeichen der vollendeten Operation. Wird nämlich Jod erst durch Chlor aus einer Verbindung ausgeschieden, so löst es sich in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform mit rother Farbe. Kommt noch mehr Chlor hinzu, so bildet sich JCl , und bei noch weiterem Zusatze, wahrscheinlich alle Zwischenstufen bis zu JCl_5 , welche mit Wasser in Jodsäure und Salzsäure zerfallen können. Alle Chlorverbindungen des Jods, welche weniger Chlor als die letzte, JCl_5 , enthalten, färben die genannten Substanzen violett. Der Verbindung JCl_5 oder der entsprechenden Jodsäure geht diese Eigenschaft ab. Schüttelt man daher die Lösung eines Jodmetalles, der man nach und nach eine Lösung von Chlorwasser zusetzt, mit chemisch reinem Schwefelkohlenstoff, so färbt sich letzterer zuerst hell violett. Bei fortgesetztem Chlorzusatz steigert sich die Färbung bis zu einem Maximum, nimmt dann allmählig wieder ab, bis sie endlich vollkommen verschwindet. Der Punkt des Verschwindens tritt plötzlich und mit der grössten Schärfe ein. Er bezeichnet die Grenze, wo das in der Flüssigkeit vorhandene Jod genau in JCl_5 übergegangen ist.

Dupré bedient sich des Chlorwassers zur Messung des Jods, und Golfier-Besseyre bediente sich des Chlornatrons. In der Wirkung und Erscheinung sind beide ganz gleich. Das Chlornatron hat jedoch den entschiedenen Vorzug, dass es ziemlich titreständig ist, dass es das Chlor nicht in flüchtiger Form enthält und vom Licht wenig afficirt wird. Bei dem Eingiessen durch die Luft kann aus Chlorwasser Chlor verdunsten. Da im Uebrigen die Wirkung beider ganz gleich ist, so geben diese kleinen Vorzüge den Ausschlag. Man könnte sich sogar einer klaren Lösung von Chlorkalk bedienen, welchen man immer zur Hand haben kann. Diese Flüssigkeit wird nur zu leicht trübe. Was die Berechnung der Versuche betrifft, so kann man, wie meistens; in zweierlei Art verfahren, entweder systematisch oder empirisch.

Im System stellt sich die Sache so.

Den Werth des angewendeten Chlorwassers oder Chlornatrons findet man durch Messen mit arsenigsäurem Natron, und man kann nach dieser Titrestellung die verbrauchten Cubikcentimeter Chlorwasser auf arsenigsäures Natron reduciren.

Bei der beschriebenen Methode müssen 6 At. Chlor angewendet werden, um 1 At. Jod vollständig zu oxydiren, nämlich 1 Atom, um es in Freiheit zu setzen, und 5 Atom, um es zu oxydiren. Es entspricht also 1 At. Chlor nur $\frac{1}{6}$ At. Jod; nach Nr. 97 der Tabellen ist 1 CC. arsenigsäures Natron gleich 0,012688 Grm. Jod, nämlich bei einfacher Deplacirung des Jods durch Chlor. Für obige Analyse ist der Werth von 1 CC. arsenigsäurem Natron nur gleich dem sechsten Theile dieser Zahl, also = 0,0021146 Grm., und es werden die auf arsenigsäures

Natron reducirten Cubikcentimeter der Chlorlösung mit dieser Zahl multiplicirt, um das Jod in Grammen zu erhalten.

Es ist dies jedoch ein etwas grosser Umweg, wobei man ausser der gebrauchten Chlorlösung noch arsenigsäures Natron, Jodlösung und Stärkelösung haben muss.

Es ist deshalb sicherer und kürzer, den Werth der angewendeten Chlorlösung auf empirischem Wege durch Messen mit bestimmten Mengen Jod festzustellen. Bei dieser Untersuchung wird überhaupt nur Jod selbst gesucht, und nicht die Menge einer bestimmten Jodverbindung, und man muss deshalb die zum Urmaass bestimmte Substanz auf die Einheit des Jods abwägen.

Da überhaupt die Methode ganz besonders für sehr kleine Mengen Jod passend ist, weil sie die sechsfache Menge Chlor von jener, die zur einfachen Deplacirung nothwendig ist, anzuwenden erlaubt, so müssen wir auch die Urmaassflüssigkeit sehr schwach machen.

Nach den Atomgewichten enthalten 1,308 Grm. Jodkalium genau 1 Grm. Jod.

Löst man 1,303 Grm. trockenes und reines Jodkalium zu einem Litre auf, so enthält jedes Cubikcentimeter 1 Milligramm Jod. Von dieser Flüssigkeit pipettirt man 10 CC., welche 0,010 Grm. Jod enthalten, heraus, bringt sie in ein mit Glasstopfen verschliessbares Glas von 200 bis 300 CC. Inhalt, und lässt anfangs, ohne das Chloroform hinzuzufügen, aus der bis Null angefüllten Bürette (S. 145, Fig. 81) die Chloratronflüssigkeit hinzufließen. Die Operation wird dadurch bedeutend beschleunigt, da das Jod nicht in dem Chloroform geschützt liegt und es also keines Schüttelns bedarf, um mit dem Chlor in Berührung zu kommen. Ein einfaches Umschwenken ist hinreichend, um die Einwirkung hervorzubringen. Anfänglich färbt sich die Flüssigkeit gelb von ausgeschiedenem Jod; nachdem die Farbe nicht mehr zunimmt, beginnt sie bei ferneren Zusätzen schwächer zu werden. Man setzt so lange Chloratronlösung zu, als man auf einer Unterlage von Porcellan noch den leinsten Ton von Gelb sieht. Jetzt setzt man einige Tropfen Chloroform zu und schüttelt heftig. Dieser Körper reisst das Jod aus der wässrigen Lösung an sich; die letztere wird vollkommen farblos und das Chloroform rosenroth. Man setzt nun die Chlorlösung tropfenweise zu, und schüttelt mit festgehaltenem Stopfen heftig. Dies ist durchaus nothwendig, damit die Chloroformtropfen zertheilt werden, und mit der wässrigen Lösung in innigste Berührung kommen.

Selbst wenn die wässrige Flüssigkeit ganz farblos erschien, werden die Chloroformtropfen sehr sichtbar roth gefärbt. Die Bürette muss eine feine Ausgusspitze haben, um kleine Tropfen zu geben. Die Versuche geben sehr übereinstimmende Zahlen. Bei viermaliger Wiederholung mit 10 CC. obiger Probestlüssigkeit erhielt ich ganz genau dieselben Zahlen.

Man hat also hier direct und durch eine Operation, welche jener

der Analyse gleich ist, den Werth der Chlornatronlösung in reinem Jod ausgedrückt. Dieses Resultat ist unabhängig von der Kenntniss der Zersetzung der in Rede stehenden Körper, denn es wird Jod mit sich selbst gemessen.

Gesetzt, man habe 10 CC. der Probeflüssigkeit = 7,6 CC. Chlornatron gefunden, und bei einer bestimmten Analyse 56,5 CC. Chlornatron verbraucht, so hat man den Ansatz

$$7,6 : 0,01 = 56,5 : \frac{56,5 \cdot 0,01}{7,6} = 0,0743,$$

d. h. in der zu untersuchenden Substanz sind
0,0743 Grm. Jod enthalten.

Würde man eine gleiche Menge Jod, als in dem Jodkalium enthalten war, im reinen Zustande abwägen und durch Chlornatron oxydiren, so würde man nur $\frac{5}{6}$ von der Menge gebrauchen, die zum Jodkalium erforderlich war, weil das Jod nicht auszuseiden war. Da wir aber für freies Jod die vortrefflichsten Methoden haben, so ist es ganz ungeeignet, hier den Titre mit freiem Jod zu nehmen, abgesehen davon, dass es in den Flüssigkeiten nicht löslich ist, und also die Einwirkung sehr langsam vor sich gehen würde. Die Methode von Dupré eignet sich also vorzugsweise für kleine Mengen Jod in Jodmetallen.

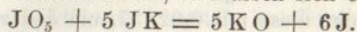
Die von Dupré zur Begründung der Methode beigebrachten Controlanalysen von reinem Jodkalium grenzen an das Wunderbare. Sie sind mit so verdünnten Lösungen vorgenommen, dass Fällungen mit Palladium schon keine brauchbaren Resultate mehr gegeben haben würden. Die Differenz zwischen dem gefundenen Jod und dem im angewandten Jodkalium enthaltenen betrug im zweiten Versuch $\frac{1}{1000}$ Milligramm, und erreichte niemals 0,2 Milligramm.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass bei dieser Analyse alle Oxyde welche von Chlor oder Jod afficirt werden, vorher entfernt werden müssen. Auch organische Substanzen, wie sie in jodhaltigen Mutterlaugen vorzukommen pflegen, verursachen eine Ungenauigkeit in der Titrirung, die einen zu gross gefundenen Jodgehalt bedingen, weil alles von der organischen Substanz in Anspruch genommene Chlor auf Rechnung des Jods gesetzt wird. Man wendet daher nach Dupré in solchen Fällen besser statt der beschriebenen Methode die folgende an, bei der die störende Einwirkung der organischen Substanz vermieden ist. Es genügt zu diesem Zwecke, die das Jodmetall enthaltende Flüssigkeit so lange mit Chlorwasser oder Chlornatron von unbestimmtem Chlorgehalt zu versetzen, bis die Entfärbung des Schwefelkohlenstoffs oder Chloroforms bei dem Schütteln eingetreten ist.

Bei diesem Punkte ist der gesammte Jodgehalt in JCl_3 verwandelt. Setzt man jetzt Jodkalium hinzu, so werden auf 1 At. JCl_3 gerade 6 At. Jod frei. Titirt man diese auf gewöhnliche Weise, so braucht

man den gefundenen Jodgehalt nur durch 6 zu dividiren, um die zu bestimmende Jodmenge, welche in der Flüssigkeit enthalten war, zu erhalten. Zur Bestimmung des Jods eignet sich am besten die Zehentlösung des unterschwefligsauren Natrons, nachdem man die Flüssigkeit stark verdünnt und mit Stärkelösung versetzt hat.

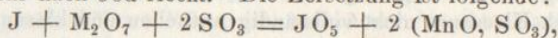
Offenbar lässt sich an diese Methode eine sehr scharfe Bestimmung der Jodsäure anschliessen. Versetzt man ein jodsaures Salz mit Salzsäure und fügt Jodkalium hinzu, so müssen sich 6 At. Jod ausscheiden:



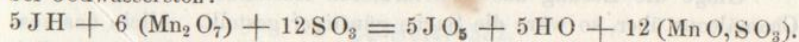
Diese können sehr leicht mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt werden. Der Jodgehalt ist auch hier der sechste Theil des gefundenen.

An diese Methode von Dupré schliesst sich eine andere ebenfalls auf Oxydation des Jods zu Jodsäure gegründete von Dr. Hempel in Winterthur, welche mir durch briefliche Mittheilung (vom 19. Sept. 1854) bekannt geworden ist. Ich muss jedoch vorausschicken, dass sie in keiner Beziehung mit der Dupré'schen Methode vorthellhaft verglichen werden kann.

Wenn man zu einer mit Schwefelsäure in geringem Ueberschusse versetzten Lösung von übermangansaurem Kali ein lösliches Jodmetall bringt, so schlägt sich in ein bis zwei Minuten ein Oxyd des Mangans nieder und alles Jod ist, wenn Uebermangansäure im Ueberschuss vorhanden war, in Jodsäure verwandelt. Hat man aber einen grossen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure angewendet, so scheidet sich kein niederes Oxyd aus und die Flüssigkeit bleibt vollkommen durchsichtig, aber roth gefärbt. Ebendasselbe findet statt, wenn man zur Lösung des Jodmetalls viel verdünnte Säure und dann allmählig die Lösung von Uebermangansäure hinzusetzt, so dass diese letztere vorwaltet, was man leicht an der bleibend rothe Farbe und daran erkennt, dass die Flüssigkeit nicht mehr nach Jod riecht. Die Zersetzung ist folgende:



bei Jodwasserstoff:



Man hätte also nur den Ueberschuss von Uebermangansäure zu bestimmen, so erfährt man dadurch, wie viel davon zersetzt war. Dies geschieht durch eine Lösung von titrirter Kleesäure, wozu die vorhandene Normallösung angewendet wird. Man setzt also von dieser Kleesäurelösung einige Cubikcentimeter hinzu, bis die Flüssigkeit nach einigen Minuten entfärbt ist, und titirt nun den Ueberschuss der Kleesäure mit Chamäleonlösung. Man hat nun von der Chamäleonlösung zwei Portionen verbraucht, die erste zum Oxydiren des Jods, die zweite zum Oxydiren der überschüssigen Kleesäure. Beide Mengen addirt man, und zieht davon diejenige Menge ab, welche der zugesetzten Kleesäure entspricht, was man genau weiss, weil der Titre darauf gestellt ist. Der Rest ist das Chamäleon, welches zur Oxydation des Jods gedient hat.

Da die Kleesäure nur 1 At. Sauerstoff aufnimmt, das Jod aber

5 Atom, so ist 1 CC. Normal-Kleesäure gleich dem fünften Theil von $\frac{1}{1000}$ At. Jod.

Das Atom Jod wiegt 126,88, also $\frac{1}{1000}$ A. = 0,12688, und 1 CC. Normal-Kleesäure = 0,02537 Grm. Jod.

Man reducirt die zum Oxydiren des Jods verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon nach dem Tagestitre auf Cubikcentimeter Normal-Kleesäure und multiplicirt diese mit 0,02537, um Jod zu erhalten. Von den von Hempel angestellten Controlversuchen erwähne ich die folgenden. Es war jedesmal Jodkalium genommen worden, und darin das Jod berechnet.

Gefunden.		Berechnet.	
1)	0,00455 Grm.	0,00459	Grm.
2)	0,01536 „	0,015292	„
3)	0,003813 „	0,003823	„
4)	0,0030616 „	0,003058	„

Es war in der Wirkung gleichgültig, ob man die Chamäleonlösung zu der stark angesäuerten Lösung des Jodmetalls hinzufügte, oder ob man umgekehrt verfuhr.

Bei den von mir mit dieser Methode angestellten Versuchen erhielt ich keine günstige Ergebnisse. Die Versuche von Hempel sind mit so kleinen Mengen Substanz angestellt, dass, wenn die Versuche mit grösseren nicht gelängen, die Brauchbarkeit der Methode schon sehr beschränkt wäre. Bei Quantitäten von 0,2 Grm. Jodkalium entstand selbst bei viel freier Schwefelsäure immer ein brauner Niederschlag, welcher jedes Erkennen verhinderte, und da das Chamäleon in starker Verdünnung von selbst in kurzer Zeit verschwindet, so blieb man über die vollständige Zersetzung ungewiss. Auch wollte die trübe Flüssigkeit sich durch Kleesäure nicht vollständig aufhellen und klären.

Ginge die Lösung aus dem farblosen Zustande in den rothen des Chamäleons über, so wäre die Sache günstiger gestellt. Allein das ausgeschiedene Jod färbt selbst sehr stark braun. Man sieht längere Zeit die braune Farbe des Jods und die rothe des Chamäleons, und riecht deutlich das Jod. Neben der oben beschriebenen Methode von Dupré dürfte der zuletzt erwähnten keine weitere Folge zu geben sein.

Zu Seite 332.

Unterschweifigsäures Natron gegen Jodlösung.

Das unterschweifigsäure Natron, $S_2O_2 + NaO + 5HO = 124$, ist ein sehr leicht in reinem Zustande darzustellendes Salz, welches sich in wohl verschlossenen Flaschen jahrelang unverändert hält, und dessen

wässrige Lösung ebenfalls ganz unveränderlich und nicht der Oxydation unterworfen ist. Ehe es als eine neue Titresubstanz aufgestellt wird, musste seine Haltbarkeit in wässriger Lösung zuvor durch zuverlässige Versuche festgestellt sein.

Da 2 Atom unterschweflige Säure, $2 S_2 O_2$, nur 1 At. Sauerstoff durch freies Jod aufnehmen, um in $S_4 O_6$ oder Tetrathionsäure, Gmelin's Tiefschwefelsäure, überzugehen, so wurde eine Zehent-Lösung bereitet, welche $\frac{2}{10}$ At. oder 2,48 Grm. dieses Salzes im Litre enthielt. Wird diese Lösung mit Jodlösung versetzt, so verschwindet die gelbe Farbe des Jods augenblicklich. Hat man vorher klare Stärkelösung zugesetzt, so ist die Erscheinung noch viel deutlicher, indem nun die tiefblaue Farbe der Jodstärke beim Umschütteln dem farblosen Zustande Platz macht, und endlich die Jodreaction plötzlich mit allem Glanze auftritt. Nachdem diese so befriedigenden Anzeigen durch vorläufige Proben festgestellt und auch mehrere Jodbestimmungen mit vollkommen richtigen Resultaten gemacht waren, wurde von dieser Zehentflüssigkeit eine Menge von 4 bis 500 CC. in einer nur zu $\frac{1}{3}$ damit gefüllten, mit Kork verstopften Flasche in einer geheizten Stube hingestellt. Anfänglich wurde alle Woche, später alle Monate ein Versuch mit 10 CC. und derselben Jodlösung gemacht. Nach 8 Monaten wurden die Resultate als constant bleibend angesehen. 10 CC. dieser 8 Monate alten Lösung erforderten, mit Stärke versetzt, zur Erzeugung der Jodreaction genau 10 CC. einer Zehent-Jodlösung, welche auf arsenigsaures Natron gestellt war. Es wurde nun eine neue Lösung desselben Salzes gemacht, und 10 CC. davon erforderten ebenfalls 10 CC. Jodlösung, und endlich 10 CC. zehent-arsenigsaures Natron, welche 2 Jahre alt waren, erforderten 10 CC. Jodlösung. Es ist demnach bewiesen, dass die wässrige Lösung von reinem unterschwefligsauren Natron constant ist, und dass sie im Verhältniss von $\frac{2}{10}$ Atom aufs Litre ganz gleichwerthig der arsenigsauren Natronlösung ist, welche nur $\frac{1}{20}$ Atom aufs Litre enthält.

Zu Seite 332.

Unterschweflige Säure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Zehent-Jodlös., resp. Arseniklös. = 1 Pct. Substanz.	1 CC. Zehent-Jodlösung, resp. Arseniklösung ist gleich
112k) 2 At. unterschwefl. Säure	$2 S_2 O_2$	96	0,96 Grm.	0,0096 Grm.
112l) 2 At. unterschwefligsaures Natron	$2 (S_2 O_2 + NaO + 5 HO)$	248	2,48 "	0,0248 "

Es muss nun zuerst die Art der Wechselwirkung zwischen Jod und unterschweifigsaurer Natron festgestellt werden, welche allerdings schon aus dem Vorhergehenden herausspringt. Es wurden 0,248 Grm. oder $\frac{2}{1000}$ Atom des Salzes abgewogen, gelöst, mit Stärke versetzt und mit Zehent-Jodlösung, welche auf arsenigsaurer Natron gestellt war, blau gemacht. Es waren genau 10 CC. der Jodlösung verbraucht worden. Diese entsprechen $10 \cdot 0,0008$ oder 0,008 Grm. Sauerstoff. Demnach nehmen 0,248 Grm. unterschweifigsaurer Natron 0,008 Grm. Sauerstoff durch Jod auf, oder 248 Grm. Salz nehmen 8 Grm. Sauerstoff auf. 248 Grm. sind genau 2 Atom unterschweifigsaurer Natron und 8 ist ein Atom Sauerstoff. Folglich entsteht $S_4O_4 + O = S_4O_5$ oder Tetrathionsäure. Das Salz giebt vor und nach der Behandlung mit Jodlösung keine Trübung mit Barytsalzen. Es entsteht also keine Schwefelsäure.

Zur Bestimmung der unterschweifigen Säure bedarf es also nur einer Jodlösung von bekanntem Titre. Ist derselbe Zehentnormal, so gelten die Zahlen der Rubrik ohne Weiteres; ist er beliebig, so wird er erst auf Zehentnormal reducirt und dann nach den Tabellen berechnet. Den Titre der Jodlösung kann man nach arsenigsaurer Natron, oder nach gewogenen Mengen unterschweifigsaurer Natron nehmen. Beides führt zum selben Resultat. Im letzteren Falle misst man die Menge des Körpers mit sich selbst.

Man löst das zu prüfende Salz, nachdem es gewogen ist, in viel Wasser auf, setzt Stärkelösung hinzu, und fügt nun die Jodlösung, zuletzt tropfenweise hinzu, bis die blaue Farbe stehen bleibt.

Natürlich dürfen keine andere Stoffe vorhanden sein, welche auf Jod entfärbend wirken. Man muss sich dieses Umstandes auf anderem Wege versichern, denn die Maassanalyse ist nur eine andere Form der Wage. Da sich die unterschweifige Säure im freien Zustande rasch in schweflige Säure und Schwefel spaltet, so ist darauf zu achten, dass ein Ueberschuss von Säure nicht längere Zeit einwirke. In starker Verdünnung und gleich nach dem Zusatz von Säure werden die Resultate nicht geändert.

Name	Formel	Atomgewicht	1000 Theile des Salzes enthalten
Unterschweifige Säure	S_4O_4	248	0,008
Schweflige Säure	S_2O_3	116	0,004
Schwefelsäure	S_2O_4	160	0,005
Tetrathionsäure	S_4O_5	312	0,008
Orthorhombische Schwefelsäure	S_2O_6	192	0,005
Rhombische Schwefelsäure	S_2O_6	192	0,005
Orthorhombische Thionsäure	S_2O_5	156	0,004
Rhombische Thionsäure	S_2O_5	156	0,004
Orthorhombische Disulfid	S_2	64	0,002
Rhombische Disulfid	S_2	64	0,002
Orthorhombische Schwefel	S	32	0,001
Rhombische Schwefel	S	32	0,001

Zu Seite 320.

J o d.

(Durch unterschwefligsaures Natron bestimmt.)

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. unterschwefligs. Natr. = 1 P. Substanz.	1 CC. unterschwefligsaures Natron ist gleich
112 m) Jod	J	126,88	1,2688 Gr.	0,012688 Gr.
112 n) Jodkalium .	KJ	165,99	1,6599 „	0,016599 „

So wie man mit Jod unterschweflige Säure bestimmt, ebenso kann man auch umgekehrt verfahren.

10 CC. zehent-unterschwefligsaures Natron erforderten 10 CC. Zehent-Jodlösung; es wurden 10 CC. dieser Jodlösung mit Stärke blau gemacht, mit zehent-unterschwefligsaurem Natron entfärbt und ebenfalls genau 10 CC. verbraucht. Es ist also vorwärts und rückwärts dasselbe Resultat erhalten worden.

0,250 Grm. chemisch reines Jod wurden in Jodkalium gelöst, mit Stärkelösung versetzt und mit Zehentlösung von unterschwefligsaurem Natron entfärbt. Bei dieser Arbeit ist es nothwendig die Stärkelösung vorher zu filtriren, weil sich klümpelige Massen nicht leicht entfärben.

Es wurden 19,7 CC. verbraucht. Dieselben berechnen sich nach Nr. 97 der Tabellen zu 0,249888 Grm. Jod statt 0,250 Grm., 0,5 Grm. Jod erforderte 39,4 CC. Diese berechnen sich in gleicher Art zu 0,4999 Grm. Jod statt 0,500 Grm.

Jod in salziger Verbindung kann natürlich nicht eher bestimmt werden, bis es im freien Zustande ausgeschieden ist. Dies lässt sich durch eine Destillation mit Eisenchlorid bewerkstelligen, wie im ersten Theile S. 321 nachgewiesen ist.

Zu Seite 315.

C h l o r.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. Arseniklösung ist gleich
112 o) Chlor	Cl	35,46	0,003546 Grm.

Bei der Oxydation der unterschweifigen Säure durch Jod erhält man eine Flüssigkeit, welche mit Barytsalzen keinen Niederschlag erzeugt, also keine Schwefelsäure enthält. Ganz anders verhält sich Chlor. Es entsteht sogleich Schwefelsäure, welche durch Barytsalze in saurer Lösung angezeigt wird. Wenn nichts anderes dabei entsteht, so überträgt 1 At. Chlor achtmal so viel Sauerstoff an die unterschweifige Säure als 1 At. Jod; denn 2 At. unterschweifige Säure, S_4O_4 , müssen noch 8 At. Sauerstoff aufnehmen, um in 4 At. Schwefelsäure ($S_4O_{12} = 4SO_3$) überzugehen, während sie nur 1 At. Sauerstoff aufnehmen, um in Tetrathionsäure (S_4O_5) überzugehen.

Fügt man dagegen dem freien Chlor eine überschüssige Menge Jodkalium zu, so verdrängt es daraus eine äquivalente Menge Jod, und diese kann nun mit unterschweifigsaurer Natron gemessen werden. Die Flüssigkeit enthält alsdann keine Schwefelsäure.

10 CC. Chlorwasser wurden aus einer Pipette in Jodkaliumlösung einlaufen gelassen und bis zum Verschwinden der gelben Farbe mit unterschweifigsaurer Natron versetzt. Es wurden 14,8 CC. davon gebraucht.

Zum Vergleich wurden 15 CC. Arseniklösung in ein Glas gebracht, und 10 CC. Chlorwasser dazu gelassen, dann Stärkelösung zugesetzt und mit Jodlösung blau titirt. Es wurden 0,2 CC. Zehent-Jodlösung gebraucht. Es sind also ebenfalls 14,8 CC. Arseniklösung verbraucht worden.

Das unterschweifigsaurer Natron gebraucht gleichviel Jodlösung, es mag für sich rein vorhanden, oder mit Salzsäure, oder mit reinem kohlen-sauren Natron versetzt sein. Letzteres muss man jedoch für sich allein mit Jodlösung prüfen, ob es von dem ersten Tropfen Jodlösung gelb wird, respective blau, wenn Stärke zugesetzt war. Wenn dies nicht der Fall ist, so gebraucht man, je nach der Grösse des Zusatzes, mehr Jodlösung. Lässt man dagegen das Chlorwasser in eine Lösung von doppeltkohlen-sauren Natron laufen und setzt dann erst Jodkalium zu, so tritt die Entfärbung viel früher ein, und durch Zusatz von Salzsäure wird die gelbe Jodfarbe wieder hervorgerufen. Es ist also nöthwendig, dass das Chlorwasser nicht in einer alkalischen Lösung behandelt werde, sondern in einer sauren und verdünnten.

Um die Wirkung des Chlorwassers ohne Jodkalium zu erkennen, wurden 10 CC. desselben Chlorwassers in destillirtes Wasser gelassen, und dazu 10 CC. unterschweifigsaurer Natron gebracht, dann Stärkelösung, und zuletzt mit Jodlösung blau gemacht.

Es wurden

1) 7,2 CC. Jodlösung

2) 7 " "

gebraucht; es waren also von 10 CC. Chlorwasser

1) 2,8 CC. unterschweifigsaurer Natron

2) 3 " " "

oxydirt worden, während bei Zusatz von Jodkalium von demselben Chlorwasser 12 und 12,1 CC. unterschwefligsaures Natron oxydirt waren. Nun sind die Zahlen 2,8 und 3 nicht der achte Theil von 12, sondern nur der vierte. Bei der Sättigung von Chlorwasser mit unterschwefligsaurem Natron hat sich der Geruch von Chlorschwefel gezeigt. In jedem Falle gebraucht man ohne Anwendung von Jodkalium bedeutend weniger unterschwefligsaures Natron.

Zu Seite 318.

B r o m .

Brom bildet mit unterschwefligsaurem Natron Schwefelsäure. Es kann also der Zusatz von Jodkalium nicht entbehrt werden. Die Zahlen der Rubrik würden dieselben wie im ersten Theil S. 318 sein.

Zu Seite 200.

K u p f e r .

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{1}{10}$ unterschwefligs. Natr. = 1 P. Substanz.	1 CC. Zehent unterschwefligsaures Natron ist gleich
112 p) 2 At. Kupfer . .	2 Cu	63,36	0,6336 Grm.	0,006336 Grm.
112 q) 2 At. Kupferoxyd	2 CuO	79,36	0,7936 „	0,007936 „

Versetzt man ein Kupferoxydsalz mit Jodkalium, so fällt Kupferjodür nieder, und eine gleiche Menge Jod, als sich im Kupferjodür befindet, wird in Freiheit gesetzt. Das freie Jod lässt sich mit Schärfe durch das unterschwefligsaure Natron bestimmen, und man gewinnt dadurch ein Maass des Kupfers; da das in Freiheit gesetzte Jod nur halb so viel beträgt, als dem im Kupferoxyd enthaltenen Sauerstoff in Atomen entspricht, so hat man entweder die verbrauchten Cubikcentimeter doppelt zu nehmen, oder, wie es in der Rubrik geschehen ist, man nimmt für 1 At. Jod 2 At. Kupfer an. Demnach entspricht 1 CC. Maassflüssigkeit 2 Zehntausendtheilen eines Atoms Kupfers oder 0,006336 Grm. Kupfer.

Es ist die Methode dann nur eine Modification der de Haen'schen (Abth. I, Seite 277), indem das unterschwefligsaure Natron an die Stelle der schwefligen Säure tritt. Vor dieser hat sie den grossen Vorzug der Titrebeständigkeit, der Nichtflüchtigkeit, und dass sie keine bestimmte Verdünnung erfordert.

Natürlich theilt sie mit der de Haen'schen Methode alle Unverträglichkeiten, insbesondere das Eisenoxyd und die salpetrige Säure. Nun sind aber fast alle in den Gewerben vorkommenden Kupferlösungen mit diesen Körpern behaftet, indem nothwendiger Weise sowohl das metallische Kupfer, seine Legirungen und Hüttenerzeugnisse erst in Salpetersäure gelöst werden, als auch in den meisten Fällen das Kupfer, vom Kupferkies an, durch alle Stadien der Affinirung im Kupferstein und Schwarzkupfer, von Eisen begleitet wird. Man muss sich nun dieser Körper vor Anwendung der Methode entledigen. Dies geschieht am besten durch eine Fällung mit überschüssigem Ammoniak, Filtration und Ansäuerung durch Salzsäure. Es wird dadurch das Eisenoxyd gefällt und die salpetrige Säure in Salpetersäure übergeführt, die nicht schadet. Ist viel Eisenoxyd vorhanden, so verliert man, wie bei der Gewichtsanalyse, durch diese Trennung eine kleine Menge Kupfer, die sich nicht durch Ammoniak aus dem Niederschlage ausziehen lässt. Es trifft jedoch dieser Fehler alle hüttenmännischen Analysen, wobei das Kupfer in ammoniakalischer Lösung bestimmt wird, wie jene von Pelouze und mit Cyankalium. Bei rein hüttenmännischen Analysen kann man diesen sehr kleinen Fehler übersehen. Es wird also die azurblaue Kupferlösung durch Filtration von dem Niederschlage getrennt, letzterer mit Ammoniak befeuchtet und gut ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Salzsäure tropfenweise versetzt, bis der entstandene hellgrüne Niederschlag eben wieder zu Kupferchlorid gelöst ist. Jetzt wird Jodkalium im Ueberschuss und dann die titrirte Lösung des unterschweiflgsauren Natrons zugesetzt, bis vollkommene Entfärbung eingetreten ist. Häufig behält das in der Flüssigkeit schwebende Kupferjodür einen violetteröthlichen Stich. Man fügt Stärkelösung hinzu und bestimmt durch Jodlösung den Ueberschuss des unterschweiflgsauren Natrons.

Hat man eine klare Stärkelösung vorrätzig, so kann man einfacher so verfahren, dass man diese sogleich zusetzt und die Lösung des unterschweiflgsauren Natrons zuletzt tropfenweise hinzu giebt, bis die letzte Spur der blauen Farbe eben verschwunden ist. Das Arbeiten mit nur einer Flüssigkeit empfiehlt sich ganz besonders für technische Analysen, wo die Handhabung zweier Büretten und das Abziehen der verschiedenen Mengen ungern gesehen wird. In diesem Falle gebraucht man gar keine Jodlösung.

Zur Prüfung der Methode wurde 0,1 Grm. reines Kupfer in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und dann mit Salzsäure schwach sauer gemacht. Nach Zusatz von Jodkalium und Stärkelösung wurden 16,2 CC. unterschweiflgsaures Natron gebraucht, um die blaue Farbe zu zerstören. Diese berechnen sich zu 0,103 Grm. Kupfer. Eine Wiederholung gab 0,102 Grm. 0,2 Grm. Kupfer gebrauchten 32,6 CC. der Maassflüssigkeit. Dies giebt 0,206 Grm. Kupfer.

Die bei verschiedener Operation erhaltenen Zahlen waren sehr gut übereinstimmend, so dass sich die Methode vortheilhaft empfiehlt, be-

sonders da sie durch die Behandlung der Lösungen mit Ammoniak und Salzsäure fast in allen Fällen anwendbar ist. Ueberhaupt aber lässt sich die Methode mit unterschwefligsaurem Natron bei allen Operationen anwenden, worin Bunsen durch Ueberleitung von Chlor in Jodkalium Jod in Freiheit gesetzt hat, und zwar mit derselben Schärfe und Richtigkeit der Resultate, welche oben bei der Jodbestimmung wahrgenommen wurde.

Wir hätten hier nur noch die Gründe abzuwägen, ob das unterschwefligsaure Natron an die Stelle des arsenigsauren Natrons verdient empfohlen zu werden. Bei angenommener gleicher Haltbarkeit beider Substanzen in wässriger Lösung, für welche ich beim unterschwefligsauren Natron bis jetzt nicht in dem Maasse wie für die Arseniklösung einsehen kann, sind die Gründe für das unterschwefligsaure Natron:

1) Es ist keine giftige Substanz. Dieser Moment hat wenig Bedeutung, wenn ein Chemiker allein arbeitet und untersucht. Er ist jedoch wichtiger, wenn in einem Laboratorium den Praktikanten eine so gefährliche Substanz wie die arsenige Säure in die Hände gegeben werden muss, wegen der Besorgniss und Verantwortlichkeit des Lehrers, dann aber auch in Fabriken, wo gemeine Arbeiter damit zu thun haben.

2) Das Atomgewicht des unterschwefligsauren Natrons ist grösser, also die Abwägung genauer.

3) Die Lösung geschieht ohne Kochen, durch blosses Umschütteln mit Wasser.

Gründe dagegen sind:

1) Das unterschwefligsaure Natron hat zwei verschiedene Zersetzungsformeln, welche ganz ungleiche Resultate geben.

2) Man muss grosse Mengen Jodkalium bei seiner Anwendung verbrauchen, was in Laboratorien, wo zwecklose Verschwendung häufig an der Tagesordnung ist, nicht unerheblich ist.

3) In saurer Lösung ist es unhaltbar.

Bei Abwägung dieser Gründe gegen einander scheint mir der grössere Vortheil auf Seiten des arsenigsauren Natrons zu liegen, was einzig nur seine Giftigkeit gegen sich hat. Bedenkt man aber, dass in Laboratorien, wo junge Leute arbeiten, alle Arten von gebrauchten Flüssigkeiten weggeschüttet werden, und schon der natürliche Abscheu, solche Stoffe in den Mund zu bringen, gegen Unglück aus Unachtsamkeit schützt, da ferner in den Laboratorien niemals weder Speise noch Trank genossen werden soll, sondern an einem anderen Orte, wo nicht gearbeitet wird, und da ein Chemiker von der Handhabung schädlicher Stoffe und der Gifte gar nicht fern bleiben kann, so möchte die Befürchtung wegen der Giftigkeit des Arsens sehr herabzusetzen sein. Gegen absichtlichen Missbrauch schädlicher Stoffe gibt es bei Chemikern keine Vorsichtsmaassregeln, welche schützen. In Fabriken kann man die Anwendung der maassanalytischen Operationen einem einzigen zuverlässigen Manne anvertrauen, diese Arbeit in einen besonderen Raum

verlegen, worin nichts anderes geschieht, und für gehörige Entfernung der Flüssigkeiten durch Abfluss Sorge tragen und in Zwischenzeiten das Zimmer verschlossen halten. Alle diese Anforderungen müssen an einen solchen Arbeitsort auch ohne Anwendung von arsenigsaurem Natron gestellt werden. Ich habe demnach keine Veranlassung gefunden, das Capitel arsenigsaures Natron zu cassiren und durch das eben beschriebene zu ersetzen, obgleich für einzelne Anwendungen, namentlich für Jod-, Chlor- und Kupfer-Bestimmung das unterschweifigsaurer Natron sich vortrefflich eignet.

Vollständige Apparate zur Maassanalyse.

Nach dem Erscheinen des ersten Theiles dieses Werkes erhielt ich von vielen Seiten Anfragen über zuverlässige Apparate zur Maassanalyse. Die zu meinen eigenen Arbeiten dienenden Instrumente hatte ich mir selbst angefertigt, sowohl um ihrer Richtigkeit sicher zu sein, als auch um die verschiedenen Flaschen und Röhren auf ein und dasselbe Kilogramm bezogen zu haben. Im Handel konnte ich dies nicht finden. Es bildeten sich dadurch eine Reihe von Methoden zur Graduierung der Röhren und Flaschen aus, welche im Zusammenhange stehen. Zugleich gelang es mir eine Theilmaschine zu construiren, welche auch uncalibrirte Röhren richtig zu theilen erlaubt. Eine Beschreibung dieser complicirten Maschine in diesem Werke, die Anfangs im Plane lag, halte ich an diesem Orte nicht für nothwendig, da dieselbe doch nicht von den Chemikern, sondern von den Mechanikern gebraucht werden könnte. Für die Chemiker genügt es richtig getheilte und auf dasselbe Kilogramm bezogene Apparate erhalten zu können. Um diesem Bedürfnisse zu entsprechen, lasse ich diese Apparate in meinem Hause unter meinen Augen anfertigen. Sämmtliche Apparate beziehen sich auf das Repsold'sche Kilogramm (Thl. I, S. 33).

Die Litre-, 500-, 300-, und 250-CC. Flaschen sind trocken geaicht, die 100 CC. Flaschen nass. Der Zweck dieses Unterschieds ergibt sich aus dem Werke.

Die Pipetten sind auf Abstrich (Thl. I, S. 24) geaicht. Flaschen und Pipetten haben jetzt rund umlaufende Diamant-Striche, was ein richtiges Halten und Ablesen ermöglicht. Die Temperatur der Aiche ist $14^{\circ} \text{R.} = 17\frac{1}{2}^{\circ} \text{C.}$ Bei allen Apparaten sind die neuesten durch vielfache Erfahrung verbesserten Formen angewendet. Minder gute Formen (Thl. I, Fig. 18 — 26) werden nicht angefertigt.

Dr. Mohr.

1) Quetschhahnbürette, vollständig montirt, mit Kautschukrohr, Quetschhahn, Steinkugel und Ablesepapier zu 50		
— 60 CC. in 5tel CC. getheilt	1	10
Dieselbe zu 70 — 80 CC.	1	15
Dieselbe zu 80 — 90 CC.	1	20
Dieselbe zu 100 — 120 CC.	2	—
In 10tel CC. getheilt zu 35 — 45 CC.	1	10
(Nach Grösse und Schönheit im Preise etwas verschieden.)		
2) Quetschhahnbüretten zum Ab- und Zufließen mit 2 Quetschhähnen (Thl. I. S. 245) zu 60 — 70 CC. in 5tel CC. getheilt	2	10
bis	2	20
3) Chamäleon- oder Fussbüretten in einer etwas veränderten Form, mit Holzfuss, Blaserohr, innerer oder äusserer Ausflussröhre,		
bis zu 40 CC. in 5tel CC.	1	20
von 50 — 75 CC.	2	—
4) Handpipetten zu 10 CC. in 10tel CC. getheilt	—	15
" " zu 4 — 20 CC. in 5tel oder 10tel CC. von	—	7 $\frac{1}{2}$
bis	—	20
" " zu 1 CC. in 100stel CC.	—	15
5) Vollpipetten mit Kreisstrich im Halse, langem Eintauchrohr, verengtem Saugrohr:		
zu 100 CC.	—	20
zu 50 CC.	—	15
zu 10 CC.	—	10
6) 100 CC. Vollpipette mit Ab- und Zufluss, mit Strich im oberen und unteren, engeren Rohr, 2 Quetschhähnen und Kautschukrohr zur Silberanalyse	2	—
7) Litreflaschen, Kreisstrich im Halse	1	—
Kreisstrich etwas unter dem Halse, sämmtlich nach Thl. I, S. 33 gefertigt	—	20
500 CC. Flaschen, Strich im Halse	—	20
" " " " etwas tiefer	—	15
300 CC. Strich im Halse	—	15
250 CC. " " "	—	15
100 CC. " " "	—	10
8) Mischcylinder (Thl. I, S. 40) mit Glasstopfen, nahe $\frac{1}{2}$ Meter hoch, 1000 — 1100 CC. haltend, in 10 CC. getheilt	2	10
9) Etagèren zu 6 oder 8 Büretten (Thl. I, S. 8) mit rundem Holzfuss	2	—
Dito mit rundem Porcellanfusse	2	15
Dito zu Pipetten (Thl. I, S. 28) mit Holzfuss	1	15

	Thlr.	Sgr.
10) Schwefelsäuresauger mit Kautschukkugel (Thl. I, S. 149)	—	10
11) Quetschhähne von Messing oder neue Form von Horn und Cautschuk pro Stück	—	4
12) Kohlensäure-Verschluckungsröhren	—	4
13) Medicinische Apparate:		
2 Quetschhahnbüretten zu 50 — 70 CC. à 1½ Thlr.	3	—
1 Chamäleonbürette	1	20
1 Handpipette zu 10 CC. in 10tel	—	15
Holzgestell zu den Büretten	—	20
	5	25
Zum Anfertigen der Flüssigkeiten würde hinzukommen:		
1 Litreflasche	1	—
1 Mischflasche oder Mischcylinder	2	—
14) Vollständige Titrirapparate:		
1) Etagère mit Porzellanfuss	2	15
2) 6 Büretten, vollständig montirt, 4 zu hohen Graden in 5tel CC., 2 in 10tel CC.	8	20
3) 1 Chamäleonbürette	2	—
4) 1 Mischcylinder	2	—
5) 1 Litreflasche, eine 500 CC., eine 300 CC., zwei 100 CC. Flaschen	2	25
6) 1 Pipette zu 100 CC., 1 zu 50 CC., 2 zu 10 CC.	1	25
	19	25

Eigentliche Apparate ohne Theilung und Maasse, wie Thl. I, Fig. 62, 65, 68, 92, 95, 103, werden, wenn sie vorhanden sind, abgegeben, jedoch nicht absichtlich vorrätbig gehalten.

Titrirte Lösungen und reine Substanzen zur Maassanalyse.

Zur Bequemlichkeit für Diejenigen, welche nicht mit den nöthigen Apparaten und Wagen versehen sind, werden von der unterzeichneten chemischen Fabrik die im Werke vorkommenden Maassflüssigkeiten vorrätbig dargestellt, und können von derselben im Wege des Handels bezogen werden. Da es hierbei vor Allem auf die möglichste Richtigkeit ankommt, so sind die Flüssigkeiten mit meinen eigenen Litreflaschen und mit vorher genau geprüften Substanzen dargestellt. Apparate und Flüssigkeiten zusammen können an mich oder an die genannte chemische Fabrik bestellt werden. Sie werden jedoch nicht zusammen verpackt.

Dr. Mohr.

	1 CC. =	per Litre	Thlr.	Sgr.
1) Normalkleesäure . . .	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{1000} \text{ Atom von} \\ \text{jedem Alkali} \end{array} \right\}$	" "	—	10
2) Normalätzkali . . .	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{1000} \text{ Atom von} \\ \text{jeder Säure} \end{array} \right\}$	" "	—	10
3) Normalsalpetersäure .	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{1000} \text{ Atom von} \\ \text{jeder Erde} \end{array} \right\}$	" "	—	8
4) Normalschwefelsäure .	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{1000} \text{ Atom von} \\ \text{jedem Alkali} \end{array} \right\}$	" "	—	5
5) Normal Schwefelsaures- Kupferoxyd-Ammoniak (nach Kieffer)	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{1000} \text{ Atom einer} \\ \text{jeden Säure} \end{array} \right\}$	" "	—	10
6) Chamäleonlösung . .	(ohne Titre, stark)	" "	—	15
7) Jodlösung	(ohne Titre, auf Nr. 8 zu stellen)	" "	—	10
8) Zehent-Arseniklösung	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{10000} \text{ Atom Sauer-} \\ \text{stoff, Chlor, Jod etc.} \end{array} \right\}$	" "	—	8
9) Zehent-Chromlösung .	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{10000} \text{ Atom Sauer-} \\ \text{stoff, Chlor, Jod etc.} \end{array} \right\}$	" "	—	8
10) Zehent-Kochsalzlösung	(= $\frac{1}{10000}$ At. Silber)	" "	—	8
11) Zehent-Silberlösung .	$\left\{ \begin{array}{l} = \frac{1}{10000} \text{ At. Chlor,} \\ \text{Brom.} \end{array} \right\}$	" "	1	15
12) Zehent-Kupfervitriol- lösung	$\left\{ = \frac{2}{10000} \text{ At. Cyan} \right\}$	" "	—	8
13) Zehent salpetersaure Quecksilberoxydlösung	$\left\{ = \frac{1}{10000} \text{ Atom} \right\}$ Kochsalz	" "	—	15
14) Zehent-Kaliumeisen- cyanidlösung	$\left\{ \begin{array}{l} \text{zur Zink- und Queck-} \\ \text{silberbestimmung} \\ \text{nach Kieffer} \end{array} \right\}$	" "	—	20
15) Zehent salpetersaure Bleioxydlösung	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{10000} \text{ Atom Schwe-} \\ \text{felsäure} \end{array} \right\}$	" "	—	8
16) Zehent schwefelsaure Kalilösung	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{10000} \text{ Atom Blei-} \\ \text{oxyd} \end{array} \right\}$	" "	—	8
17) Zehent-Sublimatlösung	$\frac{2}{10000}$ Jod	" "	—	10
18) Essigsäure Eisenoxyd- lösung	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{10000} \text{ Atom Phos-} \\ \text{phorsäure} \end{array} \right\}$	" "	—	15
19) Empirische ammonia- kalische Kupferlösung, 10 Grm. Kupfer im Litre	$\left\{ 0,010 \text{ Grm. Kupfer} \right\}$	" "	—	15
20) Salpetersaure Queck- silberoxydlösung	$\left\{ 0,010 \text{ Grm. Harnstoff} \right\}$	" "	—	20
21) Zehent unterschweflig- saure Natronlösung	$\left\{ \frac{1}{10000} \text{ Atom Jod} \right\}$	" "	—	8

per Pfund = $\frac{1}{2}$ Kilogramm Thlr. Sgr.

- | | | |
|---|---|----|
| 22) Reines geschmolzenes doppelt-chromsaures Kali | 1 | — |
| 23) Reines schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak | — | 12 |
| 24) Reine krystallisirte Kleesäure | 1 | — |
| 25) Zinnchlorür, reines | — | 15 |
| 26) Zinnchlorür-Chlorammonium | — | 15 |
| 27) Reines trocknes Jod | 7 | — |
| 28) Krystallisirtes Eisenchlorid mit 12 At. Aq., frei von Sal-
petersäure und Oxydul | 1 | — |
| 29) Krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniak . . . | — | 15 |
| 30) Alle anderen Stoffe zur Maassanalyse billigst. | | |

Chemische Fabrik von
Friedrich Nienhaus & Comp.
 bei Coblenz.

weis ir
 nd Lande
 ON HT00
 (18
 DV350

Schubach der Chemisch-
Kabinett

