

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.

ZWEITE ABTHEILUNG.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN UND
ANGEHÄNGTEN BERECHNUNGSTABELLEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1859.

LEHRBUCH

DES

CHEMISCH-ANALYTISCHEN

TITRIMETHODE.

VON

EIGENEN VERSUCHEN UND SYSTEMATISCH DARGESTELLT

VON

DR. FRIEDRICH MOHR

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

VON

CHEMISCHEN, ARZTE UND PHARMACEUTEN,
BERG- UND HÜTTENMÄNNERN, FABRIKANTEN, AGRONOMEN,
METALLURGEN, MINERALISTEN

IN ZWEI ABTHEILUNGEN

ZWEITE ABTHEILUNG

MIT EINEM ANHANG VON NACHTRÄGEN UND
ERGÄNZUNGEN

BRUNNEN

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1899



I n h a l t.

	Seite
Vierter Abschnitt. Justus von Liebig. Fällungsanalysen	1
Erstes Kapitel. Allgemeines	1
Zweites Kapitel. Cyan	2
a) Durch Silberlösung	2
b) Durch Kupferlösung	8
Drittes Kapitel. Chlor	10
a) Durch Silberlösung	10
Concentrirte Kochsalzlösung	17
b) Durch Quecksilberoxydlösung	18
Ueber die Löslichkeit des chromsauren Silberoxyds in Wasser	25
Viertes Kapitel. Chlor, Brom und Jod in salzartigen Verbindungen zusammen	26
Chlor und Brom	26
Chlor und Jod	30
Fünftes Kapitel. Silber	32
Technische Bestimmung des Silbers	36
Darstellung des reinen Silbers	37
Die Kochsalzlösung	39
Das Probenehmen	43
Auflösung der Silberprobe	45
Hinzulassen der constanten Menge Kochsalzlösung	46
Correction wegen der Temperatur	49
Auflösung, Abklärung und Vollendung der Probe	51
Silbergewicht in Mark, Loth und Grän	52
Probeanalysen	53
Sechstes Kapitel. Ammoniak, Kali, Natron, kohlen-saures Ammoniak, kohlen-saures Kali, kohlen-saures Natron, kohlen-saurer Kalk, kohlen-saurer Baryt, Kohlensäure, Stickstoff etc., sämmtlich durch Silber zu bestimmen	57
Siebentes Kapitel. Quecksilberoxydul	62
Achtes Kapitel. Quecksilberoxyd	65
a) Mit Kochsalzlösung	65
b) Durch Kaliumeisencyanid	68
Neuntes Kapitel. Zink	70
a) Mit Kaliumeisencyanid nach Kieffer	70
b) Mit Schwefelnatrium nach Schaffner	73
Zehntes Kapitel. Schwefelsäure	75
Elftes Kapitel. Bleioxyd	79
a) Mit schwefelsaurem Kali	79
b) Mit Schwefelnatrium	80

	Seite
Zwölftes Kapitel. Jodkalium	81
Dreizehntes Kapitel. Phosphorsäure	83
Vierzehntes Kapitel. Kupfer	91
a) Mit Cyankalium	91
1) Systematische Flüssigkeit	91
2) Empirische Flüssigkeit	91
b) Mit Schwefelnatrium nach Pelouze	93
Fünfzehntes Kapitel. Schwefelwasserstoff	95
Sechszehntes Kapitel. Harnstoff	96
Fünfter Abschnitt. Zusammenstellung und Vergleichung der	
Parallel-Methoden	101
Alkalimetrie	101
Acidimetrie	104
Kohlensäure	104
Eisen	105
Manganhyperoxyd	105
Blei	106
Kupfer	112
Salpetersäure	114
Phosphorsäure	116
Uebermangansäure	118
Ferridcyankalium	118
Zink	122
Schwefelsäure	125
Chlorsäure	128
Chromsäure	128
Zinn	129
Schweflige Säure	130
Quecksilber	130
Jod	131
Chlor	132
Unterchlorigsaure Salze	133
Cyan	133
Schwefelwasserstoff	133
Molybdänsäure	134
Sechster Abschnitt. Angewandter Theil	136
Erstes Kapitel. Holzasche	137
Zweites Kapitel. Ausgelaugte Holzasche	140
Drittes Kapitel. Pottasche	142
Kohlensaures Kali	142
Schwefelsäure	142
Chlor	143
Kalk und Bittererde	143
Eisenoxyd	143
Manganoxyd	144
Schwefelkalium	144
Viertes Kapitel. Soda	144
Fünftes Kapitel. Rohe Soda oder Schmelze	148
Sechstes Kapitel. Gaswasser	151
Gaswasser der Coblenzer Gasfabrik	152
Siebentes Kapitel. Dolomit	153
Achtes Kapitel. Pfannenstein	153
Neuntes Kapitel. Rohes Kochsalz	154
Zehntes Kapitel. Salpeter	155
Elftes Kapitel. Knochen, Phosphorit, Apatit	156
Zwölftes Kapitel. Gyps	157
Dreizehntes Kapitel. Mesotyp (Natrolith)	158
Vierzehntes Kapitel. Augit, Hornblende	158
Fünfzehntes Kapitel. Kohlensäure	159
a) In der atmosphärischen Luft	159
b) In ausgeathmeter Luft	165

	Seite
Bestimmung der Kohlensäure und kohlensaurer Salze aus dem Gasvolum	172
Sechszehntes Kapitel. Gusseisen, Stahl, Stabeisen	179
Siebzehntes Kapitel. Sulfatanalyse	181
Achtzehntes Kapitel. Analyse der Mineralwasser	182
Bestimmung der festen Bestandtheile	185
Die in Wasser unlöslichen Bestandtheile	188
Salinische Mineralwasser	188
Analyse des Königsstuhler Mineralwassers bei Rhense	189
Neunzehntes Kapitel. Ackererde	191
Probeziehung	192
Bestimmung der einzelnen Bestandtheile	195
Zwanzigstes Kapitel. Guano	202
Einundzwanzigstes Kapitel. Braunstein	204
Zweiundzwanzigstes Kapitel. Chlordestillationsanalyse	209
Dreiundzwanzigstes Kapitel. Harnanalyse	211
Vierundzwanzigstes Kapitel. Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure	221
Fünfundzwanzigstes Kapitel. Opium, Morphin	223
Sechsendzwanzigstes Kapitel. Eisenvitriol mit Kupfervitriol	226
Siebenundzwanzigstes Kapitel. Schwefeleisen	226
Achtundzwanzigstes Kapitel. Kupfervitriol und Zinkvitriol nebst freier Salzsäure	228
Galvanische Flüssigkeiten	228
Neunundzwanzigstes Kapitel. Kupfervitriol, Zinkvitriol und Eisenvitriol	228
Dreissigstes Kapitel. Kupfererze und Kupferindustrieproducte	228
Einunddreissigstes Kapitel. Kupfer und Zink	230
Messing, Tombak, Similor	230
Zweiunddreissigstes Kapitel. Zinn und Kupfer	232
Bronze, Kanonengut, Glockenmetall	232
Dreiunddreissigstes Kapitel. Zinn und Blei	232
Arbeitszinn, Schnellloth	232
Vierunddreissigstes Kapitel. Metallisches Zink	233
Fünfunddreissigstes Kapitel. Zinkerze	235
Mit Bleiglanzgehalt	236
Sechsenddreissigstes Kapitel. Argentan	237
Siebenunddreissigstes Kapitel. Chlorsilber	241
Achtunddreissigstes Kapitel. Chromeisenstein	241
Neununddreissigstes Kapitel. Magneteisen	242
Vierzigstes Kapitel. Spatheisenstein	243
Einundvierzigstes Kapitel. Alaunerde	244
Zweiundvierzigstes Kapitel. Schwefel	246
Dreiundvierzigstes Kapitel. Anwendung der Titrimethode in der Pharmacie	247
Vierundvierzigstes Kapitel. Bier, Wein	251
Specielles Verfahren	252
Fünfundvierzigstes Kapitel. Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper mit der Pipette	254
Sechsendvierzigstes Kapitel. Erdmann's Schwimmer	256
Tafel der Multipla der in der fünften Colonne in den Rubriken der Kapitel enthaltenen Zahlen	258
Vollständige Apparate zur Maassanalyse	262
Titrirte Lösungen und reine Substanzen zur Maassanalyse	264

Vierter Abschnitt.

Justus von Liebig.

Fällungsanalysen.

Erstes Capitel.

Allgemeines.

Die Fällungsanalysen umfassen solche Arbeiten, wo aus der Maassflüssigkeit und der zu bestimmenden Substanz durch doppelte Zersetzung ein unlöslicher Körper ausgeschieden wird. Bei vollständigen Fällungen ist das Ende der Operation eingetreten, wenn durch einen ferneren Zusatz der Maassflüssigkeit keine Fällung mehr stattfindet. Dies wird entweder dadurch gefunden, dass in der meistens durch Schütteln abgeklärten Flüssigkeit durch einen Tropfen der Maassflüssigkeit keine sichtbare Trübung mehr veranlasst wird, wie bei der Bestimmung des Silbers durch Chlormetalle und umgekehrt, oder wenn das Fällungsmittel durch eine Reaction als im Ueberschusse vorhanden nachgewiesen wird, wie bei der Fällung der Phosphorsäure durch essigsäures Eisenoxyd (Reagenz: Blutlaugensalz), bei der Fällung des Zinkoxydes durch Ferridcyankalium (Reagenz: ein Eisenoxydulsalz). Alle Fällungsanalysen dieser Art haben das Unangenehme, dass man mit einer trüben Flüssigkeit arbeitet. Wenn der Niederschlag die Eigenschaft hat sich zu ballen, so kann die Flüssigkeit meistens durch Schütteln geklärt werden. Es sind aber überhaupt nur solche Fällungen bis zu Ende zu führen, wo der Niederschlag diese Eigenschaft besitzt, wie Chlorsilber, Cyansilber. Sind die Niederschläge pulverig, und setzen sie sich langsam ab, so kann die Fällung gar nicht zur Maassanalyse verwendet werden, und wir müssen deshalb mehrere der schärfsten Fällungen, wie der Schwefelsäure durch Barytsalze und umgekehrt, des Kalkes durch Kleesäure und ähnliche, für unsere Zwecke verloren geben, weil wir das Ende der Operation nicht erkennen können.

Eine andere Art, die vollendete Zersetzung zu erkennen, besteht darin, dass man dem zu fällenden Körper einen Stoff zusetzt, welcher mit den Fällungsmitteln einen gefärbten Niederschlag giebt, wo aber

die Fällung des freiwillig zugesetzten Körpers erst dann eintreten kann, wenn die Fällung des zu messenden bereits vollendet ist. Wenn man den Chlormetallen etwas chromsaures Kali zusetzt, so wird durch die messende Silberlösung erst Chlorsilber gefällt, und etwa entstandenes rothes chromsaures Silberoxyd verschwindet, so lange als noch Chlormetall vorhanden ist. Sobald aber alles Chlorsilber gefällt ist, zeigt sich die röthliche Färbung des chromsauren Silberoxyds. Bei der Fällung der Schwefelsäure durch Bleisalze entsteht eine gelbe Färbung von Jodblei nach der Fällung der Schwefelsäure, wenn man eine kleine Menge Jodkalium den schwefelsauren Salzen vorher zugesetzt hat. Eine solche bloß zur Anzeige zugesetzte Substanz heisst Indicator.

Im Ganzen sind unsere Mittel in diesem Felde noch sehr beschränkt.

Ein ganz besonders günstiges Verhältniss findet statt, wenn der gebildete Niederschlag sich mit der zu zersetzenden Substanz in einem Atomverhältnisse zu einer löslichen Substanz verbindet. In diesem Falle wird das Fällungsmittel nur bis zur erscheinenden und bleibenden Trübung, aber nicht bis zur vollständigen Fällung zugesetzt. Liebig hat dies Verhältniss zur Bestimmung des Cyans durch Silber benutzt. Das gebildete Cyansilber ist in Cyankalium löslich, bis die Doppelverbindung Cyansilberkalium gebildet ist. Setzt man mehr Silber zu, so entsteht ein Niederschlag von Cyansilber, welcher sich nicht mehr löst. Wäre Chlorsilber in Chlornatrium ebenso löslich, so würde auch die Chlorbestimmung auf dasselbe Princip zu gründen sein. Da dies aber nicht der Fall ist, so muss hier vollständige Fällung eintreten.

Zweites Capitel.

C y a n.

(Cyanwasserstoff, Cyanmetalle.)

a) Durch Silberlösung.

Maassflüssigkeit: Zehent-Silberlösung zu $\frac{1}{10}$ At. = 10,797 Grm. reines metallisches Silber in Salpetersäure oder 16,997 Grm. geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in Wasser zu 1 Litre gelöst.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 C.C. Silberlösung = 1 Pr. Substanz.	1 C.C. Silberlösung ist gleich
113) 2 At. Cyan	$2 C_2 N$	52	0,52 Gr.	0,0052 Gr.
114) 2 At. Cyanwasserstoff-säure	$2 C_2 NH$	54	0,54 „	0,0054 „
115) 2 At. Cyankalium	$2 Cy K$	130,22	1,302 „	0,013022 „

Diese schöne von Liebig angegebene Bestimmung des Cyans in seinen Verbindungen ist in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 77, S. 102 beschrieben worden. Sie gründet sich auf das im vorigen Capitel erwähnte Verhalten.

Wenn man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit einer Aetzkalilösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd langsam zugiesst, so entsteht ein Niederschlag, der bis zu einer gewissen Grenze beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, dann aber auf einmal bei fernerm Zusatze eine nicht mehr verschwindende Trübung veranlasst. Hat man vorher einige Tropfen Kochsalzlösung zugesetzt, so erscheint an der Grenze der Fällung ebenfalls eine Trübung, die aber dann Chlorsilber ist.

Die mit Kali versetzte blausäurehaltige Flüssigkeit enthält Cyankalium, in welchem Silberoxyd oder Chlorsilber bis zu dem Punkte löslich sind, wo sich die bekannte, aus gleichen Aequivalenten Cyankalium und Cyansilber ($CyAg + CyK$) bestehende Doppelverbindung gebildet hat, welche durch überschüssiges Alkali keine Zersetzung erfährt.

Wenn man demnach den Gehalt der Silberlösung an Silber kennt, und die bis zum Bleiben einer leichten Trübung nöthige Menge dem Maasse nach kennt, so hat man damit den Cyan- oder Blausäuregehalt der Flüssigkeit bestimmt. Denn ein Atom des verbrauchten Silbers in der Silberlösung entspricht genau 2 Atomen Blausäure.

Unsere Silberlösung hat die systematische Stärke von $\frac{1}{10}$ Atom Silber im Litre. Dieselbe Flüssigkeit wird auch zur Chlorbestimmung verwendet. Es enthält jeder CC. derselben $\frac{1}{10000}$ Atom Silber, und stellt $\frac{2}{10000}$ Atom Cyan oder Blausäure dar, wie dies in der Rubrik des Capitels angenommen ist.

Der Beweis der Richtigkeit der Methode ist bereits von Liebig an der angeführten Stelle geführt worden, indem das durch vollständige Fällung erhaltene Cyansilber gewogen und daraus der Blausäuregehalt bestimmt wurde. Derselbe wurde dann mit dem auf maassanalytischem Wege erhaltenen Resultate zusammengestellt. Der Blausäuregehalt, welcher sich aus der Wägung des Cyansilbers zu 0,067 Proc. ergab, stellte sich nach der Maassmethode 1) zu 0,068, 2) zu 0,067 Proc. heraus. Ein andermal wurde eine noch verdünntere Blausäure durch Wägen des Cyansilbers zu 0,0466 Proc. Blausäure bestimmt, dann nach der Maassmethode bis zur beginnenden Trübung zu 0,0476 Proc., und durch vollständiges Ausfällen und Messen der Silberlösung zu 0,0469 Proc. bestimmt. Es ergibt sich aus diesen Zahlen, dass das Verfahren den besten Methoden, welche hierzu in Anwendung sind, an Sicherheit und Zuverlässigkeit gleich steht, während es dieselben an Schnelligkeit und leichter Ausführbarkeit weit übertrifft.

Es ist einleuchtend, dass, wenn man kein Aetzkali zusetzt, und die Blausäure vollständig mit der filtrirten Silberlösung ausfällt, gerade doppelt so viel Silberlösung angewendet werden muss, als bis zur begin-

nenden Trübung mit Aetzkali. Dies hat sich auch durch den Versuch bestätigt. Das gebildete Cyansilber hat die Eigenschaft sich flockig zu ballen, und durch heftiges Schütteln die fein vertheilten Körnchen Cyansilber an sich festzukleben, wodurch die Flüssigkeit so klar wird, dass man die Wirkung eines ferneren Silberzusatzes deutlich wahrnehmen kann. Es ist dann die Methode ganz gleich jener der Fällung der Chlormetalle durch Silberlösung.

Bei Liebig waren in alkalischer Lösung 27 CC., in nicht alkalischer 53,5 CC. Silberlösung, ein andermal 15 und 29,5 CC. gebraucht worden; bei meinen Versuchen wurden 17,3 und 34,4 CC. Silberlösung verbraucht. Der Vorzug der halben Fällung besteht, ausser dem geringeren Verbrauch von Silber, welcher nicht in Anrechnung kommt, darin, dass man leichter einen entstehenden Niederschlag in einer klaren Flüssigkeit, als das Nichtmehrentstehen eines Niederschlages in einer trüben Flüssigkeit wahrnehmen kann. Im ersten Falle ist das Aufhören der Bildung eines Niederschlages, im zweiten Falle das Anfangen derselben zugleich das Ende der Maassoperation.

Zur eigenen Prüfung der Methode wurde eine frisch destillirte

Fig. 1. Blausäure stark mit Wasser verdünnt und davon zu den verschiedenen Operationen mit der Pipette gleiche Mengen abgestochen. Um dies gefahrlos zu thun, wurde eine Pipette am oberen Ende mit einem Kautschukrohre und Quetschhahn, und darüber, in der Kautschukröhre steckend, mit einem Glaubersalzkalkröhrchen versehen (Fig. 1). Indem man den Quetschhahn öffnet, saugt man an bis über die Marke, lässt durch passendes Oeffnen des Hahnes bis an den Nullpunkt der Theilung zurücklaufen, und lässt nun in ein passendes Gefäss die ganze Menge ablaufen. Man hat dies an den Griffblättchen des Quetschhahns ganz in seiner Gewalt bis auf die Breite eines Haares. Statt einer Vollpipette musste man hier eine graduirte anwenden.

Aus der Rubrik dieses Capitels geht hervor, dass 0,54 Grm., oder wenn wir eine so verdünnte Blausäure mit reinem Wasser im specif. Gewichte gleichstellen, 0,54 CC. abzumessen sind, wenn 1 CC. Silberlösung 1 Proc. Blausäure vorstellen soll. Da jedoch die Blausäure nicht viele Procente halten konnte, so wurde die 10fache Menge oder 5,4 CC. Blausäure ablaufen gelassen. Sie forderte bis zur leichten Trübung

9,1 CC. Silberlösung = 0,91 Proc. Blausäure.

Nun wurden 10,8 CC. Blausäure ablaufen gelassen; sie forderten

18,2 CC. Silberlösung = 0,91 Proc. Blausäure.

Jetzt wurden 10 CC. Blausäure ablaufen gelassen, ganz mit Silberlösung gefällt und das Cyansilber auf einem Filtrum



Pipette zu
Blausäure.

gesammelt, dem ein anderes an Gewicht gleich gemacht war. Nach dem Auswaschen wurden beide Filter nebeneinander in einem warmen Raume getrocknet, bis keine Gewichtsveränderung mehr stattfand. Das Cyansilber wog 0,454 Grm.

1 At. Cyansilber (133,97) entspricht 1 At. Blausäure (27); folglich sind 0,454 Grm. Cyansilber $= \frac{0,454,27}{133,97} = 0,0915$ Grm. Blausäure.

Da diese in 10 CC. enthalten waren, so sind sie $= 0,915$ Proc. Blausäure. Es ist also auch hier die vollkommenste Uebereinstimmung zwischen Maass- und Gewichtsmethode, nur dass das erste Resultat in ungefähr 5 Minuten gewonnen ist.

In gleicher Art, wie die wässrige Blausäure, kann auch das officinelle Bittermandelwasser und Kirschlorbeerwasser auf seinen Gehalt an Blausäure geprüft werden. Häufig ist jedoch dieses Wasser trüb, was die Beurtheilung des Endes der Operation etwas erschwert. Man setzt deshalb so viel starken Weingeist zu, bis die Trübung verschwunden ist. Im Falle das Wasser klar ist, hat man diesen Zusatz nicht nöthig. Bei der wässrigen Blausäure fanden wir 5,4 CC. als eine passende Grösse zur Probe. Die Cubik-Centimeter Silberlösung werden dann durch 10 dividirt, oder das Komma um eine Stelle zur Linken gerückt.

Bei Bittermandelwasser nimmt man wegen seines geringen Gehaltes die 100fache Menge oder 54 CC. und rückt das Komma nachher um zwei Stellen links.

54 CC. *Aq. Amygdal. amar.* mit Aetzkali und Weingeist versetzt, erforderten in zwei Proben

1) 9,8 CC.,

2) 9,85 CC. $\frac{N}{10}$ Silberlösung.

Dies entspricht also einem Gehalte von Blausäure:

1) 0,098 Proc.

2) 0,0985 „

Da das *Aq. Amygdal. amar.* mit Weingeistzusatz bereitet wird, so ist sein specif. Gewicht meistens 0,9856, und um 54 Grm. abzupipettiren,

müsste man $\frac{54}{0,9856} = 54,8$ CC. abmessen. Es würde dies den oben

gefundenen Gehalt auf 0,099 Proc. erhöhen. Die *Pharm. boruss. ed. VI.*

verlangt einen Gehalt von $\frac{2}{3}$ Gran wasserleerer Blausäure auf die Unze

oder 0,139 Proc. Es ist aber erfahrungsmässig, dass, wenn man genau nach der Vorschrift arbeitet, diese Stärke äusserst selten erreicht wird. Die Messung dieser destillirten Wässer giebt im Erkennen nicht die Schärfe, wie reine destillirte Blausäure.

Um seine Methode auch den Pharmaceuten zugänglich zu machen, welche in der Mehrzahl nicht mit Grammgewicht und Cubikcentimeter-

büretten versehen sind, hat Liebig die Probeflüssigkeit auf Unzen und Grane gestellt.

Man löse 63 Gran geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in destillirtem Wasser auf, so dass die ganze Flüssigkeit $12\frac{1}{2}$ Unzen oder 6000 Gran beträgt*). Von dieser Flüssigkeit entsprechen 300 Gran oder 5 Drachmen einem Gran wasserleerer Blausäure. Man tarirt bei der Prüfung der medicinischen Blausäure das Gefäss mit der Silberlösung. Sodann wägt man 100 Gran Blausäure genau ab, verdünnt sie mit 3 bis 4mal soviel Wasser, fügt etwas Aetzkali und einige Tropfen Kochsalzlösung zu, und tröpfelt nun die Silberlösung in die Blausäure, indem man diese beständig umschwenkt, bis eine sichtbare bleibende Trübung entsteht.

Man bestimmt nun durch Zulegen von Gewicht zur Silberlösung die Menge, welche von dieser verbraucht wurde, und berechnet daraus den Gehalt der Blausäure in Granen, die in dem Falle, dass man 100 Gran abgewogen habe, natürlich auch Procente sind. Die verbrauchten Grane der Silberlösung dividirt durch 300 geben die Grane oder Procente an wasserfreier Blausäure. Von Bittermandelwasser wiegt man eine grössere Menge, etwa 500 Gran (1 Unze, 1 Scrupel), ab und verfährt ebenso.

Ebenfalls zur Bestimmung des Cyans im Cyankalium wird die Methode mit Erfolg angewendet. Man lässt in diesem Falle den Zusatz von Aetzkali weg.

Man wägt 5 Grm. des Salzes ab, löst zu 500 CC. auf, in welchem Falle jeder CC. 0,010 Grm. des rohen Salzes enthält. Nimmt man von dieser Lösung mit der Pipette 10 CC., so enthalten diese 0,100 Grm. des Salzes.

Man bringt die klare, nöthigenfalls filtrirte Lösung unter die Bürette und lässt Silberlösung bis zur erscheinenden Trübung einlaufen.

Es ist zu bemerken, dass, wenn das Cyankalium Spuren von Schwefelkalium enthält, welches von dem Gehalte der Pottasche an schwefelsaurem Kali herkommt, die Flüssigkeit sich etwas färbt und trübt. Man

*) Wollte man überhaupt die in die Pharmacie einschlagenden maassanalytischen Operationen auf Unzen und Grane stellen, so würde die $12\frac{1}{2}$ Unzenflasche an die Stelle der Litreflasche, und das Volumen von 10 Gran Wasser an die Stelle des Cubikcentimeters treten. Ich kann jedoch nicht für eine solche Mundrechtmachung stimmen, denn die Mehrzahl der Apotheker würde auch so von dem Verfahren keinen Gebrauch machen, und die höher Strebenden sich auch ohne dies Grammengewichte zu verschaffen wissen. Es würden auch die nach 10 Gran Volumen getheilten Büretten mindestens ebenso theuer, sicherlich aber viel ungenauer sein, als die nach CC. getheilten. Die Verschiedenheit des Medicinpfundes in den einzelnen deutschen Staaten würde die Anwendung getheilter Röhren ganz illusorisch machen. Und da Preussen die Abschaffung des gewöhnlichen bürgerlichen Gewichtes schon beschlossen hat, so würde gar keine Veranlassung mehr zu der Verewigung einer solchen Verwirrung vorliegen, als sie durch doppelte Büretten und Maassflüssigkeiten hervorgerufen werden würde.

kann dies beseitigen, wenn man der ganzen Lösung vorher einige Tropfen Zinkvitriollösung zusetzt und dann filtrirt.

Nach der Rubrik wären 1,302 Grm. Salz aufzulösen, wenn die CC. Silberlösung direct die Procente von Cyankalium anzeigen sollen. Da unsere Flüssigkeit nur $\frac{1}{100}$ Salz enthält, so müsste man 130,2 CC. ab-

messen, damit ebenfalls die verbrauchten CC. direct Procente anzeigen.

Würde man 13 CC. abmessen, so hätte man die CC. mit 10 zu multipliciren, um den Procentgehalt zu erhalten.

Von einem käuflichen Cyankalium wurden 5 Grm. abgewogen, zu 500 CC. gelöst, und von dieser Flüssigkeit mit der Pipette abgemessen.

1)	10	CC. =	3,8	CC. $\frac{N}{10}$	Silberlösung.
2)	20	„ =	7,6	„ „	„ „
3)	30	„ =	11,5	„ „	„ „
4)	40	„ =	15,2	„ „	„ „
5)	13	„ =	4,95	„ „	„ „
6)	130	„ =	49,4	„ „	„ „

Die übereinstimmenden

Nummern 1, 2 und 4 geben 49,4836 Proc.

Nummer 5 giebt 49,5 „

„ 6 „ 49,4 „

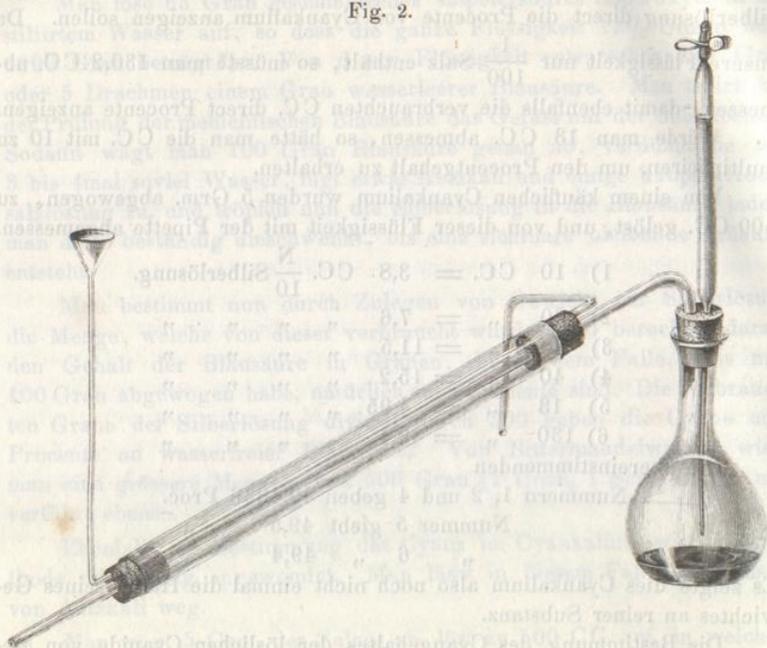
Es zeigte dies Cyankalium also noch nicht einmal die Hälfte seines Gewichtes an reiner Substanz.

Die Bestimmung des Cyangehaltes der löslichen Cyanide von Metallen, wie Quecksilbercyanid, und der löslichen Doppelcyanüre kann nicht direct nach der Methode ausgeführt werden, sondern es muss der Blausäuregehalt erst durch eine Destillation isolirt werden. Da aber die Blausäure durch Gegenwart freier Säuren leicht theilweise in Ameisensäure übergeht, so ist es nothwendig, dass zu keiner Zeit der Destillation überschüssige Säure vorhanden sei. Es wird dies leicht durch einen Apparat bewirkt, welchen Carl Mohr*) gerade zu diesem Zwecke angegeben hat (Fig. 2 auf folg. Seite). Der kleine Destillationskolben trägt einen doppelt durchbohrten Kork, durch dessen eine Oeffnung die Destillationsröhre, durch die andere eine mit reiner Salzsäure gefüllte, in eine lange Spitze ausgezogene Glasröhre geht. Diese ist oben mit einem Kautschukröhrchen verbunden, welches mit Quetschhahn geschlossen ist, und ein kleines gläsernes Saugröhrchen trägt. Im Uebrigen ist die Vorrichtung wie Fig. 62 (Seite 65) des ersten Theils. Nachdem man die zu analysirende Substanz abgewogen und in das Kölbchen gebracht hat, saugt man die Pipettenröhre voll reiner Salzsäure von gewöhnlicher Stärke, und befestigt das Kölbchen an den Kork. Man erhitzt die Flüssigkeit zum gelinden Kochen, und lässt nun Salzsäure

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95, S. 110.

tropfenweise hineinfällen. Dieselbe wird von dem Uebermaasse der Cyanverbindung gebunden und die Blausäure destillirt mit Wasser über.

Fig. 2.



Destillation der Blausäure.

Man erreicht in dieser Art, dass während der Destillation niemals freie Salzsäure vorhanden ist, und dass gegen Ende der Operation, wo die Salzsäure im Ueberschuss vorhanden sein muss, keine Blausäure mehr da ist. Bei guter Abkühlung der Kühlröhren kann man das Ende der Destillationsröhre noch in vorgelegtes verdünntes Aetzkali eben eintauchen lassen. Gegen Ende zieht man die Auffangflasche etwas ab, und lässt durch das nachkommende Wasser die Röhre ausspülen.

Man erhält den ganzen Cyangehalt in Gestalt von Blausäure an Kali gebunden, also als Cyankalium, dessen Gehalt man in bekannter Weise mit Silberlösung bestimmt.

b) Durch Kupferlösung.

Eine dieser Bestimmungsmethode ganz parallel laufende ist von Carl Mohr*) angegeben worden.

Wenn man zu einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten blausäurehaltigen Flüssigkeit eine Lösung eines Kupferoxydsalzes zufügt,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd 94, S. 198 u. Bd. 95, S. 110.

so verschwindet so lange die blaue Farbe von Kupferoxyd-Ammoniak, bis die aus gleichen Aequivalenten bestehende Verbindung von Kupfercyanür und Cyanammonium gebildet ist. Jeder Tropfen Kupferlösung erzeugt einen lazurblauen Flecken, der beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, und führt man die Operation in einer weissen Porzellanschale aus, so lässt sich die leiseste Spur der blauen Farbe auf dem weissen Untergrunde mit der grössten Schärfe erkennen. Anfangs verschwindet die blaue Farbe augenblicklich, gegen Ende aber etwas langsamer, und man hat erst die verbrauchten Volumina zu notiren, wenn die Flüssigkeit nach Verlauf einiger Augenblicke dieselbe Farbe zeigt; alsdann verschwindet sie nicht wieder.

Aus dem Umstande, dass von einer Zehent-Kupfervitriollösung (12,468 Grm. Kupfervitriol aufs Liter) fast ganz genau ebensoviel Cubikcentimeter gebraucht wurden, als von der Zehent-Silberlösung, schloss C. Mohr, dass sich eine analoge Verbindung, nämlich Kupfercyanid-Cyanammonium, bilde, obgleich diese Verbindung noch nicht bekannt war. Die Versuche, diese Verbindung darzustellen*), gaben kein Resultat, und wenn man die Endflüssigkeit mit Säuren übersättigte, so schlug sich auch nur Kupfercyanür nieder. Liebig**) hat nun darauf aufmerksam gemacht, dass sich allerdings nur Kupfercyanür bilde, und dass nothwendig die Hälfte des Cyans austrete. Er untersuchte nun, was aus diesem Cyan geworden sei.

Zu diesem Zwecke übergoss er kohlen-saures Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat mit Ammoniak und setzte Blausäure zu, bis alles Kupferoxyd gelöst war. Die Lösung fand ohne Cyanentwicklung statt; die Flüssigkeit ist farblos oder schwach gelblich gefärbt. Sie wurde mit aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd zersetzt und gekocht, bis das Kupfer ausgefällt war, dann zur Entfernung alles Ammoniaks abgedampft und das gebildete Quecksilbercyanid durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Wenn sich durch die Wirkung des aus dem Kupfercyanid ausscheidenden Cyans lösliche Zersetzungsproducte gebildet hatten, so mussten sie in dieser blausäurehaltigen Flüssigkeit enthalten sein.

Beim Abdampfen schieden sich in der That weisse Krystalle aus, die mit einer anfangs schmierigen, zuletzt ebenfalls krystallinisch erstarrenden Mutterlauge umgeben waren. Die Krystalle bestanden aus Harnstoff und oxalsaurem Harnstoff, welcher, kalt mit Weingeist behandelt, Harnstoff an dieses Lösungsmittel abgab. Das Cyan des Kupfercyanids zerlegt sich mit dem freien Ammoniak demnach auf eine ganz ähnliche Weise, wie von Wöhler beim Einleiten von Cyangas in Ammoniakflüssigkeit beschrieben worden ist.

Die Bildung des Harnstoffs oder des cyansuren Ammoniaks setzt natürlich die gleichzeitige Entstehung von Blausäure voraus, gerade wie

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 94, S. 202.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95, S. 118.

bei der Einleitung von Chlorgas in Kali Chlorsäure und Chlorwasserstoff, resp. Chlorkalium entsteht. Es ist einleuchtend, dass die Bildung derselben auf die Methode der Blausäurebestimmung von Einfluss sein muss. Liebig hat gefunden, dass die Menge der verbrauchten Kupferlösung für eine und dieselbe Menge Blausäure sich nicht gleich bleibe, sondern mit der Menge und Concentration des Ammoniaks ändere. Mit der Silbermethode zeigte die Kupferlösung immer etwas mehr Blausäure in der Lösung an, als ursprünglich darin vorhanden war. So wurden zu 10 CC. Blausäure verbraucht:

Silberlösung	Kupferlösung
12 CC.	12,8 CC.
12 „	13 „
12,2 „	13,4 „
11,9 „	12,9 „
Mittel: 12,05 „	13,02 „

Bei gewissen Concentrationen und in Fällen, wo sich das Cyan und die Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak zersetzen, giebt Liebig zu, dass sie eben so genaue Resultate wie die Silberlösung geben könne. Die Analysen der zusammengesetzten Cyanverbindungen (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95, S. 110), welche Carl Mohr mittheilt, gaben ausgezeichnet stimmende Zahlen.

Die Kupfermethode hat demnach wegen Möglichkeit abweichender Zersetzung einen Nachtheil gegen die Silbermethode, dagegen ist die Beurtheilung des Endes der Operation in trüben Flüssigkeiten, wie bei Bittermandelwasser, schärfer als bei der Silbermethode.

Drittes Capitel.

C h l o r.

a) Durch Silberlösung.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Silberlösung = 1 Pr. Substanz.	1 CC. Silberlösung ist gleich
95) Chlor	Cl	35,46	0,3546 Grm.	0,003546
116) Chlorkalium .	ClK	74,57	0,7457 „	0,007457
117) Chlornatrium	ClNa	58,46	0,5846 „	0,005846
118) Chlorammonium	ClNH ₄	53,46	0,5346 „	0,005346
Jede Chlorverbindung	Gewöhnliche Formel	Gewöhl. At.-Gew.	$\frac{1}{100}$ Atom.	$\frac{1}{10000}$ Atom.

Das Chlor in Verbindung mit basischen Metallen, mit denen es Salze bildet, kann am vollständigsten durch eine titrirte Silberlösung gefällt werden. Da es durch doppelte Zersetzung mit dem Silber sich zu Chlorsilber vereinigt, so muss es in der zu fällenden Verbindung in gleicher Art vorhanden sein wie in dem Chlorsilber. Ist das Chlor mit einem Körper in Verbindung, welcher in seinen chemischen Beziehungen sehr vom Silber abweicht, so kann es nicht mit Silbersalzen gefällt werden. So z. B. nicht im Chlorkohlenstoff, Chlorphosphor. In der Chlorsäure ist das Chlor nur die Grundlage einer Sauerstoffsäure, und kann ebenfalls nicht als Chlorsilber gefällt werden. Bei der grossen Unlöslichkeit des Chlorsilbers in Wasser und in Salzlösungen mit Sauerstoffsäuren sieht man die Fällung des Silbers als vollständig an. Das Chlorsilber ist jedoch merkbar löslich in Lösungen von Chlorkalium, Chloratrium, Chlorammonium. Allein diese Verbindungen können bei unseren Operationen im letzten Augenblicke gar nicht mehr vorhanden sein, weil wir gerade eine vollständige Zersetzung der Chlorometalle beabsichtigen.

Die Silberlösung, welche zu diesen Fällungen dient, ist die gewöhnliche zehentnormale mit $\frac{1}{10}$ Atom = 10,797 Grm. Silber im Litre.

Zu verschiedenen Operationen muss sie neutral sein, und es ist deshalb zweckmässig, dass man die ganze Menge neutral mache. Das gewalzte und genau abgewogene Silber wird in reiner Salpetersäure gelöst, wobei das Gefäss mit einem concaven Glase bedeckt ist, um Verlust durch Spritzen zu vermeiden. Nachdem die Lösung vollständig statt gefunden, spritzt man das Deckglas mit destillirtem Wasser in die Flüssigkeit ab, und lässt ohne Kochen an einem warmen Orte oder im Sandbade zur Trockne verdampfen. Man löst in destillirtem Wasser auf und spült mit reichlichem Abwaschen in die Litreflasche, die man bis an die Marke anfüllt und durch Umrütteln innig mischt.

Als Gegenflüssigkeit bereitet man sich eine Kochsalzlösung, welche $\frac{1}{10}$ Atom = 5,846 Grm. trockenes Kochsalz im Litre enthält. Das Nähere zur Bereitung dieser Flüssigkeit wird im folgenden Capitel unter Silberanalyse mitgetheilt werden.

Die Atomgewichte des Silbers und des Chlors sind diejenigen, welche mit der grössten Schärfe bekannt sind. Sie sind sogar durch Fällungen geprüft und festgestellt worden, also durch dieselbe Operation, womit wir sie in Anwendung ziehen. Wenn man reine Substanzen anwendet, so sind die richtig bereiteten Probeflüssigkeiten ganz gleichwerthig, d. h. sie zersetzen sich in gleichem Volumen.

Zwei sehr genau getheilte Quetschhahnbüretten wurden neben einander aufgestellt, und aus jeder 30 CC. in ein reines Glas ablaufen gelassen. Als nach tüchtigem Umschütteln und Erwärmen die Flüssigkeit sich abgeklärt hatte, wurden zwei Portionen in zwei Reagenzgläser klar abgegossen. In der einen wurde 1 Tropfen Silberlösung, zu der

anderen 1 Tropfen Kochsalzlösung hinzugesetzt; es zeigte sich in keiner eine sichtbare Trübung. Man erhält also aus reinen Materialien mit richtigen Gewichten und gleichgetheilten Büretten übereinstimmende Flüssigkeiten und richtige Erscheinungen. Die Bestimmung des gebundenen Chlors durch vollständige Fällung mit Silber kann demnach zu richtigen Resultaten führen, allein sie ist sehr zeitraubend, und weit davon entfernt, den Ansprüchen an eine maassanalytische Operation zu genügen. Will man durch eine vollständige Fällung mit Silber das Chlor bestimmen, so verfährt man in der folgenden Art.

Man löst die gewogene Chlorverbindung in destillirtem Wasser auf, setzt etwas reine Salpetersäure zu, und lässt aus der bis Null gefüllten Bürette Silberlösung einlaufen, indem man fortwährend umschüttelt. So lange man an der Oberfläche der Flüssigkeit deutliche weisse Niederschläge sich bilden sieht, fährt man mit Eingiessen fort. Es tritt jedoch bald ein Zeitpunkt ein, wo man den sich bildenden Niederschlag nicht mehr von dem bereits suspendirten unterscheiden kann, weil der erste jeden Augenblick dünner, der letzte immer stärker wird. Es bleibt dann nichts übrig, als die Flüssigkeit sich abklären zu lassen. Dies kann durch Erhitzen bis nahe zur Kochhitze, noch besser aber durch Erwärmen im Sande oder Wasserbade geschehen. Der Niederschlag ballt sich fester zusammen, und nimmt durch Schütteln die noch schwebenden Theilchen in sich auf, wodurch die Flüssigkeit so klar wird, dass sie bläulich durchschimmern lässt und dass man einen neuen Niederschlag wieder erkennen kann. Man lässt nun wieder Silberlösung eintropfen, schüttelt leise im Kreise herum und fährt so fort, bis man nicht mehr deutlich wahrnehmen kann. Alsdann muss man wieder absetzen lassen, und zwar vollständiger als das erstemal, weil nun neue Trübungen immer schwächer werden. Die Fällung erscheint auch nicht mehr sogleich, sondern erst dann, wenn die Flüssigkeit einige Augenblicke ruhig gestanden hat, indem sich dann erst Substanz genug begegnet ist, um eine Fällung zu veranlassen. Der letzte Moment der Operation ist der unangenehmste, weil es sehr schwer ist, nichts zu sehen, und zuletzt doch nichts mehr zu beobachten ist. Man bleibt deshalb immer unsicher, ob man nicht einige Tropfen zu viel zugegeben hat. Gegen diese Art der Chlorbestimmung gebe ich immer einer Gewichtsbestimmung nach der folgenden Art den Vorzug.

Man fälle das angesäuerte, in warmem destillirten Wasser gelöste Chlormetall mit gewöhnlicher Silberlösung ohne Titre, bringe durch Umschütteln und Erwärmen schnell zum Absetzen, und ziehe mit einem Quetschhahnheber die klare Flüssigkeit einigemal ab. Jetzt spüle man den ganzen Niederschlag in einen sehr leichten Porzellantiegel, lasse wieder absetzen und ziehe noch einigemal mit dem Heber ab, wenn die Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Der Niederschlag wird mit etwas Salzsäure versetzt und ein Stückchen reines destillirtes Zink hineingelegt, der Tiegel mit einem Uhrglase bedeckt in warmen Sand gestellt.

Nachdem das Chlorsilber vollkommen reducirt ist, was man sehr leicht daran sieht, dass beim Umrühren keine weisse Körnchen sich mehr zeigen, fülle ich mit heissem Wasser voll, lasse absetzen und ziehe ab. Nun wird noch einmal Salzsäure zugegeben, um etwaige Reste von Zink zu lösen, die sich bald durch Wasserstoffentwicklung verrathen. Zuletzt wird mehrmal mit heissem destillirten Wasser ausgewaschen und der Niederschlag mit einem zusammengefalteten Stück Filtrirpapier in Berührung gebracht. Es saugt dies noch den Rest von Flüssigkeit ein, die in demselben verdunstet. Nachdem alles scharf getrocknet ist, entfernt man das Filtrirpapier, was ohne Verlust geschehen kann, und wägt das metallische Silber durch Tareiren des Tiegels und Herausnehmen. Diese Operation nimmt nicht viel mehr Zeit hinweg, als eine vollständige Fällung.

Um die Schwierigkeit der Beendigung dieser Operation zu heben, hat Levol*) vorgeschlagen, der Chlorverbindung etwas phosphorsaures Natron zuzusetzen, wo alsdann nach Beendigung der Fällung des Chlormetalles die hervortretende gelbe Farbe des phosphorsauren Silberoxyds das Anzeigen der Vollendung der Operation sein sollte. Ich fand bei einer Prüfung diese Methode ganz unbrauchbar, indem sie ganz falsche Zahlen gab. Der Grund davon liegt in der sehr schwach gelben Farbe des phosphorsauren Silberoxyds, welche erst in mitten des copiösen Chlorsilberniederschlags dann sichtbar wird, wenn schon ein grosser Ueberschuss des Fällungsmittels vorhanden ist.

Aus einer Bürette wurde $\frac{N}{10}$ Kochsalzlösung auslaufen gelassen, und unter Zusatz von phosphorsauerm Natron die Fällung vorgenommen. Es wurden folgende Mengen verbraucht:

Kochsalzlösung	Silberlösung
5 CC.	6,3 CC.
10 „	12,4 — 13 „
15 „	17,8 — 18 „

während beide Zahlenreihen hätten ganz gleich sein müssen. Es war also in jedem Falle die vollständige Fällung ansehnlich überschritten.

Um die Vorzüge der Idee nicht aufzugeben, substituirte ich an die Stelle des phosphorsauren Natrons einfach-chromsaures Kali mit einem über alle Erwartung gehenden Erfolg. Das gebildete chromsaure Silberoxyd ist blutroth, erscheint in einer schwach gelblichen Flüssigkeit sehr deutlich und verschwindet, so lange Chlormetall vorhanden ist, beim Umschütteln augenblicklich. Man ist deshalb über die zur Fällung nöthige Menge kaum um einen Tropfen im Unklaren. Wenn die Operation vollendet ist, hat die Flüssigkeit und der Niederschlag eine deutlich röthliche Färbung. Noch schlagender würde die Erscheinung sein, wenn das chromsaure Kali selbst farblos wäre, und ich hatte zu diesem Zwecke einmal das arseniksaure Natron in Anwendung gezogen. Es

*) *Bulletin de la Société d'encouragement.* Avril 1853, p. 220.

ist viel besser als das phosphorsaure, weil das arseniksaure Silberoxyd eine dunkle braunrothe Farbe hat, es steht jedoch dem chromsauren Kali trotz der gelblichen Farbe dieses Salzes weit nach, weil die blutrothe Farbe des Niederschlages viel in die Augen fallender ist. Um zunächst den Parallelismus beider Lösungen unter Zusatz von chromsaurem Kali zu prüfen, wurden wieder zwei Büretten in der Etagere neben einander gestellt und beliebige Mengen Kochsalzlösung auslaufen gelassen, und dann unter Beachtung der rothen Färbung mit Silberlösung gemessen. Nachdem eine Operation vollendet war, wurden beide Röhren abgelesen und notirt, und die neue Flüssigkeit in die bereits gebrauchte hineingelassen.

$\frac{N}{10}$ Kochsalzlösung.	$\frac{N}{10}$ Silberlösung.
4,2 CC.	4,3 CC.
6,7 „	6,8 „
11 „	11,1 „
12 „	12,1 „
17,65 „	17,75 „
18,2 „	18,3 „
25,85 „	25,95 „
26 „	26,1 „

Es war also constant von der Silberlösung $\frac{1}{10}$ CC. mehr verbraucht

worden, und dies war diejenige Menge, welche über den eigentlichen Fällungsprocess hinaus nothwendig war, um die Anzeige zu geben. Wenn man von der Kochsalzlösung einen Tropfen in die geröthete Flüssigkeit einlaufen liess, um die canariengelbe Farbe wieder herzustellen, so standen beide Büretten vollkommen gleich. Jede der obigen in einer Horizontallinie stehenden zwei Zahlen sind eine vollständige Analyse und, wegen der Gleichheit der Zahlen, mit richtigen Resultaten. Es konnte nach solchen Vorgängen gar nicht mehr zweifelhaft sein, dass die Methode zu directen Analysen anwendbar sei.

Wenn salpetersaures Silber mit neutralem chromsauren Kali zusammenkommt, so entsteht chromsaures Silberoxyd, ein in Wasser unlösliches Salz von lebhaft rother, dem Blute ähnlicher Farbe. Wird aber das chromsaure Silberoxyd mit einer Auflösung eines Chlormetallcs übergossen, so setzt es sich sogleich in Chlorsilber und ein lösliches chromsaures Salz um. Das chromsaure Silberoxyd ist in freien Säuren löslich, kann also in sauren Lösungen gar nicht entstehen, und es ist dies der Grund, warum die Silberlösung neutral sein muss. Dagegen findet die Umsetzung auch in alkalischen Lösungen, welche überschüssiges kohlen-saures Natron enthalten, statt, jedoch dürfen diese aus einem anderen Grunde nicht viel von diesem Salze enthalten. Es entsteht nämlich alsdann kohlen-saures Silberoxyd, welches sich zwar auch mit Chlormetallen umsetzt, da es aber keine besondere auffallende Farbe hat, unseren Zwecken nicht entspricht. Daraus geht denn hervor, dass die zu

prüfenden Flüssigkeiten, sowie die Silberlösung, möglichst neutral oder schwach alkalisch sein müssen. Die Silberlösung wird nun ein für allemal neutral dargestellt. Hat man ein lösliches Chlormetall unter Händen, welches neutral ist, so bleibt die Flüssigkeit auch durch die Zersetzung neutral, und man kann ruhig bis zu Ende fortgehen. Ist die zu untersuchende Flüssigkeit alkalisch, wie Pottasche, Soda, so muss der grösste Theil des kohlsauren Alkalis durch eine unschädliche Säure, Salpetersäure oder Essigsäure, weggenommen werden, wozu man sich des Lackmuspapiers als Hilfe bedient. Sauer darf die Flüssigkeit in keinem Falle werden, weil sie alsdann von selbst eine röthliche Farbe annimmt und chromsaures Silberoxyd sich gar nicht oder sparsam niederschlägt. Während des Fällens muss die Flüssigkeit eine schwach rein canariengelbe Farbe haben, und an den Einfallsstellen des Silbers dunkelrothe Flecken zeigen. Eine schwache Alkalität schadet weniger, weil das chromsaure Silberoxyd alsdann in dem kohlsauren sehr gut wahrgenommen werden kann.

Die Menge des zuzusetzenden chromsauren Kalis habe ich niemals ganz gleich genommen, und dennoch übereinstimmende Resultate erhalten. Man nehme im Allgemeinen nur 4 bis 5 Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von reinem einfach chromsaurem Kali. Bei stärkerem Chlorgehalt erscheint anfänglich gar keine rothe Färbung, gegen Ende aber um so deutlicher, da der Abstich gegen das farblose Chlorsilber sehr deutlich ist. Hat man zuviel chromsaures Kali genommen, so ist der Farbenwechsel von roth gegen gelb nicht so deutlich. Bei Lichte sind die Versuche sehr scharf, weil dann die gelbe Farbe, aber nicht die rothe, verschwindet. Wenn man zuviel Silber hinzugelassen und eine stark rothe Färbung erzeugt hat, so kann man den Versuch wieder durch $\frac{N}{10}$ Kochsalzlösung in Ordnung bringen. Man lässt tropfenweise aus der in Zehntel CC. getheilten Quetschhahnbürette die Kochsalzlösung eintröpfeln, bis die rothe Farbe auf einmal wieder weicht oder bis ein neuer Tropfen keine hellgelbe Färbung mehr in der Flüssigkeit wahrnehmen lässt. Die verbrauchten CC. Kochsalzlösung zieht man der Silberlösung als gleichwerthig geradezu ab.

Um die Genauigkeit der Resultate zu prüfen, wurden die folgenden Versuche angestellt.

0,2 Grm. chemisch reines abgeknistertes Kochsalz erhielten 34,4 CC. Silberlösung, und dagegen 0,1 CC. Kochsalzlösung. Dies macht 34,3 CC. Silberlösung = 0,2005178 Grm. Kochsalz.

0,2 Grm. reines Chlorkalium, zweimal in gerade richtiger Färbung ausgefällt, erforderten:

1) 26,8 CC. Silberlösung.

2) 26,8 „ „

Dies giebt jedesmal $26,8 \times 0,007457 = 0,19985$ Grm. Chlorkalium.

0,2 Grm. Salmiak erforderten 37,35 CC. Silberlösung,

0,2 Grm. Salmiak von 37,35 — 74,6 CC. = 37,25 CC. Silberlösung,

Der erste Versuch giebt 0,19967 Grm; der zweite 0,199138 Grm. Salmiak.

Diese Versuche beweisen zur Genüge, dass die alkalischen Chloride mit grosser Schärfe nach dem Verfahren bestimmt werden können. Eigentlich wird nur der Chlorgehalt bestimmt und die Natur der Basis aus anderweitigen Anzeigen erschlossen. Dasselbe findet auch bei der Bestimmung des Chlors durch Wägung des Chlorsilbers statt. Die Ueberschrift des Capitels besagt auch nichts als eine Chlorbestimmung. Um von dem Verfahren eine Anwendung auf Substanzen von unbekanntem Gehalt zu machen, wurden Pottasche, rohes Glaubersalz, Harn, Brunnenwasser, Mineralwasser und ähnliche Gegenstände mit dem besten Erfolge gemacht.

5 Grm. rohes Glaubersalz erforderten 3,1 CC. Silberlösung. Diese repräsentirten eigentlich 0,01099 Grm. Chlor. Da aber dies Chlor nur an Natrium gebunden sein kann, so berechnen wir es nach Nro. 117 der Rubriken auf Chlornatrium, und zwar giebt es 0,01812 Grm. Chlornatrium = 0,3624 Procent.

1 Grm. *Kali carbon. depuratum* mit Salpetersäure nahe gesättigt, erforderte in zwei ganz gleichen Versuchen jedesmal 6,2 CC. Silberlösung. Auf Chlorkalium berechnet, geben sie

0,0462334 Grm. = 4,62334 Procent.

Reines chromsaures Silberoxyd wird von kohlen-saurem Natron nicht zersetzt.

In gleicher Art lässt sich der Chlorgehalt im Salpeter, in der Salpetersäure und im chlo-sauren Kali bestimmen. Gerade für solche kleine-Chlorgehalte in grösseren Mengen fremder Salze ist die Methode ausgezeichnet, indem man hier die Absatzmethode gar nicht gebrauchen kann. Da nämlich im Ganzen zu wenig Chlorsilber entsteht, als dass es sich ballte, so kann man auch durch Schütteln die Flüssigkeit nicht klar machen, und das Absetzenlassen bis zur Abklärung dauert ganze Tage lang.

1 Grm. käufliches chlo-saures Kali erforderte 2,1 CC. Silberlösung; 2 Grm. 4,2 CC. derselben Lösung = 0,01276 Grm. = 1,276 Proc. Kochsalz oder die entsprechende Menge Chlorkalium.

0,5 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum wurde in destillirtem Wasser gelöst und mit neutralem chromsauren Kali im Ueberschuss versetzt. Es waren also äquivalente Mengen von chromsaurem Baryt und Chlorkalium entstanden. Der Ueberschuss an chromsaurem Kali gab die Anzeigen. Vorsichtig mit Silberlösung gefällt, erforderten sie 40,8 CC. Silberlösung, und diese mit 0,012205 multiplicirt, geben 0,497964 Grm. krystallisirtes Chlorbarium statt 0,500 Grm.

Bei einer Wiederholung mit frischem 0,500 Grm. Salz wurden 41,4 CC. Silberlösung und 0,6 CC. Kochsalzlösung verwendet, also ebenfalls 40,8 CC. Silberlösung.

0,5 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum wurde in destillirtem Wasser gelöst, mit kohlen-saurem Natron gefällt, bis rothes Lackmuspapier ge-

blünet wurde, dann filtrirt, und das Filtrat unter Zusatz von chromsaurem Kali gefällt. Es wurden 40,6 CC. Silberlösung verbraucht, berechnen wir diese auf Chlor (mit No. 95 der Tabellen), so erhalten wir 0,1439676 Grm. Chlor, oder in 100 28,793 Grm. Die Berechnung verlangt 29 Proc. Chlor.

Concentrirte Kochsalzlösung.

Diese Lösung ist merkwürdig durch ihren constanten Gehalt an Kochsalz bei sehr verschiedenen Temperaturen. Sie wird deshalb auch zum Darstellen titrirter Kochsalzlösungen nach Volum benutzt, statt dass man das Kochsalz abwog. Speciell ist sie von Liebig in seiner vortrefflichen Abhandlung über die Bestimmung des Harnstoffs (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 300) empfohlen worden. Die Stärke dieser Lösung ist von verschiedenen Chemikern aufs Genaueste bestimmt worden. Das specif. Gewicht wurde von Karsten zu 1,2046, von Anthon zu 1,205 angegeben.

Als Mittel von vier Versuchen, die mit jenen von Fuchs und Fehling übereinstimmen, gab Liebig den Gehalt von 10 CC. zu 3,184 Grm. Kochsalz an.

Die concentrirte Kochsalzlösung wurde aus klarem würfeligen Steinsalze (*Sal Gemmae*) und destillirtem Wasser dargestellt. Dieses Salz zeigte mit keinem Reagenz die geringste Spur einer fremden Beimischung, und wurde in der Luft nicht im Geringsten feucht. Es wurde ein Ueberschuss klarer Steinsalzwürfel mit destillirtem Wasser in einem Glase öfters umgeschüttelt. Die vollständige Sättigung dauerte mehrere Tage, indem man beim Bewegen immer wieder am Boden schwerere Lösungen bemerkte, die sich durch ihre verschiedene Lichtbrechung zu erkennen gaben. Die untersuchte Lösung hatte über vier Monate auf dem Steinsalze gestanden, und war also zuverlässig gesättigt, sowie man auch beim Umschütteln keine Schlieren mehr bemerkte.

Auf einer im Gleichgewichte stehenden Wage wurden 5 CC. aus einer Pipette in ein kleines Glas laufen gelassen und dann abgewogen.

Sie wogen 6,021 Grm. Dies giebt das specif. Gewicht zu $\frac{6,021}{5} = 1,2042$, als sehr nahe übereinstimmend mit den obigen Angaben. Diese 5 CC. wurden mit destillirtem Wasser zu 500 CC. verdünnt, umgeschüttelt, und daraus die Proben herausgezogen. Sie wurden mit chromsaurem Kali versetzt und mit Zehentsilberlösung bis zum Erscheinen der rothen Farbe gefällt.

1) 25 CC. erforderten 13,6 CC. Silberlösung;

2) 100 CC. erforderten 54,5 CC. Silberlösung.

No. 1) giebt für die 500 CC. 20mal 13,6 = 272 CC. Silberlösung und 2) giebt 5mal 54,5 = 272,5 CC.

Nehmen wir von beiden Versuchen das Mittel zu 272,25 CC. Silberlösung, so geben diese, auf Kochsalz berechnet, 1,59157 Grm. Kochsalz in 5 CC.; also in 10 CC. 3,18314 Grm., welches mit obigen Angaben sehr genau übereinstimmt. Die Messung des Kochsalzes durch Fällung mit Silber ist weit leichter, schneller und sicherer auszuführen, als die Eindampfung der Lösung und vollständige Entwässerung des Salzes durch Erhitzen.

Um mit dieser gesättigten Lösung Zehentflüssigkeit zu bereiten, würde man die eben erhaltenen Resultate benutzen. 5 CC. der concentrirten Salzlösung zersetzen 272,25 CC. Silberlösung; die Frage ist, wieviel zersetzen 1000 CC.?

$$272,25 : 5 = 1000 : x; x = \frac{5000}{272,25} = 18,36 \text{ CC.}$$

Man pipettirt demnach 18,36 CC. Kochsalzlösung heraus, und verdünnt sie in der Litreflasche bis an die Marke. Der Versuch wurde mehremal mit vollkommen gleichbleibendem und richtigem Erfolge gemacht.

b) Durch Quecksilberoxydlösung.

Eine sehr interessante Chlorbestimmung ist von Liebig*) angegeben und vorzugsweise für die Bestimmung des Kochsalzgehaltes im Harn angewendet und empfohlen worden. Sie gründet sich darauf, dass salpetersaures Quecksilberoxyd in einer Harnstofflösung einen dicken weissen Niederschlag erzeugt. Diese Fällung findet mit Sublimat nicht statt. Wenn man eine Chlorverbindung der Alkalimetalle mit salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt, so setzen sich diese Salze um in Sublimat und in ein salpetersaures Salz der alkalischen Base. Eine gesättigte Lösung von Kochsalz mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd vermischt, erstarrt zu einer blätterigen Masse von Krystallen von Quecksilberchlorid. Versetzt man eine Harnstofflösung mit Kochsalz und giesst langsam in kleinen Portionen eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd hinzu, so entsteht an dem Orte, wo beide Flüssigkeiten sich berühren, eine weisse Trübung, die aber beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, so dass die Flüssigkeit so hell und durchsichtig ist, wie zuvor; ohne das Kochsalz würde sie bleibend trüb geblieben sein. Dies dauert so lange, bis das zugefügte salpetersaure Quecksilberoxyd genau hinreicht, sich mit dem Kochsalz in Sublimat umzusetzen; über diese Grenze hinaus bringt ein einziger Tropfen des Quecksilbersalzes eine bleibende weisse Trübung hervor. Es ist demnach einleuchtend, dass, wenn man die Quecksilbermenge in der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds kennt, welche man zu einer alkalischen Chlormetall enthaltenden Flüssigkeit zusetzen muss, um eine

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 297.

bleibende Trübung zu erhalten, man daraus die Menge des Chlors oder Chlormetalls bestimmen kann, da 1 At. Quecksilberoxyd genau einem At. Chlor oder Chlormetall entspricht.

Kennt man den Kochsalzgehalt, so würde man auch umgekehrt den Quecksilberoxydgehalt in einer Flüssigkeit, die kein Chlor enthält, durch die zur Auflösung des Niederschlages nöthige Menge der Kochsalzlösung finden können, wenn man durch Harnstoff zuerst einen Niederschlag erzeugt hat und diesen durch Zusatz einer titrirten Kochsalzlösung zum Verschwinden bringt.

Der Harnstoff ist bei dieser Probe der Indicator, wie das chromsaure Kali, die Stärkelösung bei anderen maassanalytischen Operationen. Die Verbindung, welche der Harnstoff unter obigen Verhältnissen mit dem Quecksilberoxyd eingeht, ist salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff. Je nach dem Verhältnisse, in welchem die beiden Lösungen gemischt werden, oder aus dem Säuregehalt des Quecksilbersalzes entstehen drei Verbindungen oder Gemenge derselben, die sich durch ihren Gehalt an Quecksilberoxyd unterscheiden.

Wenn man beide Flüssigkeiten sehr verdünnt und warm mischt, und den entstehenden Niederschlag in der Flüssigkeit stehen lässt, so fällt er ziemlich schnell zu einem weissen Pulver zusammen. Dieser Körper enthält auf 1 At. Salpetersäure und 1 At. Harnstoff 4 At. Quecksilberoxyd.

Setzt man einer Harnstofflösung eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu, so lange sich noch ein Niederschlag bildet, und überlässt den weissen Brei an einem 40 bis 50° warmen Orte sich selbst, so verwandelt er sich in sechsseitige undurchsichtige Blättchen, welche nur 3 At. Quecksilberoxyd enthalten, meistens aber von den anderen Verbindungen Beimengungen enthalten; und endlich entsteht unter Verhältnissen, die bei unserer Analyse nicht vorkommen, eine Verbindung mit 2 At. Quecksilberoxyd, von welcher wir hier ganz absehen.

Es dürfte also vorzugsweise die erste der drei erwähnten Verbindungen bei unseren Versuchen entstehen.

Das salpetersaure Harnstoff-Quecksilberoxyd hat eine Eigenschaft, welche der Sicherheit der Analysen wesentlichen Eintrag thut; es ist dies seine Leichtlöslichkeit in freier Salpetersäure. Da aber das salpetersaure Quecksilberoxyd niemals ohne etwas freie Säure existiren kann, so kommt die Wirkung derselben mit dem rechtzeitigen Erscheinen des Niederschlages in Collision. Es würde demnach die Methode wesentlich verbessert werden, wenn man ihr eine andere Indicatorsubstanz statt des Harnstoffs unterlegte, deren Niederschlag mit dem Quecksilberoxyd gegen freie Säure unempfindlich wäre. Eine zweite Substanz geht schon aus dem erwähnten Aufsätze von Liebig selbst hervor, nämlich das phosphorsaure Natron. Auch mit diesem entsteht nicht eher ein bleibender Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, als bis

alles Chlormetall zersetzt ist. Es theilt jedoch dieser Niederschlag die gemeinschaftliche Eigenschaft der in Wasser unlöslichen phosphorsauren Verbindungen der Löslichkeit in freier Salpetersäure und er entspricht deshalb unserer Anforderung nicht.

Auf eine Mittheilung von Herrn Ludwig Kieffer in Gottmadingen habe ich das rothe Ferridecyanid oder Kaliumeisencyanid zu demselben Zwecke mit dem besten Erfolge angewendet. Dieses Salz verhält sich zu salpetersaurer Quecksilberoxydlösung wie der Harnstoff. Wird nämlich zu Chlormetalllösungen, welche mit dem Kaliumeisencyanid keinen Niederschlag geben, salpetersaure Quecksilberoxydlösung zugefügt, so entsteht so lange kein Niederschlag, bis alles Chlor durch Quecksilber gebunden ist, und salpetersaures Quecksilberoxyd im Ueberschuss vorhanden ist. Dieser Niederschlag ist in kalter verdünnter Salpetersäure vollkommen unlöslich, und deshalb die Grenze der Erscheinung gar nicht an den mehr oder minder sauren Zustand der Quecksilberlösung gebunden. Man setzt der zu prüfenden Flüssigkeit einige Körnchen Kaliumeisencyanid zu, löst dieselben auf und lässt die titrirte Quecksilberlösung aus der Bürette einfließen, bis der Niederschlag nicht mehr durch Umrütteln verschwindet. Der Niederschlag hat eine grünelbliche Farbe, und da er in der von dem Kaliumeisencyanid gelb gefärbten Flüssigkeit schwimmt, so erhält die Flüssigkeit die grösste Aehnlichkeit in Farbe und Ansehen mit den bekannten opalartig schillernden Uranoxydgläsern. Wenn schon bei Anwendung von Harnstoff die grösstmögliche Reinheit der Quecksilberlösung von fremden Metallen, namentlich Wismuth, Blei, nothwendig ist, so ist dies noch mehr bei Anwendung des Kaliumeisencyanids der Fall. Die kleinste Spur solcher fremden Metalle giebt sich durch eine schwache Trübung zu erkennen, welche bei vermehrtem Zusatz der Quecksilberlösung nicht entsprechend wächst, indem man von einer so höchst geringen Trübung wohl die Existenz, aber nicht leicht ihre etwas stärkere und schwächere Intensität wahrnehmen kann. Auch entsteht die Trübung nicht bei den ersten kleinen Zusätzen der Quecksilberoxydlösung, sondern erst bei Anwendung grösserer Mengen. Da diese Niederschläge mit fremden Metallen sich nicht in derselben Art, wie jener des Quecksilbers, mit Chlormetallen in lösliche Verbindungen umsetzen, so erkennt man eine solche Verunreinigung der Quecksilberlösung daran, dass eine stark getrübe Flüssigkeit durch Zusatz von Kochsalzlösung nicht vollständig aufgehellt wird, sondern dass eine sehr schwache Opalisirung constant vorhanden bleibt. Es kommt deshalb auf die grösstmögliche Reinheit der Quecksilberlösung an.

Um sich eine solche reine Quecksilberlösung zu verschaffen, verfährt man am besten in der Art, dass man aus möglichst reinem Quecksilber und reiner Salpetersäure sich eine Krystallisation von salpetersaurem Quecksilberoxydul bereitet und diese Krystalle, nachdem man die Mutterlauge möglichst sorgfältig davon getrennt, noch einigemal umkrystallisirt. Zur Lösung muss jedesmal etwas Salpetersäure zugesetzt werden, da die

neutralen Salze durch reines Wasser ein basisches Salz absetzen. Die fremden Metalle befinden sich wegen ihrer kleinen Menge immer in der Mutterlauge, weshalb es stets auf möglichst vollständige Entfernung derselben besonders ankommt. Von den so gereinigten Krystallen bringt man eine beliebige Menge in eine Porzellanschale mit Stiel und Ausguss, fügt Wasser und etwas Salpetersäure hinzu bis sich alles gelöst hat, und erhitzt dann bis zum Kochen. Nun giebt man starke reine Salpetersäure in kleinen Mengen hinzu, wodurch gelbrothe Dämpfe sich heftig entwickeln. Man lässt die Salpetersäure langsam hinzufliessen, bis keine Entwicklung von rothen Dämpfen mehr stattfindet. Die Flüssigkeit dampft man in Sandbade zur Syrupconsistenz ab, um die überschüssige freie Säure zu entfernen, da diese Lösung auch zur Bestimmung des Harnstoffs gebraucht wird, wobei die Gegenwart freier Säure hinderlich ist, wenn sie auch für vorliegenden Zweck nicht schadet. Man löst die dicke syrupartige Flüssigkeit in destillirtem Wasser auf, wobei sich ein basisches Salz ausscheidet. Dies löst man zum Theil in Salpetersäure auf, aber nicht ganz, und filtrirt in eine reine Flasche. Diese Flüssigkeit muss nun noch richtig gestellt werden. Als Urmaass dazu bedient man sich einer Zehentkochsalzlösung. Von chemisch reinem, in einem Platintiegel abgeknistertem Kochsalze oder durchsichtigem trockenem Steinsalze wiegt man $\frac{1}{10}$ At. oder 5,846 Grm.

genau ab, bringt diese Menge ohne Verlust in eine Litreflasche und löst das Ganze bei 14°R. zu 1 Litre auf. Um nun die Quecksilberlösung darnach zu stellen, misst man mit einer Pipette 10 CC. der Kochsalzlösung ab, fügt einige Körnchen Kaliumeisencyanid hinzu und lässt die Quecksilberlösung aus einer graduirten Pipette tropfenweise unter Umschütteln hineinfließen, bis der bleibende Niederschlag erzeugt ist. Die verbrauchten CC. Quecksilberlösung werden abgelesen und notirt. Es muss nun diese Menge so verdünnt werden, dass sie genau 10 CC. beträgt. Zu diesem Zwecke bringt man die Quecksilberlösung in eine Mischflasche, wobei man eine Kleinigkeit zurückhält, berechnet das Volum, welche sie nach dem Versuche einnehmen muss, und füllt bis dahin mit destillirtem Wasser auf, mischt durch Umrütteln durcheinander, und macht dann in gleicher Art einen Controlversuch. Gesetzt, die 10 CC. Kochsalzlösung hätten 4,5 CC. Quecksilberlösung verbraucht und man hatte in der Mischflasche 600 CC. Quecksilberlösung abgelesen, so verhält sich:

$$4,5 : 10 = 600 : 1333\frac{1}{3}.$$

Man hatte also bis zu 1333 $\frac{1}{3}$ CC. anzufüllen. Man misst nun zur Controle wieder 10 CC. Kochsalzlösung ab, und lässt nach Zusatz des Kaliumeisencyanids die vorläufig gestellte Flüssigkeit einfließen, bis der bleibende Niederschlag entsteht.

0,1 Grm. reines Chlorkalium in destillirtem Wasser gelöst und mit Kaliumeisencyanid versetzt, zeigte bei 13,2 CC. Quecksilberlösung die

ersten Spuren von Trübung, bei 13,4 CC. war die Trübung so stark als bei der Titrestellung.

Multiplircirt man diese Zahlen mit dem 10000sten Theil des Atoms des Chlorkaliums, also mit 0,007457, so erhält man:

für 13,2 CC. 0,09843 Grm. Chlorkalium,

für 13,4 CC. 0,09992 „ „

statt der genommenen 0,1 Grm.

0,3 Grm. Chlorkalium = 40,1 CC. Quecksilberlösung = 0,299 Grm. Chlorkalium;

0,2 Grm. Salmiak von 40,1 bis 77,2, also 37,1 CC. Quecksilberlösung, multiplicirt mit 0,005346 giebt 0,19834 Grm. Salmiak;

0,3 Grm. krystallisirtes Chlorbarium mit 2 At. Wasser erhielt 24,6 CC. Quecksilberlösung. Diese multiplicirt mit 0,012205, als dem 10000sten Theil des Atoms, geben 0,300243 Grm. krystallisirtes Chlorbarium.

Bei allen diesen Versuchen war die Quecksilberlösung sehr stark sauer, so dass sie mit den beiden anderen Indicatoren, phosphorsaurem Natron und Harnstoff, gar keine Fällung gab. Es ergibt sich nun hieraus, dass die salpetersaure Quecksilberlösung zur Bestimmung des Chlors in Flüssigkeiten, welche keine andere schwere Metalle enthalten, mit Zuverlässigkeit angewendet werden kann. Bei alledem kann die Methode nicht entfernt mit jener durch Silberlösung unter Anwendung des neutralen chromsauren Kalis als Indicator verglichen werden. Es sind bei letzterem die Erscheinungen viel deutlicher, die Zersetzungen absolut schärfer, und die Silberlösung kann im richtigen Verhältnisse aus ihren Bestandtheilen ohne vorherige Titrestellung mit der grössten Zuverlässigkeit dargestellt werden.

Ich wünschte nun noch den Werth der angewendeten drei Indicatoren vergleichungsweise bei demselben zu bestimmenden Chlorgehalte zu prüfen. Es wurde in drei neben einander stehende Gläser aus einer Bürette in jedes 10 CC. Zehentkochsalzlösung laufen gelassen und mit derselben möglichst neutralen Quecksilberlösung, welche mit Kaliumeisen-cyanid auf die Kochsalzlösung gestellt war, unter Anwendung der drei Indicatoren die Trübung hervorgebracht. Sie verbrauchten:

1) mit phosphorsaurem Natron 10,5 CC.,

2) mit Harnstoff . . . 14,8 „

3) mit Kaliumeisen-cyanid . . 10 „

derselben Quecksilberlösung. Der Unterschied dieser Zahlen hängt von der Wirkung der freien Salpetersäure auf den zu erzeugenden Niederschlag ab, und man sieht hieraus, dass der Harnstoff der am wenigsten brauchbare Indicator ist, dass ihm das phosphorsaure Natron folgt, und dass der beste das Kaliumeisen-cyanid ist, wie sich auch schon aus den sehr guten Resultaten der oben mitgetheilten Analysen schliessen liess.

Würde man bei Anwendung von Harnstoff die mit der Quecksilberlösung hinzukommende freie Säure immer neutralisiren, so müssten die

Resultate ebenfalls genauer ausfallen. Auch Liebig hatte dies schon bemerkt, und zur Bindung der freien Säure eine concentrirte Lösung von Glaubersalz zugesetzt. Die Verbesserung der Chlorbestimmung durch Silber macht es überflüssig, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen. Bis jetzt hatte das salpetersaure Quecksilberoxyd vor den Silber-salzen den Vorzug, dass das Ende des Versuches durch den Anfang der Reaction angezeigt wurde. Bei Anwendung der Silberlösung war sonst der Versuch beendigt, wenn kein Niederschlag (keine Reaction) mehr wahrnehmbar war. Durch Hinzuziehen des chromsauren Kali ist auch die Silberlösung in die erste Kategorie getreten, indem die Entstehung des chromsauren Silberoxyds, also eine sichtbare Reaction, das Ende des Versuches bezeichnet.

Bei der Chlorbestimmung im Harn gab mir eine möglichst neutrale Quecksilberlösung, welche auf Kaliumeisencyanid gestellt war, gute Resultate.

5,85 CC. Harn erforderten:

- 1) 16,3 CC. Silberlösung,
- 2) 16,4 CC. Quecksilberlösung,
- 3) 16,35 CC. „

Aus dem Versuche 1) kann ich schliessen, dass die Versuche 2) und 3) richtig sind, aber nicht umgekehrt. Der Zusatz von Kaliumeisencyanid zum Harn gab keine richtige Resultate. Es entstehen viel zu frühe Trübungen, welche jede Beurtheilungen über den Verlauf der Operation unmöglich machen. In einem Harn, welcher bei 16,3 CC. Quecksilberlösung eine bleibende Trübung zeigte, erschien unter Zusatz von Kaliumeisencyanid schon eine solche bei 5 bis 6 CC. Quecksilberlösung; dieselbe nahm bei fernerm Zusatz langsam zu, allein an der bedeutsamen Stelle von 16,3 CC. konnte keine deutliche Veränderung mehr wahrgenommen werden. Wenn also die salpetersaure Quecksilberoxydlösung bei reinen Chloriden durch den Zusatz von Kaliumeisencyanid wesentlich gewonnen hat, so dehnt sich dieser Vortheil nicht auf die Harnanalyse aus, und es wird bei dieser wohl die Anwendung der Silberlösung den Vorrang behalten.

Ueberhaupt bezweifle ich, ob die Quecksilberlösung häufige Anwendung wird finden können, wegen der ungemeynen Empfindlichkeit, welche das Kaliumeisencyanid gegen die kleinsten Spuren gelöster Metalle hat, indem man selten eine zur Analyse sich darbietende Substanz so frei von diesen Körpern finden wird, dass sie nicht schon von selbst eine Trübung veranlasste. Auch hier wird die Silberlösung den Vorzug behaupten.

Die Bestimmung des Chlors in Mineralwassern ist so leicht und einfach, dass man sie ganz bequem an der Quelle selbst vornehmen kann, wenn man mit den Flüssigkeiten, einer Pipette und einer Bürette versehen ist. Da die Gehalte der Mineralwasser meistens auf 10000 Theile angegeben werden, damit die Hauptbestandtheile wenigstens als ganze

Zahlen erscheinen, so kann man die Analyse sogleich so einrichten, dass die verbrauchten CC. Silberlösung die Theile in 10000 Theilen Mineralwasser angeben. Dies findet statt, wenn man von dem Mineralwasser 58,46 CC. aus einer Pipette auslaufen lässt und zur Analyse verwendet. Bei eigentlich salinischen Wassern würde man zu viel Silber bei einer solchen Menge Wasser gebrauchen, und man misst 5,85 CC. ab, wo alsdann die verbrauchten CC. Silberlösung die Theile Kochsalz im Litre oder in 1000 Raumtheilen angeben. Dies ist aus Folgendem vollkommen einleuchtend. Die Zahl 58,46 ist das Atomgewicht des Kochsalzes, und zehnmal so viel, als in 1 Litre Zehntkochsalzlösung enthalten ist. Es würden also 10 Litre oder 10000 CC. Silberlösung dazu gehören, um diese Menge Kochsalz zu zersetzen; folglich stellt jeder CC. Silberlösung den zehntausendsten Theil obiger Kochsalzmenge vor, oder 1 Thl. Kochsalz in 10000 Volumen Wasser. Hat man 5,85 CC. Wasser abgemessen, so würde es, wenn es nur Kochsalz wäre, 1000 CC. Silberlösung erfordern; es ist also jeder CC. Silberlösung gleich 1 Theil Kochsalz in 1000 Volumen Wasser. Zur praktischen Anwendung wurden 58,46 CC. Heilbrunnen, eine Mineralquelle im Brohlthale, abgemessen, mit chromsaurem Kali versetzt und bis zur röthlichen Färbung Silberlösung zugesetzt.

Es wurden 1) von 44,5 bis 61,6 oder 17,1 CC. Silberlösung verbraucht.

2) Von 61,6 bis 78,7 ebenfalls 17,1 CC. Silberlösung. Der Versuch heisst, in Worten ausgedrückt: 10000 CC. Heilbrunnen enthalten 17,1 Grm. Kochsalz; oder 1 Litre enthält 1,71 Grm. Kochsalz.

Es wurden nun viermal hintereinander 10 CC. desselben Wassers herausgezogen und dem Versuche unterworfen. Als Mittel der sehr nahe übereinstimmenden Zahlen wurde 2,92 CC. Silberlösung gefunden. Diese, nach Nro. 117 der Tabelle auf Kochsalz berechnet, geben: 0,01707 Grm. Kochsalz in 10 CC. Wasser, also 17,07 Grm. in 10000 CC., sehr nahe wie oben. Eine ältere Analyse desselben Mineralwassers von Professor Bischof in Bonn giebt 16,666 Theile in 10000 an.

Ganz besonders nützlich ist die Chlorbestimmung bei natürlichen Trinkwassern und Brunnen. Da das chromsaure Silberoxyd nicht absolut unlöslich ist, so würde bei einem sehr kleinen Gehalte von Chlormetall eine zu grosse Menge Wasser tingirt werden müssen. $\frac{1}{2}$ Litre destillirtes Wasser mit chromsaurem Kali versetzt, zeigte erst bei einem Zusatze von 16 bis 18 Tropfen Silberlösung einen sichtbaren rothen Niederschlag. In diesem Falle dampft man das mit etwas kohlensaurem Natron versetzte Wasser auf ein kleineres Volum ein und macht alsdann den Versuch.

1 Litre hiesiges Brunnenwasser zur Trockne eingedampft und wieder gelöst, erforderte 17,15 CC. Silberlösung. Das giebt 0,10025 Grm. Kochsalz im Litre.

Ueber die Löslichkeit des chromsauren Silberoxyds
in Wasser.

Da die Löslichkeit des chromsauren Silberoxyds von Einfluss auf das Resultat obiger Analyse ist, so wurde dieser Punkt einer besonderen Untersuchung unterworfen. Reines neutrales chromsaures Kali wurde in destillirtem Wasser gelöst und mit neutralem salpetersauren Silberoxyd gefällt, aber so, dass chromsaures Kali im Ueberschuss blieb, was an der gelben Farbe des Filtrats zu erkennen war. Dieses wurde mit einigen Tropfen Kochsalzlösung versetzt, wodurch eine schwache Opalisirung entstand. Die Flüssigkeit wurde warm gestellt, allein es schied sich doch kein Chlorsilber in Flocken ab.

Das Abwaschwasser hatte immer einen schwachen Stich ins Gelbe. Als das Pulver vollkommen ausgesüsst war, erzeugte das ablaufende Wasser mit Kochsalzlösung eine etwas stärkere Trübung, als Anfangs die concentrirte Salzlauge. Es wurde ein Theil des vollkommen ausgewaschenen Salzes mit destillirtem Wasser zusammengebracht und häufig geschüttelt, dann noch 24 Stunden stehen gelassen. Es wurden 100 CC. mit einer Pipette herausgenommen und in einen leichten Porzellantiegel verdampft. Der Rückstand wog 0,015 Grm. Demnach ist 1 Thl. chromsaures Silberoxyd bei 14° R. löslich in 6666,6 CC. oder Grm. Wasser.

Es wurde nun von dem nassen ausgewaschenen chromsauren Silberoxyd eine Quantität mit destillirtem Wasser vermischt, zum Kochen erhitzt und 10 Minuten im Kochen erhalten, die heisse Flüssigkeit auf ein Filtrum gegossen und das durchgelaufene in die Kochflasche zurückgegossen, bis Trichter und Filtrum kochend heiss waren. Nun wurden 100 CC. ablaufen gelassen und das Glas mit der deutlich gelb gefärbten Flüssigkeit in kaltes Wasser gesetzt. Es setzte dabei einen geringen Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd ab. Die 100 CC. hinterliessen 0,027 Grm. chromsaures Silberoxyd. Es ist demnach das chromsaure Silberoxyd in 3704 Theilen siedenden Wassers löslich. Für die Silberanalyse mit chromsaurem Kali geht daraus das Resultat hervor, dass man nicht überflüssig verdünnen soll, dass man sehr verdünnte Flüssigkeiten (Brunnenwasser, Flusswasser) erst durch Eindampfen concentriren soll, und dass man warme Flüssigkeiten nicht messen soll.

Viertes Capitel.

Chlor, Brom und Jod in salzartigen Verbindungen zusammen.

119) 1 CC. Silberlösung = 0,014343 Chlorsilber.

Wenn diese drei Salzbilder alle zusammen oder je zwei zusammen in einer Verbindung vorkommen, so kann man, wegen der grossen Aehnlichkeit des chemischen Verhaltens derselben, eigentliche Trennungsmethoden in den meisten Fällen nicht anwenden, sondern die Bestimmung geschieht auf indirectem Wege.

Man kann Chlor und Jod annähernd durch die Löslichkeit des Chlorsilbers in Ammoniak und die Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit des Jodsilbers trennen. Die Resultate gehören aber nicht zu den schärfsten.

Ausserdem lässt sich Jod durch sein Verhalten zu neutralem Eisenchlorid von Chlor und Brom trennen. Da ein eigentliches Eisenjodid nicht zu existiren scheint, oder sich wenigstens durch blosse Erhitzung in Eisenjodür und Jod trennt, so kann man aus einer Jodverbindung durch Destillation mit überschüssigem Eisenchlorid die ganze Menge des Jods als solches ausscheiden und am besten nach der Arsenikmethode maassanalytisch bestimmen.

Es bleibt alsdann in der Flüssigkeit eine dem Jod entsprechende Menge Eisenchlorür, welche mit Chamäleon bestimmt werden kann. Wenn demnach alle drei Salzbilder zugleich vorhanden sind, so kann man das Jod durch die genannte Methode isoliren und allein bestimmen. Wollte man im Rückstande der Destillation noch das Chlor und Brom bestimmen, so müsste man statt des Eisenchlorids ein anderes Eisenoxydsalz, beispielsweise schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniak oder schwefelsaures Eisenoxydkali (Eisenalaun) anwenden. Im Allgemeinen kommen aber die drei Salzbilder sehr selten zusammen vor, und der häufigste Fall ist jener, wo viel Chlor mit wenig Brom (Mutterlaugen der Salinen), viel Chlor mit wenig Jod (Kelp, Varec), oder viel Jod mit wenig Chlor (künstliche Jodpräparate, unreines Jodkalium) zusammen vorkommen.

Chlor und Brom *).

Diese beiden Körper können analytisch gar nicht getrennt werden. Die Löslichkeit beider Silberverbindungen in Ammoniak ist sehr wenig

*) Vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 93, S. 76.

verschieden, und es giebt auch bis jetzt keinen Körper, welcher einen der beiden Stoffe ohne den anderen durch Destillation zu trennen erlaubte. Es bleibt also ihre Trennung, wie bisher, der indirecten Methode überlassen. Die älteste und gewöhnlichste Art der Ausführung besteht darin, dass man einen Theil von dem bromhaltigen Silberniederschlage, dessen Gewicht im Ganzen bestimmt wurde, in einem Strome von Chlorgas erhitzt, bis er keine Gewichtsabnahme mehr zeigt, und aus dem ermittelten Gewichtsverluste das Brom berechnet.

Eine Modification besteht darin, dass man den gemischten Niederschlag ganz und gar in einer Kugelhöhre mit Wasserstoffgas reducirt, und aus dem Gewichte des trockenen Niederschlags und jenem des darin enthaltenen metallischen Silbers das Brom berechnet, oder endlich, dass man den Niederschlag mit Zink reducirt, was jedoch Rose als ungenau verwirft.

Alle diese Operationen sind sehr mühsam; sie erfordern ein mehrere Stunden dauerndes Glühen und Entwickeln des Chlorgases, so wie viele Wägungen, und dürfen nur mit kleinen Mengen Substanz ausgeführt werden, wenn die Operation nicht Tage lang dauern soll. Dadurch wird von einem Theile auf das Ganze geschlossen und der Fehler in jedem Falle multiplicirt.

Eine wesentliche Verbesserung hat die Methode durch Fehling erhalten, welcher entdeckte, dass bei theilweiser Fällung der Chlor- und Bromverbindung mit Silber der ganze Bromgehalt in dem ersten Niederschlage enthalten sei. Denn obschon Chlor grössere Affinität zu den Metallen hat, als das Brom, so veranlasst dennoch die grössere Unlöslichkeit des Bromsilbers gegen das Chlorsilber einen allmäligen Austausch, bis alles Brom gefällt ist.

Es gehört deshalb zur vollständigen Fällung eine längere Digestion des Niederschlags und öfteres Umschütteln, damit alles Brom wirklich in den Niederschlag komme. Warum Fehling eine Erwärmung des Niederschlags in der Flüssigkeit vermieden haben will, konnte ich nicht finden, da eine solche bei genügender Verdünnung und späterer Abkühlung die Zersetzung nur beschleunigen musste.

Fehling behandelt nun einen bestimmten Theil des gewogenen Niederschlags in einer Kugelhöhre mit Chlorgas in bekannter Weise.

Um diese so langwierige, auch leicht zu Täuschungen und Fehlern führende Methode, wenn unzersetzte Bromsilberüberreste umhüllt bleiben, zu vermeiden, habe ich die Sache gerade umgekehrt. Ich wäge das reine Silber, was ich zur Fällung nehme, und wende dies ganz an. Bestimme ich nun noch das Gewicht des aus dem Silber erhaltenen Niederschlags, so habe ich alle Data, um das Brom zu berechnen. Es lässt sich nicht leicht ein Körper reiner darstellen und schärfer abwägen, als reines ausgewalztes Silber. Nachdem man das Silber in derjenigen Menge abgewogen hat, dass es in jedem Falle hinreicht, den ganzen Bromgehalt und noch einen Theil des Chlorgehaltes zu fällen, bringt

man es in eine Kochflasche, löst es in verdünnter Salpetersäure ohne Verlust auf, und fügt die zu untersuchende Flüssigkeit, gewogen oder gemessen, hinzu. Man lässt das Ganze 24 Stunden unter öfterem Umrütteln stehen und bestimmt das Gewicht des Niederschlages. Das kann mit oder ohne Filtration geschehen. Im ersten Falle bringt man den ganzen Niederschlag auf ein Filtrum, dem man ein anderes von demselben Papiere ganz gleich gemacht hat. Nach gehörigem Auswaschen trocknet man beide Filter in demselben Raume, zuletzt bei mindestens 120° C. (96° R.), legt beide zwischen zwei Paar ganz gleich gemachten Uhrgläsern auf die Wage, und bestimmt das Mehrgewicht des mit dem Niederschlage versehenen Filters.

Ohne zu filtriren lässt man die Flüssigkeit in einem vorher gewogenen Porzellantiegel absetzen, zieht die klare Flüssigkeit mehrermal mit einem Quetschhahnheber ab, bis das Wasser auf Platinblech keine Flecken mehr lässt, trocknet dann aus und bestimmt das Gewicht des Niederschlages. Da von dem Silberniederschlag immer kleine Theilchen auf der Oberfläche schwimmen, so hat man Sorge zu tragen, dass man mit dem Heber nur den mittleren Theil herausziehe.

Man hat demnach zwei Thatsachen: 1) das absolute Gewicht des brom- und chlorhaltigen Silberniederschlags durch unmittelbare Wägung; 2) das Gewicht des darin enthaltenen Silbers aus der zur vollständigen Fällung beider Körper nöthigen Silbermenge.

Wir gelangen nun durch folgende Betrachtung zur Berechnung des Broms und des Chlors in der Verbindung.

Bei der gleichen Menge Silber wiegt Bromsilber mehr als Chlorsilber, und zwar gerade so viel, als das Atom Brom schwerer ist, als das Atom Chlor. 187,94 Bromsilber geben, wenn man durch einen Strom Chlorgas das Brom in der Hitze austreibt, 143,43 Chlorsilber. Wir machen die letzte Operation nicht, sondern berechnen die Menge des Chlorsilbers aus den verbrauchten CC. Silberlösung. Jeder CC. entspricht

$\frac{1}{10000}$ Atom oder 0,014343 Grm. Chlorsilber. Wir haben also die verbrauchten CC. Silberlösung mit 0,014343, wozu Nr. 119 der Tafeln dient, zu multipliciren, um das Gewicht des dem Silber entsprechenden Chlorsilbers zu erhalten.

Der Unterschied zwischen 1 Atom Bromsilber (187,94) und 1 Atom Chlorsilber (143,43) ist 44,51, und es ist einleuchtend, dass für 1 Atom Bromsilber, welches 1 Atom Brom enthält, dieser Unterschied constant ist.

Wegen dieser Proportionalität fragen wir, mit welcher Zahl man den gefundenen Unterschied multipliciren müsse, um Brom zu erhalten. Es ist also:

$$44,51 \cdot x = 79,97, \text{ woraus der zu suchende Factor} = \frac{79,97}{44,51} \\ = 1,796 \text{ sich herausstellt.}$$

Man hat also den Unterschied zwischen dem gewogenen Brom und Chlorsilberniederschlag und dem berechneten reinen Chlorsilber mit 1,796 zu multipliciren, um das Brom in Grammen zu erhalten.

Der Niederschlag mag so viel Chlorsilber enthalten, wie immer, dies übt auf das Resultat keinen Einfluss. Denn wäre er reines Chlorsilber, so würde er so viel wiegen, als die Berechnung aus dem Silber ergibt. Es existirte alsdann keine Differenz, folglich wäre auch der Bromgehalt Null.

In gleicher Art kann man auch den Chlorgehalt berechnen. Die Differenz 44,51 ist auch proportional mit 1 At. Chlor. Man sucht also die Zahl, womit die Differenz zu multipliciren ist, um das Chlor zu erhalten, in gleicher Art durch den Ansatz:

$$44,51 \cdot x = 35,46$$

$$\text{woraus } x = \frac{35,46}{44,51} = 0,796.$$

Die beiden Zahlen 0,796 und 1,796 verhalten sich wie die Atomgewichte des Chlors und Broms, aus denen sie durch Division mit derselben Zahl (44,51) entstanden sind.

Es ist einleuchtend, dass je grösser der Bromgehalt des Gemenges ist, desto grösser auch die Gewichts-differenz des gemischten und des auf Chlorsilber berechneten Niederschlages ist, und dass alsdann das Resultat zuverlässiger werden müsse. Da in den meisten Fällen der Bromgehalt gegen den Chlorgehalt sehr klein ist, so ist dem Umstande einer grossen Differenz kein Vorschub geleistet. Darin besteht schon der Vorzug von Fehling's Methode, dass er durch theilweise Fällung einen weit bromreicheren Niederschlag erhält. Ich habe, diesen Weg verfolgend, ein noch schöneres Resultat erhalten, indem ich das Brom isolirte und dadurch einen Niederschlag erzeugte, der den ganzen Bromgehalt einschliesst und so rein ist, dass er gelb erscheint.

Wenn man Bromsalze mit Salzsäure und Braunstein destillirt, so geht erst alles Brom über, und man kann den Moment, wo das letzte Brom übergeht, ganz scharf erkennen, indem in der Röhre gelb und farblos dicht an einander stossen. Es kommt nicht darauf an, dass nicht auch etwas Chlor übergehe, wenn nur alles Brom übergegangen ist.

Das Brom leite ich in überschüssiges Ammoniak, worin sich Bromammonium bildet. Dieses wird mit Salpetersäure angesäuert, und unter Zusatz von chromsaurem Kali mit Zehent Silberlösung ausgemessen. Der Niederschlag ist licht citronengelb und fast reines Bromsilber, dessen Gewicht bestimmt wird.

Aus dem Gewicht des gewogenen und des zu Chlorsilber berechneten Niederschlages findet man, wie oben, das Brom. Diese Methode ist ganz besonders am Platze, wenn der Bromgehalt allein mit grosser Schärfe bestimmt werden soll, wie in den Mutterlaugen der Salinen, wo der Chlorgehalt eine fast gleichgültige Sache ist.

Anwendungen dieser Methoden mit Belegen sind an der bezeich-

neten Stelle der Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 93, S. 76, von mir mitgetheilt worden.

Chlor und Jod.

Das Jod kann vom Chlor durch Eisenchlorid getrennt und für sich bestimmt werden. Ausserdem ist die indirecte Methode ebenfalls zulässig, und wird in ganz gleicher Art, wie bei Brom und Chlor ausgeführt.

Ich stellte folgende Analyse an: 0,2 Grm. reines trockenes Jodkalium wurde mit chromsaurem Kali versetzt und mit Silberlösung ausfiltrirt. Es wurden 12,2 CC. verbraucht. Diese berechnen sich (nach Nr. 98) auf 0,2025 Grm. Jodkalium. Dann wurden 0,2 Grm. reines Chlorkalium dazu geworfen, und aus derselben Bürette auch dieses ausgemessen. Es wurden im Ganzen 39,15 CC. Silberlösung, als auf das Chlorkalium 26,95 CC. verbraucht. Diese berechnen sich zu 0,20096 Grm. Chlorkalium. Ich habe diese getrennten Fällungen vorgenommen, um schon eine Controle über die richtigen Bestimmungen der Bestandtheile einzeln zu haben. Bei einer wirklichen Analyse, wo die beiden Bestandtheile von vorn herein gemischt waren, würde ich einfach nur die Endzahl 39,15 CC. Silberlösung erhalten haben.

Der getrocknete gemischte Niederschlag wog 0,672 Grm., und 39,15 CC. Silberlösung berechnen sich zu 0,561 Grm. Chlorsilber. Die Differenz beider Zahlen ist 0,111, und diese, mit 1,3878 multiplicirt, geben 0,154 Grm. Jod. Nach der Berechnung ist aber 0,153 Grm. Jod darin enthalten; also eine sehr befriedigende Uebereinstimmung.

Der Factor 1,3878 wurde in derselben Art, wie oben beim Brom und Chlor, gefunden. Der Unterschied von 1 At. Jodsilber und 1 At. Chlorsilber, oder, was dasselbe ist, von 1 At. Jod und Chlor ist 126,88 — 35,46 = 91,42. Womit ist die Differenz zu multipliciren, um Jod zu erhalten?

$$91,42 \cdot x = 126,88,$$

$$\text{also } x = \frac{126,88}{91,42} = 1,3878 *).$$

Ebenso wird der Chlorgehalt gefunden, wenn man die Differenz mit $\frac{35,46}{91,42} = 0,3878$ multiplicirt.

*) Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, dass in H. Rose's ausführlichem Handbuche der analytischen Chemie von 1851. Bd. II. S. 611 durch einen Druckfehler die Zahl 1,682 statt obiger Zahl zum gleichen Zwecke aufgenommen ist. Leider war das vortrefliche Werk schon ganz edirt, ehe der Druckfehler bemerkt wurde. Dass es nur ein solcher ist, geht daraus hervor, dass in der vierten Auflage von 1838, Bd. II, S. 577, die richtige Zahl, nach dem damaligen Atomgewichte, steht. Ich glaube meinem verehrten Lehrer gefällig zu sein, wenn ich die Besitzer seines Werkes zur Correctur dieses Druckfehlers auffordere, welcher für Analytiker so überaus unangenehme Folgen haben kann, indem man bei dem richtigsten und genauesten Arbeiten nur vollkommen falsche Zahlen erhalten muss.

Man sieht hier, wie oben, dass der erste Factor gerade um eine Einheit grösser ist als der letzte. Der Grund davon liegt in der Formel, woraus der Factor abgeleitet ist. Für Jod war der Factor $\frac{J}{J-Cl}$ und für Chlor $\frac{Cl}{J-Cl}$. Zieht man den zweiten vom ersten ab, so ist:

$$\frac{J}{J-Cl} - \frac{Cl}{J-Cl} = \frac{J-Cl}{J-Cl} = 1.$$

Die Differenz der beiden Factoren ist also immer 1.

Eine ausführliche Untersuchung über Jodbestimmung, namentlich im Harn, hat Kersting *) mitgetheilt.

Derselbe suchte zunächst das Jod durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure auszuschcheiden. Ich halte diese Wahl für sehr verfehlt, denn da Schwefelsäure in schweflige Säure übergeht, und diese gleichzeitig mit Jod entweicht, so wird in der Vorlage bereits wieder einer Wechselwirkung zwischen Jod und schweflige Säure statt gefunden haben, und das Jod kann nicht mehr nach dem Princip der Oxydationsanalyse durch Messen bestimmt werden. Es bleibt dann nichts übrig, als das Jod gänzlich mit schwefliger Säure in Jodwasserstoff überzuführen, und durch eine Fällung zu bestimmen. Da aber die Schwefelsäure aus den Chloriden des Harns jedenfalls auch Chlorwasserstoff wird entwickelt haben, so ist dieser davon wieder zu trennen, und eine sehr weitläufige Analyse zu unternehmen. Hat man aber das Jod vollständig als freies Jod durch Eisenchlorid ausgeschieden und übergetrieben, so bedarf es nur einer jodometrischen Bestimmung nach dem Princip der Oxydationsanalyse, um sogleich ein zuverlässiges Resultat zu erhalten.

Kersting hat ferner eine maassanalytische Bestimmung des Jods durch Palladiumchlorür versucht, indem er die Abklärung der durch Fällung von Jodpalladium gebräunten Flüssigkeit abwartet, welche bei höherer Temperatur leichter stattfindet. Er lässt die Operation in der Art ausführen, dass man in ein 200 — 300 CC. Glas 10 CC Palladiumchlorürlösung (von $\frac{1}{2370}$ Gehalt an Metall) bringt, und nun tropfenweise aus der Bürette die zu untersuchende Flüssigkeit mit dem Jodmetallgehalt hinzufügt, schüttelt und erwärmt. „Von der bald klar abgestandenen Flüssigkeit giesst man etwas in zwei farblose Reagenzgläser ab, so dass sie beide etwa einen Zoll hoch gefüllt sind. Wenn man nun dem einen Glase noch einige Tropfen zusetzt, so kann man durch Vergleichung mit dem anderen gut sehen, ob sie noch Bräunung hervorbringt. Man fügt nach Gutdünken die nöthige (?) Menge Jod (?) hinzu, u. s. w.“

Man ersieht hieraus, dass diese Methode eigentlich keine Ansprüche auf die Qualitäten einer Maassanalyse macht, da auch hier der Verfasser schliesslich einmal filtrirt haben will. Statt alle des Hin- und Her-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 87, S. 19.

giessens hätte man einfacher vollständig gefällt und einmal filtrirt. Ein Absetzen des Niederschlages im Urin selbst kann natürlich nicht stattfinden, und es muss deshalb eine Destillation des Jods vorangehen. Bei kleinen Mengen Jod, wo man die Palladiummethode vielleicht anwendet, ist aber eine Destillation eine gar nicht zu empfehlende Arbeit.

Endlich hat Kersting noch eine dritte Methode vorgeschlagen, welche „eben so scharf und zugleich bequemer auszuführen ist, als die vorher beschriebene.“ Sie gründet sich auf die Erscheinung, dass Quecksilberchlorid blaue Jodstärke durch Bildung von Quecksilberjodid und Chlor entfärbt. Das setzt also voraus, dass das Jod bereits im freien Zustande vorhanden sei, oder durch Bromwasser in solchen gesetzt werde. Da jedoch dieser ganze Vorgang durch gleichzeitige Gegenwart von freien Mineralsäuren, Essigsäure und ihre Salze, Chlormetalle und Brommetalle, freie Alkalien, stark oxydirende Säuren, schweflige Säure, organische Stoffe vollkommen gestört und unmöglich gemacht wird, so wollen wir von der Beschreibung der dazu nöthigen Flüssigkeiten und Apparate Abstand nehmen.

Fünftes Capitel.

S i l b e r.

Namen	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Kochsalzlös. = 1 P. Substanz.	1 CC. Zehntkochsalzlösung ist gleich
Silber	Ag	07,97	1,08 Grm.	0,010797 Gr.

Die Silberbestimmung ist die umgekehrte Operation der Chlorbestimmung. Wenn eine titrirte Kochsalzlösung keine sichtbare Trübung mehr in einer Silberlösung hervorbringt, so ist die Operation beendet. Hatte man zur Silberlösung vorher chromsaures Kali hinzugefügt, so würde das Verschwinden der rothen Farbe des chromsauren Silberoxyds das Ende der Reaction andeuten. Da die trübe Flüssigkeit, wenn Silber im Ueberschuss ist, sich leichter abklärt, als bei Ueberschuss von Kochsalz, und da das Verschwinden der rothen Farbe des chromsauren Silberoxyds weniger schnell und deutlich ist, als das Eintreten derselben, so bedient man sich besser bei dieser Operation des chromsauren Kalis nicht. In den meisten Fäl-

len ist auch das Silberoxyd mit anderen Metalloxyden vereinigt, welche mit dem chromsauren Kali Niederschläge geben und es schon deshalb ausschliessen. Nur in den äusserst seltenen Fällen, wo neben dem Silberoxyd keine andere Basen als Alkalien vorhanden wären, liesse es sich anwenden, wie etwa bei der Analyse reiner Silbersalze. So wie nun die Anzeige des chromsauren Kalis wegfällt, so muss die Abklärung der Flüssigkeit durch Schütteln um so vollständiger eintreten, da gegen Ende der Operation der Niederschlag oder die Trübung von selbst schwächer wird. Silberanalysen kommen in Menge und als Hauptarbeit in den Controlbüreaus der Münzen und in den Affinirungsanstalten vor. Ausserdem könnte jeder Silberarbeiter davon den besten Gebrauch machen, so selten dies auch vorkommt.

Wir müssen zuerst die Silberanalyse nach den Grundsätzen unseres atomistischen Systems betrachten, da wir die Zehentnormalsilberflüssigkeit auch zu anderen Zwecken der Maassanalyse gebrauchen, und da wir eine entsprechende Zehentkochsalzlösung ebenfalls zur Controle der Chlorbestimmung gebrauchen. Für solche, welche nur selten eine Silberanalyse zu machen haben, und für die chemischen Laboratorien technischer Schulen würde ich den ausschliesslichen Gebrauch der atomistischen Titreflüssigkeiten empfehlen, da man damit richtige Resulte erhält. Für die erwähnten Laboratorien der Münzen und Affinirungsanstalten hat die Durchführung des Atomsystems keinen Zweck, da die Silberfällung die einzige vorkommende maassanalytische Operation ist. Diese bedienen sich deshalb empirischer Titreflüssigkeiten, welche auf die Einheit des Silbers gestellt sind.

Die bei der Bestimmung des Silbers vorkommenden Maassflüssigkeiten sind dieselben, wie bei der Chlorbestimmung, nämlich Zehentkochsalzlösung mit 5,846 Grm. Kochsalz im Litre, und Zehent Silberflüssigkeit mit 10,797 Grm. metallischem Silber im Litre. Vorwaltende Säure in der Silberlösung schadet bei dieser Operation nicht. Fast in allen Fällen soll das Silber im metallischen Zustande bestimmt werden.

Man wägt deshalb die Legirung, was sie in den meisten Fällen ist, wie Werksilber und Münzen, im Atomverhältniss ab, nämlich $\frac{1}{100}$ At. oder 1,0797 Grm., oder was damit fast gleichbedeutend ist, 1,08 Grm. Ein für allemal kann man sich ein solches Gewicht aus Neusilberblech darstellen, und dies zum Abwägen des Silbers benutzen. Man nennt es das Silbergewicht. Man bringt die abgewogene Probe in eine mit Glasstopfen versehene Flasche von 300 bis 400 CC. Inhalt, giesst 6 bis 8 CC. reiner Salpetersäure von geringer Stärke darauf und stellt das Glas an einen warmen Ort, in ein Sand- oder Wasserbad, bis die Metalllegirung gelöst ist. Man bläst das Salpetergas mit einer Glasröhre aus der Flasche, und bringt dieselbe unter die mit Zehentkochsalzlösung gefüllte und 100 CC. haltende Bürette mit Quetschhahn. Man lässt die Kochsalzlösung im Strahl einlaufen, wobei sich alsbald ein dickes, weisses Gerinnsel von Chlorsilber bilden wird. Man schüttelt leicht um, wo-

durch sich der Niederschlag so weit ballt, dass man in der überstehenden Flüssigkeit die Wirkung eines neuen Zusatzes von Kochsalzlösung erkennen kann. Dies ist anfänglich ganz unzweifelhaft, und nur wenn der entstehende Niederschlag schon dünner wird, muss man durch heftiges Schütteln des geschlossenen Glases die Abklärung befördern. Um die Erscheinung sichtbarer zu machen, stellt man das Gefäss auf eine schwarze Unterlage. Sobald die Erkennung anfängt schwierig zu werden, muss man länger absetzen lassen, und um hierbei die Einwirkung des Lichtes abzuhalten, stürzt man über das Glas eine cylindrische Hülle von schwarzem Packpapier. Erwärmung befördert das klare Absetzen ungemein. Man lässt nun immer nur zwei Tropfen der Silberflüssigkeit einfließen, bewegt ganz leise, und bemerkt, ob sich in der Flüssigkeit eine weisse Schicht von Chlorsilber bildet. Sobald diese sicher bemerkt worden ist, schüttelt man wieder um und stellt zum Absetzen hin. Bei dem Umschütteln bleibt immer eine bedeutende Menge Chlorsilber an den Wänden des Glases hängen, welche die Beobachtung der Flüssigkeit erschwert. Um dieses Chlorsilber abzuspülen, dreht man das Glas in schiefer Lage einmal um seine Längsachse. Es werden dann der Reihe nach die Wände mit der bereits abgeklärten Flüssigkeit abgespült und klar. Sobald ein Tropfen nach einigen Augenblicken keine Trübung mehr verursacht, ist der Versuch beendet, und man zieht den letzten Tropfen noch ab. Um dies mit Sicherheit thun zu können, lässt man versuchsweise einige Cubikcentimeter in Tropfen abfallen und zählt diese. Die Anzahl der Tropfen auf ein Cubikcentimeter ist sehr verschieden und hängt von der Gestalt und Befeuchtung der Ausflussspitze ab. Sie kann zwischen 14 bis 30 schwanken. Es ist deshalb ganz unzulässig, einen Tropfen als eine bestimmte Grösse anzunehmen, sondern man muss seinen Werth an dem Instrumente selbst, womit man arbeitet, ablesen. Gewöhnlich gehen 24 bis 26 Tropfen auf 1 CC. Angenommen, es gingen 25 Tropfen auf 1 CC., so ist der Werth eines Tropfens 0,04 CC., und diesen Werth kann man von der genau abgelesenen Menge Kochsalzlösung abziehen.

Dies ist das Verfahren, wenn man einen Silbergehalt, der vorher nicht annähernd bekannt ist, in einer einzigen Operation bestimmen will. Die Bürette fasst 100 CC., ist 550 bis 600 Millimeter in der Theilung lang, 16 bis 17 Millimeter weit und hält 5tel CC. direct aufgetragen. $\frac{1}{5}$ CC. ist = $\frac{1}{5}$ Procent Silber. Eine solche Bürette ist ein werthvolles Instrument. Sie muss nach der Theilung noch einmal in ihren ganzen Zehnern mit destillirtem Wasser abgelesen werden.

Man wendet ein, dass bei diesem Verfahren die Bürette zu keiner anderen Analyse gebraucht werden kann, bis die erste vollendet ist. Es ist dies zwar das gewöhnliche Sachverhältniss, allein bei dieser Analyse, wegen der zum Absetzen nöthigen Zeit, etwas störend. Ein anderer Einwurf beruht darin, dass eine Bürette von der angegebenen Grösse und Weite, wenn sie in einem Zuge bis 80 oder 90 CC. ausgelaufen ist,

Handwritten text at the bottom of the page, likely bleed-through from the reverse side.

in einem halbstündigen Stehen 0,2 bis 0,3 CC. Flüssigkeit von den Wänden herabrinnen lässt, so dass der abgelesene Stand um diese Grösse steigt. Bei der Graduierung ist die Bürette nicht so lange stehen gelassen worden, und es muss deshalb ein kleiner Fehler dadurch eintreten, dass die Bürette anders gebraucht wird, als sie graduirt worden ist. Diesen Nachtheil corrigirt man in der folgenden Art.

Man lässt aus der grossen 100 CC. Bürette die Kochsalzlösung, wenn sie nur noch eine schwache Trübung hervorruft, bis auf das nächste volle Cubikcentimeter ablaufen, notirt diese Zahl, und hat diese Bürette nun nicht mehr nothwendig. Eine zweite engere Bürette, welche direct in 10tel CC. eingetheilt ist und im Ganzen 20 bis 30 CC. fasst, dient zum Vollenden der Arbeit. Man lässt aus dieser jedesmal $\frac{1}{10}$ CC. auslaufen und beobachtet die Erscheinung. Hat das letzte 10tel CC.

keine Trübung mehr hervorgebracht, so rechnet man es nicht an, addirt aber die aus der kleinen Bürette ausgelaufenen CC.



1 CC. Pipette.

und ihre Brüche zu den aus der grossen Bürette ausgelaufenen. Die CC. geben ohne weiteres die Procente Silber an, und, wenn man das Komma um eine Stelle rechts setzt, die Tausendtheile Silber, wie dies beim Silber üblich ist. Die erste Methode wurde mit einer Bürette und einer Flüssigkeit ausgeführt, die zweite mit zwei Büretten und einer Flüssigkeit, und eine noch grössere Genauigkeit erhalten wir mit zwei Büretten und zwei Flüssigkeiten. Die Kochsalzlösung mit $\frac{1}{10}$ Atom im Litre heisst systematisch Zehentflüssigkeit. Man bereitet sich nun eine Hundertflüssigkeit, indem man 100 CC. der Zehentflüssigkeit in eine Pipette aufsaugt, diese in eine Litreflasche auslaufen lässt und diese bis an die Marke mit destillirtem Wasser anfüllt. Mit dieser Hundertflüssigkeit wird die kleine Bürette angefüllt und nach jedem Schütteln ein ganzes CC. einlaufen gelassen. Würde man von dieser verdünnten Flüssigkeit viel weniger nehmen, so wäre es nicht möglich, eine sichtbare Trübung damit zu erzeugen. Dass man ganze Cubikcentimeter auslaufen lässt, hat ausserdem noch den Vortheil, dass man zu gleicher Zeit eine beliebige Menge Analysen in Gang setzen kann, indem man bei jedem Glase die Anzahl der ganzen Cubikcentimeter Hundertflüssigkeit notirt, die demselben zugesetzt worden sind. Jeder Cubikcentimeter der Hundertflüssigkeit ist $\frac{1}{10}$ CC. der Zehentflüssigkeit gleich und bedeutet $\frac{1}{1000}$ Silber oder $\frac{1}{10}$ Procent. Statt der kleinen Bürette mit $\frac{1}{10}$ CC. bedient man sich auch der Handpipette von 1 CC. (Fig. 3), welche nur einen Strich hat. Beim Beobachten einer noch nicht ganz geklärten Flüssigkeit in cylindrischen Gläsern muss man sich vor einer Täuschung hüten, die schwebenden feinen Theilchen des Chlorsilbers

werden nämlich durch Lichtbrechung an einzelnen Stellen, den sogenannten kaustischen Linien, stärker beleuchtet und erscheinen dann wie ein frischer Niederschlag. Man erkennt die wahre Natur dieses Lichteffectes daran, dass sie durch leichtes Bewegen den Platz nicht verändern, und überhaupt regelmässiger sind, als die durch Fällung entstandenen Wölkchen.

Technische Bestimmung des Silbers.

(Münzen, Werksilber, Barren.)

Die technische Bestimmung des Silbers, welche schon im Vorhergehenden angedeutet ist, geschieht als Hauptzweck in den Münzen, Affinirungsanstalten und bei den Controlbüreaus derjenigen Staaten, welche eine gesetzliche Stempelung von Silberwaaren eingeführt haben. Früher geschah diese Bestimmung durch Cupellation oder Abtreiben. Das meistens kupferhaltige Silber wurde mit reinem metallischen Blei auf einem porösen Näpfchen aus Knochenasche, Cupelle (nicht Capelle, wie es häufig geschrieben wird), eingeschmolzen und bis zur vollständigen Oxydation des Bleies und Kupfers in heller Rothglühhitze gehalten. Es oxydirten sich das Blei und das Kupfer zu Oxyd. Das an sich in dieser Temperatur unschmelzbare Kupferoxyd löst sich in dem leicht schmelzbaren Bleioxyde auf und zieht mit diesem in die poröse Masse der Cupelle, wo es einen schwarzen Kranz bildet. Schon lange bemerkte man, dass bei diesem Verfahren jedesmal ein Verlust an Silber eintrat und zwar ungleich je nach der Temperatur des Abtreibens und nach dem Gehalte des Silbers.

Dieser Verlust entstand theils durch Verflüchtigung von Silber bei der hohen Temperatur, theils durch Einziehen in die Cupelle. Wenn man reines Silber mit Blei umschmolz und wieder bis auf reines Silber abtrieb, so erlitt man einen Verlust von 1 bis 2 Tausendtel. War aber das Silber nur 900 Tausendtel haltig, so büsste man 4 bis 5 Tausendtel ein, und bei noch geringerem Gehalte noch mehr, weil nun die zuzusetzende Menge Blei und die Zeit des Abtreibens immer stieg. Es entsprang hieraus der Nachtheil, dass ein Münzdirector, der feines Silber einnahm, um es in Geldstücke von 900 Tausendtel Gehalt zu verwandeln, genöthigt war, der Legirung den wahren Werth von 903 oder 904 Tausendtel zu geben, damit sie bei der Prüfung im Laboratorium der Münzcommission dem Titre von 900 entsprechen konnte. Er erlitt deshalb bei seiner Fabrikation einen Verlust von 3 bis 4 Tausendtel, dessen Ursache nicht lange verborgen bleiben konnte. Daher rühren in der That die Klagen, welche eine neue Untersuchung des Probirverfahrens mit der Cupelle herbeiführten. Um das Factum über allem Zweifel festzusetzen, wurden in Frankreich auf dem Wege der Synthese Silberlegirungen mit Kupfer von dem Gehalte 950, 900 und 800 Tausendtel mit mathematischer Schärfe dargestellt und an die bedeutendsten Controlbüreaus von

Europa Proben zur Analyse eingesendet, und zwar nach Wien, Madrid, London, Amsterdam, Utrecht, Neapel, Hamburg, Altona, und in Paris selbst von d'Arcet und Vauquelin die Probe vorgenommen. Der Verlust an Silber betrug im Mittel 5 bis 6 Tausendtel, und erreichte in einzelnen Proben 9 bis 13 Tausendtel. Nachdem durch so viele Resultate die Ueberzeugung gewonnen worden war, dass der Werth des Silbers durchgängig zu niedrig geschätzt werde, und zwar um eine veränderliche Menge, wurde in Frankreich das neue Verfahren der Probe auf nassem Wege, und zwar mittelst der Maassanalyse, eingeführt, und hat jetzt überall das alte verdrängt. Dieses Verfahren rührt dann auch wieder von dem vortrefflichen Gay-Lussac, dem Vater der Maassanalyse, her, und ist von ihm in einer solchen Ausarbeitung und Vollendung mitgetheilt worden, dass es bis jetzt, trotz der tausendfältigen Anwendung aller Orte, noch nicht gelungen ist, dem Verfahren die kleinste Veränderung, geschweige denn Verbesserung hinzuzufügen.

Eine deutsche Bearbeitung dieses Werkchens ist im Jahre 1833 *) von Liebig besorgt worden.

Der Maassflüssigkeiten, welche hierbei angewendet werden, sind drei: zwei Kochsalzlösungen und eine Silberlösung. Da bei dieser Arbeit nur ein Zweck vor Augen schwebt, nämlich die möglichst genaue Bestimmung des Silbergehaltes, so findet die systematische Zusammensetzung der Maassflüssigkeiten nicht statt. Die Zuverlässigkeit der Resultate hängt, neben der Richtigkeit der Maassgefäße, einzig von dem richtigen Titre der Maassflüssigkeiten ab, und wir haben diesem Gegenstande unsere erste Aufmerksamkeit zu schenken.

Darstellung des reinen Silbers.

Das im Handel vorkommende Feinsilber ist zu diesem Zwecke nicht rein genug. Es enthält leicht Spuren von Gold und Kupfer. Man wähle ein möglichst reines Silber, in Ermangelung Münzen von hohem Gehalt, wie Doppelthaler, französische Franken, löse sie in Salpetersäure auf, verdünne mit Wasser und filtrire die Flüssigkeit in eine weite Flasche; in diese Lösung giesse man eine filtrirte Lösung von Kochsalz bis zu einem kleinen Ueberschuss. Ein grosser Ueberschuss würde lösend auf das Chlorsilber wirken und Verlust veranlassen. Man schüttele tüchtig um und lasse absetzen. Die überstehende blaue Flüssigkeit, wenn kupferhaltiges Silber angewendet wurde, giesse man vorsichtig ab und erneuere das Wasser in der Flasche. Man kann dazu Brunnenwasser nehmen und am besten warmes. Setzt man auch noch etwas Schwefel- oder Salpetersäure hinzu, so scheidet sich das Chlorsilber um so leichter ab. Nachdem man alles Kupfer abgewaschen hat, wovon man sich durch eine Probe mit

*) Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren. Deutsch bearbeitet nach Gay-Lussac von Justus v. Liebig. Mit 6 Kupfertafeln in Folio. gr. 8. geh. Braunschweig. Fr. Vieweg u. Sohn. 1 Thlr. 16 Ggr.

Schwefelwasserstoffwasser überzeugen kann, so bringt man das Chlorsilber in eine Schale, von welcher man die überstehende Flüssigkeit abgießt. Man versetzt das nasse Chlorsilber mit verdünnter Schwefelsäure und legt ein Stück massives Stabeisen so hinein, dass es ganz von der Flüssigkeit bedeckt werde.

Die Reduction durch Zink geht zwar leichter und reiner ab, als durch Eisen; allein das Zink enthält immer fremde Metalle, Blei und Zinn, welche sich dem Silber beimischen. Das Eisen lässt zwar auch Kohle und vielleicht etwas Kieselerde oder Graphit zurück, aber immer nur solche Stoffe, welche beim Einschmelzen des reducirten Silbers vollkommen davon getrennt werden, während die genannten Metalle aus dem Zinke dabei bleiben.

Noch reinlicher reducirt man das Chlorsilber auf galvanischem Wege. Man bringt es in einen weiten an beiden Seiten offenen Glaszylinder, dessen untere Oeffnung mit befeuchteter Thierblase verbunden ist. Diesen Cylinder hängt man schwebend in ein weiteres Gefäß, welches bis zu der Höhe des Chlorsilbers im Inneren verdünnte Schwefelsäure enthält. In die Schwefelsäure setzt man ein Stück Zink, welches mit einem Drahte versehen ist. An das Ende dieses Drahtes befestigt man einen Silberdraht oder Platinspatel, und taucht diesen in das Chlorsilber, dem man zur Vermehrung der Leitungsfähigkeit für den elektrischen Strom ebenfalls etwas Schwefelsäure zusetzt. Es fängt alsdann, ohne Berührung von Eisen oder Zink, die Reduction um den Platinspatel an und durchdringt die ganze zusammenhängende Masse des Chlorsilbers. Getrennt liegende Theilchen werden natürlich nicht reducirt, da sie nicht in den elektrischen Strom kommen.

Nachdem alles Chlorsilber reducirt ist, spült man den schwammigen Kuchen in einen Mörser und wäscht ihn mit heissem Wasser einigemal ab. Man giesst noch etwas Schwefelsäure hinzu, wodurch es sich leichter absetzt, zerrührt mit dem Pistill, und giesst öfter ab, bis alles Chlorzink ausgewaschen ist. Das Silber hat nun schon die Gestalt metallisch glänzender Blättchen angenommen. Es muss noch getrocknet und geschmolzen werden, da es immer kleine Mengen unzersetztes Chlorsilber enthält. Man presst das pulverige Silber in einen hessischen Tiegel, befeuchtet es mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, trocknet ein, und schmilzt das Silber im Essenfeuer ein. Das geschmolzene Silber giesse man auf eine horizontale muldenförmige Unterlage von festgedrücktem Kiessand, um es in einer dünnen auswalzbaren Gestalt zu erhalten. Man lasse es in Plattenform auswalzen, worin es leicht mit einer Blechscheere vertheilt werden kann.

Zum Voraus wägt man sich Portionen von 1 Grm. aufs Genaueste ab und bewahre dieselben in Papierkapseln. Endlich bereite man sich eine Lösung von 1 Grm. Silber in Salpetersäure zu einem Litre verdünnt, welche der zweiten schwächeren Kochsalzlösung an Werth gleich ist.

Die Kochsalzlösung.

Die Atomgewichte weniger Körper sind gegen einander so genau bekannt, als die des Silbers und des Kochsalzes, die Versuche von Marignac und Pelouze haben jeden Zweifel über deren Grösse gehoben, und insbesondere hat Pelouze durch dasselbe Verfahren wie bei der Silberanalyse diejenigen Mengen Kochsalz bestimmt, welche nothwendig sind, um eine bestimmte Menge reines Silber zu fällen.

Um sich chemisch reines Kochsalz zu verschaffen, löse man käufliches Kochsalz in Wasser auf, setze so viel Barytwasser hinzu, dass dieses etwas vorwaltet, was man durch ein rothes Lackmuspapier erkennen kann, filtrire und lasse einmal beinahe zur Trockenheit verdampfen. Durch den Baryt wird Schwefelsäure und Bittererde gefällt, und durch das Eindampfen der Ueberschuss des Baryts und des von ihm in Freiheit gesetzten Kalkes als kohlen saure Verbindungen abgeschieden. Den letzten Rest von Mutterlauge vor dem Eintrocknen entferne man, löse das Salz in möglichst wenig Wasser auf, filtrire und lasse in Porzellanschalen an einem warmen Orte krystallisiren. Die Krystalle werden getrocknet, im Porzellanmörser zu Pulver zerrieben und in einer Schale bei sehr starkem Feuer vollständig ausgetrocknet und in wohlverschlossenen Gläsern aufbewahrt. Ein so vorbereitetes Kochsalz behält seinen chemischen Werth sehr lange unverändert bei. Fresenius (dessen quantitative Analyse, 3te Aufl. Seite 565) fand, dass eine Menge von nahe $4\frac{1}{2}$ Grm. Kochsalz, $\frac{3}{4}$ Stunden lang an feuchter Luft stehend, nur 0,0009 Grm. im Gewicht zugenommen hatten. Erwägt man, dass eine Wägung höchstens 3 bis 4 Minuten dauert, und man sonst das Gefäss gut verschlossen halten kann, so ergiebt sich, dass man das reine Kochsalz auch in bestimmter Menge abwägen und zur Anwendung bringen kann.

Sehr reines Kochsalz kommt in der Natur als Steinsalz, *Sal gemmae*, vor. Es ist ganz farblos, durchsichtig, in würfelförmigen oder parallelepipedischen Stücken spaltbar. Dieses Salz ist so rein, dass man mit keinem Reagenz die geringste fremde Beimischung entdecken kann. Man kann dasselbe zweckmässig zur Silberbestimmung verwenden.

Man zerstoße es ebenfalls zu einem gröblichen Pulver und trocken dies bei starker Hitze aus.

Die Stärke der Kochsalzlösung muss eine solche sein, dass 100 CC. 1 Grm. reines Silber fällen, dass also im Litre so viel Kochsalz enthalten ist, um 10 Grm. Silber zu fällen.

Bedienen wir uns des Atomgewichts des Silbers von Marignac zu 1349,66 (Sauerstoff = 100), des Chlors zu 443,28, des Natriums zu 287,44, so müssen auf 1349,66 Silber 730,72 Kochsalz kommen, also auf 10 Grm. Silber 5,414 Grm. Kochsalz. Man wäge diese Menge genau ab, bringe sie ohne Verlust in eine Litreflasche und giesse destillirtes Wasser hinzu, erst bis zur Lösung des Salzes, dann bis zur Marke. Nachdem die Flüssigkeit tüchtig geschüttelt ist, wird sie einer Probe

unterworfen. Man löst 1 Grm. reines Silber in 5 bis 6 CC. verdünnter Salpetersäure und lässt aus einer Pipette 100 CC. der Kochsalzlösung hinzuströmen. Dies geschieht in einem Glase von 200 bis 300 CC. Inhalt, welches mit einem gut schliessenden gläsernen Stopfen versehen ist. Das Gemenge schüttelt man tüchtig, bis es klar geworden ist, und lasse es etwas absetzen. In der abgeklärten Flüssigkeit darf nun weder ein kleiner Zusatz von Kochsalzlösung noch von der zweiten Silberlösung eine Trübung hervorbringen. Ich habe öfters die Probe gemacht, dass aus reinen Stoffen in dieser Art bereitete Flüssigkeiten vollkommen richtig waren; dass 100 CC. dieser Kochsalzlösung die Lösung von 1 Grm. fein Silber so ausfällt, dass die abgeklärte Flüssigkeit in zwei Theile getheilt, weder mit Silberlösung noch Kochsalzlösung eine Trübung verursachen. Es ist dies Verfahren alsdann viel einfacher und leichter, als aus einer beliebigen Kochsalzlösung durch öfteres Probiren eine richtige Flüssigkeit herzustellen.

Gay-Lussac empfahl eine starke Kochsalzlösung ein für allemal durch einen Eindampfungsversuch auf ihren Gehalt zu probiren und nach diesem Resultate die Zusammensetzung der normalen Kochsalzlösung zu berechnen. Es dürfte aber hier noch viel leichter sein, sich der vollkommen gesättigten Kochsalzlösung zu bedienen, welche vielleicht von allen Salzlösungen die einzige ist, auf welche ein Unterschied in der Temperatur so gut wie gar keinen Unterschied im Gehalte macht. Auch Liebig hat sich schon in seiner Abhandlung über die Harnstoffbestimmung *) dieser Eigenschaft der gesättigten Kochsalzlösung bedient, um eine Lösung von bestimmtem Gehalt ohne Wägung darzustellen. Wir haben schon oben Seite 17 eine Analyse dieser Salzlösung mitgetheilt.

Nach Versuchen von Fuchs lösen 100 Theile Wasser 36, nach den letzten Bestimmungen von Fehling 35,91 Kochsalz auf; das specifische Gewicht der gesättigten Lösung beträgt nach Karsten 1,2046; nach Anthon 1,205; ich fand 1,204. 10 CC. der gesättigten Lösung sollen nach diesen Beobachtern 3,183 Grm. Kochsalz enthalten. Liebig fand als Mittel von vier Versuchen in 10 CC. der Lösung 3,184 Grm. Kochsalz. Um demnach eine Lösung zu bereiten, welche im Litre 5,414 Grm. Kochsalz enthielte, müsste man $\frac{5,414 \cdot 10}{3,184} = 17,004$ CC. oder gerade 17 CC. der gesättigten Lösung abpipettiren und in einer Litreflasche mit destillirtem Wasser bis an die Marke verdünnen.

Es wurden 17 CC. einer vollkommen gesättigten Kochsalzlösung, welche $\frac{1}{2}$ Jahr lang auf Steinsalzwürfeln gestanden hatte und noch stand, abpipettirt und zu 1 Litre verdünnt; dann 1 Grm. fein Silber in Salpetersäure gelöst und von obiger Lösung aus einer Vollpipette 100 CC. hinzugelassen. Nach dem Abklären durch Umschütteln wurden aus einer

*) Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 300.

1 CC. Pipette einzelne Cubikcentimeter einer zehnfach verdünnten Kochsalzlösung, welche 0,5414 Grm. Kochsalz im Litre enthielt, hinzugesetzt und nach jedem Zusatz und Beobachtung einer Trübung ein Kreidestrich gemacht. Es mussten so 11 CC. dieser verdünnten Lösung hinzugesetzt werden. Jeder Cubikcentimeter enthielt 0,0005414 Grm. Kochsalz, also die 11 CC. enthielten 0,0059554 Grm. = 0,006 Grm. Kochsalz, und auf die zehnfache Menge oder das ganze Litre betrüge das fehlende Kochsalz 0,060 Grm. und diese 0,060 Grm. sind enthalten in 0,18 CC. der gesättigten Kochsalzlösung. Es ist also auf diesem Wege ohne alle Wägung und durch eine einfache Pipettirung eine normale Kochsalzlösung erzeugt worden, welcher im ganzen Litre nur 0,060 Grm. Kochsalz fehlten. Die Correction besteht also darin, dass wir statt 17 CC. jetzt 17,18 CC. gesättigter Kochsalzlösung abstechen und zum Litre verdünnen. Es wurde nun eine solche Mischung gemacht und 100 CC. davon zur Lösung von 1 Grm. Silber gesetzt. Nach dem Umschütteln wurde 1 CC. der zweiten Kochsalzlösung zugesetzt; es entstand keine Trübung; es wurde nun 1 CC. der zweiten Silberlösung zugesetzt, umgeschüttelt und nach dem Abklären noch 1 CC. der schwachen Silberlösung zugesetzt. Es entstand keine Trübung. Die Flüssigkeit war also ganz richtig.

Nachdem man die Hauptlösung oder die normale Lösung richtig gestellt hat, bereitet man sich aus dieser die Zehentlösung. Um Verwechslung zu vermeiden, ist zu bemerken, dass die normale Lösung schon etwas schwächer ist, als unsere Zehentlösung nach dem System, und dass die Zehentlösung, nach Gay-Lussac, etwas schwächer ist, als die Hundertlösung im System. Es behalten also die Benennungen normale Lösung und Zehentlösung bei den technischen Operationen eine sonst nicht gewöhnliche Bedeutung, die nur für das Capitel gilt, worin sie vorkommt. Man sticht mit der Pipette 100 CC. normale Kochsalzlösung aus, lässt sie in eine Litreflasche fließen, und füllt diese bis an die Marke mit destillirtem Wasser an.

Bei den Analysen im System pflegen wir eine constante Menge der Probe abzuwägen und durch ungleiche Mengen der titrirten Flüssigkeit ihren Gehalt zu bestimmen. Es setzt dies voraus, dass die Bürette bis zur Vollendung der Analyse zu keiner anderen Analyse gebraucht werden kann. Bei der Silberanalyse müssen wir aus mehrfachen Gründen von diesem Verfahren abgehen und dabei wechselnde Mengen der Probe, aber gleichbleibende Mengen der titrirten Flüssigkeit nehmen.

Diese Gründe sind folgende:

1) Wenn man mehrere Analysen zugleich unternehmen will, so muss man die Bürette immer zur Disposition haben und kann sie nicht ausschliesslich zu einer Arbeit verwenden.

2) Die Weite einer Bürette, welche 100 CC. fassen soll, ist zu bedeutend, um ein sehr scharfes Ablesen zuzulassen.

3) Die ungleich lange Zeit, welche einzelne Operationen erfordern, veranlasst ein ungleiches Nachlaufen in der rasch entleerten Bürette.

4) Die einzelnen Theilstriche an einer langen Bürette können unmöglich alle so genau richtig sein, als der eine Strich an einer Pipette.

5) Die Prüfung der Kochsalzlösung muss an denselben Stellen der Messinstrumente abgelesen werden, wo auch das Ende einer Analyse stattfindet.

Die Analyse wird demnach in der Art ausgeführt, dass man von der Silberprobe eine solche Menge abwägt, dass sie ungefähr 1 Grm. Silber enthält; nach der Auflösung setzt man 100 CC. der Normalkochsalzlösung in einem Strahle zu, und nach dem Abklären durch Umschütteln vollendet man die Fällung des noch in Lösung befindlichen Silbers durch einzelne Cubikcentimeter der schwachen oder Zehentkochsalzlösung.

Es setzt dies voraus, dass man den Gehalt der Probe annähernd kenne, dass man ihn etwas schwächer schätze, um nach dem Zusatze von 100 CC. Normalkochsalzlösung noch Silber in der Lösung zu haben, weil es bequemer ist, die Arbeit durch Zusatz von Zehentkochsalzlösung zu beendigen, als bei Ueberschätzung der Probe das überschüssig zugesetzte Kochsalz mit Zehent Silberlösung zu fällen.

Die annähernde Kenntniss des Silbergehaltes erhält man durch das oben beschriebene Verfahren mit der 100 CC. in Fünftel CC. getheilten Bürette.

Man wäge deshalb 1 Grm. der Probe ab, löse sie in Salpetersäure auf und fälle sie unter der Bürette mit der normalen Kochsalzlösung, aus diesem Capitel. Man erhält den Silberwerth ganz leicht auf $\frac{1}{2}$ Procent oder fünf Tausendtel. Man ziehe nun fünf Tausendtel ab, und berechne, wie gross die Probe sein müsste, wenn sie gerade 1 Grm. Silber enthalten sollte. Hat man den Silberwerth in Tausendtel ausgedrückt, so ergibt sich die Proportion: in 1000 Legirung sind m Tausendtheile Silber enthalten, in wie viel Legirung ist 1 Gramm Silber enthalten?

Gesetzt, man habe die Probe zu 600 gefunden, so ist:

$$600 : 1000 = 1 : x$$

$$x = \frac{1000}{600} = 1,667 \text{ Grm.}$$

Man hat also in allen Fällen 1000 durch den gefundenen Gehalt der Tausendtheile zu dividiren, um diejenige Menge zu erhalten, welche 1 Grm. Silber enthält.

Wägt man also von der Probe 1,667 Grm. ab und setzt 100 CC. Kochsalzlösung zu, so ist bereits 1 Grm. Silber aus der Auflösung gefällt, und man hat nun noch jene kleine Menge zu bestimmen, welche durch die absichtliche Ueberschätzung um etwa fünf Tausendtheile noch mehr als 1 Grm. vorhanden ist. Derjenige Gehalt, welcher der Grösse der genommenen Probe entspricht, wird sogleich niedergeschrieben und als Basis festgehalten, und dazu die einzelnen Cubikcentimeter der

schwachen Kochsalzlösung noch hinzu addirt, welche nothwendig sind, um den Rest des Silbers zu fällen. Es ist dies der allgemeine Gang dieser Analyse, auf deren einzelne Details wir jetzt übergehen wollen. Bei dem grossen Werthe des in Frage stehenden Metalles sind alle einzelnen Gesichtspunkte so sehr ins Kleinste bearbeitet worden, dass diese rein technische Operation zu der Genauigkeit der schärfsten analytischen Trennung gebracht worden ist.

Das Probenehmen.

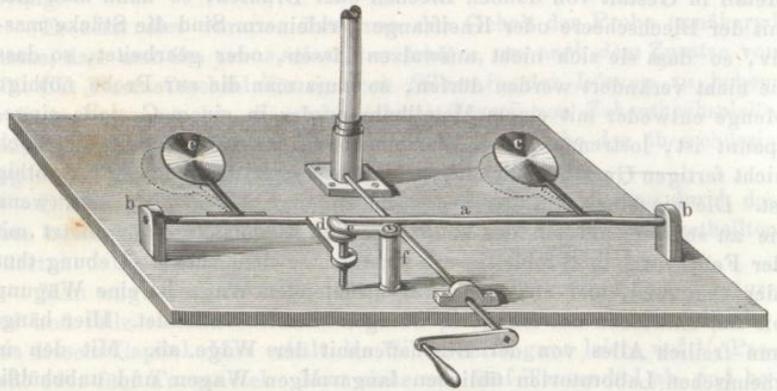
Da es sich immer von metallischen Gemengen von Silber und anderen Metallen, meistens Kupfer, handelt, so müssen die richtigen Mengen der Probe auf mechanischem Wege dargestellt werden. Ist das Metall in Gestalt von dünnen Blechen oder Drähten, so kann man dies mit der Blechscheere oder Kneifzange verkleinern. Sind die Stücke massiv, so dass sie sich nicht auswalzen lassen, oder gearbeitet, so dass sie nicht verändert werden dürfen, so muss man die zur Probe nöthige Menge entweder mit einem Metallbohrer, der in einem Gestelle eingespannt ist, lostrennen, oder man muss von der unteren Seite des noch nicht fertigen Geräthes mit einem Schaber so viel wegnehmen als nöthig ist. Die einzelnen auf der Wage liegenden Stückchen werden, wenn sie zu schwer sind, in der Hand mit der Kneifzange und zuletzt mit der Feile verkleinert, bis sie das richtige Gewicht haben. Uebung thut hier sehr viel, und auf einer gut arbeitenden Wage ist eine Wägung bis auf Einstehen der Zunge in wenigen Minuten vollendet. Hier hängt nun freilich Alles von der Beschaffenheit der Wage ab. Mit den in chemischen Laboratorien üblichen langarmigen Wagen und unbehülflichen Arretirungsvorrichtungen möchte man allerdings viele Zeit versäumen und nichts fördern. Es ist eine ganz andere Arbeit, das Gewicht von einem gegebenen Körper zu bestimmen oder einen Körper einem bestimmten Gewichte gleich zu machen. Das letzte ist viel mühevoller. Das Abwägen ist aber überhaupt eine Kunst, die sehr selten und häufig nicht einmal von den Lehrern der Chemie verstanden wird.

Die zum schnellen und exacten Wägen kleiner Mengen bestimmten Wagen haben kleine leichte Balken von etwa 180 Millimeter Länge. Die von Deleuil in Paris speciell zur Silberanalyse verfertigten sind aus Stahl gearbeitet, haben einen massiven, hochkantigen, glänzend polirten Balken, gar keine Ajustirungsvorrichtungen und kosten den fabelhaften Preis von 800 Franken. Deleuil bringt absichtlich keine Ajustirungsvorrichtungen an, damit man die Wage nicht durch ungeschicktes Drehen von Schrauben in Unordnung bringen könne; er hat nämlich die geringsten Meinungen von der manuellen Geschicklichkeit der Chemiker. Seine Wagen kommen ajustirt aus seinen Händen und können dann nicht durch Versuchen und Drehen in Unordnung gebracht werden, da keine Angriffspunkte dazu vorhanden sind. Beim Gebrauche

sind sie äusserst bequem, zeigen $\frac{1}{10}$ Milligramm ganz sicher an, und geben beim Aufheben der Arretirung sogleich die richtige Antwort. In Ermangelung einer solchen Deleuil'schen Wage bediene ich mich zum Abwägen der Substanzen einer kleinen Wage, welche $\frac{1}{5}$ Milligramm ganz bestimmt und $\frac{1}{10}$ Milligramm bei schwacher Belastung und sehr sorgfältiger Behandlung angebt. Sie hat einen durchbrochenen Balken, wie die bekannten Oertling'schen Wagen; der Balken wird vor einer Arretirung an der Mittelschneide getragen und die Schalen haben eine Arretirung von unten, die ich hinzugefügt habe und in dieser Gestalt bei noch keiner Wage gesehen habe.

Fig. 4 zeigt diese Schalenarretirung ohne die Wage, die sich an jede gegebene Wage anbringen lässt. Die Wagschalen sind Kugelab-

Fig. 4.



Neue Schalenarretirung an der Wage.

schnitte von dem Mittelpunkte der Schneiden, woran die Schalen hängen. Ein stählerner oder messingener Stab *a* liegt seitlich in zwei gleich hohen Lagern *bb*. An diesem Stabe sind, abgewendet vom Arbeitenden, zwei flache Messingscheiben *cc* an Stielen befestigt. Nach vorn oder der Seite des Arbeitenden zu ist ein Arm *d* angelöthet, welcher eine Schraube mit gewölbtem Kopfe trägt. Drückt man auf diesen Kopf, bis die Spitze der Schraube die Tischplatte berührt, so heben sich die sonst hängenden Scheiben *cc* in die horizontale Lage und berühren die Wagschalen im untersten Punkte. Lässt man los, so sinken die Scheiben *cc* herunter bis auf die Tischplatte in die punktirte Lage und die Schalen spielen frei. Will man arretirt halten, so schiebt man den Vorreiber *e*, der auf einem daneben stehenden Säulchen *f* drehbar befestigt ist, über den Kopf der Schraube, und die Schalen ruhen auf den Scheiben *cc*. Die Schraube, welche in dem Arme *d* geht, hat den Zweck, durch höher oder niedriger Stellen genau die Lage zu treffen, in welcher die Scheiben *cc* die Schalen eben berühren, aber nicht viel heben, damit

beim Loslassen die Schalen nicht in Schwankung gerathen. Diese Vorrichtung arbeitet ungemein sicher. Die Wage giebt immer sogleich die richtige Antwort, weil beide Scheiben, an derselben Achse unbeweglich befestigt, ganz genau in derselben Zeit die Wagschalen verlassen müssen. Zu jeder Wegnahme oder Zulage eines Gewichtes mit der rechten Hand drückt man mit dem Zeigefinger der linken Hand die Scheiben in die Höhe, was gegen das frühere Herumdrehen der Griffscheibe bei schwingenden Wagen ein erheblicher Gewinn ist. Zugleich zeigt Fig. 4 die oben erwähnte Balkenarretirung in richtiger Form, wie sie unter der Schalenarretirung weg in den Fuss der Säule geht, welche die Wage trägt.

Ganz wesentlich ist es, die Balkenarretirung nicht mit einer Scheibe anfassen zu lassen, sondern mit einem excentrischen Griffe, der an einem senkrecht auf der Achse sitzenden Arme angebracht ist. Um die Bewegung sanft zu machen, gebe man diesem Arme eine Länge von 45 bis 55^{mm}. Ich nenne diese Wage die Substanzenwage, weil sie nicht bestimmt ist, Gefässe zu tragen. Sie ist stark genug für 20 Grm., wird aber mit Substanzen selten über 5 Grm. in Anspruch genommen. Die Schnelligkeit, womit man auf einer solchen Wage wägen kann, hat neben dem Zeitgewinn den grossen Vortheil, dass man selbst ziemlich hygroskopische Substanzen im vollkommen trockenen Zustande abwägen kann. Ohne eine eigentliche Substanzenwage kann ein chemisches Laboratorium nicht für gut ausgestattet angesehen werden.

Auflösung der Silberprobe.

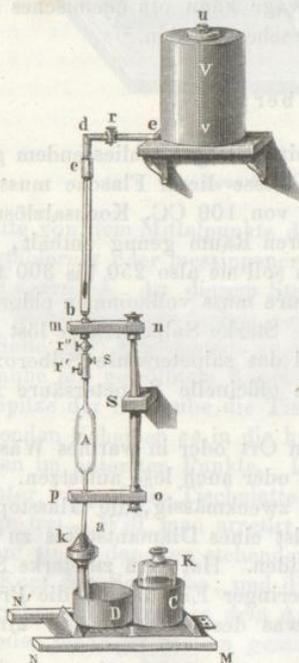
Man bringt die gewogene Probe in eine mit gut schliessendem gläsernen Stopfen versehene Flasche. Die Grösse dieser Flasche muss so gewählt sein, dass sie bei einem Inhalt von 100 CC. Kochsalzlösung und 10 bis 15 CC. Salpetersäure noch leeren Raum genug enthält, um wirksam schütteln zu können. Im Ganzen soll sie also 250 bis 300 CC. fassen. Die zur Lösung nöthige Salpetersäure muss vollkommen chlorfrei sein, eine leicht zu leistende Bedingung. Starke Salpetersäure löst das Silber langsamer auf als schwache, weil das salpetersaure Silberoxyd in Salpetersäure schwer löslich ist. Die officinelle Salpetersäure von 1,200 specif. Gew. ist am passendsten.

Das Glas setzt man an einen warmen Ort oder in warmes Wasser. Die Glasstopfen kann man daneben legen oder auch lose aufsetzen. Sie lüften sich und lassen Gas aus. Es ist zweckmässig, die Glasstopfen und Gläser mit gleichen Nummern mittelst eines Diamantstiftes zu bezeichnen, um Verwechslungen zu vermeiden. Hat man zu starke Salpetersäure angewendet, so liegt nach geringer Einwirkung die Probe ganz ruhig in der Säure. Setzt man etwas destillirtes Wasser hinzu, so beginnt die Einwirkung von Neuem.

Hinzulassen der constanten Menge Kochsalzlösung.

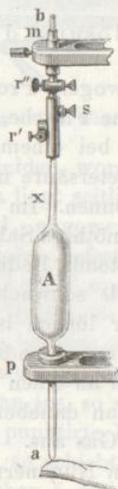
In der einfachsten Art geschieht dies dadurch, dass man eine 100 CC. Pipette voll der Lösung saugt und in das Lösungsglas der Probe einlaufen lässt. Es ist hierbei zu bemerken, dass man in derselben Art auslaufen lässt, wie die Pipette geacht ist. Gay-Lussac liess ganz frei ablaufen. Wir haben es bequemer gefunden, alle Pipetten mit Abstrich auslaufen zu lassen, indem man mit der Spitze der Pipette die feuchte Wand des Gefässes oder die Oberfläche der Flüssigkeit berührte. Beides ist in der Wirkung ganz gleich, wenn man nur weiss, wie die Pipette abzulesen ist. Es ist zu empfehlen, die untere Spitze der Pipette mit Talg oder etwas Paraffin anzustreichen, in welchem Falle sich niemals ein Tropfen um die Spitze ansammelt. Es ist deshalb auch das Wischzeug, ein mit Leinwand überzogener Schwamm, ganz überflüssig, welchen Gay-Lussac zur Entfernung des an der Spitze hängenden Tropfens anwandte. Da die Silberanalysen meistens in Menge vorkommen, so hat auch schon Gay-Lussac das Bedürfniss gefunden, der 100 CC. Pipette einen festen Stand zu geben und sie mit der Normalflüssigkeit in dauernde Verbindung zu bringen, und dazu eine sehr zweckmässige Vorrichtung angegeben, welche in Fig. 5 abgebildet

Fig. 5.



Gay-Lussac's Vorrichtung zur Abmessung von 100 CC. Kochsalzlösung.

Fig. 6.



ist. Die titrirte Salzlösung befindet sich in einem kupfernen, innen mit Brunnenkitt ausgeschmolzenen Gefässe *V*, und steht so hoch an der Wand auf einem festen Gestelle, dass sie die Pipette weit überragt. Die Luft kann nur durch eine Mariotte'sche Röhre *uv* eindringen. An diesem Gefässe ist die mit dem Hahne *r* versehene zweischenkligte Röhre *cde* befestigt. Die bei *c* eingekittete Glasröhre *cb* enthält ein Thermo-

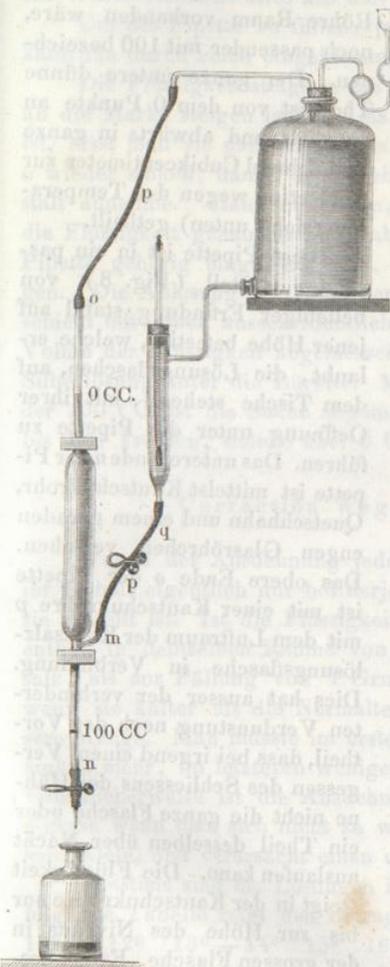
meter, und an derselben ist bei *b* die Pipette *A* befestigt, welche bis an eine Marke im oberen engeren Theile 100 CC. fasst. Die metallene Fassung, wodurch die Pipette mit der Glasröhre verbunden ist, trägt zwei Hähne *r'* und *r''* (Fig. 6). Der Probirer verschliesst die Oeffnung *a* der Pipette mit dem Finger, öffnet die beiden Hähne *r'* und *r''*, und die Kochsalzlösung fließt in einem dünnen Strahle in die Pipette, ohne deren obere Oeffnung zu verstopfen, weil die eingeschlossene Luft frei durch den Hahn *r''*, den Lufthahn, entweichen kann, durch welchen ein nach aussen mündender kleiner Canal hindurch geht. So-

Fig. 7.

bald die Pipette bis über die Marke gefüllt ist, werden beide Hähne geschlossen. Die Flasche, worin sich die Lösung der Legirung in Salpetersäure befindet, wird in dem Behälter *C* des zwischen *NM* und *N'* liegenden Schiebers gestellt, in dessen zweitem Behälter *D* sich das vorhin erwähnte Wischzeug befindet. Der Probirer schiebt den Schieber so, dass das Wischzeug die Mündung *a* der Pipette berührt, öffnet dann vorsichtig den Hahn *r'*, lässt die Flüssigkeit sehr langsam genau bis an die Marke abfließen, und schliesst dann den Hahn wieder. Das Wischzeug nimmt jetzt den letzten hängenbleibenden Tropfen der Flüssigkeit hinweg. Nunmehr schiebt der Arbeitende die Flasche mit der Lösung unter die Pipette, öffnet den Hahn *r'* und lässt den Inhalt der Pipette in die Lösung fließen.

An der Pipette und ihrer Verbindung mit der Vorrathsflasche habe ich zur Vermeidung jeder Berührung mit Metall eine kleine Veränderung angebracht, welche sich auf die Anwendung des vulcanisirten Kautschuks gründet, eine Substanz, die zu Gay-Lussac's Zeit noch unbekannt war.

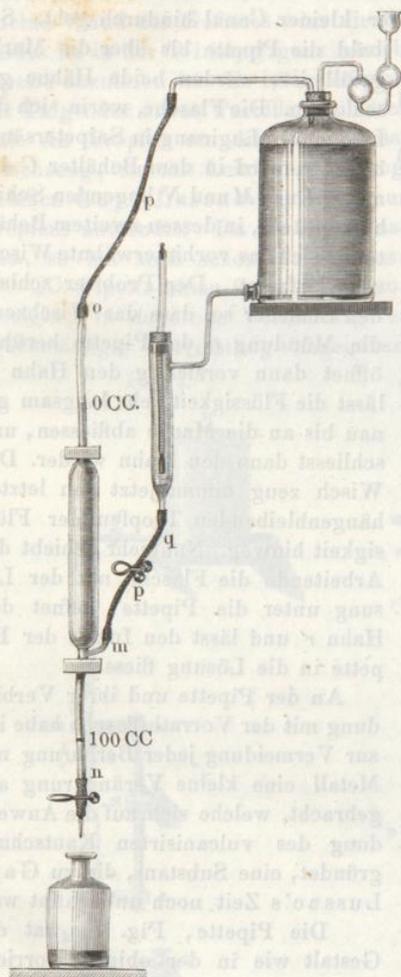
Die Pipette, Fig. 7, hat die Gestalt wie in der obigen Vorrichtung, nur ist ihr an dem unteren Ende des dicken Theiles eine kleine nach oben gebogene Glasröhre *m* angeschmolzen, durch welche der Ein-



Ab- und Zulaufpipette für 100 CC. Kochsalzlös.

fluss geschieht. Dies hat den Vorzug, dass sich nun im Halse der Pipette nicht mehr Luft und Flüssigkeit auszuweichen haben, dass also der Hals enger sein und dadurch ein schärferes Ablesen gestatten könne. Die Pipette endigt oben und unten in eine Anschwellung, welche zum Befestigen einer Kautschukröhre dient. Sie fasst die 100 CC. bei 14° R. ($17\frac{1}{2}^{\circ}$ C.) von einem Striche auf der

Fig. 8.



Ab- und Zulaufpipette zur 100 CC. Kochsalzlösung.

bis zu einem Striche auf der Mitte des unteren dünnen Endes. Beide Striche sind mit 0 bezeichnet. Man würde den unteren, wenn auf der dünnen Röhre Raum vorhanden wäre, noch passender mit 100 bezeichnen. Der ganze untere dünne Theil ist von dem 0 Punkte an aufwärts und abwärts in ganze und Zehntel Cubikcentimeter zur Correction wegen der Temperatur (siehe unten) getheilt.

Diese Pipette ist in ein passendes Gestell (Fig. 8) von beliebiger Erfindung stabil auf jener Höhe befestigt, welche erlaubt, die Lösungsflaschen, auf dem Tische stehend, mit ihrer Oeffnung unter die Pipette zu führen. Das untere Ende der Pipette ist mittelst Kautschukrohr, Quetschhahn und einem geraden engen Glasröhrchen versehen. Das obere Ende *o* der Pipette ist mit einer Kautschukröhre *p* mit dem Luftraum der Kochsalzlösungsflasche in Verbindung. Dies hat ausser der verhinderten Verdunstung noch den Vortheil, dass bei irgend einem Vergessen des Schliessens der Hähne nicht die ganze Flasche oder ein Theil desselben über Nacht auslaufen kann. Die Flüssigkeit steigt in der Kautschukröhre nur bis zur Höhe des Niveaus in der grossen Flasche. Es ist deshalb auch nicht so dringlich

geboten, das Füllen der Pipette unausgesetzt zu beobachten, sondern im schlimmsten Falle hat man einige CC. Flüssigkeit ausrinnen zu lassen.

Die kleine seitliche Röhre *m* in Fig. 8 ist durch eine Kautschukröhre *q* mit der Vorrathsflasche in Verbindung. Die Kautschukröhre ist mit einem Quetschhahne *p* an einer beliebigen Stelle geschlossen. Zwischen *m* und der grossen Flasche ist auch das Thermometer in eine Glasröhre eingeschlossen, an welchem die Kochsalzlösung vorbeiläuft und ihre Temperatur angeibt. Die Anordnung der Vorrathsflasche, ihre Verbindung mit dem Abflussrohr, ihr Abschluss gegen die Luft durch ein Wasserventil ist alles aus der Zeichnung zur Genüge erkenntlich.

Um die Pipette zu füllen, presst man den Hahn *p* zusammen und kann ihn durch einen eingeklemmten Holzkeil geöffnet halten.

Die Flüssigkeit steigt in die Pipette. Man kann sie haarscharf bis an die Marke steigen lassen. Das erste Mal, wo die Röhre noch trocken ist, lässt man sie darüber steigen und durch Oeffnen des Quetschhahns *n* wieder sinken, damit der Meniscus der Oberfläche seine richtige Gestalt annehme. Man schliesst *p*, öffnet den Quetschhahn *n* und lässt die Flüssigkeit genau bis an 0 abfliessen. Wenn die untere Spitze der Pipette gehörig eingefettet war, so bleibt niemals ein Tropfen hängen. Die Ablesung der Höhe der Flüssigkeit in der engen Röhre geschieht mit einer ausserordentlichen Schärfe, und ebenso scharf ist das Volum der Flüssigkeit abgemessen. Nun führt man die Flasche mit der Silberlösung unter die Bürette. Mit dem einmaligen ruhigen Abfliessen der 100 CC. ist die Sache abgemacht und die noch nachrinnenden zwei bis drei Tropfen, welche über 0 CC. steigen, bleiben unbeachtet.

Correction wegen der Temperatur.

Wegen der Ausdehnung jeder Flüssigkeit durch Erwärmen kann ihr Gehalt eigentlich nur bei derjenigen Temperatur richtig sein, wobei sie gestellt ist. Ist die Flüssigkeit wärmer, so ist sie ausgedehnter und enthält in demselben Raume von 100 CC. eine kleinere Menge Kochsalz, als zur Fällung von 1 Grm. Silber nothwendig ist; umgekehrt, wenn sie kälter als die Normaltemperatur ist, so enthält sie eine grössere Menge. Man müsste im ersten Falle noch eine kleine Menge Flüssigkeit mehr, im letzteren weniger, als die 100 CC. ausfliessen lassen. Glücklicherweise ist die Ausdehnung und Zusammenziehung der Flüssigkeit, wenn man sich nicht zu weit von dem Ausgangspunkte entfernt, sehr klein, und verursacht einen unbedeutenden Fehler.

Meistens sind die Lösungen in den Münzen für 15° C. titirt. Die folgende Tabelle zeigt den Betrag der Correction in Tausendteln:

10°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°
+ 0,2	+ 0,1	richtig	-0,1	-0,2	-0,3	-0,5	-0,6	-0,8	-1,0		

Diese Tabelle ist so zu verstehen, dass man dem nach der Analyse gefundenen Gehalt der Tausendtheile die in der zweiten Zeile stehenden Werthe je nach ihren Zeichen zufügen oder abziehen soll, um das richtige Resultat zu erhalten.

Wenn der untere dünne Theil der Pipette in Zehntel-CC. graduirt ist, so kann man daran die Correction praktisch ausführen. Man hat nämlich je nach der Temperatur eine grössere oder kleinere Menge Flüssigkeit herauszulassen. Ein CC. ist auf dem Stiele ungefähr 25^{mm} lang; also 1 Zehntel-CC. ist 2,5^{mm} lang, d. h. fast so lang als eine Pariser Linie auf einem Barometer. Ist man geübt, zehntel Pariser Linien abzuschätzen, so kann man die kleinen Correctionen mit dem Auge ablesen. 1 Zehntel-CC. ist der tausendste Theil der Pipette, und die Zahlen stellen solche Tausendtel vor. Gesetzt, man habe die Flüssigkeit bei 17° C. gestellt, so hat man

bei 10° C.	0,4	} oberhalb des Nullstriches,
11°	0,4	
12°	0,3	
13°	0,3	
14°	0,2	
15°	0,2	
16°	0,1	
bei 17° C.		im Nullstrich,
bei 18° C.	0,1	} unterhalb des Nullstriches
19°	0,2	
20°	0,3	
21°	0,5	
22°	0,7	
23°	0,9	
24°	1,0	

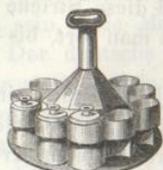
einzuhalten, um dieselbe Menge Kochsalz in der Lösung zu haben. Man sieht, dass die Correction bei niedrigeren Temperaturen für 7° C. noch nicht ein halbes Zehntel-CC., bei höherer Temperatur für 7° C. aber 1 Zehntel-CC. beträgt.

Die Graduierung des unteren Stieles der Pipette in Zehntel-CC. hat auch den Zweck, dass man eine Analyse in einem Zuge mit grosser Schärfe vollenden kann, wenn die Zusammensetzung der Legirung annähernd bekannt ist. Der Stiel fasst 5 bis 6 CC. und man konnte in demselben die Analyse beendigen, wenn man den Gehalt bis auf 3 Procent annähernd kannte. Es würde bei vollendeter Fällung die Flüssigkeit im Stiele über oder unter 0 zu stehen kommen, und da die auf dem Stiel getheilten Zehntel-CC. schon Tausendtel Silber anzeigen, so würde man die Analyse bis auf Brüche eines Tausendtel mit einer und derselben Flüssigkeit beenden können.

Auflösung, Abklärung und Vollendung der Probe.

Da man meistens eine grosse Anzahl von Versuchen zugleich macht, so hat man eine Reihe von numerirten Flaschen in den Abtheilungen eines Trägers (Fig. 9), den man, nachdem die Legirungen und die Salpetersäure in die Flaschen gegeben sind,

Fig. 9.

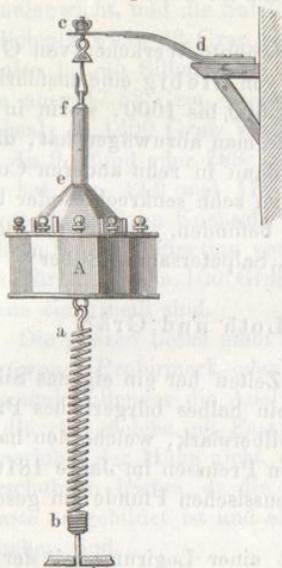


Wärmeverrichtung.

in heisses Wasser setzt.

Wenn die Auflösung erfolgt ist, bläst man jede Flasche mit einem Blasebalge aus, lässt die 100 CC. Kochsalzlösung aus der Bürette einfließen, verstöpselt sie, und stellt sie in einen anderen mit Abtheilungen versehenen Träger *A* (Fig. 10), welcher in einer Stahlfeder *cd* aufgehängt und unten an der Spirale *ab* befestigt ist. Man

Fig. 10.



Schüttelvorrichtung von Gay-Lussac.

schüttelt dann die Flaschen tüchtig einige Minuten lang, den Träger *A* bei dem Griffe *ef* fassend.

Die Flaschen werden nun, nachdem die Flüssigkeiten vollständig geklärt sind, auf eine schwarze Tafel gestellt, jede in eine ihrer Nummer entsprechende Abtheilung.

Die Zehent-Kochsalzlösung ist in einer Flasche enthalten, in welche die Röhrenpipette von 1 CC. mit einem Korke luftdicht steht. Die Pipette hat nur einen Strich rund um, wodurch ein CC. abgemessen ist. Man taucht die Pipette ein, lässt bis an den Strich ablaufen, und giesst der Reihe nach in jede Flasche 1 CC. der Zehentlösung. Nun werden sie der Reihe nach beobachtet, ob sich eine Trübung eingestellt hat und, wenn dies statt gefunden, sogleich ein senkrechter Kreidestrich an die vordere

Wand des Tisches an der Stelle der

Flasche gemacht. Die Flaschen werden nun wieder in den Schüttelapparat gebracht, abgeklärt und auf den Tisch zurückgesetzt, in jede wieder 1 CC. Zehentlösung gegeben und dann wieder der Reihe nach beobachtet. Sobald eine Flasche keine Trübung mehr zeigt, so wird sie zurückgeschoben und von der ferneren Behandlung ausgeschlossen. In dieser Art werden die einzelnen Flaschen allmählig ausgesondert, und wenn die letzte keine Trübung mehr zeigt, ist die ganze Reihe beendet.

Hat man eine Probe in der Schätzung zu hoch gegriffen, so ist in der abgeklärten Flüssigkeit gar kein Silber mehr enthalten. Es wird alsdann der erste CC.-Zehent-Kochsalzlösung keine Trübung geben. Man setzt nun 1 CC. Zehent-Silberlösung hinzu und schüttelt um, wodurch man die Probe in den *status quo ante* versetzt. Man setzt nun noch 1 CC. Zehent-Silberlösung hinzu, und wenn dieser eine Trübung giebt, macht man einen horizontalen Kreidestrich (für das Gedächtniss: ähnlich dem algebraischen Subtractionszeichen, weil diese Striche dem angenommenen Gehalte abgezogen werden). So fährt man fort, bis auch diese Flaschen alle beendigt sind.

Man zählt nun die einzelnen Kreidestriche von jeder Probe, indem man den letzten gewöhnlich nur halb rechnet, und trägt sie gleich in das Notizbuch zu der Nummer ein, wozu sie gehören. Jeder Kreidestrich stellt ein Tausendtel Silber vor. Eine gewisse Anzahl Tausendtel waren bei der abgewogenen Probe als Ausgangspunkt zu Grunde gelegt worden. Zu diesem addirt man die Zahl der Kreidestriche, wenn sie senkrecht waren, und subtrahirt sie, wenn sie horizontal waren, um das schliessliche Resultat zu erhalten.

Es ist noch zu bemerken, dass das erwähnte Werkchen von Gay-Lussac und dessen deutsche Bearbeitung von Liebig eine ausführliche Tafel enthalten, für alle Silbergehalte von 500 bis 1000, worin in der ersten Colonne die Gewichte stehen, welche man abzuwägen hat, damit die Probe genau 1 Grm. Silber enthalte, dann in zehn anderen Colonnen die schliesslichen Resultate, wenn bis zu zehn senkrechte oder horizontale Kreidestriche an einer Probe sich befunden. Die ersten haben die Ueberschrift „Kochsalz“, die zweiten „Salpetersaures Silber“.

Silbergewicht in Mark, Loth und Grän.

In Deutschland hat sich von alten Zeiten her ein eigenes Silbergewicht als Mark erhalten. Es beträgt ein halbes bürgerliches Pfund, und zerfällt demnach in 16 Lothe. Die Silbermark, welche den halben kölnischen Pfunde gleich kam, wurde von Preussen im Jahre 1816 als halbes Pfund angenommen, und dem preussischen Pfunde ein gesetzliches Gewicht von zwei Mark gegeben.

Man bezeichnet den Feinsilbergehalt einer Legirung mit der Anzahl Lothe von feinem Silber, welche in einer Mark oder 16 Loth Legirung enthalten sind; so heisst Silber 13löthig, welches 13 Loth reines Silber in der Mark hat. Die Löthigkeit ist also immer ein Bruch, dessen Nenner 16 ist, während nach dem Decimalsystem dieser Nenner zu 1000 angenommen wird. Beide Bezeichnungenweisen können leicht durch eine Tabelle in einander verwandelt werden. Eine solche Tabelle ist der deutschen Bearbeitung des Gay-Lussac'schen Werkes auf Seite 97 von Liebig zugegeben worden. Sie überträgt alle Gehalte von 500 bis 1000 Tausendtel Feingehalt für jedes halbe Tau-

sendtel in Lothe, Grän und Tausendtel von Grän. Im Silbergewicht wird nämlich das Loth in 18 Grän getheilt, während es im Medicinalgewicht 240 Gran enthält. Man verwechsle also nicht Grän und Gran; indem 1 Grän Silbergewicht $\frac{240}{18} = 13\frac{1}{3}$ Gran Medicinalgewicht ist.

Das Grän ist also ein ziemlich grosses Gewichtsstück und würde ohne Unterabtheilungen desselben keine genügende Schärfe zu erreichen sein. Die Mark enthält 16mal 18 oder 288 Grän.

Der deutsche Silberarbeiter könnte nun seine Silberanalysen nach unserem System in Tausendtel von feinem Silber ausführen und die Berechnung mit der Tabelle auf Löthigkeit übertragen, und dies Verfahren wäre entschieden das beste. Sollte aber Jemand so hausbacken sein und direct nach Loth und Grän analysiren wollen, so müsste er eigens dazu vorgerichtete Gefässe und Messflüssigkeiten haben.

Oechsle in Pforzheim hat auch einen solchen Apparat angegeben und zum Verkauf angeboten. Als Probirmark nimmt er 32 Gran Medicinalgewicht, und die Salzlösung macht er so stark, dass 1600 Gran Medicinalgewicht 32 Gran reines Silber fällen, jede 100 Gran Salzwasser also 1 Loth Silber in der Mark anzeigen. 32 Grm. Feinsilber erfordern aber 17,32 Grm. reines Kochsalz. Es müssen also 17,32 Gran Kochsalz zu 1600 Gran Wasservolum gelöst werden.

In 9 Pfund oder 288 Loth sind die 1600 Gran 43,2 mal enthalten; man hat also 43,2 mal 17,32 oder $748\frac{1}{5}$ Gran Medicinalgewicht oder 3 Loth $28\frac{1}{5}$ Gran Kochsalz zum Volum von 9 Pfund Wasser zu lösen. Sodann hat man Pipetten von 400, 200 und 100 Gran nothwendig, und eine Bürette, worin 1000 Gran Wasservolum in 18 gleiche Theile oder Gräne eingetheilt sind.

Die ganzen Lothe giebt man nun mit den drei Pipetten zu der Lösung von 1 Probirmark oder 32 Gran Medicinalgewicht der Silberlegirung und vollendet die Analyse aus der in Gräne eingetheilten kleineren Bürette, welche mit Fass oder mit Quetschhahn versehen sein kann. Es verlohnt der Mühe nicht, einem so zwecklosen Verfahren noch mehr Vorschub zu leisten, da die Analyse nach dem Decimalsystem auf das Feinste ausgebildet ist und alle Apparate dazu zweckmässig vorbereitet zu haben sind.

Probeanalysen.

Von einem französischen Franc (1848) wurden dreimal 1,08 Grm. genau abgewogen, jede Probe in ein Glas gebracht und mit Salpetersäure übergossen. Nach der Lösung erhielt jede Flasche 89 CC. Zehnt-Kochsalzlösung. Alle drei Flaschen wurden in warmes Wasser gestellt, um das Klarwerden zu befördern und dann einzeln unter eine

feine Bürette gebracht, welche in Zehntel-CC. getheilt war, und welche Hundert-Kochsalzlösung erhielt. Zur Vollendung der Fällung wurden verbraucht:

- 1) 10,9 CC. Hundert-Kochsalzlösung,
- 2) 10,65 CC. „
- 3) 10,7 CC. „

Dies giebt die Gehalte:

- 1) 900,9 Tausendtel Silber,
- 2) 900,65 „
- 3) 900,7 „

Die französischen Silbermünzen haben einen gesetzlichen Titre von 900 Tausendtel, mit einer Toleranz oder Remedium von 3 Tausendtel aufwärts und abwärts. Ihr Gehalt kann also von 897 bis 903 Tausendtel stehen, ohne dass sie aufhören, gangbar zu sein.

Die Gay-Lussac'sche Silberbestimmungsmethode bei Münzen und Werksilber hat neben vielen Vorzügen dennoch einige kleine Unbequemlichkeiten. Dieselben bestehen wesentlich darin, dass zwischen je zwei Versuchen und Beobachtungen eine Zeit verstreichen muss, damit die Flüssigkeit sich wieder kläre, und dann, dass wenn man bei nicht genügender Klärung und beinahe vollendeter Fällung Kochsalzlösung einfließen lässt, man vollkommen ungewiss bleibt, ob eine Trübung entstanden ist oder nicht. Hat man den wirklichen Gehalt nicht ziemlich richtig angenommen, so müssen viele Schüttelungen und Abklärungen stattfinden, z. B. bei einem Schätzungsfehler von 1 Procent wenigstens 10. Dies macht diese Analyse, ungeachtet sie vom Erfinder so schön ausgebildet ist, zu einer ermüdenden. Es schien mir wünschenswerth, der Methode diese Mängel zu nehmen, und sie in eine mehr directe zu verwandeln, wozu sich natürlich die Anwendung des chromsauren Kalis von selbst anbot. Die desfallsigen Bemühungen waren wegen des Kupfergehaltes der Lösung lange vergeblich, bis endlich ein Weg gefunden wurde, diese Schwierigkeit zu umgehen. Das Verfahren ist darnach folgendes, indem die Analyse aus einer directen in eine Restanalyse verwandelt wurde.

Die Probe wird in gleicher Menge, wie früher, abgewogen, und in einer Kochflasche ohne Stopfen in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, indem man die Lösung durch Erwärmung unterstützt. Man lässt nun aus der Quetschhahnbürette Kochsalzlösung im Ueberschuss einfließen, was ganz leicht ist, da man keinen besonderen Sättigungspunkt abzupassen hat. Man kann dabei auf die Zehnerzahlen der Bürette gehen, oder eine Bürette anwenden, welche nur von 10 zu 10 CC., aber mit der grössten Genauigkeit, graduirt ist. Wäre z. B. der Silbergehalt zwischen 60 und 70 Procent, so lässt man bis auf 70 CC. Kochsalzlösung in einem Zuge ausfließen. Es kommt nun noch darauf an, den Ueber-

schuss der Kochsalzlösung genau zu bestimmen. Zu diesem Zwecke muss der Kupfergehalt der Lösung und die freie Säure entfernt werden. Man stellt die Kochflasche auf die Flamme der Weingeist- oder Gaslampe, im Grossen in ein Chlорcalcium- oder Chlorzinkbad, und erhitzt bis zum Kochen; jetzt wirft man Krystalle von reinem, mindestens chlorfreiẽm kohlen-sauren Natron hinein, lässt abrausen und kocht unter fernerm Zusatz von kohlen-saurem Natron, bis das Kupferoxyd schwarz geworden ist. Diese Bedingung ist unerlässlich, indem das kohlen-saure Kupferoxyd etwas löslich ist, sich nicht absetzt und mit chrom-saurem Kali eine Färbung erzeugt. Der Niederschlag besteht aus Chlorsilber und Kupferoxyd. Das Chlorsilber wird durch Kochen mit kohlen-saurem Natron nicht im Geringsten zersetzt, während es durch Aetzkali und Kalkmilch allerdings in Silberoxyd verwandelt wird. Silberoxyd wird aber von Chlormetallen nicht in Chlorsilber verwandelt, während kohlen-saures (so wie phosphorsaures, arseniksaures, chromsaures) Silberoxyd augenblicklich von Chlormetallen in Chlorsilber verwandelt werden.

Die mit kohlen-saurem Natron gekochte Flüssigkeit enthält ausser dem gebildeten salpetersauren Natron noch das überschüssig zur Fällung angewandte Kochsalz und das überschüssig zugesetzte kohlen-saure Natron, ist also gerade in der rechten Mischung, um mit Silber und chrom-saurem Kali gemessen zu werden. Sie ist so vollständig kupferfrei, dass Schwefelammonium darin nicht die geringste Trübung oder Färbung veranlasst. Man giesst die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage in einen engen Cylinder, der 150 CC. enthält und von 50 zu 50 CC. graduirt ist, also nur drei Striche enthält. Man füllt bis an die Marke mit destillirtem Wasser an, legt eine befettete Platte von vulcanisirtem Kautschuk auf, drückt diese mit dem Ballen der Hand fest und schüttelt stark um. Man lässt nun absetzen, was bei etwas geneigter Lage des Cylinders sehr bald geschieht, und zwar so vollständig, dass die überstehende Flüssigkeit wasserklar ist. Statt des Cylinders kann man sich auch einer Flasche bedienen, die bis in den Hals 150 bis 200 CC. hält. Wegen der Löslichkeit des chrom-sauren Silberoxydes in Wasser, und besonders in heissem Wasser, hat man eine überflüssige Verdünnung zu vermeiden und noch die Flüssigkeit bis auf mittlere Temperatur abkühlen zu lassen. Dies geschieht durch Einsetzen der Kochflasche, ehe man in den Cylinder eingefüllt hat, in kaltes Wasser.

Ueber der klar abgesetzten Flüssigkeit zieht man mit einer Pipette 50 CC. oben ab, lässt sie in ein Becherglas laufen, setzt zwei bis drei Tropfen chrom-saure Kalilösung zu, und bringt dieses unter eine sehr fein getheilte Bürette, welche unmittelbar Zehntel-CC. zeigt, mit Zehent-Silberlösung gefüllt ist, und erzeugt nun vorsichtig die rothe Färbung des chrom-sauren Silberoxyds. Dann lässt man aus einer ebenso fein getheilten Bürette die gleichwerthige Kochsalzlösung eintröpfeln, so lange als man die Stelle des einfallenden Tropfens durch eine hellere Nuance zu unterscheiden vermag.

Es wird dadurch der zur Hervorbringung der rothen Färbung nöthige Ueberschuss der Silberlösung eliminirt; auch ist das Anzeichen sicher, denn die rothe Färbung entsteht beim Silberzusatz örtlich, auch wenn noch Chlormetall in der Flüssigkeit vorhanden ist, eine Entfärbung durch Kochsalzlösung kann aber nicht mehr stattfinden, wenn kein chromsaures Silberoxyd mehr in Niederschlag vertheilt ist.

Man hat nun die erste Menge Kochsalz und die zuletzt gebrauchte; beide addirt man und zieht davon die dazwischen gebrauchte Silberlösung ab. Der Rest giebt den Silbergehalt in Procenten oder Tausendtheilen ohne Weiteres an.

Es ist zweckmässig, sehr wenig chromsaures Kali zu dieser Probe hinzuzufügen. Dadurch wird zwar anfänglich die Erscheinung weniger grell, indem an der Einfallsstelle sich gar kein rother Flecken zeigt. Allein so lange dies stattfindet, kann man auch ruhig Silberlösung nachfliessen lassen. Gegen Ende aber ist die Erscheinung viel deutlicher, weil nun keine gelbe Farbe des chromsauren Kalis sichtbar ist, die rothe Farbe des chromsauren Silberoxyds also um so hervorstechender auftritt. Ebenso ist die Entfärbung durch Kochsalzlösung viel deutlicher, weil das reine Chlorsilber fast weiss erscheint.

Das mit dem Chlorsilber gefällte Kupferoxyd ist vollkommen frei von Chlor. Es wurde mehrmals dieser Niederschlag mit destillirtem Wasser gewaschen, dann in reiner Salpetersäure gelöst und filtrirt. Das Filtrat gab mit Silberlösung nicht die mindeste Trübung.

Man sammelt diese Niederschläge in einem Topfe, löst das Kupferoxyd in Schwefelsäure oder Salzsäure und gewinnt das Chlorsilber wieder zur Herstellung von Silber.

Wenn man aus einem 300 CC. fassenden Glase 100 CC. herausnimmt und diese als den dritten Theil der Flüssigkeit betrachtet, so ist dies ganz richtig, wenn die Flüssigkeit keinen festen Körper enthält. In unserm Falle aber, wo wir das Filtriren durch Absetzenlassen ersetzt haben, ist dies nicht absolut richtig, indem wir 100 CC. klar herausziehen und den Bodensatz für eine ganz gleiche Flüssigkeit in Berechnung ziehen. Wir wollen nun untersuchen, wie gross der Fehler ist, den wir auf diesem Wege machen. Wir nehmen an, die Silberprobe wiege 1 Grm. und enthalte 0,9 Grm. Silber und 0,1 Grm. Kupfer, wie dies z. B. bei den französischen Francs und Vereinsdoppelthalern der Fall ist.

0,9 Grm. Silber geben 1,195 Grm. Chlorsilber; das specif. Gewicht des Chlorsilbers ist 5,548, folglich nehmen 1,195 Grm. Chlorsilber einen Raum von $\frac{1,195}{5,548}$ oder 0,21 CC. ein.

0,1 Grm. Kupfer giebt 0,125 Grm. Kupferoxyd; das specifische Gewicht des Kupferoxydes ist 6,43; 0,125 Grm. Kupferoxyd nehmen also einen Raum von $\frac{0,125}{6,43} = 0,019$ CC. ein. Beide Niederschläge zusammen nehmen also einen Raum von 0,229 CC. ein. Statt 300 CC.

Flüssigkeit haben wir also eigentlich nur 299,771 CC., und davon ist der dritte Theil 99,923. So viel hätten wir herauspipettiren müssen; wir haben aber 100 CC. herausgenommen, also 0,077 CC. zu viel. Man sieht, dass dies eine verschwindend kleine Grösse ist, die allerdings durch den Gang der Analyse dreimal genommen wird. Wollte man sich von diesem Fehler ganz frei machen, so müsste man von dem Niederschlag in das 300 CC. Glas abfiltriren und dasselbe dann anfüllen, oder die ganze Menge in ein beliebiges Glas filtriren, mit möglichst wenig destillirtem Wasser aussüssen, und dann das Ganze mit Silberlösung abmessen. Zur Probe wurden 3 mal 1,08 Gran von einem englischen Schilling abgewogen, in Salpetersäure gelöst, jedes Glas mit 100 CC. Zehent-Kochsalzlösung versetzt, dann mit kohlensaurem Natron kochend gefällt. Die erste Portion wurde ohne Filtration zu 150 CC. verdünnt und 50 CC. davon herausgenommen und mit Zehent-Silberlösung gemessen. Es wurden jedesmal 2,8 CC. davon gebraucht, im Ganzen also 8,4 CC. Zehent-Silberlösung. Diese von 100 abgezogen, geben 91,6 Procent = 916 Tausendtel Silber.

Die zweite Portion wurde ganz filtrirt, und dabei 8,4 CC. Silberlösung im Ganzen verbraucht. Das macht ebenfalls 916 Tausendtel Silber. Die dritte Portion wurde ebenfalls ganz filtrirt und gebrauchte 8,25 CC. Silberlösung. Das giebt 917,5 Tausendtel.

Sechstes Capitel.

Ammoniak, Kali, Natron, kohlensaures Ammoniak, kohlensaures Kali, kohlensaures Natron, kohlensaurer Kalk, kohlensaurer Baryt, Kohlensäure, Stickstoff etc., sämmtlich durch Silber zu bestimmen.

1 CC. Zehent-Silberlösung = $\frac{1}{10000}$ Atom jedes der obengenannten Körper.

Die Leichtigkeit und Schärfe, mit welcher das Chlor unter Zuziehung des chromsauren Kalis bestimmt werden kann, erlaubt davon eine ausgedehnte Anwendung zu machen. Alle Verbindungen, welche in neutrale Chlorverbindungen verwandelt werden können, lassen sich auf diesem Wege mit grosser Schärfe analysiren. Indem man in einer neutralen Chlorverbindung das Chlor selbst bestimmt, hat man auch die Basis mit gleicher Schärfe bestimmt. Die Verwandlung der Oxyde und kohlensauren Salze in eine neutrale Chlorverbindung ist eine leichte und sichere Arbeit.

1) Reines Ammoniak wird mit Salzsäure schwach übersättigt, in einer Porzellanschale ohne zu kochen zur Trockne eingedampft, und bei etwa 200° C. unter Umrühren mit einem Pistill vollständig ausgetrocknet. Man setzt chromsaures Kali zu und bestimmt den Chlorgehalt durch Zehent-Silberlösung. Aus Ammoniakverbindungen wird es durch Destillation getrennt, in Salzsäure verdichtet und wie oben behandelt.

2) Stickstoffbestimmung. Man leitet das durch Einwirkung von Natron-Kalk auf stickstoffhaltige organische Körper entwickelte Ammoniak in verdünnte Salzsäure und verfährt wie bei Nr. 1. Diese Bestimmung ist ungleich schärfer als die alkalimetrische, welche gerade bei Ammoniak am wenigsten gut ist.

3) Kohlensaures Kali und Natron werden, wenn sie Chlor enthalten, erst allein mit chromsaurem Kali versetzt, und das Chlor bestimmt; dann werden sie mit Salzsäure, unter Vermeidung einer jeden Verspritzung durch Auflegen concaver Glasschalen, übersättigt, zur Trockne gebracht und in offener Schale ohne zu kochen eingedampft und getrocknet; dann das Chlor bestimmt.

4) Kochsalz und kohlensaures Natron in Mineralwässern können nach Nr. 3 zusammen bestimmt werden. Erst bestimmt man in dem eingedampften Mineralwasser das Chlor allein, dann nach Verwandlung des kohlensauren Natrons in Chlornatrium das Chlor von beiden. Durch Abzug erhält man das Chlor, welches dem kohlensauren Natron entspricht. Die CC. Zehent-Silberlösung mit 0,0053 multiplicirt, geben das kohlensaure Natron in Grammen.

5) Kohlensaures Ammoniak.

a. Das Ammoniak. Wie in Nr. 1 durch Verwandlung in Chlorammonium.

b. Die Kohlensäure. Man fällt mit Chlorbaryum und Ammoniak, wodurch man die Kohlensäure als neutralen kohlensauren Baryt erhält. Dieser wird mit heissem Wasser ausgewaschen, auf dem Filtrum mit einem Uhrglase bedeckt, mit reiner Salzsäure übergossen und in eine Porzellanschale einlaufen gelassen und nachgespült. Die salzsaure Barytlösung wird zur Trockne gebracht, in Wasser gelöst und mit neutralem chromsaurem Kali vollkommen gefällt, bis die überstehende Flüssigkeit schwach gelblich erscheint. Im Filtrat ist alles Chlor mit etwas chromsaurem Kali enthalten. Man bestimmt das Chlor durch Silberlösung.

6) Kohlensäure. Man leitet die entwickelte Kohlensäure in Chlorbaryum-Ammoniak oder Baryt-Kali, kocht das Gemenge, scheidet den kohlensauren Baryt ab, und bestimmt seinen Barytgehalt wie in Nr. 5 b, indem man in Chlorbaryum verwandelt, mit chromsaurem Kali fällt, filtrirt, auswäscht und im Filtrat das Chlor bestimmt.

7) Freie und gebundene Kohlensäure der Mineralwässer.

a. Man fällt eine Pipette voll Mineralwasser, 150 bis 200 CC., mit Chlorbaryum-Ammoniak oder Baryt-Kali, kocht und bestimmt den ge-

fällten kohle-sauren Baryt wie in Nr. 5 b. Man erhält den ganzen Gehalt an Kohlensäure.

b. Man dampft dieselbe Menge des Mineralwassers zur Trockne ein, fällt mit Chlorbaryum allein, und bestimmt den gefällten kohle-sauren Baryt wie in Nr. 5 b. Man erhält die gebundene Kohlensäure.

8) Kohlensäurer Kalk, Baryt und Strontian. Man löst in reiner Salzsäure auf, verdampft zur Trockne, löst, fällt vollständig mit chromsaurem Kali und einem kleinen Ueberschuss, filtrirt und bestimmt den Chlorgehalt im Filtrat.

9) Pflanzensaure Alkalien und Erden werden durch Glühen zerstört, die Kohle mit Salzsäure heiss behandelt, filtrirt, das Filtrat eingedampft und das Chlor in bekannter Weise bestimmt.

10) Chlorsaures Kali. Wenn es ein Chlormetall enthält, so kann dies allein vorher bestimmt werden. In jedem Falle werden die chlorsauren Salze durch Glühen in Chlormetalle verwandelt und dann das Chlor bestimmt. Wenn das Salz kein Chlor als Chlormetall, und keine oxydirende Chlorsauerstoff-Verbindung, durch Jodkalium und Stärke zu finden, enthielte, so könnte das Chlor nur als Chlorsäure oder Ueberchlorsäure vorhanden gewesen sein. Beide lassen sich durch anderweitige Reactionen unterscheiden, namentlich sind die überchlorsauren dadurch ausgezeichnet, dass sie mit Schwefelsäure oder Salzsäure keine gelbe Färbung hervorbringen.

11) Brom und Jod in Verbindung, bromsaure und jodsaure Salze.

Brom und Jodmetalle werden unter denselben Erscheinungen wie Chlormetalle zersetzt. Wegen der gelben Farbe des Jodsilbers ist hier die Erscheinung etwas weniger deutlich.

Brom- und Jodmetalle mit Salzsäure zur Trockenheit abgedampft, geben Chlormetalle mit einem äquivalenten Chlorgehalt, der sich leicht bestimmen lässt.

Bromsaure und jodsaure Salze geglüht, geben Brom- und Jodmetalle. Bromsaure und jodsaure Salze mit starker Salzsäure zur Trockenheit gebracht, geben Chlormetalle von äquivalentem Chlorgehalt.

12) Salpetersaure Salze, neutral und chlorfrei, mit starker Salzsäure zur Trockne eingedampft, geben Chlormetalle, deren Chlorgehalt bestimmt wird.

13) Alkaligehalt in Mineralien. Man schliesst das Pulver des Minerals mit irgend einem alkalifreien Stoffe auf, z. B. den von Smith angegebenen Gemengen auf 1 Thl. Mineralpulver, 1 Thl. Flussspath, 4 bis 5 Thle. gefälltem kohle-sauren Kalk; oder: 5 bis 6 Thle. kohle-saurem Kalk und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Thle. Salmiak; oder 3 bis 4 Thle. kohle-saurem Baryt und 2 Thle. Chlorbarium.

Die Zusätze des Flusspaths, Salmiaks und Chlorbariums dienen nur dazu, die Gemenge schmelzbarer zu machen. Die geschmolzenen

Massen werden mit verdünnter Salzsäure erwärmt und zur Trockne gebracht, in Wasser aufgenommen und ein etwaiger Gehalt an Bittererde durch Barytwasser gefällt, vollständig aufgelöst und filtrirt, um den Bittererde-Niederschlag zu entfernen, das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt zur Trockne abgedampft und durch Glühen in einem bedeckten Platin- oder Porzellantiegel der Salmiak verflüchtigt. Man bestimmt nun das Gewicht des ganzen Restes von Chlormetall mit dem Tiegel oder nach vorher genommener Tara des Tiegels. Man löst in Wasser auf, setzt etwas chromsaures Kali und kohlensaures Natron zu und bestimmt das Chlor durch Silberlösung. Man hat nun zwei That-sachen, nämlich 1) das ganze Gewicht der Chlorverbindung, welche Chlorkalium oder Chlornatrium sein kann, oder ein Gemenge von beiden, und 2) den Chlorgehalt derselben. Aus beiden lässt sich auf indirectem Wege der Gehalt an Kali und Natron berechnen.

Beide Angaben werden direct in Grammen erhalten. Es sei das Gewicht der beiden Chlormetalle = S (Summe); das Gewicht des Chlors = C (Chlor) und die unbekanntenen Grössen

$$\text{Chlorkalium} = x$$

$$\text{Chlornatrium} = y$$

So ist I.

$$x + y = S.$$

Das Chlorkalium enthält nach seiner Formel:

$$\frac{35,46}{74,57} \text{ seines Gewichtes Chlor,}$$

und dieser Bruch giebt ausgerechnet 0,47552; das Chlornatrium enthält nach seiner Formel $\frac{35,46}{58,46}$ oder 0,60657 seines Gewichtes Chlor.

x Chlorkalium enthalten also $x \cdot 0,47552$ Chlor, und

y Chlornatrium enthalten $y \cdot 0,60657$ Chlor.

Beide Chlorgehalte sind aber gefunden und = C , es ist also

$$\text{II.} \quad x \cdot 0,47552 + y \cdot 0,60657 = C.$$

Setzen wir y aus der Gleichung I mit $S - x$ in die Gleichung II, so ist

$$x \cdot 0,47522 + (S - x) 0,60657 = C, \text{ woraus}$$

$$x \cdot 0,47552 + S \cdot 0,60657 - x \cdot 0,60657 = C; \text{ ferner}$$

$$S \cdot 0,60657 - C = x (0,60657 - 0,47552)$$

$$x = \frac{S \cdot 0,60657 - C}{0,13105} = \text{Chlorkalium.}$$

Das Chlornatrium erhält man, wenn man von der Summe S das Chlorkalium abzieht. Da aber in den Mineralien kein Chlorkalium, sondern Kali enthalten ist, so muss dieses berechnet werden; und zwar ist

$$\text{Chlorkalium} \times 0,6317 = \text{Kali, und}$$

$$\text{Chlornatrium} \times 0,5303 = \text{Natron.}$$

Um die vorstehend beschriebenen Methoden durch den Versuch zu prüfen, wurden, statt vieler, die folgenden Analysen vorgenommen.

Von chemisch reinem, frisch getrocknetem kohlensauren Natron wurden 0,5 Gramme möglichst genau abgewogen und in ein Porzellanpfännchen gebracht; dasselbe mit destillirtem Wasser übergossen und reine Salzsäure zugesetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfand. Während des Zugießens der Salzsäure war das Pfännchen mit einem grossen Uhrglase bedeckt. Dieses wurde abgespritzt und das offene Pfännchen in einen heissen Raum gebracht, der vorzugsweise von oben erwärmt wurde. Nach einigen Stunden war die Flüssigkeit zu einem weissen Salze ausgetrocknet. Dasselbe wurde in destillirtem Wasser gelöst und zeigte sich dabei ganz neutral. Die Flüssigkeit wurde in ein 300 CC. Glas gespült, und zu 300 CC. verdünnt. Hiervon wurden 100 CC. mit der Pipette herausgenommen, mit chromsaurem Kali versetzt und dann mit Zehent-Silberlösung abgemessen. Es wurden gebraucht zur Erscheinung der röthlichen Farbe des chromsauren Silberoxydes

1) 31,5 CC.

2) 31,5 „

für die 300 CC. also 94,5 CC. Zehent-Silberlösung. Multipliciren wir diese Zahl mit 0,0053, so erhalten wir 0,50085 Grm. kohlensaures Natron statt 0,500 Grm.

Es enthält aber dieselbe Analyse gleichzeitig eine Bestimmung von

- 1) Kohlensäure,
- 2) Natron,
- 3) Chlor,
- 4) Chlornatrium,
- 5) kohlensaurem Natron,

und zwar Nr. 1 und 2, insofern das kohlensaure Natron als Bestandtheile Kohlensäure und Natron enthält, Nr. 3 insofern Chlor entsprechend dem Natrongehalt gebunden wurde und Nr. 4, insofern aus kohlensaurem Natron ein Aequivalent Kochsalz entstand. Berechnen wir nun diese vier Körper ihrem Atomgewichte nach auf 0,5 Grm. reines kohlensaures Natron, so haben wir:

	nach der Formel berechnet	durch die Analyse gefunden
Kohlensäure . . .	0,20755 Grm.	0,20790 Grm.
Natron	0,29245 „	0,29295 „
Chlor	0,3345 „	0,3350 „
Chlornatrium . . .	0,5515 „	0,5524 „

Auch könnte man die Kohlensäure als durch Verbrennung von Kohlenstoff entstanden ansehen, und es wäre alsdann

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff . . .	0,0566 Grm.	0,0567 Grm.

und es würde sich der Gedanke anbieten, in der Verbrennungsanalyse der organischen Stoffe die Kohlensäure zu binden, und nach Verwand-

lung der kohlensauren Verbindung in die entsprechende Chlorverbindung das Chlor zu bestimmen.

1 Grm. trockener kohlensaurer Baryt wurde in Salzsäure gelöst und zur Trockne gebracht, dann gelöst, mit reinem kohlensauren Natron gefällt, etwas chromsaures Kali zugesetzt und in eine 300 CC. Flasche filtrirt und gut ausgewaschen. Es wurden 100 CC. herausgesogen und mit Silberlösung gemessen. Es wurden gebraucht 34 CC., also im Ganzen 102 CC.; diese mit 0,009859 multiplicirt geben **1,005618** Grm. kohlensauren Baryt. Als Kohlensäurebestimmung betrachtet, haben wir in 1 Grm. kohlensaurem Baryt:

	berechnet	gefunden
Kohlensäure . .	0,2231 Grm.	0,2244 Grm.

Hierdurch wäre die Anwendbarkeit der Methode und die Genauigkeit ihrer Resultate zur Genüge bewiesen. Die einzelnen Fälle, wo sie die ausgezeichnetsten Dienste leistet, sind sehr viele und ich behalte mir vor, durch spätere Untersuchungen diesen Gegenstand zu vervollständigen.

Siebentes Capitel.

Quecksilberoxydul.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Kochsalzlösg. = 1 Pc. Substanz.	1 CC. Kochsalzlösung ist gleich
121) Quecksilberoxydul	Hg ₂ O	208,1	2,081 Grm.	0,02081 Grm.

Lösliche Quecksilberoxydulsalze werden durch eine Lösung von Chlornatrium zersetzt, indem sich Quecksilberchlorür als ein weisser unlöslicher Niederschlag ausscheidet. Da aber der Niederschlag sich nicht ballt, wie das Chlorsilber, so kann man das Ende der Operation nicht dadurch beurtheilen, dass sich kein Niederschlag mehr bildet. Man muss deshalb mit einem Ueberschuss von titrirter Kochsalzlösung fällen, filtriren und den Ueberschuss des Kochsalzes durch eine titrirte Silberlösung unter vorherigem Zusatz von neutralem chromsauren Kali bestimmen. Es ist demnach die ganze Operation eine Restanalyse mit Chlorbestimmung.

Das Quecksilberoxydulsalz, meistens salpetersaures, wird in Lösung

gebracht, zu welchem Zwecke man bei neutralen Salzen etwas reine Salpetersäure hinzufügen muss. Man bringt die klare Lösung unter die Kochsalzbürette und lässt bis zu einem Ueberschuss Kochsalz hinzu. Um dies zu erkennen, lässt man kurze Zeit absetzen und dann einige Tropfen Kochsalzlösung am Glase selbst herablaufen. Man kann leicht sehen, dass der Punkt der Fällung überschritten ist, aber nicht den Moment erkennen, worin er überschritten worden ist. Man filtrirt vom Quecksilberchlorür ab, und wäscht vollständig aus, wobei man jedesmal vollkommen ablaufen lässt, um die Flüssigkeit nicht zu sehr zu vermehren. Das Filtrat ist nun von der zugesetzten Salpetersäure sauer. Man fügt neutrales chromsaures Kali hinzu, wodurch sogleich die rothe Farbe des sauren Salzes erzeugt wird. Man giebt tropfenweise eine Lösung von chlorfreiem kohlen-sauren Natron hinzu, bis die Farbe ins Canariengelbe übergeht. Die Flüssigkeit wird unter die Silberbürette gebracht und einige Tropfen daraus hinzugelassen. Entsteht ein blutrother Fleck, so ist die Mischung neutral oder schwach alkalisch. Die Färbung durch die ersten Tropfen der Silberlösung muss aber auch wieder verschwinden, weil man sonst nicht sicher ist, einen Ueberschuss von Kochsalz angewendet zu haben. Bildet sich kein rother Fleck, so ist die Flüssigkeit noch sauer, und man hat noch etwas kohlen-saures Natron hinzuzufügen. Es wird jetzt Silberlösung hinzugelassen, bis die rothe Farbe des chromsauren Silberoxydes nicht mehr verschwindet. Man zieht die verbrauchten CC. Silberlösung von den zur Fällung angewendeten CC. Kochsalzlösung ab, und berechnet den Rest auf Quecksilberoxydul.

Zur Prüfung der Methode wurde von einem spiessig krystallisirten salpetersauren Quecksilberoxydul 0,5 Grm. abgewogen, in destillirtem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst und mit Zehent-Kochsalzlösung gefällt. Als davon 20 CC. zugegeben waren, erschien in der überstehenden Flüssigkeit keine Trübung mehr. Es wurde filtrirt, das Filtrat mit chromsaurem Kali versetzt und mit chlorfreiem kohlen-sauren Natron schwach übersättigt, dann mit Zehent-Silberlösung die Reactionserscheinung hervorgebracht. Es wurde genau 1 CC. davon verbraucht. Es sind also 19 CC. Kochsalzlösung gefällt worden. 19mal 0,02081 giebt 0,39539 Grm. Quecksilberoxydul = 79,078 Proc.

Zur Controlirung des Quecksilbergehaltes wurde 1 Grm. desselben Salzes in einem vorher tarirten Porzellantiegel mit der Weingeistflamme erhitzt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickelten. Der Tiegel wurde mit einem kleinen Uhrglase bedeckt gehalten. Man erkennt den Punkt der vollständigen Zersetzung sehr scharf, wenn auf dem anfänglich gelb gewordenen Salze in der Mitte die letzte Spur gelb verschwindet, und der schwarzen Farbe des erhitzten Quecksilberoxydes Platz macht. Es ist dies die einfachste Bestimmungsmethode und zugleich auch jene, deren sich Marignac bei Untersuchung dieser Salze (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 72, S. 61) bedient hat. Es legt sich ein

ganz schwacher Anflug von Quecksilbersalz an das Uhrglas, welcher nach vorherigem Erhitzen, Tairen und Abwischen zu 0,002 Grm. Quecksilberoxyd bestimmt wurde. Das übrig gebliebene Quecksilberoxyd wog 0,822 Grm. = 82,2 Proc.

Berechnet man die 79,078 Proc. Quecksilberoxydul nach dem Verhältniss 208 : 216 auf Oxyd, so erhält man 82,1 Proc. Quecksilberoxyd, also mit obiger Analyse sehr genau stimmend.

Von einem anderen salpetersauren Quecksilberoxydul, welches in festen Krystallen angeschossen war, wurde 1 Grm. nach der Methode auf Quecksilberoxydul bestimmt, und ebensoviel durch Erhitzen auf Oxyd behandelt. Letzteres hinterliess in zwei Proben

1) 0,737,

2) 0,738 Grm. Quecksilberoxyd.

Das gelöste Gramm erhielt 36,8 CC. Kochsalzlösung, und dagegen 2,6 CC. Silberlösung. Es sind also 34,2 CC. Kochsalzlösung das Maass des Quecksilberoxyduls. Diese berechnen sich auf 0,7117 Grm. = 71,17 Proc. Quecksilberoxydul. Und diese zu Oxyd berechnet geben 73,9 Grm. Quecksilberoxyd, welches ebenfalls genau mit dem Erhitzungsversuch übereinstimmt.

Bei dieser Gelegenheit mögen einige andere Versuche, das Quecksilberoxydul maassanalytisch zu bestimmen, erwähnt werden. Durch Fällung mit Salzsäure kann man das Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür von allen Oxyden der Metalle trennen, ausser von Silber, welches bei diesen Versuchen nicht stört, da das Chlorsilber in wässriger Lösung durch diejenigen Körper nicht zersetzt wird, welche als Oxydationsmittel hier angewendet werden können. Wenn es gelänge, das Quecksilberchlorür in Chlorid zu verwandeln, so würde dies einer Oxydation des Oxyduls in Oxyd ganz gleich stehen.

Fällt man das Quecksilberoxydul als Chlorür und wäscht dieses aus, oder trennt man die Flüssigkeit durch mehrmaliges Abgiessen, so lassen sich die Oxydationsmittel bei dem mit Salzsäure versetzten Chlorür anwenden.

Chamäleon wird anfangs ziemlich rasch entfärbt, und die Erscheinung ist ganz deutlich. Die Flüssigkeit wird immer klarer wegen Bildung von gelöstem Quecksilberchlorid. Gegen Ende der Operation, wo das meiste Chlorür schon verschwunden ist, bestehen Trübung und rosenrothe Färbung des Chamäleons gleichzeitig, offenbar weil ein unlöslicher Körper, wie das Quecksilberchlorür, nur allmählig auf das Chamäleon wirken kann. Das Abwarten der Wirkung ist misslich wegen der freiwilligen Entfärbung, die verdünntes Chamäleon immer erleidet. Obgleich wir hier zwei Erscheinungen haben, welche das Ende der Operation anzeigen sollen, nämlich das Verschwinden der Trübung und die rothe Farbe, so bleibt dennoch eine kleine Unsicherheit in der Beurtheilung zurück. Gleichwohl ist Chamäleon noch das beste Bestimmungsmittel von den noch zu erwähnenden.

Jodlösung wird anfänglich von dem mit Salzsäure versetzten Quecksilberchlorür rasch entfärbt. Sogar wenn man Stärke zugesetzt hat, geht die blaue Farbe der Jodstärke in weiss über. Gegen Ende bildet sich Quecksilberjodid, welches mit rother Farbe auftritt.

Das Verschwinden der blauen Farbe der Jodstärke durch Umschütteln geht gegen Ende zu langsam vor sich, um als Anzeige brauchbar zu sein. Das Auftreten von Quecksilberjodid als Pulver macht das Beobachten des Verschwindens des Niederschlages unmöglich. Setzt man Jodkalium zu, so löst sich zwar das Quecksilberjodid auf, allein es setzt sich dann auch der Rest des Chlorürs in gelbes Quecksilberjodür um. Die Enderscheinung ist ganz unbefriedigend.

Und endlich chloresaures Kali lässt weit früher den Geruch der Chlorochlorsäure (Euchlorin) wahrnehmen, ehe der Niederschlag verschwunden ist, ja er vermindert sich gar nicht sichtbar. Es ist deshalb dieses Oxydationsmittel durchaus nicht zu gebrauchen. Es kann demnach das Quecksilberoxydul bis jetzt noch nicht durch eine Oxydationsanalyse bestimmt werden.

Achstes Capitel.

Quecksilberoxyd.

a) Mit Kochsalzlösung.

Die Bestimmung des Quecksilberoxyds durch eine titrirte Kochsalzlösung ist ebenfalls von Liebig angegeben worden.

Wenn man möglichst neutrale Lösungen von Quecksilberoxyd mit phosphorsaurem Natron versetzt, so entsteht sogleich ein weisser flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, der beim Stehen in der Flüssigkeit rasch krystallinisch wird. Sublimatlösung hingegen lässt sich mit den phosphorsauren Alkalien mischen, ohne dass eine solche Trübung entsteht.

Fügt man zu der Mischung der erstgenannten Salze, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden ist, eine Kochsalzlösung hinzu, so setzt sich das entstandene phosphorsaure Quecksilberoxyd mit dem Chlornatrium in Sublimat und phosphorsaures Natron um, der entstandene Niederschlag verschwindet und die Flüssigkeit wird klar und hell. Es gründet sich hierauf das Verfahren von Liebig, das Quecksilberoxyd in der salpetersauren Lösung mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. Ein Atom Quecksilberoxyd bedarf zu seiner Wiederauflösung 1 Atom Chlornatrium, und wenn man die Menge des zugesetzten Chlornatriums kennt, so weiss man damit den Gehalt der Lösung an Quecksilberoxyd. Die zu untersuchende Lösung darf natürlich kein Chlor, Brom oder Jod

enthalten; es würde sonst eine dem Gehalte an diesen Salzbildern entsprechende Menge Quecksilber nicht bestimmt werden; ferner darf sie weder freie Säure, welche die Entstehung des Niederschlags verhindern würde, noch fremde Metalle enthalten, deren phosphorsaure Verbindungen sich mit Chlornatrium nicht umsetzen, da diese die Erscheinung des Klarwerdens nicht zulassen würden.

Das phosphorsaure Natron ist nur der Indicator, und es liessen sich auch hier die ganz gleich wirkenden Stoffe, Harnstoff und Kaliumeisencyanid, anwenden. Von diesen ist die Harnstoffverbindung gegen freie Säure noch empfindlicher als das phosphorsaure Natron, und mit dem Kaliumeisencyanid klärt sich die Flüssigkeit häufig gar nicht mehr auf, wegen der unvermeidlichen Spuren fremder Metalle. Gegen freie Säure ist jedoch der Quecksilbereisencyanür-Niederschlag ganz unempfindlich. Wendet man Kochsalzlösung gegen eine gleiche Menge salpetersaure Quecksilberoxydlösung an, so erhält man ganz verschiedene Zahlen, je nachdem man den einen oder den anderen Stoff als Indicator anwendet.

10 CC. einer möglichst neutralen Quecksilberoxydlösung gebrauchten zur Aufhellung

mit phosphorsaurem Natron	10,5 CC. Zehent-Kochsalzlösung,
mit Harnstoff	6 bis 6,3 CC. „
mit Kaliumeisencyanid	9,6 CC. „

Bei mehrfach wiederholten Versuchen gaben phosphorsaures Natron und Kaliumeisencyanid am meisten übereinstimmende Resultate, während der Harnstoff weit hinter ihnen zurückblieb. Je saurer die Flüssigkeit ist, desto eher verschwindet der Niederschlag mit Harnstoff, und es gehört nicht viel dazu, dass er von vornherein gar nicht entsteht. Es tritt demnach der Harnstoff bei dieser Analyse ganz aus der Concurrenz. Phosphorsaures Natron und Kaliumeisencyanid geben bei sehr neutralen Lösungen fast gleiche Zahlen. Da aber das phosphorsaure Quecksilberoxyd in Säuren löslich, da es ferner durch Veränderung seines Aggregatzustandes, indem es krystallinisch wird, fast unlöslich in Kochsalz wird, so muss es gegen Kaliumeisencyanid zurücktreten.

Der Versuch kann nun auch mit diesem Stoffe nicht in der Art angestellt werden, dass man den Niederschlag aus der zu untersuchenden Quecksilberoxydlösung und dem Kaliumeisencyanid durch Kochsalzlösung zum Verschwinden bringen will, sondern man muss, wie bei der Chlorbestimmung, die Quecksilberoxydlösung aus der Bürette in die Kochsalzlösung laufen lassen, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet. Es ist nämlich ungleich schwieriger, zu beobachten, ob ein vorhandener Niederschlag schwächer wird, als ob in einer klaren Flüssigkeit ein Niederschlag entsteht. Da die Quecksilberlösung sehr leicht kleine Spuren fremder Metalle enthält, welche einen in Kochsalzlösung unlöslichen Niederschlag mit Kaliumeisencyanid geben, so kann man im ersten Falle, wenn durch ferneren Zusatz von Kochsalz der Niederschlag

nicht merklich abgenommen hat, nicht wissen, ob man schon an der Grenze ist, wo der Quecksilberniederschlag gelöst ist, und nur der der fremden Metalle mehr schwebt, da in diesem Falle jeder fernere Zusatz von Kochsalzlösung unwirksam ist; während man bei Zusatz von Quecksilberoxydlösung zur Kochsalzlösung eine sichtbare Vermehrung des Niederschlages bemerkt, wenn diese Grenze überschritten ist. Es hat deshalb auch schon Liebig bemerkt, dass eine leichte Trübung nicht zu achten und nur dann das Ende der Operation angezeigt sei, wenn jeder fernere Zusatz von Quecksilberoxydlösung eine Vermehrung des Niederschlages bewirkt.

Dass freie Säure auf den Versuch keinen Einfluss hat, ist offenbar ein grosser Vorzug.

Man hat demnach bei der Messung des Quecksilberoxyds in der folgenden Art zu verfahren. Man lasse 10 oder 20 CC. Zehent-Kochsalzlösung in ein sehr klar gereinigtes Glas mit flachem und weitem Boden, setze dieses auf schwarzes Papier, füge einige kleine Krystalle Kaliumeisencyanid hinzu, welche sich sogleich lösen, und lasse nun die Quecksilberchloridlösung hinzu, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet, sondern sich durch jeden Tropfen der Quecksilberlösung sichtbar vermehrt.

Die zu prüfende Lösung kann sauer sein, ohne dass das Resultat sich ändert. Um Genauigkeit zu erreichen, darf sie nicht concentrirt sein. Man verdünne sie deshalb in einem bestimmten Verhältniss, am besten aufs zehnfache Volumen, indem man mit einer Pipette 10 CC. der ursprünglichen Lösung abfasst, dieselbe in ein 100 CC. Glas hineinlässt und nun bis zur Marke verdünnt.

Die zur Erzeugung eines sichtbaren Niederschlages nöthige Menge Quecksilberlösung enthält immer dieselbe Menge Quecksilberoxyd, nämlich ebensoviele Zehntausendtel Atome, als man CC. Kochsalzlösung angewendet hat. Da man die Flüssigkeit zehnfach verdünnt hat, so hat man die gefundene Menge Quecksilberoxyd zehnfach zu nehmen, um diejenige Menge zu erhalten, welche in den ausgezogenen 10 CC. enthalten war.

Die bei verschiedenen Mengen Kochsalzlösung erhaltenen Zahlen sind gut proportional. Es wurden folgende Versuchsreihen gefunden.

Kochsalzlösung.	Quecksilberoxyd- lösung.	Differenz.
10 CC.	= 10,2 CC.	10,2 CC.
20 "	= 19,8 "	9,6 "
30 "	= 29,3 "	9,5 "
40 "	= 39,1 "	9,8 "
50 "	= 48,8 "	9,7 "
60 "	= 58,5 "	9,7 "

Es kam nun auch darauf an, nachzuweisen, dass die aus der bekannten Zersetzungsart nach gleichen Atomen berechneten Mengen Quecksilberoxyd die richtigen wären. Wenn dies der Fall ist, so müsste eine Zehent-Quecksilberlösung sich mit der Zehent-Kochsalzlösung gerade auf zersetzen. Es wurde demnach ein reines Quecksilberoxyd durch Erhitzen von dreimal umkrystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul hergestellt. Die kleinen Spuren fremder Metalle mussten durch die dreimalige Erzeugung einer Mutterlauge entfernt sein. Das Atomgewicht des Quecksilberoxyds ist 108,05; es mussten also 10,805 Grm. Quecksilberoxyd zum Litre gelöst werden. Dies wurde genau ausgeführt. Mit dieser Flüssigkeit wurden folgende Versuchsreihen erhalten:

Zehent-Kochsalz- lösung.	Zehent-Quecksilber- oxydlösung.
10 CC. =	10,6 CC.
20 „ =	20,8 „
30 „ =	31 „
40 „ =	41,2 „
60 „ =	61 „

Die grösseren Zahlen zur Rechten rühren offenbar von dem erzeugten Niederschlage her, da bei gleichen Atomen noch kein Niederschlag entstehen kann. Die Ueberschüsse nehmen bei zunehmendem Volumen etwas, jedoch unbedeutend zu. Sämmtliche Ueberschüsse auf die fünf Versuche betragen 4,6 CC., für den einzelnen also im Durchschnitt 0,9 CC. Man hätte demnach als Correction für den Niederschlag der verwendeten Quecksilberoxydmenge 0,9 CC. abzuziehen und den Rest zu berechnen. Bringen wir diese Correction an obiger Versuchsreihe an, so erhalten wir folgende Resultate:

	Gehalt an Hg O.	Gefunden.
10 CC.	0,10805	0,1048
20 „	0,21610	0,2150
30 „	0,32415	0,3252
40 „	0,43220	0,4354
60 „	0,64830	0,6493

Dass im vorliegenden Falle die zu untersuchende Flüssigkeit in die Bürette kommt, ist eine nicht zu vermeidende Unregelmässigkeit.

b) Durch Kaliumeisencyanid.

Da das Kaliumeisencyanid das Quecksilberoxyd zu einem in Säuren unlöslichen Niederschlage ausfällt und da ein Ueberschuss des Kaliumeisencyanids durch eine Reaction mit einem Eisenoxydulsalze nachgewiesen werden kann, so bot sich der Gedanke an, diesen Körper zur Bestimmung des Quecksilberoxyds durch vollständige Fällung zu ver-

wenden. Das Kaliumeisencyanid ($\text{Fe}_2\text{Cy}_3 + 3 \text{Ka Cy} = 329,33$) setzt sich mit Metallsalzen in der Art um, dass 3 At. Metall an die Stelle von 3 At. Kalium treten, und letztere sich mit dem Sauerstoff des Metalles und mit seinen Säuren zu einem löslichen Kalisalze verbinden. Eine normale Zehent-Lösung muss demnach den dritten Theil eines Zehntel Atoms ($\frac{329,33}{3 \cdot 10} = 10,977$) oder 10,977 Grm. im Litre enthalten.

Diese Lösung wurde hergestellt. Da dieses Salz in wässriger Lösung der Zersetzung unterworfen ist, so wurde $\frac{1}{4}$ Litre Weingeist der Lösung zugefügt, und nun erst die Litreflasche gefüllt. Diese Lösung hält sich sehr gut. Sie wird etwas dunkler von Farbe und bedeckt den Boden der Flasche mit einem sehr leichten bläulichen Niederschlag. Nach viermonatlicher Aufbewahrung zeigte sich die Wirkung dieser Lösung ganz gleich mit jener einer eben frischbereiteten.

Die Quecksilberoxydsalze bilden mit dieser Lösung einen grüngelblichen Niederschlag, der sich sehr schwer absetzt, und durch das beste Filtrirpapier durchläuft, besonders bei nicht sehr sauren Flüssigkeiten und beim Auswaschen. Die Probe über den Zustand der Flüssigkeit muss deshalb durch eine Tüpfeloperation gemacht werden. Man bringt einen dünnen Glasstab in die Flüssigkeit und damit einen Tropfen auf weisses Filtrirpapier. Es setzt sich in der Mitte ein gelber Fleck vom Niederschlage auf, und um denselben bildet sich ein farbloser Wasserkranz. Daneben setzt man mit einem anderen Glasstabe einen Tropfen eines Eisenoxydulsalzes auf, wozu sich am besten das schwefelsaure Eisenoxydulammoniak eignet. Ein Gehalt an Eisenoxyd schadet übrigens nicht. Wo die beiden Tropfen ineinander laufen, bildet sich eine zarte, blaue Linie (Fig. 11), wenn das Cyanid im Ueberschuss vorhanden war.

Fig. 11.

Der gelbe Niederschlag wird durch Berührung mit Eisenoxydulsalz ebenfalls blau, worauf kein Gewicht zu legen ist.



Reaction durch Betupfung.

Man beobachtet die Stelle mit einer Loupe und gegen das Tageslicht gehalten. Sobald die blaue Linie erscheint, ist der Versuch beendet. Die Zahlen, welche man mit derselben Menge einer Quecksilberoxydlösung erhält, sind nicht constant, und schwanken um ganze Cubikcentimeter. Was aber noch schlimmer ist, besteht darin, dass die Zersetzung nicht genau im Atomverhältnisse stattfindet. Der Niederschlag reisst immer unbestimmte Mengen von dem Kaliumeisencyanid nieder, wie das bekanntlich auch bei dem Blutlaugensalz der Fall ist. Man gebraucht deshalb grössere Mengen von dem Cyanid, als dem Oxydgehalt des Metallsalzes entspricht, und die Resultate fallen zu hoch aus.

Ein Tropfen reines Quecksilber, welches 0,86 Grm. wog, wurde in heisser Salpetersäure zu Oxyd gelöst, und bedurfte zur Hervorbringung der Reaction 91,6 CC. Zehent-Kaliumeisencyanidlösung. Diese mit 0,010005 multiplicirt geben 0,91 Grm. statt 0,86 Grm.

0,5 Grm. reines Quecksilberoxyd gab in 4 Versuchen:

- | | | | |
|----|------|-----|--------------------------|
| 1) | 49,8 | CC. | Kaliumeisencyanidlösung. |
| 2) | 50,6 | „ | „ |
| 3) | 51,2 | „ | „ |
| 4) | 50,0 | „ | „ |

Mittel: 50,4 „

und diesen entsprechen 0,544 Grm. statt 0,500 Grm. Es geht daraus hervor, dass die normale Lösung nur mit einer bedeutenden Correction brauchbar ist, indem man für 1 CC. der Cyanidlösung 0,00992 Grm. Quecksilberoxyd statt 0,010805 Grm. rechnen müsste. Die Methode ist also nicht zu empfehlen.

Neuntes Capitel.

Z i n k.

a) Mit Kaliumeisencyanid nach Kieffer.

Ueber die maassanalytische Bestimmung des Zinks, vorzugsweise zu hüttenmännischen Zwecken, liegen zwei Methoden vor, welche mir in Folge des Erscheinens des ersten Theiles dieses Werkes freundlich mitgetheilt wurden. Die erste ist von Herrn Ludwig Kieffer in Gottmadingen, und die zweite von Herrn Max Schaffner in Moresnet bei Aachen.

Die Bestimmung des Zinkoxydes nach Kieffer gründet sich auf seine Fällung aus saurer Lösung durch Kaliumeisencyanid. Der gelblich grüne Niederschlag setzt sich nur sehr schwer ab. Man kann also das Ende der Operation nicht daran erkennen, dass kein Niederschlag mehr entsteht, sondern durch Nachweisung eines Ueberschusses des Fällungsmittels. Dieses geschieht, wie bei der Bestimmung des Quecksilberoxyds, durch denselben Körper mittelst einer Tüpfeloperation. Das Kaliumeisencyanid giebt mit Eisenoxydulsalzen bekanntlich einen blauen Niederschlag. Das gefällte Zinkeisencyanid wird aber ebenfalls durch Eisenoxydulsalze blau gefärbt, und es muss dieser Niederschlag vorerst entfernt werden. Dies geschieht durch Aufsetzen eines Tropfens der trüben Flüssigkeit und eines Tropfens einer Eisenoxydullösung neben einander auf Filtrirpapier, so dass die wässerigen Ränder beider Tropfen in einander laufen. Diese Reactionsmethode ist zuerst von Brunnequell (Dingler's polyt. Journal, Bd. 129, S. 363) angegeben, von Kieffer aber ebenfalls, ohne von dieser Arbeit Kenntniss zu haben, selbständig aufgefunden worden. Das Specielle dieses Verfahrens ist

schon oben S. 69 bei der Quecksilberoxydbestimmung beschrieben worden. Die Kaliumeisencyanidlösung wird im System so dargestellt, dass $\frac{1}{30}$ At. oder 10,977 Grm. Kaliumeisencyanür im Litre enthalten sind. Zur Haltbarmachung dieser Lösung giebt man 200 bis 300 CC. Weingeist vor der Auffüllung bis zur Marke hinzu. Sie hält sich also sehr lange und setzt mit der Zeit nur einen sehr unbedeutenden blauen Absatz auf dem Boden der Flasche ab. Ohne den Weingeistzusatz verändert sie sich so bedeutend, dass sie nach einiger Zeit nicht mehr zu gebrauchen ist. Die Darstellung einer Flüssigkeit nach dem Atomverhältnisse nützt allerdings bei diesem Körper wenig, da die Zersetzungen nicht glatt aufgehen, und immer ein Theil des unveränderten Salzes im Niederschlage enthalten ist. Wollte man eine empirische Lösung darstellen, so würde diese für jedes Metalloxyd eine andere werden. Hat man aber nur ausschliesslich mit einem Metalle zu thun, wie z. B. auf den Zinkhütten, so steht nichts im Wege, der Lösung eine solche Stärke zu geben, die direct das Zink in Grammen angiebt.

Um die Wirkung dieser Lösung auf Zinksalze genau zu bestimmen, muss man eine Zinklösung von bestimmtem Gehalte haben. Man kann dazu eine Lösung von reinem Zink, oder eine Auflösung eines Zinksalzes anwenden. Da die Zinklösung selbst zu keinen Bestimmungen gebraucht wird, so ist es nur nothwendig, dass sie einen bestimmten und bekannten Gehalt habe. Am zweckmässigsten ist es, solchen empirischen Lösungen die Stärke von 10 Grm. Substanz auf das Litre zu geben, in welchem Falle das CC. 0,010 Grm. enthält. Auch hier eignen sich die Doppelsalze besonders gut, da sie ein hohes Atomgewicht haben und meistens haltbarer und trockener sind, als das einfache Metallsalz. Das schwefelsaure Zinkoxydkali hat die Formel $KO + ZnO + 2SO_3 + 6HO$ und das Atomgewicht 221,64. Darin ist 1 At. Zink oder 32,53 enthalten, und stellt man die Frage, in welcher Menge des Zinksalzes sind 10 Grm. Zink enthalten, so ist diese $\frac{221,64 \cdot 10}{32,53} = 68,134$ Grm. Löst man 68,134 Grm. schwefelsaures Zinkoxydkali zu 1 Litre auf, so hat man eine Flüssigkeit, welche in 1 CC. 0,010 Grm. Zink enthält. Hätte man reinen Zinkvitriol, so würden $\frac{143,53 \cdot 10}{32,53}$ oder 44,12 Grm. zu einem Litre gelöst eine ebenso starke Zinklösung geben.

Von einer solchen Zinklösung wurden 10 CC. abpipettirt und mit der Zehent-Kaliumeisencyanidlösung ausgefällt. Es wurden in drei Versuchen verbraucht:

- 1) 33,4 CC.
- 2) 32,6 „
- 3) 33,8 „

im Mittel 33,26 CC. Bei einer vollkommenen Zersetzung ohne Neben-

wirkung würden diese 33,26 CC. mit $\frac{1}{10000}$ At. Zink oder 0,003253 multiplicirt die Menge des Zinkes geben. Dies beträgt 0,108 Grm., während in 10 CC. obiger Zinklösung nur 0,1 Grm. Zink vorhanden war. 0,5 Grm. Zinkoxyd in Salzsäure gelöst, erforderten 125,4 CC. Kaliumeisencyanidlösung. Diese berechnen sich zu 0,508 Grm. Zinkoxyd. Es wird also mehr Kaliumeisencyanid gebraucht, als dem Zink entspricht. Dazu ist aber auch noch ein anderer Grund als das Niederschlagen des Fällungsmittels mit dem Niederschlage selbst Schuld. In einer klaren Flüssigkeit wird die kleinste Spur Eisenoxydul durch Kaliumeisencyanid dadurch angezeigt, dass sich eine lichtblaue Färbung zeigt. Taucht man aber weisses Filtrirpapier in eine solche lichtgebläute Flüssigkeit, so lässt sich nicht wahrnehmen, ob dasselbe bloss mit Wasser oder mit der gebläueten Flüssigkeit genässt ist. Erst mit einem gewissen Grade der Concentration der letzteren kann diese Wahrnehmung erfolgen. Deutlich kornblau zeigt sich aber erst die Reaction, wenn ein Tropfen der Lösung einer Lösung von 13 — 14 Milligrammen Kaliumeisencyanid in ungefähr 80 CC. Wasser auf Filtrirpapier gebracht und Eisenchlortir oder eine sonstige Eisenoxydullösung zugefügt wird. In einer 80 CC. messenden Menge ist demnach die oben angegebene Menge vorhandenes Kaliumeisencyanid (Verdünnung von $\frac{1}{6000}$ oder genauer $\frac{1}{5934}$) als Ueberschuss zu betrachten, da sie die auf weissem Papier schon im nassen Zustande sichtbare Reaction hervorbringt.

Alle diese Nebenverhältnisse verlieren ihren Einfluss, wenn man den Werth der vorhandenen Kaliumeisencyanidlösung nicht nach ihrer atomistischen Zusammensetzung, sondern durch eine titrirte Zinklösung ermittelt.

Die Methode hat einige Vorzüge und Nachtheile. Ein Vorzug ist es, dass die Zinkerze, welche nur Eisen als fremdes Metall enthalten, nach ihrer Auflösung in Salpetersäure sogleich können geprüft werden. Eisenoxydsalze geben nämlich mit dem Kaliumeisencyanid keinen Niederschlag und sind deshalb nicht hinderlich, wohl aber muss die Gegenwart von Eisenoxydul vermieden werden. Da der Niederschlag von Zinkeisencyanid in Salpetersäure unlöslich ist, so bietet eine Auflösung des Erzes in Salpetersäure das Mittel zur Vorbereitung des Erzes bis zur Zinkbestimmung dar, indem das Zink gelöst und das Eisen oxydirt wird. Man hat deshalb auch nicht nothwendig das Erz vorher zu glühen, wie es bei der ammoniakalischen Ausziehung nothwendig ist.

Dagegen ist es ein unbestrittener Nachtheil, dass man bei der Fällung selbst in der vollkommen trüben und undurchsichtigen Flüssigkeit gar keine Kenntniss über den Stand und Fortgang der Fällung hat, wenn man nicht einen Tüpfelversuch macht. Es kann dadurch leicht ge-

schehen, dass man die erste Probe überstürzt, und es ist anzurathen, die Zinklösung zu 300 CC. zu verdünnen und zu einer Fällung jedesmal 100 CC. herauszuziehen.

Alle anderen Metalloxyde, ausser Eisenoxyd, werden ebenfalls von dem Kaliumeisencyanid gefällt und müssen vorher entfernt sein. Bei Zinkerzen kommen dieselben übrigens so selten vor, dass man kaum darauf Rücksicht zu nehmen hat. Blei kann durch schwefelsaures Natron gefällt werden, Kupfer kann durch metallisches Eisen gefällt und das gebildete Eisenoxydul mit doppelt-chromsaurem Kali oxydirt werden. Man darf das Eisenoxydul nicht durch übermangansaures Kali oxydiren, da das gebildete Manganoxydulsalz gerade wie das Zink gefällt wird.

b) Mit Schwefelnatrium nach Schaffner.

Das Zink wird in eine ammoniakalische Lösung gebracht und mit Schwefelnatrium, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Aetzatronon bereitet, gefällt. Es ist jedoch unmöglich, direct das Ende der Fällung zu sehen, weil keine Farbe verschwindet, wie bei der Kupferlösung, weil der Niederschlag sich erst nach einiger Zeit absetzt, und endlich weil das neugebildete weisse Schwefelzink sehr durchsichtig ist und schwer zu erkennen ist. Es werden deshalb der ammoniakalischen Zinklösung 4 Tropfen Eisenchlorid zugesetzt, die zunächst als gelbes Eisenoxyd gefällt werden. Beim Zusatz der Schwefelnatriumlösung aus der Bürette soll so lange Schwefelzink gefällt werden, als Zink in der Lösung ist und der Eisenniederschlag mit seiner gelben Farbe erscheint. Sobald ein Ueberschuss von Schwefelnatrium eintritt, wird das Eisenoxyd in schwarzes Schwefeleisen verwandelt, und damit wäre die Operation beendigt.

Bei den dieserhalb angestellten Versuchen fand ich jedoch den Uebergang der Farbe des Eisenoxyds in Schwarz äusserst langsam vor sich gehend, und bei einigermaassen bedeutenden Zinkmengen wird der schwarze Schwefeleisenniederschlag so durch das Schwefelzink umhüllt, dass man über das Ende der Operation innerhalb weiter Grenzen unsicher ist. Bis zu quantitativen Bestimmungen bin ich mit dieser Methode nicht gekommen, weil jeder analytischen Prüfung dieser Art die Ermittlung der Erscheinung zur Beurtheilung des Endes der Operation vorgehen muss. Ohne Umschütteln ist keine vollständige Fällung möglich, und hat man einmal beide Niederschläge vermischt, so trennen sie sich nachher nicht wieder. Wenn die Reaction richtig wäre, so müsste gefälltes Schwefeleisen von zugesetzter ammoniakalischer Zinklösung wieder in Eisenoxyd verwandelt werden. Dies geschieht aber nicht, und es ist deshalb anzunehmen, dass örtlich gebildetes Schwefeleisen, bevor noch alles Zink gefällt ist, nicht wieder in Eisenoxyd übergeführt wird.

Anwendung von Eisenoxydulsalzen statt des Chlorids gab dieselben Erscheinungen.

Ich versuchte nun, das Zink mit Ueberschuss von Schwefelnatrium zu fällen und diesen Ueberschuss mit Jodlösung zu bestimmen. Es traten dabei wieder alle die Schwierigkeiten ein, welche im ersten Theile Seite 302 bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs beschrieben wurden. Auch lag in dieser Methode noch eine neue Fehlerquelle. Schwefelnatrium bildet durch Oxydation an der Luft unterschwefligsaures Natron; dieses wird von Jodlösung gemessen, während es das Zink nicht fällt. Es würde also ein Körper in Abzug gebracht werden, der gar nicht zur Wirkung kommen konnte.

Endlich versuchte ich nach einer Andeutung von Kieffer den Schwefelzinkniederschlag unter Zusatz von Stärke mit Jodlösung zu bestimmen. Ist das Schwefelzink bloss in Wasser aufgeschlämmt, so wirkt die Jodlösung gar nicht, indem sich sogleich Jodstärke bildet. Setzt man Säure zu, so kann man das Verriechen von Schwefelwasserstoff nicht verhindern, und es treten dieselben Unbestimmtheiten ein, die eben erwähnt wurden. Wir haben demnach für lösliche und unlösliche Schwefelverbindungen noch gar keine directe maassanalytische Methode, und es bleibt immer die Nothwendigkeit vorliegend, die Schwefelverbindung durch irgend eine Zersetzung in eine äquivalente Sauerstoffverbindung zu verwandeln, die sich zur Maassanalyse eignet. Dies ist auch bereits dreimal im ersten Theile vorgekommen, nämlich bei der Zinkbestimmung von Schwarz (S. 231), wo Schwefelzink in eine äquivalente Menge Eisenchlorür oder Sulphat verwandelt wurde, und bei der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs durch Fällung mit arseniger Säure und Messung der nicht gefällten arsenigen Säure (Thl. I, S. 303), und jener durch Eisenchlorid und Chamäleon (Thl. I, S. 229). So ist denn auch die Methode von Schwarz zur Bestimmung des Zinkes die einzige directe und tastfreie Methode zu dieser Analyse. Das Bestreben, kurze und leicht ausführbare Methoden für Techniker anzugeben, ist zu billigen, jedoch demselben nicht auf Kosten der Genauigkeit und Zuverlässigkeit nachzuhängen. Wozu dient die leichteste und kürzeste Methode, wenn sie keine sichere Resultate giebt; sie ist ein reiner Zeitverlust und führt zu falschen Schlüssen. Die Methode von Schwarz ist auch nicht so ganz umständlich, als man gewöhnlich glaubt, wenn man sich darauf eingerichtet hat. Sie erlaubt nebeneinander 6 und 8 Analysen fast in derselben Zeit, wie eine einzige zu machen. Zu diesem Zwecke muss man die passenden Gefässe, Trichter, gefaltete Filter aus gutem Papier in genügender Menge vorrätzig haben.

Es dürfte passend erscheinen, diejenigen Modificationen dieser Analyse, welche zu der früher (Thl. I, S. 232) beschriebenen hinzugekommen sind oder von derselben abweichen, hier zu beschreiben. Nachdem man das geglühte feingepulverte Erz mit reinem und kohlen-saurem Ammoniak ausgezogen hat, fällt man den Auszug mit Schwe-

felammonium. Es ist dies wesentlich leichter als mit Schwefelwasserstoffgas zu fällen, weil man nicht zu jeder Analyse eine Gasentwicklung einzuleiten hat, und das Schwefelammonium bequem im Vorrathe bereiten kann. Dass man einen Ueberschuss von Schwefelammonium hinzugegeben erkennt man leicht, wenn man mit einem eingetauchten Glasstabe auf ein trockenes Bleizuckerpapier abstreicht. Wird diese Stelle schwarz, so ist genügend Schwefelammonium zugesetzt, und man giesst die weisse Flüssigkeit auf ein Filtrum. Das Auswaschen dauert so lange, bis ein ablaufender Tropfen auf dem Bleizuckerpapier keine Färbung mehr erzeugt.

In eine mit ziemlich dickem Glasstopfen versehene Flasche von 6 — 800 CC. Inhalt bringt man eine genügende Menge Eisenchlorid und etwas Schwefelsäure, wirft das ausgewaschene Filtrum mit dem Niederschlage hinein, verstopft augenblicklich und schüttelt leise um. Nach einiger Zeit schüttelt man stärker und lässt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen. Die Flüssigkeit in der Flasche muss von überschüssigem Eisenchlorid immer gelb gefärbt bleiben. Ist zu wenig Eisenchlorid vorhanden, so lüftet sich der Stopfen und Schwefelwasserstoffgas entweicht. Beim Öffnen der Flasche ist aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden. Man verdünnt stark mit Wasser und misst das Eisenoxydul mit Chamäleon. Das Filtrum und der herumschwimmende Schwefel hindern nicht die Reaction zu erkennen. Das Verschwinden der rothen Farbe durch das Eisenchlorür findet ungleich schneller statt als durch den Schwefel, so dass kein Zweifel über das Ende der Operation bleibt.

Zehntes Capitel.

S c h w e f e l s ä u r e .

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Bleilösung = 1 Pc. Substanz.	1 CC. $\frac{N}{10}$ Bleilösung ist gleich
122) Wasserleere Schwefelsäure	SO_3	40	0,4 Gr.	0,004 Gr.
123) Schwefelsäurehydrat	$SO_3 + HO$	49	0,49 „	0,0049 „
124) Schwefelsaures Kali	$SO_3 + KO$	87,11	0,8711 „	0,008711 „
125) Schwefelsaures Natron	$SO_3 + NaO$	71	0,71 „	0,0071 „

Zur Bestimmung der Schwefelsäure in Salzen hat Levol*) eine Methode angegeben, die leider nur in Ermangelung einer besseren Beachtung verdient. Er fällt die Schwefelsäure mit einer titrirten Bleilösung, setzt aber der Salzlösung eine kleine Menge Jodkalium zu, welches als Indicator dient. Durch die Bleilösung wird schwefelsaures Bleioxyd und Jodblei gefällt, von denen das letztere durch seine schöne Farbe erkennbar ist. Es soll nun erst dann Jodblei gefällt werden, wenn alle Schwefelsäure gefällt ist. Allein dies ist die kranke Stelle an dieser Methode. Jodblei und schwefelsaures Alkali zersetzen sich allerdings in schwefelsaures Bleioxyd und Jodalkalimetall, allein sehr langsam.

Setzt man zu einer kalten Lösung eines jodkaliumhaltigen schwefelsauren Salzes einige Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd, so entsteht sogleich eine gelbe Färbung und diese verschwindet häufig nicht in den ersten zehn Minuten. Erwärmt man das Gemenge, so geht die Entfärbung rascher vor sich, indem nun Jodblei gelöst wird, und sich mit dem ebenfalls gelösten schwefelsauren Alkali umsetzt. Alles aber, was die Löslichkeit des Jodbleies vermehrt, ist ein Eingriff in die Function des Indicators, denn gerade die Fällung des Jodbleies soll das Ende der Operation anzeigen. Würde man die Flüssigkeit verdünnen und erhitzen, so würde zwar die Zersetzung augenblicklich vor sich gehen, allein es könnte sich dann kein Jodblei ausscheiden und das Ziel wäre verfehlt.

Wenn man frisch gefälltes Jodblei mit grossen Mengen Glaubersalz schüttelt, so verschwindet die gelbe Farbe des Jodbleies erst nach Stunden vollständig, und eine Auflösung von schwefelsaurem Kali, welche mit Jodkalium versetzt und durch Bleilösung bis zur bleibend gelben Farbe gebracht war, zeigte filtrirt mit Barytsalzen noch reichlichen Gehalt an Schwefelsäure.

Es ist eine wesentliche Bedingung bei Anwendung von Indicators, dass die damit hervorgerufene Erscheinung durch Vermischung mit dem zu bestimmenden Körper augenblicklich wieder verschwinde. Alle guten Methoden haben diese Eigenschaft; so z. B. entfärbt schweflige oder arsenige Säure augenblicklich die bereits gebildete Jodstärke, Chlornatrium das chromsaure Silberoxyd. Bei obiger Methode ist dies nun nicht der Fall, denn umgekehrt wird frisch gefälltes schwefelsaures Bleioxyd mit Jodkalium übergossen gelb, was eine Bildung von Jodblei anzeigt. Da die Zersetzung zwischen Jodblei und schwefelsaurem Salze nicht zu Ende geht, so ist einleuchtend, dass man die Schwefelsäure zu gering bestimmen werde, trotzdem dass ein Theil des Fällungsmittels auf einen ganz fremden Körper, das Jodkalium, verwendet worden ist. Um die Zahlenresultate zu prüfen, wurde eine normale Lösung von salpetersaurem Bleioxyd mit 1 At. oder 165,57 Grm. im Litre angefertigt, und zum

*) *Bulletin de la Société d'encouragement*, Avril 1853, p. 220; *Dingler's polyt. Journ.* Bd. 128, S. 447.

Bestimmen eine Lösung von 5 Grm. reinem schwefelsauren Kali zu 500 CC. gelöst. Jeder CC. enthielt 0,010 Grm. schwefelsaures Kali und 1 CC. der Bleilösung entsprach $\frac{1}{1000}$ At. oder 0,08711 Grm. schwefelsaurem Kali.

50 CC. schwefelsaure Kalilösung, welche 0,5 Grm. Salz enthielten, wurden kalt mit Jodkalium versetzt und mit der Bleilösung bleibend gelb titirt. Es wurden 4,2 CC. Bleilösung gebraucht. Dies giebt 0,365862 Grm. schwefelsaures Kali statt 0,5 Grm. Eine Wiederholung gab nur 0,34844 Grm.

50 CC. schwefelsaure Kalilösung stark erhitzt, zeigten das Verschwinden der gelben Farbe recht schön und es wurden

1) 6 CC. = 0,52266 Grm. $\text{SO}_3 + \text{KO}$

2) 5,7 „ = 0,49652 „ „ „

gebraucht. Die gelbe Flüssigkeit wurde durch Erhitzen farblos und durch Abkühlen wieder gelb. Indem wir durch Erhitzen die Löslichkeit des Jodbleies förderten, überschritten wir die Grenze der Fällung und erhielten mehr schwefelsaures Kali als vorhanden war. Man ersieht daraus, dass man durch kalte Fällung zu wenig, durch heisse Fällung zu viel findet, und dass es unmöglich ist, auf diesem Wege ein richtiges Resultat anders als durch einen günstigen Zufall zu erhalten, von dessen Vorhandensein man keine Kenntniss haben kann.

Ungleich günstiger stellt sich die Operation, wenn man das Jodkalium nicht zu dem schwefelsauren Salze bringt, sondern das Ende der Fällung durch eine Betupfung von Jodkaliumpapier ermittelt. Dieser Weg ist von Hrn. Dr. Pappenheim, Kreisphysicus in Kosten (Posen) mit Erfolg betreten worden, und ich verdanke die Kenntniss desselben einer brieflichen Mittheilung desselben vom 19. December 1855. Hr. Pappenheim hatte diese Methode, ohne von dem Vorgange Levöl's Kenntniss zu haben, gefunden, so wie er auch das Vermischen des Jodkaliums mit dem schwefelsauren Salze gar nicht erwähnt. Er bemerkt, dass die Fällung von schwefelsauren Salzen und Bleisalzen sich nur langsam absetzt und sehr an den Wänden haftet, so dass die Vollendung der Fällung aus der Beobachtung des neuentstehenden Niederschlages, wie bei der Silberanalyse, nicht möglich ist. Taucht man ein mit Jodkaliumlösung getränktes und getrocknetes Papier in eine sehr verdünnte Bleilösung, so entsteht auf dem Papiere die gelbe Farbe des Jodbleies.

Bringt man von dem Niederschlage des schwefelsauren Bleioxyds etwas auf das Jodkaliumpapier, so färbt sich der Niederschlag ebenfalls gelb. Er empfiehlt deshalb die Betupfung mit Filtration vorzunehmen, wie dies von Liebig bei der Bestimmung der Phosphorsäure durch Eisenchlorid empfohlen worden ist, und bringt das mit Salzsäure extrahirte schwedische Filtrirpapier dazu in Vorschlag, welches vor dem nicht extrahirten den Vorzug haben soll, den gelben Fleck nach der hinteren Seite zu zeigen, während das nicht extrahirte ihn auf der dem Beobach-

ter zugekehrten Seite zeigt, welches deshalb im Ungewissen lässt, ob er nicht von dem schwefelsauren Bleioxyd herrühre. Um den zur Erzeugung des gelben Fleckes nöthigen Ueberschuss der Bleilösung zu ermitteln, wurden Versuche mit reinem Wasser angestellt, und es fand sich, dass für 50 CC. Flüssigkeit 1,1 CC. Zehent-Bleilösung hinreichend ist, den gelben Fleck zu erzeugen. Bei meinen Versuchen habe ich genau dasselbe Zahlenverhältniss gefunden. Nach diesen Vorgängen wird also die Operation in der folgenden Art ausgeführt.

Man stellt sich die Zehent-Bleilösung aus salpetersaurem Bleioxyd dar, welches man zerreibt, scharf trocknet und dann abwägt. 1 At. salpetersaures Bleioxyd wiegt 165,57; es werden also 16,557 Grm. abgewogen und in destillirtem Wasser zu 1 Litre gelöst. Jeder CC. stellt $\frac{1}{10000}$ At. Schwefelsäure oder eines schwefelsauren Salzes vor. Die zu messenden Flüssigkeiten dürfen nicht stark sauer sein. Levöl empfahl, sie mit kohlenaurer Magnesia abzustumpfen. Alsdann hat man eine Filtration nothwendig. Einfacher ist es, sie mit reinem kohlenaurer Natron abzustumpfen, und sich des Betupfens von Lackmuspapier zur Erkennung der Neutralität zu bedienen.

Das Jodkaliumpapier wird aus Schreibpapier dargestellt. Man wird aber nicht leicht eine weisse Sorte desselben finden, die nicht mit Stärke appetirt ist. Solches Papier wird beim Trocknen mit Jodkaliumlösung violett oder blau. Man vermeidet dies, wenn man der Jodkaliumlösung etwas unterschwefligsaures Natron zusetzt, ehe man sie aufstreicht. Man lässt die Jodkaliumlösung vollkommen eintrocknen. Hierdurch wird eine grosse Empfindlichkeit der Reaction bewirkt, indem jetzt das Wasser, worin das Jodkalium gelöst war, entfernt ist, und das Jodblei sich eher niederschlagen muss. Schreibpapier ist empfindlicher als Filtrirpapier, bei letzterem entsteht der Jodbleiniederschlag in der Papierfaser und ist zum Theil umhüllt. Das schwefelsaure Bleioxyd setzt sich langsam vollständig ab, aber sehr rasch zum grössten Theile, so dass nur eine dünne Haut auf der Oberfläche schwimmt. Man lasse deshalb nach dem Umschütteln einige Augenblicke stehen und nehme mit einem Glasstabe aus einer Thermometerröhre einen Tropfen von der Oberfläche weg und bringe ihn auf das Jodkaliumpapier. Wenn die Reaction noch nicht eintritt, lasse man die Bleilösung mit halben CC. einfließen und prüfe jedesmal, bis der gelbe Fleck eintritt. Von der ganzen Menge der Flüssigkeit in dem Mischglase nehme man 2 Procente und ziehe sie von den gebrauchten CC. der Bleilösung ab. Den Rest berechne man auf die schwefelsaure Verbindung.

20 CC. der Lösung von schwefelsaurem Kali, welche 0,2 Grm. Salz enthielten, erforderten 24,6 CC. Zehent-Bleilösung zur Erzeugung des Jodbleifleckes. Die ganze Flüssigkeit betrug 44,6 CC., davon ist 1 Proc. 0,446 CC., also 2 Proc. = 0,892 CC. Diese von 24,6 CC. ab-

gezogen lassen 23,708 CC. Bleilösung übrig, und diese mit 0,008711 multiplicirt, geben 0,2065 Grm. schwefelsaures Kali statt 0,2 Grm.

30 CC. der Lösung des schwefelsauren Kalis erhielten 35,4 CC. Bleilösung. Die ganze Flüssigkeit betrug 65,4 CC., davon 1 Proc. = 0,654 und 2 Proc. = 1,3 CC., diese von 35,4 abgezogen, lassen 34,1 CC. = 0,297 Grm. schwefelsaurem Kali statt 0,300 Grm.

3 Grm. krystallisirtes Bittersalz erhielten 251 CC. Zehend-Bleilösung. Die ganze Flüssigkeit betrug 290 CC.; davon sind 2 Proc. = 5,8 CC. Diese von 251 CC. abgezogen, lassen 245,2 CC. übrig. Diese mit 0,004 multiplicirt, geben 0,9808 Grm. Schwefelsäure = 32,69 Proc. Die Formel verlangt 32,52 Proc.

Als die Flüssigkeit schon sehr weit gefällt war, bemerkte man durch Zusatz von Bleilösung keine fernere Trübung, und dennoch entstand durch Betupfung mit Jodkaliumpapier keine gelbe Färbung. Es wurde deshalb die Fällung so weit fortgesetzt, bis der gelbe Flecken auf Jodkaliumpapier entstand, obgleich keine sichtbare Trübung auch in der klar abgesetzten Flüssigkeit mehr entstand.

Die Methode macht keine Ansprüche auf analytische Genauigkeit, ist aber für alle technische Zwecke hinreichend scharf. Sie hat gegen sich, dass sie zu einer Tüpfelanalyse führt.

Elftes Capitel.

Bleioxyd.

a) Mit schwefelsaurem Kali.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. $\frac{1}{10}$ schwefels. Kalilösung = 1 P. Substanz.	1CC. Zehent-schwefelsaure Kalilösung ist gleich
126) Blei . . .	Pb	103,57	1,036 Grm.	0,010357 Grm.
127) Bleioxyd .	Pb O	111,57	1,116 „	0,011157 „

Das Bleioxyd kann aus seinen Lösungen durch eine titrirte Lösung von schwefelsaurem Kali gefällt werden, und das Ende der Operation durch Betupfen von Jodkaliumpapier gefunden werden. Es ist die umgekehrte Operation von der Schwefelsäurebestimmung.

Am besten eignet sich zur Fällung eine Zehend-Lösung von schwefelsaurem Kali, also mit 8,711 Grm. Salz zum Litre gelöst. Das schwe-

felsaure Kali ist sehr leicht in vollkommener Reinheit zu haben; es hat ein grösseres Atomgewicht als das schwefelsaure Natron, und enthält im krystallisirten Zustande kein Krystallwasser. Man zerreibt es in einem Porzellanmörser zu einem ziemlich feinen Pulver, erhitzt dieses in einer Porzellanschale bis es nicht mehr knistert, wägt die richtige Menge ab und löst sie in destillirtem Wasser. Zur Betupfung dient ein mit Jodkalium und etwas unterschwefligsaurem Natron bestrichenes und getrocknetes weisses Schreibpapier. Die schwefelsaure Kalilösung wird so lange zugesetzt, bis ein mit dem Glasstabe herausgenommener kleiner Tropfen auf dem Jodkaliumpapier keinen gelben Flecken mehr erzeugt. Man lasse jedesmal etwas absetzen, damit man nichts von dem Niederschlage des schwefelsauren Bleioxyds auf das Jodkaliumpapier bringe, weil sich dies ebenfalls in Jodblei umsetzt.

Wenn sich Zehent-Bleilösung und zehentschwefelsaure Kalilösung zu gleichen Volumen zersetzen, so gäbe die Methode richtige Resultate. Bei einer Prüfung dieses Verhaltens erforderten:

Zehent-Bleilösung.	Zehent Schwefelsaure-Kalilösung.
1) 25 CC.	24,6 CC.
2) 25 „	24,6 „
3) 50 „	49,4 „

Es kommen also die Resultate den Voraussetzungen einer aufgehenden Zersetzung sehr nahe. Dass man weniger von dem schwefelsauren Kali gebraucht, scheint anzudeuten, dass sich etwas salpetersaures Bleioxyd mit dem Niederschlage zu Boden begeben. Die Methode hat für hüttenmännische Zwecke den Vortheil, das Blei aus allen Lösungen heraus allein bestimmen zu können, da keines der anderen mit ihm vorkommenden Metalle durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird. Es wird meistens von selbst in saurer salpetersaurer Lösung erhalten. Es ist wesentlich, die freie Säure möglichst abzustumpfen, da das schwefelsaure Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure sehr löslich ist. Dies ist auch die schwache Stelle der Methode. Eine saure Bleilösung kann man gar nicht ausfällen.

b) Mit Schwefelnatrium.

Eine andere Fällung mit Schwefelnatrium ist von Flores Domonte angegeben worden. Es wird dabei Schwefelblei gefällt. Das Ende der Operation soll daran erkannt werden, dass keine Schwärzung der abgeklärten Flüssigkeit mehr stattfindet. Die Bleilösung darf auch nicht sauer sein, weil sonst Schwefelwasserstoff entwickelt wird. Die Fällung und Wiederauflösung des Bleioxyds durch Kalilösung ist unthunlich, weil ein zu grosser Ueberschuss von Kalilösung erfordert wird, und dieses frei von Kohlensäure, Schwefelsäure und Chlor sein muss.

Wenn die Fällung bei einer dem Sieden nahen Temperatur stattfindet, so ballt allerdings der grösste Theil des Schwefelbleies zu Flocken

zusammen, allein die überstehende Flüssigkeit ist noch bräunlich gefärbt und lässt eine schwache Trübung kaum noch erkennen. Erwägt man, dass alle das Blei begleitende Metalle, wie Kupfer, Eisen, Zink, ebenfalls von Schwefelnatrium gefällt werden, so hat man nur geringen Nutzen von der Methode zu erwarten.

Zwölftes Capitel.

J o d k a l i u m.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Sublimatlös. = 1 Pc. Substanz.	1 CC. Sublimatlösung ist gleich
128) 2 At. Jod	2 J	253,76	2,537 Grm.	0,025376 Grm.
129) 2 At. Jodkalium	2 Ka J	331,98	3,320 "	0,033198 "

1 At. Jodkalium (165,99) und 1 At. Quecksilberchlorid (135,51) setzen sich, wenn die Lösungen zusammenkommen, in Chlorkalium und rothes Quecksilberjodid um. So lange noch freies Jodkalium vorhanden ist, löst dieses das gefällte Quecksilberjodid zu einer farblosen, leicht löslichen Verbindung, Kalium-Quecksilberjodid ($Ka J + Hg J$), auf. Jeder Ueberschuss von Quecksilberchlorid erzeugt einen anfänglich gelben, nachher lebhaft rothen, krystallinischen Niederschlag von Quecksilberjodid. Ist das Jodkalium nicht völlig rein, so tritt diese Fällung früher ein, als bei einem reinen Salze, und es ist die zugesetzte Menge Quecksilberchlorid, welche nothwendig war, die erste Spur von bleibender Fällung zu erzeugen, das Maass des vorhandenen Jodkaliums.

Die Maassflüssigkeit ist Zehentnormal und enthält $\frac{1}{10}$ At. Quecksilberchlorid oder Sublimat. Man hat demnach 13,551 Grm. Quecksilberchlorid, welcher Körper sehr leicht in der grössten Reinheit zu haben ist, zu 1 Litre zu lösen. Man wägt das Quecksilberchlorid im gepulverten Zustande ab, löst es durch Kochen in einer kleineren Kochflasche auf und bringt die klare Lösung jedesmal in die Litreflasche, bis alles Salz vollkommen klar gelöst ist. Bei dieser Analyse wird, genau wie bei der Liebig'schen Cyanbestimmung, nur die Hälfte des Jodkaliums zersetzt, man hat also die doppelte Menge in Anrechnung zu bringen. 1 At. Quecksilberchlorid bis zur bleibenden Fällung durch Jodkalium zersetzt, zeigt 2 At. Jodkalium an, und da unsere Lösung

Zehentnormal ist, so entspricht jeder CC. $\frac{2}{10000}$ At. Jod oder Jodkalium, wie dies in der Rubrik dieses Capitels angenommen ist. Wägt man die in der vierten Colonne angegebene Menge Substanz ab, so geben die CC. der Sublimatlösung ohne Weiteres den Procentgehalt der in der ersten Colonne genannten Körper an. Man löst die Substanz in nicht zu vielem Wasser, bringt die Sublimatlösung in die Quetschhahnbürette und lässt unter beständigem Umrütteln die Sublimatlösung einfließen, bis der Niederschlag nicht mehr verschwindet. Man stellt das Glas auf Porzellan oder weisses Papier, um den Farbenwechsel deutlicher zu sehen. Diese Methode hat den Vorzug vor der Silbermethode, dass nur die Jodmetalle von derselben angezeigt werden, welche meistens den werthvolleren Bestandtheil technischer und pharmaceutischer Präparate ausmachen. Von Silberlösung wird auch Chlor gefällt. Otto fand, dass ein Jodkalium, worin nach dieser Methode 97 Proc. reines Jodkalium gefunden waren, als es mit gleichviel Chlorkalium gemengt wurde, 48,6 Proc. zeigte, also sehr nahe übereinstimmenden Gehalt. Ein reines Jodkalium zeigte reichlich 99 Proc. Die Methode steht der Liebig'schen Bestimmung des Cyans dadurch etwas nach, dass das Cyansilber als ein amorpher feinpulveriger Körper weit löslicher im Cyankalium ist, als das krystallinische Quecksilberjodid im Jodkalium. Die anfänglich gebliebene Trübung klärt sich häufig nach längerem Stehen wieder auf.

Erwärmt darf die Lösung nicht werden, da das Jodquecksilber in der Wärme in Chlorkalium und den meisten Ammoniaksalzen, selbst in reinem Wasser etwas löslich ist.

Bei einer Wiederholung und Prüfung der Methode fanden sich die Beobachtungen von Otto vollkommen bestätigt. Der sich anfangs bildende Niederschlag ist weiss, wahrscheinlich Quecksilberjodid mit Sublimat umhüllt, er wird dann gelb und verschwindet beim Umrütteln sehr rasch. Die Flüssigkeit erhält aber zu früh einen rothen Schimmer, welcher gegen einen weissen Hintergrund, aber nicht im durchscheinenden Tageslicht zu sehen ist.

Bei Anwendung von 0,5 Grm. Jodkalium wurde die erste bleibende rothe Fällung bei 14,3 CC. Zehentsublimatlösung bemerkt. Dies giebt 0,4747 Grm. Jodkalium statt 0,500 Grm., also keine 95 Proc. des angewendeten Jodkaliums. Da man beim Eintropfeln der Sublimatlösung immer eine lichte Färbung des Niederschlages bemerkt, so lange noch neues Quecksilberjodid gebildet wird, so versuchte ich, ob man nicht die vollständige Fällung statt der halben ausführen könnte. Bei zwei Versuchen mit 0,5 Grm. Jodkalium wurde bei 28 CC. Zehentsublimatlösung keine weitere Trübung mehr wahrgenommen. Es hätte dies aber eigentlich erst bei 30,2 CC. stattfinden dürfen. Es ist demnach das Resultat nicht genauer, als jenes mit der halben Fällung.

Dreizehntes Capitel.

Phosphorsäure.

130) 1 CC. empirische Eisenoxydflüssigkeit = 0,007136 Grm.

Phosphorsäure.

Die Bestimmung der Phosphorsäure durch Fällung ist bereits im ersten Theile S. 227 besprochen worden. Da sie eine Fällungsanalyse ist, so gehört sie eigentlich in diesen Abschnitt. Sie ist von Liebig in dieser Form angegeben worden und gründet sich auf die von Schulze (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 40, S. 237) angegebene, und auch dort schon von Liebig in einer Anmerkung als eine schätzbare Bereicherung der chemischen Analyse begrüßte Trennungsmethode der Phosphorsäure von Erden. Von Breed (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 78. S. 150) wurde sie zu einer Reihe Phosphorsäure-Bestimmungen im Harne benutzt. Sie beruht darauf, dass eine Lösung von Phosphorsäure, welche keine freie Säure als Essigsäure enthält, durch eine neutrale Lösung eines Eisenoxydsalzes vollständig gefällt wird, dass der Niederschlag in saurer essigsaurer Lösung die constante Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PO}_5$ hat, und dass ein Ueberschuss von Eisenoxydlösung durch irgend ein Reagenz ermittelt werden kann, wodurch das Ende der Operation angezeigt wird. Die Maassflüssigkeit ist also ein Eisenoxydsalz, und man kann als solches Eisenchlorid oder den Eisenoxyd-Ammoniak-Alaun wählen. Das letzte Salz hat eine constante Zusammensetzung, ist fest und trocken und es lässt sich deshalb damit eine Normallösung durch blosse Abwägung darstellen. Der schwierigste Punkt ist die Art der Prüfung, ob die Fällung beendigt sei. Liebig hat die bereits erwähnte Methode angegeben, dass man auf ein weisses Filtrirpapier einen Tropfen Blutlaugensalzlösung bringt, und sich vertheilen lässt, dann auf ein zweites darauf gelegtes Stück Filtrirpapier einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit mit einem Glasstabe aufsetzt, welcher das obere Filtrirpapier durchdringt und sich in dem unteren mit der Lösung des Blutlaugensalzes mischt. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit freies Eisenoxydsalz, so entsteht auf dem unteren Papiere ein blauer Fleck von gebildetem Berlinerblau. Diese Filtration ist absolut nothwendig, weil der Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd sich sehr schwer absetzt, und mit der Lösung von Blutlaugensalz immer eine blaue Farbe erzeugt, da er Eisenoxyd enthält. Sobald also der blaue Fleck erscheint, ist schon Eisenoxyd im Ueberschuss, und zwar in nicht ganz geringem, weil in einem einzelnen Tropfen davon so viel sein muss, um eine deutliche Reaction zu erzeugen. Ich bereitete eine Zehent-Normallösung von rei-

nem phosphorsauren Natron, indem ich 35,836 Grm. dieses Salzes zum Litre löste. Imgleichen bereitete ich eine Zehent-Normallösung von schwefelsaurem Eisenoxyd-Ammoniak (Eisenoxyd-Ammoniakalaun), indem ich 48,2 Grm. zu 1 Litre löste. Von diesen Flüssigkeiten mussten sich gleiche Volumina zersetzen. Als ich 10 CC. der phosphorsauren Natronlösung auslaufen liess, gebrauchte ich 10,8 bis 11 CC. der Eisenlösung, ehe eine sichtbare Reaction auf dem Papiere entstand. Ich sah mich nun nach anderen Reactionsmethoden um, allein ohne Erfolg, und will meine Versuche nur deshalb erwähnen, um Anderen die Wiederholung derselben zu ersparen. Zuerst tröpfelte ich die zwei Flüssigkeiten neben einander auf dasselbe Filtrirpapier und liess ihre Ränder in einander laufen. Die Operation ist bequemer, als die von Liebig, jedoch sind die Anzeigen weit schwächer. Es entsteht eine deutlich blaue sehr zarte Linie, wenn die Methode von Liebig bereits einen grossen blauen Fleck erzeugt, und häufig entstand die blaue Linie noch gar nicht, wenn nach Liebig schon eine deutliche Färbung erzeugt wurde. Dann wurde Rhodankalium mit Salzsäure versetzt, und die beiden Tropfen so neben einander gebracht, dass ihre Ränder in einander flossen. Der Zusatz von Salzsäure war nothwendig, weil essigsäures Eisenoxyd mit Rhodankalium gar keine Reaction giebt. Jedes Filtrirpapier wurde von der salzsauren Rhodankaliumlösung ohne Weiteres geröthet, wodurch ein Eisengehalt desselben angezeigt wird. Wenn auch an der Berührungsstelle die Färbung stärker war, so nahm doch die allgemeine Verbreitung der rothen Farbe jede Sicherheit weg. Es wurde noch eine Lösung von Gallussäure und Schwefelammonium versucht, jedoch auch ohne entsprechenden Erfolg, indem die blaue Farbe doch viel erkennbarer und eigenthümlicher war, als die schwarze in den beiden zuletzt genannten Fällen. Ich liess es also bei der ursprünglichen Methode bewenden.

Wenn zu dem phosphorsauren Salze mit Zusatz von essigsaurem Natron und freier Essigsäure das Eisenoxydsalz kommt, so entsteht immer die röthliche Färbung des essigsauren Eisenoxyds, und wenn man nach einmaligem Umschütteln jetzt die Probe sieht, so zeigt sich häufig überschüssiges Eisenoxyd an, ohne dass vollständige Fällung der Phosphorsäure stattgefunden hat. Man sieht die Farbe des Gemenges immer heller werden, und nach einer Minute ist die Eisenreaction wieder verschwunden. Diese erst allmählig sich vollendende Zersetzung nöthigt, das Gemenge jedesmal eine Zeit lang stehen zu lassen, ehe man die Probe sieht, oder dieselbe Probe nach einigen Augenblicken noch einmal zu nehmen. Erst wenn die blaue Färbung constant bleibt, kann man den Versuch als vollendet ansehen. In den Versuchen von Breed vermisste ich die Controlanalysen mit Substanzen von bekanntem Phosphorsäuregehalt. Bei Phosphorsäurebestimmung im Urin fehlen diese Garantien, da man dessen Gehalt erst erfahren soll. Es war nun wichtig, zu erfahren, ob die Mengen des verbrauchten Eisensalzes wenigstens den

Mengen der Phosphorsäure proportional seien. Zu diesem Zwecke wurden aus einer Bürette jedesmal 10 CC. $\frac{N}{10}$ phosphorsaure Natronlösung, mit essigsauerm Natron und Essigsäure versetzt, ausfliessen gelassen, und nun aus einer anderen Bürette, bis zum bleibenden Blau mit dem doppelten Filtrirpapier, Eisenaunlösung zugelassen. Es wurden folgende Mengen gebraucht.

$\frac{N}{10}$ phosphors. Natron.	$\frac{N}{10}$ Eisenaunlösung.
10 CC.	9,8 CC.
20 "	22 "
30 "	33 "
40 "	44,5 "
50 "	57,4 "
60 "	70 "

Es ergibt sich hieraus, dass mit zunehmenden Mengen Phosphorsäure immer grössere als proportionale Mengen Eisensalz verbraucht werden, und dass bei diesem Verhalten von der Methode gar kein zuverlässiger Gebrauch gemacht werden kann. Ich suchte den Grund dieser Erscheinung darin, dass mit zunehmender Menge der Flüssigkeit die anfänglich vorhandene Essigsäure immer mehr verdünnt wird, und dadurch die lösende Kraft auf das Eisenoxyd abnimmt, wodurch dieses aus der Lösung austritt, und sich zu einem basischen Salze mit dem neutralen phosphorsauren Eisenoxyd verbindet. Es wird dadurch die Farbe des Niederschlags etwas bräunlich. Um diesem Uebelstande entgegenzutreten, machte ich eine Lösung von 24,1 Grm. Eisenoxyd-Ammoniakalaun, etwa gleichviel essigsauerm Natron, und 180 CC. starker Essigsäure (*Acetum concentratum*) zu 500 CC.

Wurde nun diese Flüssigkeit, welche ihrer Zusammensetzung nach zehent-normal saures essigsaueres Eisenoxyd ist, angewendet, so zeigten sich allerdings andere Verhältnisse, indem nun die Proportionalität etwas besser eintrat.

Phosphors. Natron.	Eisenammoniakalaun mit essigs. Natron und Essigsäure.	
	1)	2)
10 CC.	9,4	10
20 "	20,2	21
30 "	31,2	32
40 "		42
50 "		54,2
60 "		65

Obschon hier eine bessere Annäherung eintrat, so waren die Resultate noch nicht übereinstimmend genug, um sich dabei beruhigen zu können. Die Leichtigkeit, womit eine verdünnte essigsäure Eisenoxydlösung zersetzt wird, ist so gross, dass schon das Filtrirpapier dieselbe zersetzt. Wenn man zu 200 CC. dest. Wasser 2 bis 3 CC. obiger Eisenlösung zusetzt, so erhält man eine sichtbar bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche mit Blutlaugensalzlösung eine deutlich blaue Farbe zeigt. Giebt man einen Tropfen dieser Lösung auf Filtrirpapier, so setzt sich, wie bei rothem Wein auf dem Tischtuche, alles Eisenoxyd in der Mitte ab, und ein reiner Wasserkrantz verbreitet sich darum. Betupft man den Rand der feuchten Stelle mit Blutlaugensalzlösung, so entsteht nicht die geringste Spur einer Bläuung, und fährt man mit der Blutlaugensalzlösung über die ganze Stelle, so bildet sich in der Mitte ein deutlich blauer Flecken, der von dem farblosen Wasserkranze umgeben ist. Lässt man einmal an der Luft trocknen, so giebt Blutlaugensalz gar keine Reaction mehr, indem nun das Eisenoxyd unlöslich geworden ist. Es erklärt dies auch die oben angeführte Erscheinung, dass die Liebig'sche Reactionsmethode mit zwei Papieren eine deutlichere Färbung erzeugt, als das Aufsetzen zweier Tropfen neben einander auf dasselbe Filtrirpapier. Im ersten Falle hat die Flüssigkeit nur eine einfache Papierdicke zu durchdringen, während der sich ausbreitende Tropfen eine ansehnliche Papierbreite zu durchdringen hat, und auf diesem Wege seines Eisenoxydgehaltes beraubt wird. Es geht daraus hervor, dass auch nach Liebig's Methode das Papier erst eine gewisse Menge Eisenoxyd an sich reisst, und nur der noch durchgedrungene Antheil die Reaction veranlasst. Wenn man nach Liebig obige sehr verdünnte Flüssigkeit, worin 3 CC. Eisenlösung auf 200 CC. dest. Wasser kamen, auf ein Filtrirpapier brachte, und mit diesem auf ein mit Blutlaugensalz getränktes zweites Filtrirpapier drückte, so entstand auf dem unteren Papier kaum eine sichtbare Bläuung, dagegen wurde das obere Papier stark blau, wenn die Blutlaugensalzlösung in dieses eindrang. Von der letzten Erscheinung kann man jedoch keinen Gebrauch machen, weil das phosphorsaure Eisenoxyd sich auf dem oberen Papier befindet, und unter allen Umständen von Blutlaugensalz gebläuet wird. Zu obigen 200 CC. Wasser konnten 15 CC. der Eisenlösung gefügt werden, wodurch die Flüssigkeit bräunlich erschien, ohne dass zwei in einander laufende Tropfen an der Berührungsstelle sich bläulich zeigten, und selbst nach Liebig's Methode wurde nur eine sehr schwache Reaction damit erhalten. Es geht aus diesen Versuchen wenigstens das hervor, dass man zu einer Reaction keinen zu kleinen Tropfen nehmen darf, dass man jede überflüssige Verdünnung zu vermeiden habe, dass man in sehr verdünnten Flüssigkeiten die Methode wohl gar nicht wird anwenden können, und dass man kein zu dickes Filtrirpapier anwenden dürfe.

Da die Oberflächenwirkung des Filtrirpapiers schon stark genug ist, die Affinität zwischen Eisenoxyd und Essigsäure zu lösen, wie denn

überhaupt die Oxyde R_2O_3 als Beizmittel beim Färben angewendet werden, so wurde noch ein Versuch gemacht, durch Vermehrung der freien Essigsäure dem Ziele näher zu kommen.

Es wurden 24,1 Grm. Eisenoxydammoniakalaun mit 30 Grm. essigsaurem Natron und 250 CC. *Acet. concentratum* zu 500 CC. gelöst und damit wieder eine Reihe Versuche angestellt.

$\frac{N}{10}$ phosphors. Natron.	$\frac{N}{10}$ Eisenoxyd-Ammoniakalaun.	Differenz.
10 CC.	10,9 CC.	
20 „	21,3 „	10,4 CC.
30 „	31,6 „	10,3 „
40 „	42,1 „	10,5 „
50 „	52,4 „	10,3 „
60 „	63,3 „	10,9 „

Auch bei dieser Mischung verschwand eine schwache Reaction häufig nach 4 bis 5 Minuten, und es wurde immer so lange gewartet, bis die Reaction nach $\frac{1}{4}$ Stunde constant blieb. Das Mittel der 5 Differenzen ist 10,48, und man sieht hieraus, dass allerdings die Zersetzung in sehr stark essigsaurer Lösung zu gleichen Atomen zwischen phosphorsaurem und Eisenoxydsalz aufgeht, und der kleine Ueberschuss ist diejenige Menge, welche nothwendig ist, um noch trotz der Anziehungskraft des Filtrirpapiers und der Verdünnung die Reactionerscheinung hervorzu- bringen. Da es nun wünschenswerth ist, bei der Analyse directe Angaben von Decimalen des Atomgewichtes zu erhalten, so müssen wir die Flüssigkeit um die zur Reaction nöthige Menge des Eisensalzes verstärken, und es müssen 1000 CC. davon so viel Eisensalz enthalten, als nach dem zehent-normalen Verhältniss in 1048 CC. enthalten sind. Dies macht auf das Litre 50,5 Grm. Eisenalaun statt der bisher genommenen atomistischen 48,2 Grm.

Es wurde nun eine solche Flüssigkeit mit 60 Grm. essigsaurem Natron und 600 CC. *Acetum concentratum* im Litre dargestellt und damit die folgenden Resultate gewonnen:

$\frac{N}{10}$ phosphors. Natron.	$\frac{N}{10}$ Eisenalaun.
10 CC.	9,8 CC.
20 „	20 „
30 „	30,05 „
40 „	40,1 „
50 „	50,5 „

Selbst bei diesem starken Essigsäuregehalt ist die Neigung der Ei-

senlösung, bei grösseren Mengen in mehr als proportionaler Menge einzugehen, nicht zu verkennen, allein die Zahlen sind doch jetzt sehr genau. Die Umwandlung der röthlichen Farbe des essigsäuren Eisenoxyds geht auch hier langsam vor sich, anfänglich sichtbar, nachher wird der Niederschlag noch lange Zeit hindurch scheinbar heller, weil die Flüssigkeit, worin er schwimmt, mehr und mehr ihren Eisengehalt verliert. Es darf also nicht augenblicklich die Probe gezogen werden, welche fast immer Eisen anzeigt, sondern man muss unter öfterem Umschütteln eine Zeit lang warten. Bemerket man bei der Probe keine blaue Farbe, so kann man sogleich mit Eisenzusatz fortfahren; spricht jedoch die Probe an, so muss man 5 Minuten stehen lassen und die Probe wiederholen, bis die blaue Farbe constant bleibt.

Bei alledem gehört die Methode nicht zu den schärfsten maassanalytischen, und ich gaube, dass sie auf dem eingeschlagenen Wege nicht bedeutend verbessert werden kann. Die Ursache davon liegt theils in dem Tüpfelverfahren selbst, besonders aber in der wandelbaren Zusammensetzung des Niederschlags, die von der Menge freier Essigsäure abhängig ist, und in der beobachteten Zersetzbarkeit sehr verdünnter essigsaurer Eisenoxydlösungen durch die Papierfaser selbst, ohne welche die Probe nicht gemacht werden kann.

Allein das Bedürfniss einer schnellen und wenigstens ziemlich sicheren Methode für medicinische Zwecke, z. B. Harnanalyse, war Veranlassung, auf dem angebahnten Wege fortzugehen, und die Sache bis zu dem erwähnten Punkte zu verfolgen. Wir müssen anerkennen, dass wir eine scharfe und rein maassanalytische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure noch nicht besitzen, und dass die schärfste Methode eben nicht die Leichtigkeit einer reinen Maassanalyse hat, sondern sich mit einer vorläufigen Ausscheidung auf einem Umwege bewegt. Der Mangel an Genauigkeit berührt jedoch auch alle gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure.

Im Allgemeinen lassen sich die verschiedenen Arten der Ausscheidung der Phosphorsäure unter folgende vier Gesichtspunkte fassen:

1) Die Phosphorsäure ist nur mit Alkalien verbunden oder frei, so kann sie a) gewichtsanalytisch mit Ammoniak übersättigt und mit Bittererdemixtur (Bittersalz, Salmiak und Ammoniak) gefällt und als phosphorsaures Bittererde-Ammoniak bestimmt werden; b) maassanalytisch mit essigsäurem Natron versetzt und mit Eisenalaunlösung gemessen werden, oder auch der Niederschlag kann gewaschen, geglüht und gewogen und nach Aufösen in Salzsäure und Reduction mit Zink durch Chanäleon das Eisenoxyd bestimmt werden, wo sich dann die Phosphorsäure aus dem Verluste findet.

2) Die Phosphorsäure ist mit Erden und Metalloxyden, mit Ausnahme von Eisenoxyd und Thonerde, verbunden. Es kann die Fällung mit Bittererde-Mixtur nicht stattfinden, sondern die salzsaure Lösung wird nach Versetzung mit essigsäurem Natron durch Eisenalaunlösung ge-

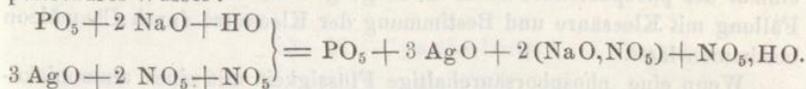
messen, oder der mit Eisenalaunlösung erzeugte Niederschlag wird wie in Nro. 1 behandelt, oder gewichtsanalytisch aus seinem Gewichte im geglühten Zustande die Phosphorsäure berechnet.

3) Die Phosphorsäure ist mit Eisenoxyd verbunden. Man löst in Salzsäure, fällt mit Ammoniak, versetzt mit Schwefelammonium, digerirt und filtrirt. Man erhält eine Lösung von phosphorsaurem Ammoniak mit Schwefelammonium. Nach Zersetzung des Schwefelammoniums mit Säure und Verdunsten des Schwefelwasserstoffs kann man die Phosphorsäure wie in 1) bestimmen.

4) Phosphorsäure ist mit Eisenoxyd, Thonerde, Kalk etc. verbunden. Man löst in Salzsäure, fügt möglicherweise noch Eisenchlorid zu, fällt mit Ammoniak, filtrirt. Kalk und Baryt werden so entfernt, da sie in Lösung bleiben, der Niederschlag wird wie in 3) behandelt. Es ist gegen 3) bloss eine Filtration hinzugekommen, um die alkalischen Erden zu entfernen.

Um noch einen Versuch zur maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure auf einem ganz anderen Wege zu machen, wurde neutrale Silberlösung gewählt.

Das neutrale phosphorsaure Natron ($\text{PO}_5 + 2 \text{NaO} + \text{HO}$) zersetzt sich mit neutraler salpetersaurer Silberlösung in 1 Atom drittelphosphorsaures Silberoxyd, 2 At. salpetersaures Natron und 1 At. salpetersaures Wasser:



Wendet man also 1 Volum Zehent-phosphorsaure Natronlösung, 3 Volum Zehent-Silberlösung an, so muss 1 Volum Zehent-Salpetersäure in Freiheit gesetzt werden. Dies tritt auch ganz genau ein.

10 CC. Zehent-phosphorsaure Natronlösung, 30 CC. Zehent-Silberlösung geben einen gelben Niederschlag von drittelphosphorsurem Silberoxyd. Setzte man jetzt Lakmustinctur hinzu, so wurde die Flüssigkeit roth, und sie erforderte genau 1 CC. Normalnatron = 10 CC. Zehent-Natron, um eine grüne Farbe zu erzeugen, welche aus der gelben Farbe des Niederschlags und der blauen des Lakmuspigmentes entstanden war.

Die Ansicht der Anwendbarkeit ging nun darauf hin, den Ueberschuss des Silbers durch Kochsalzlösung zu bestimmen, nachdem man vorher einen Zusatz von neutralem chromsauren Kali gemacht hatte. Es wurden zu obigem Gemenge noch 10 CC. Silberlösung hinzugefügt und dann filtrirt. Das Filtrat gab mit neutralem chromsauren Kali einen reichlichen blutrothen Niederschlag, der durch 9,1 CC. Zehent-Kochsalzlösung entfärbt wurde. Das Resultat ist annähernd, da man statt 9,1 10 CC. hätte gebrauchen müssen. Gleichwohl hat die Methode keine Zukunft, denn der Fall ist äusserst selten, wo man ein neutrales lösliches Phosphorsäuresalz zu bestimmen hat. Die Abstumpfung der

freiwerdenden Säure ist eine missliche Arbeit, da ein Ueberschuss von kohlensaurem Natron auch Silbersalz fällt.

Sind grössere Mengen Chlor in der Lösung, so müssen dieselben erst durch entsprechende Silbermengen entfernt werden. Der häufigste Fall ist wohl immer der, wo Phosphorsäure mit Erden und Metalloxyden in saurer Lösung vorhanden ist, und dieser entzieht sich dieser Methode ganz und gar, da in saurer Lösung kein phosphorsaures Silberoxyd gefällt werden kann, und bei Neutralisirung die Phosphorsäure auch mit den anderen Basen vereinigt niederfällt.

Ueberhaupt kann eine maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure nur stattfinden, wenn eine constante Verbindung entsteht, und wenn sich der in der Verbindung enthaltene basische Körper leicht durch eine maassanalytische Operation bestimmen lässt. Dies war bei der Fällung mit Eisenoxydsalzen in einer Beziehung der Fall, da sich das Eisenoxyd mit der grössten Leichtigkeit und Schärfe bestimmen liess. Es fehlte jedoch die gewünschte Gleichheit der Zusammensetzung.

Es gelang noch nicht, Molybdänsäure brauchbar zu machen. Der Niederschlag hat keine constante Zusammensetzung, enthält die Phosphorsäure in einem sehr kleinen Verhältniss, und ist auch für die darin enthaltene Molybdänsäure keine Bestimmungsmethode bekannt.

Beim Durchmustern der phosphorsauren Verbindung wurde noch einmal der phosphorsaure Kalk ins Auge gefasst, da sich der Kalk durch Fällung mit Kleesäure und Bestimmung der Kleesäure durch Chamäleon bestimmen lässt.

Wenn eine phosphorsäurehaltige Flüssigkeit mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorcalcium versetzt wird, so fällt drittelphosphorsaurer Kalk nieder. Dieser wird ausgewaschen, in wenig Salz- oder Salpetersäure gelöst, mit kleesaurem Ammoniak versetzt und zuletzt mit Ammoniak übersättigt. Es fällt der ganze Kalkgehalt als kleesaure Kalk nieder und die Phosphorsäure bleibt in Lösung. Der kleesaure Kalk kann (s. Thl. I, S. 185 u. 186) mit grosser Schärfe auf seinen Gehalt an Kleesäure durch Chamäleon bestimmt werden. Es kommt demnach darauf an, die Phosphorsäure aus allen Verbindungen als phosphorsaurer Kalk zu fällen. Dies geschieht 1) aus der Verbindung mit Alkalien durch Fällen mit einer ammoniakhaltigen Lösung von Chlorcalcium; 2) aus der Verbindung mit Erden und Metalloxyden durch Auflösen in Salzsäure, Versetzen mit Chlorcalcium und Sättigen mit Ammoniak; auch können manche Metallsalze mit Schwefelammonium zersetzt und das Filtrat mit Chlorcalcium gefällt werden; 3) aus der Verbindung mit Eisenoxyd und Thonerde. Diese werden in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, mit Schwefelammonium digerirt und mit Chlorcalcium gefällt. Phosphorsaure Thonerde wird nicht durch Schwefelammonium zersetzt, man muss deshalb in diesem Falle erst noch mehr Eisenchlorid zusetzen, damit nur phosphorsaures Eisenoxyd gefällt werde.

Wir erhalten demnach den Phosphorsäuregehalt ausgedrückt in Cubikcentimetern Chamäleon, diese werden auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak nach dem Tagestire reducirt, und aus diesem die Phosphorsäure durch eine einfache Multiplication erhalten. In Bezug auf Chamäleon sind 2 Atome Eisendoppelsalz gleich 1 Atom Kleesäure, indem beide 1 Atom Sauerstoff aufnehmen, 1 Atom Kleesäure ist gleich 1 Atom Kalk, dieses gleich $\frac{1}{3}$ Atom Phosphorsäure, folglich, wenn wir Anfang und Ende dieser Kette nehmen, 2 Atome Eisendoppelsalz = $\frac{1}{3}$ Atom

Phosphorsäure; oder 392 Eisendoppelsalz = $\frac{71,36}{3} = 23,786$ Phosphorsäure. Es muss also das Eisendoppelsalz mit $\frac{23,786}{392}$ oder 0,06068 multiplicirt werden, um Phosphorsäure zu erhalten.

Vierzehntes Capitel.

K u p f e r.

a) Mit Cyankalium.

1) Systematische Flüssigkeit.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Kupferlösung = 1 Pct. Substanz.	1 CC. Kupferlösung ist gleich
131) Kupfer	Cu	31,68	0,3168 Gr.	0,003168 Gr.
132) Kupferoxyd .	Cu O	39,68	0,3968 „	0,003968 „

2) Empirische Flüssigkeit.

1 CC. Cyankaliumlösung = 0,010 Grm. metallischem Kupfer.

Diese Bestimmungsmethode ist die umgekehrte der zur Bestimmung des Cyans durch Kupferlösung angewendeten. Bringt man eine Lösung von Cyankalium oder auch Cyanwasserstoffsäure zu einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd oder von einem Kupferoxydsalze, so verschwindet die blaue Farbe allmähig, wird gegen Ende schwach violett roth, und bei Zusatz des letzten Tropfens geht sie in farblos über. Die

Erscheinung ist ungemein deutlich. Bei der Blausäurebestimmung ist das Auftreten der blauen Farbe, bei der Kupferbestimmung das Verschwinden derselben das sichtbare Zeichen der vollendeten Operation. Ich kann nicht sagen, welches schärfer zu beurtheilen sei.

Diese Bestimmungsweise empfiehlt sich dadurch ganz besonders, dass durch die Lösung der Kupferoxydsalze in Ammoniak die meisten fremden Metalle schon ausgeschieden werden, namentlich das Eisen, welches häufig mit dem Kupfer zusammen vorkommt, und die Anwendung der de Haen'schen Jodkaliummethode nicht ohne Weiteres zulässt.

Da man sich keine Cyankaliumlösung von bestimmtem Gehalt durch einfaches Abwägen und Lösen machen kann, so ist es am zweckmässigsten, sich eine titrirte ammoniakalische Kupferlösung anzufertigen, worauf man die Cyankaliumlösung durch bekannte Verfahrensarten stellen kann. Man wird zugleich dadurch ganz unabhängig von der Natur der Zersetzung zwischen diesen beiden Stoffen, da Kupfer mit reinem Kupfer gemessen wird.

Will man die ganze Operation ins atomistische System bringen, so hat man sich eine Kupferflüssigkeit darzustellen, welche $\frac{1}{10}$ At. = 3,168 Grm. metallisches Kupfer im Litre enthält, und es würde jeder Cubikcentimeter dieser Flüssigkeit 0,003168 Grm. Kupfer oder 0,003968 Grm. Kupferoxyd darstellen. Die Bestimmung des Kupfers ist aber eine vorzugsweise hüttenmännisch-chemische Operation, wobei es auf Durchführung eines Systems weniger ankommt, als auf bequeme und sichere Bestimmung des Gehaltes an metallischem Kupfer, und da weder die ammoniakalische Kupferlösung, noch die Cyankaliumlösung bis jetzt in der Maassanalyse eine andere Verwendung finden, so ist es sachgemäss, der Urflüssigkeit einen empirischen Gehalt mit Zugrundelegung des Kupfers als Einheit zu geben. Das Verfahren gestaltet sich dann so. Man wäge sich 10 Grm. galvanisch gefälltes chemisch reines Kupfer ab, in dessen Ermangelung ohne grossen Nachtheil reinen, im ausgeglühten Zustande ganz weichen Kupferdraht, löse ihn in möglichst wenig Salpetersäure auf und spüle die Lösung vorsichtig in die Litreflasche, setze Ammoniak hinzu, bis sich Alles mit der bekannten schönen Azurfarbe gelöst hat, und fülle bei 14° R. mit Wasser bis an die Marke an.

Die Kupferhütten nehmen meistens das von ihnen dargestellte reinste Rosettenkupfer als Atommaass, indem sie nicht wissen wollen, wie viel chemisch reines Kupfer in einem Kupfererze oder Kupfersteine enthalten ist, sondern wieviel sie daraus von ihrer besten verkäuflichen Waare darstellen können. Denselben ist es also freigestellt, 10 Grm. Rosettenkupfer zu 1 Litre zu lösen.

Diese Flüssigkeit enthält in 100 CC. 1 Grm. und in 1 CC. 0,010 Grm.

Man kann sich jetzt eine beliebige Cyankaliumlösung machen und deren Werth auf die obige Flüssigkeit feststellen, oder, was in der Analyse weit bequemer ist, die Cyankaliumlösung mit jener Kupferlösung

im Volum gleichwerthig machen. Mit drei Operationen kommt man meistens zum Ziel.

Es wurde Cyankalium und destillirtes Wasser in einem Mischcylinder (Bd. I. S. 40) in ungewogenen Mengen zusammengebracht und gelöst. 10 CC. ammoniakalische Kupferlösung erforderten 7,2 CC. Cyankaliumlösung. Es mussten also 7,2 CC. zu 10 CC. verdünnt werden. Die Cyankaliumlösung maass im Cylinder 600 CC. und wurde bis zu 850 CC. verdünnt und umgeschüttelt. 10 CC. Kupferlösung gebrauchten nun 9,600 CC. dieser Flüssigkeit:

$$9,6 : 10 = 840 : 875.$$

Es wurde bis 875 CC. Wasser zugesossen; 10 CC. Kupferflüssigkeit waren jetzt = 10 CC. Cyankaliumflüssigkeit, und bei mehreren Wiederholungen aus verschiedenen Büretten wurde ganz scharf immer wieder dieselbe Menge gebraucht. Die Angaben sind also unter sich ganz übereinstimmend, und auch richtig, wenn die Urflüssigkeit richtig bereitet war.

Ein Stückchen galvanisches Kupfer wog 0,278 Grm. Es wurde in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und mit Cyankaliumlösung gemessen. Es wurden gebraucht 27,8 CC. = 0,278 Grm. Kupfer. Man erhält also in allen Fällen den Kupfergehalt direct, wenn man das Komma bei den Cubikcentimetern um zwei Stellen zur Linken rückt.

Ein anderes Stückchen Kupfer wog 0,4275 Grm. und gebrauchte 42,5 CC. = 0,425 Grm. Kupfer. 0,5 Grm. phosphorsaures Kupferoxyd von Rheinbreitbach wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und mit Cyankaliumlösung titirt. Es wurden verbraucht 23,5 CC. Lösung = 0,235 Grm. = 47 Proc. Kupfer. Das Erz enthielt etwas Quarz, welcher zurückblieb.

b) Mit Schwefelnatrium nach Pelouze*).

Man stellt sich eine Schwefelnatriumlösung dadurch dar, dass man Schwefelwasserstoff in verdünntes ätzendes Natron leitet, die Flüssigkeit ist farblos und geruchlos. Leitet man sehr viel Schwefelwasserstoff ein, so entsteht Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium, welches nach Schwefelwasserstoff riecht. Um diesen Verlust durch Verflüchtigung zu vermeiden, setzt man noch so viel Natron zu, bis die Flüssigkeit geruchlos geworden ist. Sonst wäre zur Fällung des Kupfers auch Schwefelwasserstoff allein zu gebrauchen, wenn nicht seine Veränderlichkeit und Verflüchtigung im Wege stände.

Kommt die Schwefelnatriumlösung in der Kälte mit einer ammoniakalischen Kupferlösung zusammen, so entsteht Einfach-Schwefelkupfer

*) *Annal. de chim. et de phys.* 3. Sér. T. XVI, p. 426 und T. XVII, p. 393.
Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 56, S. 364 u. Bd. 60, S. 372.

als ein dunkelbrauner Niederschlag, und mit der Bildung desselben vermindert sich die blaue Farbe der Lösung. Das vollständige Verschwinden zeigt das Ende der Operation an. Das gebildete Schwefelkupfer setzt sich aber nicht leicht ab, und das beim Umschütteln an den Wänden des Glases hängen bleibende ist einer so raschen Oxydation unterworfen, dass man auf diesem Wege zu keinem sicheren Resultate kommt. Pelouze hat deshalb auch die heisse Fällung empfohlen, wobei sich ein leicht zu Boden fallender Niederschlag von der Zusammensetzung $5\text{CuS} + \text{CuO}$ bildet. Man sieht also, dass bei kalter und warmer Fällung ungleiche Mengen Schwefelnatrium für dieselbe Menge Kupfer verbraucht werden müssen, was in der That auch der Fall ist.

Als Urmaass dient dieselbe reine ammoniakalische Kupferlösung, wie bei der vorigen Methode, mit 10 Grm. Kupfer im Litre. Auf diese Flüssigkeit wird die Schwefelnatriumlösung vorher gleichwerthig gestellt oder nur abgelesen, und der Tagestitre durch Berechnung reducirt. Zur Titrestellung lässt man 10 oder 20 CC. der ammoniakalischen Kupferlösung in ein klares Glas fallen, verdünnt mit Wasser, erhitzt auf der Weingeistlampe bis nahe zum Kochen und fügt nun aus der Fussbürette die Schwefelnatriumlösung hinzu. Es entsteht ein viel heller gefärbter Niederschlag als bei der kalten Fällung, der sich leicht absetzt und die Farbe der überstehenden Flüssigkeit erkennen lässt. So lange die Flüssigkeit gegen untergelegtes Porzellan oder weisses Papier noch blau erscheint, giesst man tropfenweise das Schwefelnatrium hinzu, bis die letzte Spur von Farbe verschwunden ist. Hiermit muss die Operation als beendet angesehen werden, da sich nach einiger Zeit durch Oxydation von Schwefelkupfer wieder die blaue Farbe einstellt. Man bemerkt aber noch eine zweite Erscheinung bei dieser Operation, nämlich das Entstehen eines braunen Niederschlages in der überstehenden Flüssigkeit an der Stelle des einfallenden Tropfens. Die Kupferfarbe der Flüssigkeit ist aber schon verschwunden, wenn der braune Niederschlag durch ferneren Zusatz von Schwefelnatrium noch gebildet wird. Dies beweist, dass sich Kupferoxydulsalz gebildet hat, was auch schon durch Pelouze gefunden worden ist.

Diese Methode ist auf vielen Kupferhütten in alleiniger Anwendung, obgleich nicht zu läugnen ist, dass sie sowohl in der Ausführung als in der Beurtheilung grosse Schwierigkeiten darbietet. Der grösste Einwurf gegen dieselbe ist die verschiedenartige Fällung des Kupfers je nach der Temperatur der Flüssigkeit. Eine Kupferlösung, welche in der Wärme zum vollständigen Verschwinden der blauen Farbe 10 CC. Schwefelnatriumlösung gebrauchte, war in der Kälte durch 13 CC. eben entfärbt, gab aber noch braune Fällung, welche erst bei 16 CC. aufhörte. Nach einigen Minuten bildete sich aber auch wieder der braune Niederschlag. Dieser bekleidet den Boden des Glases häufig mit einer festhaftenden Schicht, welche das Durchsehen der weissen Unterlage erschwert und auch nachher mit Salpetersäure entfernt werden muss. Ver-

dünnt man die Flüssigkeit mit grösseren Mengen Wasser, so erfordert die nöthige Erwärmung der Flüssigkeit und das jedesmalige Absetzenlassen mehr Zeit, als bei Maassanalysen wünschenswerth ist, auch kann eine angefangene Analyse bis zu ihrer Vollendung nicht mehr aus den Händen des Laboranten weggelegt werden.

Vergleicht man damit die vorher beschriebene Cyankaliummethode, so hat dieselbe entschiedene Vorzüge. Die Maassflüssigkeit ist ungleich haltbarer als das Schwefelnatrium; die Operation geschieht in der Kälte und die Zersetzung hat nur eine einzige Form. Das Beurtheilen der verschwindenden blauen Farbe wird in der vollkommen klaren Flüssigkeit durch Nichts gehindert, und beim Stehenlassen tritt keine fernere Aenderung der Flüssigkeit ein.

Fünfzehntes Capitel.

Schwefelwasserstoff.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	1 CC. Zehent Silberlösung ist gleich
133) Schwefelwasserstoff	SH	17	0,0017 Grm.

Schwefelwasserstoff setzt sich mit einer Silberlösung in Schwefelsilber um. Der Niederschlag ist dunkelbraun und ballt beim Schütteln sehr leicht zusammen, wenn das Silber im geringsten Ueberschuss vorhanden ist. Man könnte es mit einiger Aufmerksamkeit leicht erreichen, den Schwefelwasserstoff gerade auszufällen; jedoch darf man bei einem flüchtigen Körper nicht in dieser Art verfahren, sondern man muss sogleich seine ganze Menge durch einen Ueberschuss von salpetersaurer Silberlösung fällen. Nichts ist leichter, als die Menge des überschüssig zugesetzten Silbers zu bestimmen. Man filtrirt, setzt etwas einfachchromsaurer Kali und einige Tropfen kohlen-saures Natron zu, und lässt nun Zehentkochsalzlösung einfließen, bis das chromsaure Silberoxyd eben entfärbt ist. Auch kann man die ganze Operation in einer 300 CC. Flasche ausführen, nach der Fällung bis an die Marke anfüllen, und nach dem Absetzen des Niederschlages 100 CC. davon abgiessen und diese mit Kochsalzlösung abtitriren. Alsdann findet keine Filtration statt.

Enthält die Flüssigkeit, welche auf Schwefelwasserstoff geprüft werden soll, Chlormetalle, so bestimmt man in einer gleichen Menge derselben nach Verdunstung des Schwefelwasserstoffs das Chlor mit

Silber und chromsaurem Kali. Fällt man jetzt in der unveränderten Flüssigkeit bis zum Ueberschiessen des Silbers, so hat man zusammen den Schwefelwasserstoff und das Chlor gefällt. Zieht man das im Filtrat durch Kochsalz bestimmte überschüssige Silber und jenes dem Chlor entsprechende von der ganzen Menge der zugesetzten Silberlösung ab, so bleibt die dem Schwefelwasserstoff entsprechende Menge übrig.

Die Methode ist sehr scharf wegen der bestimmten Zersetzung der Silbersalze mit Schwefelwasserstoff. Sie hat den Vortheil, dass von Anfang an nach dem Zusatze des Silbers kein Verlust mehr möglich ist, so dass man in aller Ruhe fortarbeiten kann.

Schwefel in Verbindung mit Alkalimetallen kann in gleicher Art bestimmt werden, und es hängt von dem Ausspruch anderer Versuche ab, als was der gefundene Schwefel anzusehen ist. In einer Verbindung von Schwefelwasserstoff mit einem Schwefelalkalimetall kann man den Schwefelwasserstoff durch Schütteln mit metallischem Silber entfernen, und im Filtrat das Schwefelmetall nach obiger Weise bestimmen. Bestimmt man auch einmal den ganzen Gehalt an Schwefel durch Silberlösung, so hat man alle Angaben, um sowohl den Schwefelwasserstoff als das Schwefelmetall zu bestimmen.

Ist endlich der ganze Schwefelgehalt durch Silberlösung gefällt, so kann man im Filtrat durch Stärkelösung und Jodlösung die Menge der unterschwefligen Säure bestimmen.

Sechszehntes Capitel.

H a r n s t o f f.

Empirische Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd: 77,2 Grm. reines Quecksilberoxyd in möglichst wenig Salpetersäure zu 1 Litre gelöst. 1 CC. dieser Lösung = 0,010 Grm. Harnstoff.

Die Bestimmung des Harnstoffs ist von Liebig in einer neuen Weise bewirkt worden, die von den früheren Methoden wesentlich abweicht. Sie beruht auf der Fällbarkeit des Harnstoffs durch salpetersaures Quecksilberoxyd.

Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmählig zusetzt, und die freie Säure der Mischung durch Barytwasser oder verdünntes kohlenensaures Natron von Zeit zu Zeit neutralisirt, so erhält man einen flockigen, etwas aufgequollenen, schneeweissen Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich, in verdünnter Salpetersäure aber sehr leicht löslich ist. Derselbe hat in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem

weissen Präcipitate. Führt man mit dem Zusatze von Quecksilbersalz und kohlen saurem Natron abwechselnd fort, so lange dieser Niederschlag gebildet wird, so stellt sich ein Punkt ein, bei welchem durch den Zusatz von kohlen saurem Natron die Mischung oder der Ort, wo der Tropfen einfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat annimmt. Filtrirt man die Flüssigkeit in diesem Zeitpunkte, so enthält sie keine merkbare Menge von Harnstoff mehr; derselbe ist vollständig gefällt. Dieser amorphe Niederschlag enthält nach vielfach von Liebig angestellten Analysen stets auf 1 Atom Harnstoff 4 Atome Quecksilberoxyd.

Setzt man zu einer Harnstofflösung so lange salpetersaures Quecksilberoxyd, als sich ein Niederschlag bildet, so bleibt die Mischung beim Zusatz von kohlen saurem Natron weiss; lässt man aber die ursprüngliche Mischung einige Stunden stehen, so ändert sich die Beschaffenheit des Niederschlages, er wird krystallinisch und enthält nunmehr 3 At. Quecksilberoxyd. 1 At. Quecksilberoxyd ist in die saure Lösung zurückgegangen, und diese giebt nun mit kohlen saurem Natron einen gelben Niederschlag. Es geht daraus hervor, dass die Bestimmung des Harnstoffs auf diesem Wege in einem Zuge beendigt werden müsse.

So lange die mit salpetersaurem Quecksilberoxyd versetzte Harnstofflösung mit kohlen saurem Natron einen weissen Niederschlag giebt, ist noch kein Ueberschuss von Quecksilbersalz vorhanden. Es entsteht dieser weisse Niederschlag nur in Folge der Abstumpfung der freien Salpetersäure, worin der Harnstoffniederschlag löslich ist.

Um aber die Reaction mit kohlen saurem Natron hervorzubringen, muss eine gewisse Menge Quecksilbersalz im Ueberschusse vorhanden sein. Diese Menge ist in etwas von der Menge der Flüssigkeit abhängig, zu welcher die Quecksilberlösung hinzukommt.

Es hat sich durch Versuche herausgestellt, dass 0,1 Grm. Harnstoff, zu 10 CC. Flüssigkeit gelöst, 10 CC. einer Quecksilberlösung, welche 0,772 Grm. Quecksilberoxyd enthalten, zur Hervorbringung der gelben Reaction erfordert, während nach der Formel nur 0,720 Grm. Quecksilberoxyd nothwendig gewesen wären. Es enthält demnach ein jedes Cubikcentimeter der Quecksilberlösung einen Ueberschuss von 0,0052 Grm. Demnach wird die Maassflüssigkeit in dieser Stärke dargestellt, dass 1 CC. 0,0772 Grm. oder 1 Litre 77,2 Grm. Quecksilberoxyd enthält.

Liebig giebt ausführlich das Verfahren an, wie man diese Maassflüssigkeit auf Harnstoff stellen könne. Es dürften aber dabei viel abweichendere Flüssigkeiten hervorgebracht werden, als wenn man die von ihm ermittelten Mengen Substanz im reinem Zustande zu bestimmten Räumlichkeiten auflöst. Ich ziehe den folgenden Weg vor.

Da man metallisches Quecksilber sehr schwer in bestimmten Mengen abwägen kann, und da man Quecksilberoxyd sehr leicht rein und trocken haben kann, so ist die Darstellung der Maassflüssigkeit aus Quecksilber-

oxyd am meisten zu empfehlen. Das Quecksilberoxyd kann man sich aus mehrmal umkrystallisirtem salpetersauren Quecksilberoxydul durch Brennen in einer Porzellanschale leicht bereiten. Auch erhält man im Handel Oxyd, welches zu diesen Zwecken rein genug ist, weil hier die grosse Reinheit, wie wir sie bei Anwendung des Kaliumeiscyanids zur Bestimmung des Chlors als nothwendig erkannt haben, gar nicht erfordert wird. Ein Quecksilberoxyd, welches beim Erhitzen auf Platinblech keinen ins Gewicht fallenden Rückstand zurücklässt, kann unbedenklich verwendet werden.

Es werden 77,2 Grm. Quecksilberoxyd genau abgewogen, in einer Porzellanschale mit Wärme in wenig reiner Salpetersäure gelöst, zur Syrupdicke abgedampft und dann zu 1 Litre verdünnt. Nöthigenfalls wird noch so viel Salpetersäure tropfenweise zugesetzt, bis ein etwa entstandener Niederschlag sich wieder gelöst hat.

Der Gründe, warum wir der Quecksilberlösung keine systematische Stärke, Normal oder Zehentnormal, geben, sind zwei:

1) Die Zehentlösung, mit 10,8 Grm. Oxyd im Litre, ist zu verdünnt, um die Reaction mit kohlen saurem Natron zu geben, und es würden für 0,2 Grm. Harnstoff grosse Mengen bis zu 140 CC. Flüssigkeit erfordert werden, was ein mehrmaliges Füllen der Bürette erheischen würde.

2) Eine normale Stärke ist wegen der eigenthümlichen Reaction, welche einen Ueberschuss des Fällungsmittels erfordert, ebenfalls ohne Nutzen. Um deshalb den Harnstoff sogleich in Procenten zu erhalten, ist die empirische Stärke beibehalten worden.

Hat man 10 CC. einer Harnstofflösung abgemessen, so sind die bis zur Hervorbringung der Reaction verbrauchten Cubikcentimeter, nachdem man das Komma um eine Stelle zur Linken gerückt hat, Procente von Harnstoff. Da 1 CC. der Quecksilberflüssigkeit 0,010 Grm. Harnstoff anzeigen, so werden 10 CC. 0,1 Grm. Harnstoff anzeigen. 0,1 Grm. ist 1 Proc. von den 10 CC. der Harnstofflösung, und die 10 CC. der Quecksilberlösung geben, wenn man das Komma um eine Stelle zur Linken rückt, 1,0 Proc. Der Versuch wird dann in der folgenden Art gemacht. Man pipettirt 10 CC. der Harnstofflösung in eine Flasche, aus welcher sich leicht ausgiessen lässt, und bestreicht den Rand noch mit etwas Talg. Jetzt lässt man die Quecksilberlösung einfließen. So lange man noch Niederschlag entstehen sieht, fährt man damit fort. Sobald dies zweifelhaft wird, giesst man etwas von der Flüssigkeit auf ein Uhrglas und bringt einige Tropfen einer Lösung von kohlen saurem Natron hinzu. Sobald nun ein weisser Niederschlag entsteht, giesst man ihn von dem Uhrglase in die Flasche zurück, und lässt eine neue Menge Quecksilberoxydlösung hinzu, etwa $\frac{1}{2}$ CC. auf einmal, und wiederholt dieselbe Probe. Wenn an der Berührungsstelle des kohlen sauren Natrons mit der Flüssigkeit die leiseste

Spur einer gelben Färbung erscheint, ist die Operation beendet. Um hierbei die richtige Stärke der Reaction zu erkennen, wägt man 0,1 Grm. reinen Harnstoff ab, löst in 10 CC. Wasser und setzt 10 CC. Quecksilberlösung hinzu. Jetzt gießt man eine Probe auf ein Uhrglas, und bringt zwei Tropfen kohlensaure Natronlösung hinzu. Dieselbe Erscheinung, die jetzt eintritt, muss man auch bei Versuchen mit unbekanntem Mengen hervorzubringen suchen.

Zum Eintröpfeln des kohlensauren Natrons bedient man sich der schon früher beschriebenen Pipette mit Kautschukbeutel, Fig. 12, welche beim leisesten Drucke eine beliebige Menge der Flüssigkeit ausfließen lässt.

Die gleichzeitige Berücksichtigung anderer, störender Stoffe, wie Phosphorsäure und Kochsalz, wird in praktischen Theile unter der Harnanalyse berührt werden.

Fig. 12.



Kohlensaures Natron.

Versuche, diese Methode zu verbessern, haben mir keine erfolgreiche Resultate gegeben.

Zunächst glaubte ich durch Darstellung eines neutralen salpetersauren Quecksilberoxyds dem Ziele in der Art näher zu kommen, dass eben nur der Harnstoff ausgefällt würde. Man hätte alsdann nach Abklärung der Flüssigkeit zu prüfen gehabt, ob ein Zusatz von Quecksilbersalz noch eine neue Fällung gebe oder nicht. Ein solches neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd erhält man als Doppelsalz mit salpetersaurem Kali. Da sich jedoch das Salz nicht ohne Trübung löste, so war die Lösung selbst wieder sauer geworden. Und da ausserdem der Harnstoffniederschlag auf 4 At. Quecksilberoxyd nur 1 At. Salpetersäure enthielt, so mussten in jedem Falle 3 At. Salpetersäure austreten. Es war also auf diesem Wege nichts zu erreichen.

Ein zweiter Versuch ging dahin, den Harnstoff vollkommen mit Quecksilbersalz zu fällen, um nach einer Filtration im Niederschlage den Gehalt an Quecksilberoxyd zu bestimmen. Der salpetersaure Quecksilberoxyd-Harnstoffniederschlag ist in Jodkalium löslich, in Kochsalz aber nicht. Durch Jodkalium wird er erst gelb gefärbt, dann röther, bis sich Quecksilberjodid gebildet hat, und dieses sollte sich in derselben Menge Jodkalium, durch welche es entstanden ist, lösen. Es wäre alsdann die verbrauchte Menge Jodkalium ein Maass des Quecksilberoxyds und somit des Harnstoffs. Allein das Verhalten zeigte sich nicht exact. In verdünnten Flüssigkeiten löste sich das Quecksilberjodid gar nicht mehr,

wenn auch schon viel Jodkalium im Ueberschuss vorhanden war. Das Ende der Erscheinung liess eine Unsicherheit von vielen Cubikcentimetern zu.

Eine andere Substanz, welche den Harnstoff überhaupt fällte, fand sich nicht in den entsprechenden Capiteln der Lehrbücher, und es möchte somit beim ursprünglichen Verfahren sein Bewenden behalten.



Fünfter Abschnitt.

Zusammenstellung und Vergleichung der Parallel-Methoden.

Der specielle Theil des Werkes umfasst die bis jetzt mit Erfolg angewendeten Einzelmethoden zur maassanalytischen Bestimmung der Körper. Die Aufstellung dieser Methoden konnte nach keinem andern Principe, als dem des bestimmenden Körpers geschehen, da man bei jedem einzelnen Körper in genauer Kenntniss des Sachverhaltes der Zersetzung und der Erscheinung sein musste. Es folgt daraus, dass die Bestimmungen eines Körpers, die sich nach verschiedenen Methoden und mit verschiedenen Körpern ausführen lassen, in verschiedene Capitel vertheilt erscheinen müssen. Diesem Uebelstande kann durch eine Zusammenstellung der Methoden nach dem Princip des zu bestimmenden Körpers abgeholfen werden, wo dann die einzelnen Methoden neben einander betrachtet und nach ihrem Werthe verglichen werden können. Dieses soll hier geschehen. Zugleich müssen hier die unterdessen neu entdeckten Einzelmethoden mit untergebracht werden.

Alkalimetrie.

Für Alkalimetrie haben wir wesentlich nur ein Princip, welches sich auf den Farbenwechsel des Lakmuspigmentes gründet. In der Technik bedient man sich meistens nur einer Flüssigkeit, nämlich der titrirten Schwefelsäure und sucht den Fehler, der aus der Einwirkung der freien Kohlensäure entspringt, durch grössere Uebung in der Beurtheilung der Farbe zu ersetzen.

Bei genaueren Arbeiten entfernt man die Kohlensäure ganz durch einen Ueberschuss von Säure und Kochen, und bestimmt den Ueberschuss der Säure durch Normalkali.

Eine Parallelmethode besteht in der Verwandlung der kohlen-sauren Alkalien und Erden in trockne, neutrale Chloride und Bestimmung des Chlorgehaltes durch Zehentsilberlösung (II, S. 57). Diese Methode zeichnet sich durch eine sehr grosse Schärfe aus. Sie eignet sich deshalb vorzugsweise zur Besimmung kleiner Mengen Substanz, wobei die höchste Schärfe erforderlich ist. Da sie eine sorgfältige Eindampfung zur Trockne voraussetzt, so ist sie weniger bequem und handlich, als die alkalimetrische. Kleine Mengen Substanz lassen sich alkalimetrisch aber gar nicht bestimmen.

Um die Uebelstände des Aetznatron und Aetzkali zu beseitigen, von welchen selbst auch das Letztere mit der Zeit in gefüllt gebliebenen Büretten fressend auf das Glas wirkt, und welche beide wegen ihrer Verwandtschaft zu Kohlensäure bei nicht ganz vollkommenem Verschlusse allmähliche Veränderungen erleiden, hat man versucht, andere Körper an die Stelle derselben zu setzen.

Hr. Theodor Salzer, Apotheker in Worms, hat mir in einer brieflichen Mittheilung den Borax empfohlen und eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, welche für dessen Anwendung zu sprechen schienen. Bei einer genauen Prüfung dieses Verfahrens fand sich Folgendes:

Reine Borsäure färbt die Lakmüstinctur nur schwach violett, ungefähr wie freie Kohlensäure. Lässt man Normalsäure zu einer Boraxlösung fließen, so bemerkt man das Ende der Zersetzung des Borax dadurch, dass die Einfallsstelle der Säure nicht mehr von der anderen Flüssigkeit an der Farbe unterschieden werden kann. Vorher sieht man die Einfallsstelle durch eine hellzwiebelrothe Färbung der Flüssigkeit, die erst beim Umschütteln verschwindet. Lässt man dagegen Boraxlösung als acidimetrisches Mittel in eine freie Säure fallen, so entsteht wegen der in Freiheit gesetzten Borsäure nur die violette Farbe der Lakmuslösung und das Ende der Reaction ist nicht deutlich wahrzunehmen. Es kann deshalb jede Operation nur mit der Normalsäure beendigt werden.

Der Borax ist ferner so schwer löslich, dass man eine normale Lösung (191 Grm. auf 1 Litre) gar nicht darstellen kann. Selbst viertel-normale Lösung (47,75 Grm. auf 1 Litre) lässt bei mittlerer Wärme Borax auskrystallisiren. Man hätte demnach bei Anwendung von normaler Säure mit 2 ganz ungleich starken Flüssigkeiten zu thun, und müsste die Boraxlösung durch Division mit 4 oder 5 erst auf Normal reduciren. Zehentflüssigkeit ist zu schwach, um scharfe Reactionen zu ergeben.

Da die Borsäure in der Lösung alkalimetrisch als nicht vorhanden angesehen werden kann, weil sie nicht wie eine freie Mineralsäure wirkt, so kam der Gedanke, kieselsaures Natron oder Wasserglaslösung zu demselben Zwecke anzuwenden.

Es zeigte sich jedoch bei einer Wasserglaslösung, welche halb so

stark als normal war, dass die Kieselsäure bald gelatinirte, was mindestens unangenehm war. Da die Kieselsäure gar keine Reaction auf Lakmus ausübt, so konnte man auch in freier Säure durch Zusatz von Wasserglaslösung die blaue Farbe hervorbringen, was bei Boraxlösung nicht der Fall war; weil aber eine normale Lösung zu stark war, um ohne augenblickliche Ausscheidung von gallertartiger Kieselsäure zersetzt zu werden, so war auch hier der Uebelstand gegeben, mit zwei ungleichen Flüssigkeiten arbeiten zu müssen. Zudem verschlossen sich immer die Ausflussspitzen der Büretten durch Gallertbildung, und endlich absorbiren Boraxlösung und kieselsaures Alkali Kohlensäure, fast wie reines Alkali.

Es schien deshalb zweckmässig, sowohl vom Borax als dem Wasserglase Abstand zu nehmen. Dagegen kam ich auf das älteste acidimetrische Mittel, nämlich das kohlen saure Natron, zurück, und mit einer kleinen Abänderung der Operation wurden die Hindernisse beseitigt, welche mich früher veranlasst hatten, Aetznatron an die Stelle des kohlen sauren zu setzen. Das kohlen saure Natron hat den Vorzug, leicht rein dargestellt werden zu können, eine normale Lösung zu geben, und die Röhren nicht anzugreifen. Die normale Lösung enthält 58 Gran trocknes, chemisch reines kohlen saures Natron oder 143 Grm. krystallisirtes, zehnfach gewässertes im Litre.

Setzt man zu einer mit Lakmustinctur versetzten Lösung von kohlen saurem Natron eine starke Säure, so bemerkt man so lange keine Veränderung der Farbe, als sich doppelt-kohlen saures Natron bilden kann, da sowohl einfach- als doppelt-kohlen saures die tiefblaue Farbe der Lakmustinctur nicht verändern. Sobald aber ungefähr 60 % des kohlen sauren Natrons zersetzt sind, bewirkt die frei gewordene Kohlensäure die violette Färbung. Diese wird immer lichter und die Einfallsstelle der Säure giebt sich durch eine sehr lichte Färbung zu erkennen. An dieser Stelle ist aber die Normalsäure vorwaltend. Schüttelt man nun, so verschwindet die zwiebelrothe Farbe und macht der violetten Platz. So lange also die Flüssigkeit einen Stich ins Violette hat, besteht sie aus dem gebildeten Neutralsalze der Normalsäure mit Natron, aus doppelt-kohlen saurem Natron und freier Kohlensäure. Das Ende der Zersetzung ist dann eingetreten, wenn man die Einfallsstelle der Normalsäure nicht mehr durch eine lichtere Färbung unterscheiden kann. Es ist zweckmässig, bei dieser Anordnung des Versuches etwas reichlich Lakmustinctur zuzusetzen, während bei der umgekehrten Operation, aus roth in blau, wenig Lakmus eine schärfere Reaction giebt.

Erhitzt man die kohlen saure Natronflüssigkeit, so entweicht die in Freiheit gesetzte Kohlensäure durch Umschütteln und die Lakmustinctur wird wieder blau. Da hierdurch die Deutlichkeit der Erscheinung sehr erhöht wird, so ist ein vorheriges Erhitzen sehr zweckmässig.

Die grösste Schärfe der Beobachtung gestattet immer die im ersten Theile beschriebene Methode mit Normalsäure und Normalkali. Zum Zwecke technischer Untersuchungen bedient man sich aber mit Nutzen

des kohlensauren Natrons und einer darauf gestellten Normalsäure. Die Urflüssigkeit ist die erwähnte normal-kohlensaure Natronlösung aus 53 Grammen wasserleeren, chemisch reinen kohlensauren Natrons zu 1 Litre verdünnt. Darauf stellt man sich eine beliebige Mineralsäure, in den Laboratorien Salpetersäure, um auch Erden damit bestimmen zu können, in den Sodafabriken Schwefelsäure, dar. Reine und kohlensaure Alkalien werden darnach in einer Operation ausgemessen, indem man sie in einer weissen Porzellanschale oder Kochflasche mit Stiel erwärmt und bis zum Nicht-mehrsichtbarwerden der Einfallsstelle mit Normalsäure versetzt. Alkalische Erden werden nach der im ersten Theile beschriebenen Methode bestimmt.

Acidimetrie.

Wir haben zwei Methoden kennen gelernt, 1. die umgekehrt alkalimetrische (I, S. 82), welche sich auf das Lakmuspigment gründet, und 2. die Kieffer'sche (I, Nachträge S. 354) mit schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak, wo die Vollendung der Operation durch eine Fällung von Kupferoxydhydrat, also durch eine Trübung, angezeigt wird. Die erste Methode findet bei allen starken und reinen Säuren Anwendung, die zweite bei schwachen Säuren (Essigsäure) und den sauren Lösungen solcher Metallsalze, die selbst im reinen Zustande eine saure Reaction zeigen, wie Zinkoxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd- und Manganoxydulsalze. Sowohl die Alkalimetrie als die Acidimetrie sollen die im freien Zustande befindlichen Alkalien und Säuren messen, und es sind deshalb solche Methoden nicht als Parallel-Methoden zu betrachten, wo Oxyde und Säuren durch Oxydation, Reduction oder Fällung wirken.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch ein einfaches acidimetrisches Verfahren für einzelne Fälle erwähnen, welches darin besteht, dass man den Säuren etwas Chlorbaryum zufügt, und in einem Glase mit schwarzer Unterlage so lange normalkohlensaures Natron zufügt, bis eine bleibende Trübung von kohlensaurem Baryt entsteht. Säuren, die mit Baryt unlösliche Verbindungen geben, können in einer 300 CC. Flasche mit Ueberschuss von Chlorbaryum versetzt und davon 100 CC. zur Analyse abfiltrirt werden. Selbst abgesehen von der in den meisten Fällen hinzukommenden Filtration kann man diesem Verfahren, welches Aehnlichkeit mit jenem von Kieffer hat, vor dem Gebrauch der Lakmustinctur keinen Vorzug geben.

Kohlensäure.

- 1) Alkalimetrische Bestimmung, wenn man die Kohlensäure in Verbindung mit Baryt oder Kalk fällt, und den Niederschlag alkalimetrisch mit Normal-Salpetersäure und Normal-Kali bestimmt (I, S. 102).
- 2) Durch die Wirkung auf Lakmustinctur nach Kersting (I, Nachtr. S. 350).
- 3) Durch Silber, nachdem man den gefällten kohlensauren Baryt oder

Kalk in trocknes Chlorbaryum oder Chlorcalcium verwandelt und das Chlor mit Silber bestimmt (II, S. 57).

Die erste Methode eignet sich besonders bei grösseren Mengen Kohlensäure; die zweite ist als weniger zuverlässig erkannt, und die dritte ist ganz besonders bei kleinen Mengen Kohlensäure, wie in der atmosphärischen Luft, respirirter Luft, Quellwasser u. dgl. zu empfehlen.

Eisen.

Durch die Aufstellung des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak als Titresubstanz hat die Eisenbestimmung durch Chamäleon eine Schärfe und Leichtigkeit erlangt, welche fast jede Concurrrenz anderer Methoden beseitigt. Als Parallelmethode haben wir nur jene mit saurem chromsauren Kali (I, S. 181) angeführt, welche bei einiger Uebung ebenfalls sehr genaue Resultate giebt.

Manganhyperoxyd.

Der freie Sauerstoff (vergl. I, S. 174) des Manganhyperoxydes kann auf verschiedene Weise bestimmt werden:

- 1) Durch Kleesäure und Rückmessung der nicht oxydirten Kleesäure mit Chamäleon (I, S. 161).
- 2) Durch Eisenoxydulsalze und Chamäleon (I, S. 177).
- 3) Durch Destillation mit starker Salzsäure und Messung des entwickelten Chlors.
 - a. Durch arsenigsaures Natron (I, S. 315).
 - b. Durch Eisenoxydulsalze.
 - c. Durch Zinnchlorür.
 - d. Durch Jodkalium und Messung des freigemachten Jods mit unterschwefligsaurem Natron (I, Nachtr. S. 385).
 - e. Durch Jodkalium und Messung des freigemachten Jods mit schwefliger Säure; nach Bunsen (I, S. 242).
- 4) Durch Eisenoxydulsalze und saures chromsaures Kali (I, S. 181).

Von diesen Methoden hat die zweite unbezweifelt die grössten Vorzüge. In Genauigkeit kommen ihr die erste, dritte, d und e, und vierte gleich, jedoch nicht an Bequemlichkeit. Die Titrestellung des Chamäleons mit Kleesäure und die Anmessung der nicht zersetzten Kleesäure nehmen ungleich mehr Zeit und Mühe in Anspruch, als bei dem Eisendoppelsalz.

Von den Destillationsmethoden können die unter 3, a, d und e erwähnten ebenfalls als genau angesehen werden, jedoch nicht als ebenso bequem und zuverlässig wegen der Destillation. Jede Undichtigkeit der Verbindungen und sehr möglich auch die Berührung des Chlorgases mit Kork und Kautschuk verursachen Verluste. Eisenoxydul und Zinnchlorür absorbiren Chlorgas zu langsam.

Blei.

Zur Bestimmung des Bleies haben wir 4 Methoden kennen gelernt:

- 1) Fällung mit kleesaurem Alkali und Bestimmung der mitgefällten Kleesäure durch Chamäleon (I, S. 197)
- 2) Fällung mit chromsaurem Kali und Bestimmung der mitgefällten Chromsäure durch Eisendoppelsalz und Chamäleon (I, S. 199).
- 3) Fällung als Bleihyperoxyd und Bestimmung des überschüssigen Sauerstoffs durch irgend eine der Oxydationsanalysen (I, S. 282).
- 4) Fällung mit schwefelsaurem Kali (II, S. 79).

Bei Vergleichung dieser Analysirmethoden finden wir die vierte der angeführten Methoden als nicht sehr zuverlässig bezeichnet, weil sie mittelst eines Tüpfelverfahrens beendet wird und freie Säure sehr schädlich einwirkt. Die dritte dieser Methoden leidet an grosser Umständlichkeit, indem die Verwandlung des Bleies in Hyperoxyd nur in einer alkalischen Lösung vollständig stattfindet, man also das Blei schon zu diesem Zwecke von allen begleitenden Metallen muss getrennt haben. Diese Operation ist auch ganz zusätzlich, indem erst nach Auswaschung des Hyperoxydes, welches nicht gut vom Filter getrennt werden kann, die eigentliche Maassanalyse beginnt.

Wir hätten demnach nur die erste und zweite in nähere Erwägung zu ziehen. Von diesen Methoden ist die erste in der ersten Abtheilung, S. 197 und 198 genauer besprochen und die Mehrzahl der Versuche hat ein kleines Deficit von Blei ergeben. Der Grund dieses Verlustes liegt in der Löslichkeit des kleesauren Bleioxyds. Fresenius führt unter Nr. 44 seiner analytischen Belege eine schwache Löslichkeit des kleesauren Bleioxyds an. Wenn man neutrales salpetersaures Bleioxyd mit einem kleinen Ueberschuss von neutralem kleesauren Ammoniak fällt, warm stellt bis zum Absetzen, so giebt die abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser eine stark bräunliche Färbung. Dasselbe geschieht, wenn kleesaures Natron zum Fällern genommen wurde. Nimmt man einen grossen Ueberschuss von kleesaurem Ammoniak, so ist die Trübung durch Schwefelwasserstoff noch stärker. Diese Löslichkeit ergibt sich auch daraus, dass kleesaures Bleioxyd durch kohlen-saures Natron mit Leichtigkeit zersetzt wird. Lässt man das salpetersaure Bleioxyd in die kleesaure Ammoniaklösung fallen, so lösen sich die gebildeten Flocken von kleesaurem Bleioxyd ziemlich lange auf, bis endlich der Niederschlag bleibend wird. Dies zeigt eine Neigung zu Doppelsalzbildung an. Man kann deshalb die umgekehrte Fällung schon aus diesem Grunde nicht vornehmen. Denn da man die Menge des Bleioxydes, welches bestimmt werden soll, nicht kennt, so wird man auch die Menge des anzuwendenden kleesauren Ammoniaks nicht kennen, und also muthmasslich einen zu grossen Ueberschuss verwenden, welcher lösend auf den Niederschlag wirkt. Fällt man aber mit kleesaurem Alkali, welches zur Bleilösung gesetzt wird, die

in den meisten Fällen eine salpetersaure sein wird, so tritt noch der Umstand ein, dass sich salpetersaures Bleioxyd anfänglich mit dem Niederschlag fällt. Es ist alsdann zu wenig Kleesäure in dem Niederschlag enthalten, und da die Bleibestimmung durch die Kleesäure geschieht, so wird auch hier ein Deficit entstehen, wie es die Versuche ergeben haben. Es ist demnach die Bleibestimmung auf diesem Wege ganz an die vollständige Fällung des Bleioxyds in neutraler Verbindung mit Kleesäure geknüpft. Die Versuche, eine solche unter allen Umständen zu bewirken, haben kein günstiges Resultat gegeben. Stets reagirte das Filtrat vom Niederschlag stark mit Schwefelwasserstoff, man mochte Ammoniak im Ueberschusse haben oder nicht. Die ausgeführten Analysen, deren Details anzuführen überflüssig ist, gaben immer ein Deficit von Blei.

Die Bleibestimmung nach Schwarz mittelst Fällung durch chromsaures Kali und Bestimmung der Chromsäure durch Eisen und Chamäleon ist im ersten Theile S. 199 nach den Angaben von Schwarz mitgetheilt worden, ohne dass specielle Versuche von meiner Seite darüber gemacht wurden. Sie gründet sich auf die Annahme, dass das gefällte chromsaure Bleioxyd die neutrale Verbindung sei von 1 Atom Chromsäure und 1 Atom Bleioxyd. Diese Annahme ist von Schwarz (Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 84, S. 93) durch eine Menge günstiger Resultate belegt worden. Wenn dem so ist, so müssen gleiche Volumina von Zehntlösungen sich vollkommen zersetzen.

Das Atom des neutralen chromsauren Kalis nach den angenommenen Atomgewichten der einfachen Stoffe wiegt 97,89. Es kommen also zu Zehntlösung 9,789 Grm. einfach-chromsaures Kali auf 1 Litre. Eine solche Lösung wurde aus reinem Salze dargestellt. Sie möge hier neutrale Chromlösung heissen.

Das Atom des salpetersauren Bleioxyds wiegt 165,57. Auf 1 Litre kommen also 16,557 Grm. salpetersaures Bleioxyd, um Zehent-Bleilösung darzustellen. Beide Flüssigkeiten wurden in sehr genaue Büretten eingefüllt.

Lässt man Chromlösung zu der Bleilösung fließen, so entsteht anfänglich ein sehr hellgefärbter Niederschlag, der durch Erwärmen und Umschütteln sich balt, und dann die Farbe trockner Orangeschalen annimmt. So lange man noch Fällung deutlich bemerkt, lässt man Chromlösung zufließen; wenn sie anfängt undeutlich zu werden, erwärmt man, schüttelt um und lässt etwas absetzen. Man kann nun sehr deutlich die Entstehung von fernerer Trübung wahrnehmen. Der Niederschlag verhält sich ähnlich wie Chlorsilber. Durch blosses Umschütteln reissen die bereits gebildeten Flocken die neue Trübung nieder und machen die Flüssigkeit wieder klar. Man kann mit ziemlich grosser Schärfe das Ende der Fällung wahrnehmen. Es kommt noch hinzu, dass das chromsaure Kali sehr intensiv gelb färbt, und dass man an der Farbe der klaren überstehenden Flüssigkeit erkennen kann, ob Chromlösung im Ueberschuss vorhanden ist.

10 CC. Bleilösung erforderten zur Fällung:

- 1) 9,5 CC. Chromlösung.
- 2) 9,6 " " "
- 3) 9,5 " " "
- 100 CC. 4) 96 " " "

In umgekehrter Ordnung erforderten zur Fällung:

- 10 CC. Chromlösung = 10,4 CC. Bleilösung.
 20 " " " = 20,8 " " "
 30 " " " = 31,4 " " "

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der Niederschlag nicht ganz nach dem Atomverhältniss zusammengesetzt ist, sondern einen Ueberschuss von Bleioxyd enthält. Bringt man gleiche Volumina der beiden Flüssigkeiten zusammen, so ist die überstehende Flüssigkeit immer entschieden gelb gefärbt. Daraus ist auch zu schliessen, dass die Bestimmung der Chromsäure in dem chromsauren Bleioxyd durch Eisensalz und Chamäleon zwar für die Chromsäure richtig ist, der Bleigehalt aber zu klein angeben wird, was sich in der That auch bestätigt hat.

Alle Analysen, welche mit Chamäleonlösung beendet werden, können in letzter Instanz auf das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak bezogen werden, und man hat nur den constanten Factor zu bestimmen, mit welchem das verbrauchte Eisensalz zu multipliciren ist, um den gesuchten Körper in Grammen zu erhalten. Dieser Factor lässt sich bei allen nach der Formel aufgehenden Zersetzungen einfach aus den Atomgewichten berechnen. Im vorliegenden Falle, wo chromsaures Bleioxyd durch Eisensalz zersetzt wird, geben 2 At. chromsaures Bleioxyd 3 At. Sauerstoff ab. Diese 3 At. Sauerstoff oxydiren 6 At. Eisensalz, und sie rühren von einer Verbindung her, worin 2 At. Bleioxyd enthalten waren. Es sind also 6 At. Eisensalz = 2 At. Blei oder 3 At. Eisensalz = 1 At. Blei, also 588 Eisensalz = 103,57 Blei.

Nun ist $588 \cdot x = 103,57$; der rationelle Factor ist also $\frac{103,57}{588} = 0,1761$, um Eisensalz in metallisches Blei zu verwandeln.

Dieser Factor muss aber nothwendig ein zu kleines Resultat geben, wenn das chromsaure Bleioxyd weniger als 1 Atom Chromsäure enthält. 20 CC. Zehentbleilösung, welche 0,20714 metallisches Blei enthalten, wurden mit Chromlösung gefällt, und zwar wurden auch 20 CC. davon hinzugelassen. Die überstehende Flüssigkeit war deutlich gelb gefärbt. Der Niederschlag wurde im Glase ausgesüsst, indem die überstehende Flüssigkeit mit einem Quetschhahnheber abgezogen wurde. Es wurde zu dem Niederschlag Salzsäure gesetzt und 2 Grm. Eisensalz und durch einmaliges Umschütteln die vollständige Zersetzung bewirkt. Die Flüssigkeit wurde verdünnt und der Ueberschuss des Eisensalzes mit Chamäleon bestimmt. Es wurden 14,6 CC. Chamäleon verbraucht (Titre: 1 Grm. Eisensalz = 15,2 CC.), demnach sind die 14,6 CC. = 0,9605 Grm., und diese von 2 Grm. abgezogen, lassen 1,0395 Grm. Eisensalz übrig, als

der Chromsäure oder dem Bleioxyd entsprechend. 1,0395 mal 0,1761 giebt 0,185 Grm. Blei statt 0,20714 Grm., die darin enthalten waren. Es müsste hier der Factor zu 0,19926 genommen werden, um ein richtiges Resultat zu geben. Wenn der Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd längere Zeit mit einem grossen Ueberschuss von chromsaurem Kali steht, so nähert er sich mehr der richtigen Zusammensetzung.

100 CC. Bleilösung, welche 1,0357 Grm. Blei enthalten, wurden mit einem bedeutenden Ueberschuss von chromsaurem Kali über Nacht stehen gelassen, dann abfiltrirt und mit 6 Grm. Eisensalz zersetzt. Es wurden dagegen gebraucht 3,6 CC. Chamäleon (Titre 15,2). Diese sind = 0,2368 Grm. Eisensalz, und diese von 6 abgezogen, lassen 5,7632 Grm. Eisensalz.

Der Factor ist hiernach $\frac{1,0357}{5,7632} = 0,1797$.

50 CC. Bleilösung = 0,51785 Grm. Blei, mit chromsaurem Kali gefällt, der Niederschlag mit 3 Grm. Eisensalz zersetzt, erforderten in zwei Versuchen jedesmal 2,7 CC. Chamäleon vom selben Titre = 0,1776 Grm. Eisensalz. Es sind also 2,8224 Grm. Eisensalz durch die Chromsäure zersetzt worden.

Factor $\frac{0,51785}{2,8224} = 0,18347$.

1 Grm. metallisches Blei wurde in Salpetersäure gelöst, mit essigsaurem Natron versetzt und mit Ueberschuss von chromsaurem Kali gefällt. Das ausgewaschene chromsaure Bleioxyd mit 6 Grm. Eisensalz zersetzt und dagegen gebraucht 9,6 CC. Chamäleon (Titre 15,2) = 0,63158 Grm. Eisensalz. Es sind also verbraucht 5,36842 Grm. Eisensalz. Daraus der Factor 0,1862.

50 CC. einer Bleilösung, welche genau 0,5 Grm. Blei enthielten, wurden in gleicher Art behandelt. Es waren 2,698 Grm. Eisensalz von dem chromsauren Kali oxydirt worden.

Der Factor = $\frac{0,5}{2,698} = 0,185$.

50 CC. derselben Bleilösung zeigten sich = 2,727 Grm. Eisensalz.

Factor $\frac{0,5}{2,727} = 0,1833$.

Der constante Factor ist also im Ganzen sehr wenig constant gefunden worden und hat niemals seine theoretische Grösse 0,1761 erreicht, sondern ist immer merkbar höher geblieben. Er ist am grössten, wenn man eine eben genügende Menge Chromlösung in die Bleilösung giesst, und nähert sich mehr seiner richtigen Zahl, wenn man die Bleilösung in einen grossen Ueberschuss von chromsaurem Kali giesst und lange Zeit damit digerirt. In den vier letzten Versuchen wurden die Zahlen

- 1) 0,18347
- 2) 0,1862
- 3) 0,185
- 4) 0,1833

und daraus das Mittel 0,1845 gefunden.

Diese Zahl weicht noch merkbar von der theoretischen ab, und beweist, dass der Niederschlag nicht ganz die vorausgesetzte Zusammensetzung gleicher Atome habe, welches auch aus einer früheren Erfahrung geschlossen werden konnte, dass gleiche Atome salpetersaures Bleioxyd und neutrales chromsaures Kali genau abgewogen, einzeln gelöst und rasch vereinigt, nach dem Absetzen des Niederschlages eine stark gelbe Flüssigkeit bilden. Ich bin hier leider im Widerspruch mit Schwarz und Fresenius, welcher letztere die gewichtsanalytischen Resultate, die sich auf dieses Verfahren gründen, genau nennt (s. Anleitung zur quantit. Analys. 3. Aufl. S. 183). Es genügen die beschriebenen beiden Methoden entfernt nicht den Anforderungen, welche man an eine gute quantitative Bestimmung machen kann. Die Ursache des Fehlers liegt darin, dass das Blei nicht selbst, sondern ein anderer mitgefällter Körper, die Kleesäure oder Chromsäure, bestimmt wird. Eine solche Bestimmung ist zulässig, wenn der zweite Körper mit dem zu bestimmenden nur neutrale, leicht hervorzubringende Verbindungen bildet, wie dies z. B. bei der Bestimmung von Oxyden in Gestalt von Chloriden durch Silber der Fall ist. Bei Blei ist dies jedoch nicht der Fall. Man erhält das Blei bei Mineralanalysen immer in salpetersaurer Lösung oder als schwefelsaures Oxyd. Das salpetersaure Bleioxyd wird von allen pulverigen Niederschlägen mit niedergezogen, ja sogar von leicht geglühter Kohle gefällt. Da demnach die bisher besprochenen Bleibestimmungen als unsicher sich herausgestellt haben, so konnte vielleicht eine andere Methode bessere Resultate geben, bei welcher das Blei selbst bestimmt würde. Es wurde zu diesem Zwecke die alkalimetrische Methode versucht. Blei lässt sich mit einem Gemenge von kohlensaurem und reinem Ammoniak viel vollständiger fällen, als in kleesaurer Verbindung. Das Filtrat des Niederschlags reagirt kaum mit Schwefelwasserstoff. Ob die kohlen saure Verbindung eine constante Zusammensetzung habe oder nicht, ist ganz gleichgültig, weil nicht die Kohlensäure, sondern das Bleioxyd bestimmt werden soll. Man fällt das Bleioxyd unter allen Umständen als kohlen saure Verbindung, wäscht diese aus und löst sie in einer Kochflasche in einer gemessenen Menge Normal-Salpetersäure. Das Durchsichtigerwerden der Flüssigkeit zeigt, dass kein kohlen saures Bleioxyd mehr vorhanden ist.

Um die Reaction deutlicher zu machen, ist es zweckmässig, aus der salpetersauren Bleioxydlösung das Bleioxyd durch einen Zusatz von neutraler Glaubersalzlösung zu fällen. Es wird dadurch in der Neutralität nichts geändert, indem neutrales schwefelsaures Bleioxyd niederfällt und salpetersaures Natron in der Flüssigkeit entsteht.

Man setzt Lakmustinctur zu, welche von der freien Salpetersäure geröthet wird. Nun lässt man tropfenweise Normalkali hinzufliessen, bis die rothe Farbe in Violett übergeht. Wenn man das Kali von der Salpetersäure abzieht, so bleiben die CC. der Normal-Salpetersäure übrig, welche der Bleimenge entsprechen. Sie werden systematisch berechnet, indem 1 CC. Normal-Salpetersäure = 0,10357 Grm. Blei oder = 0,11157 Grm. Bleioxyd ist.

1 Grm. Blei wurde in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit kohlensaurem und reinem Ammoniak gefällt, das kohlensaure Bleioxyd ausgewaschen und in 11 CC. Normal-Salpetersäure gelöst. Es wurden 1,3 CC. Normalkali dagegen gebraucht. Dies lässt 9,7 CC. Normal-Salpetersäure als Aequivalent des Bleies, und diese mit 0,10357 multiplicirt, geben 1,0046 Grm. Blei statt 1 Grm.

Wiederum 1 Grm. Blei in gleicher Art behandelt, gebrauchte 9,65 CC. Normal-Salpetersäure = 0,9945 Grm. Blei statt 1 Grm.

Diese Resultate sind ungleich richtiger als eins der nach den beiden früheren Methoden erhaltenen. Sie haben den Vorzug, dass sie mit der theoretischen Zahl erhalten wurden, und dass sie aus einer directen Bestimmung des Bleies und nicht eines mitgefällten Körpers hervorgehen.

Da das Blei meistens aus seinen Lösungen von andern Metallen durch Schwefelsäure geschieden wird, und da das schwefelsaure Bleioxyd leicht durch kohlensaures Ammoniak zersetzt wird, so stand hier zu gleicher Zeit eine Scheidung und Bestimmung des Bleies in Aussicht.

Es wurde deshalb 1 Grm. reines Blei in Salpetersäure gelöst, die freie Säure durch Eindampfen grösstentheils vertrieben und nun das Blei durch eine Auflösung von schwefelsaurem Natron gefällt. Der Niederschlag wurde längere Zeit warm gestellt. Die Flüssigkeit wurde auf ein Filtrum gebracht und der Niederschlag durch Decantation von der überstehenden Flüssigkeit getrennt. Der Niederschlag wurde jetzt in dem Glase, worin er gefällt war, mit kohlensaurem und reinem Ammoniak übergossen und unter öfterem Umrütteln längere Zeit warm gestellt. Zuletzt wurde die ganze Flüssigkeit auf dasselbe Filtrum gebracht und hier die kleinen Mengen schwefelsauren Bleioxyds im Durchlaufen zersetzt. Es wurde vollkommen ausgesüsst. Das Filtrat reagirte sehr schwach mit Schwefelwasserstoff.

Das kohlensaure Bleioxyd wurde nun mit 17,6 CC. Normal-Salpetersäure zersetzt, wobei sich alles klar, löste und das Filtrum zuletzt auch hineingeworfen und dann mit Normalkali der Ueberschuss der Säure gemessen. Es waren 7,9 CC. Normalkali verbraucht worden. Es waren also 9,7 CC. Normal-Salpetersäure gesättigt gewesen. Dies giebt wie oben 1,0046 Grm. Blei statt 1 Grm.

2 Grm. reines holländisches Bleiweiss wurden in einem Becherglase mit 25 CC. Normal-Salpetersäure übergossen, wobei sie sich unter Auf-

brausen vollkommen lösten. Es wurde eine Lösung von chemisch reinem Glaubersalz zugegossen, bis alles Blei gefällt war und ohne Filtration sogleich, nach Zusatz von Lakmustinctur, die Sättigung der freien Salpetersäure vorgenommen. Der Farbenübergang war ungemein deutlich aus Roth in Blau und nicht in Violett.

Es wurden 9,6 CC. Normalkali verbraucht. Es sind also $25 - 9,6 = 15,4$ CC. Normal-Salpetersäure von dem Bleiweiss gesättigt worden. Diese mit 0,11157, als dem tausendsten Theil von 1 Atom Bleioxyd multiplicirt, geben 1,718178 Grm. Bleioxyd = 85,908 Proc. Bleioxyd. Mulder fand in dem holländischen Bleiweiss 85,59 und 85,96 Proc. Bleioxyd. Zur Controlle wurden 2 Grm. desselben Bleiweisses in einem Porcellantiegel zu gelbem Oxyd gebrannt. Sie hinterlassen 1,718 Grm. Bleioxyd, und durch die Analyse waren 1,718178 Grm. gefunden worden. Die Methode lässt also an Schärfe und Leichtigkeit der Ausführung nichts zu wünschen übrig. Diese Analyse gehörte eigentlich in die Alkalimetrie des ersten Theils. Sie wurde leider erst jetzt gefunden.

Eine dem Princip nach von der vorigen abweichende Methode, die viel versprach, hat sich bei genauer Prüfung nicht als genau bewährt. Nach einer Beobachtung von Carl Mohr ist das schwefelsaure Bleioxyd in einem weinsteinsäuren Alkali mit Aetzkali ungleich leichter löslich als in dem bisher bekannten Gemisch von weinsäurem und reinem Ammoniak. Man kann deshalb den Bleiglanz durch Behandeln mit starker Salpetersäure oxydiren und aus dem Rückstande das schwefelsaure Bleioxyd leicht und vollständig mit jenem Gemenge ausziehen. Die Fällung des Bleies aus der alkalischen Lösung durch Schwefelnatrium unter Zuziehung von Nitroprussidnatrium gab eine sehr leicht zu erkennende Reaction. Es zeigte sich jedoch bei genauer Prüfung der Erscheinung, dass nach vollständigem Ausfällen des Bleies noch ein Theil Schwefelnatrium von dem Schwefelblei mit niedergerissen wird. Wenn die Flüssigkeit bereits mit Nitroprussidnatrium die bekannte Reaction gegeben hatte, verschwand sie nach einiger Zeit wieder, wodurch Zahlen ohne alle Uebereinstimmung erhalten wurden. Dies nur zur Vermeidung der Wiederholung ähnlicher Versuche.

Kupfer.

Zur Bestimmung des Kupfers besitzen wir eine grosse Menge von Methoden.

1. Als Kupferoxydul durch Traubenzucker ausgeschieden und mit Chämäleonlösung bestimmt (I, S. 200).
2. Durch Eisendraht gefällt und das gebildete Eisenoxydul durch Chämäleon bestimmt (I, S. 203).
3. Durch Zersetzung mit Jodkalium und Bestimmung des ausgeschiedenen Jods (1, S. 387).

- a. mit schwefliger Säure (I, S. 277).
- b. mit unterschwefligsaurem Natron (I, S. 387).
- c. mit Zinnchlorür und Chromlösung (I, S. 277).
4. Durch Cyankalium (II, S. 91).
5. Durch Schwefelnatrium (II, S. 93).
6. Durch Fällen mit Zink, Lösen in Eisenchlorid und Bestimmung des gebildeten Eisenoxyduls (I, S. 363).

Von diesen Analysen scheint mir die letzte die directeste und zuverlässigste, wenn keine andere Metalle vorhanden sind, welche ebenfalls von Zink gefällt werden können, und zwar ist die Wägung des Kupfers, obgleich dann nicht in Bereich dieses Werkes gehörend, das einfachste Verfahren, welches die wenigsten Zufälligkeiten darbietet. Es bietet zugleich eine vollständige Trennung von Eisen, Zink und Nickel dar. Die Zersetzung der Kupferlösungen mit Jodkalium und Fällung von Kupferjodür unter Ausscheidung eines halben Atoms Jod schliesst die Gegenwart von Eisenoxyd oder Eisenchlorid aus, womit das Kupfer bei hüttenmännischen Operationen meistens zusammen vorkommt. Ebenso darf keine salpetrige Säure vorhanden sein. Im Falle die Methode zulässig ist, verdient die Bestimmung des Jods mit unterschwefligsaurem Natron (unter 3, b) den Vorzug.

Die Cyankalium-Methode hat nicht ganz die Schärfe, welche man bei guten maassanalytischen Operationen verlangen kann. Die Methode 2 verlangt Abwesenheit von Salpetersäure und überhaupt von jeder freien Säure, damit kein Eisen als solches gelöst werde.

Terreil*) hat eine Methode angegeben, das Kupfer mit Chamäleon zu titriren. Das Kupfer muss in einer salpetersäurefreien Lösung sein, und im Falle es in Salpetersäure gelöst war, wie bei den Schwefelverbindungen, wird durch Verdampfen mit Schwefelsäure bis zur Trockne die Salpetersäure ausgetrieben. Man nimmt nun das Kupfer in Ammoniak auf, wodurch zugleich mehrere Metalle, wie Eisenoxyd, ausgeschieden werden.

Nach dem Filtriren wird die azurblaue Flüssigkeit unter Zusatz von schwefligsaurem Natron gekocht, bis sie entfärbt ist, dann durch Zusatz von freier Salzsäure und Kochen die überschüssige schweflige Säure vertrieben, und zuletzt das Kupferchlorür mit Chamäleon titirt. Dem Wesen nach beruht die Methode auf demselben Princip, wie jene von Schwarz und mir, wornach Kupferoxydul mit Chamäleon gemessen wird.

Das vollständige Wegkochen der schwefligen Säure ist eine etwas unsichere Arbeit, für deren Beendigung man kein sichtbares Zeichen hat, sondern nur das Verschwinden des Geruches. Geschieht dies Kochen nicht ganz unter Ausschluss der Luft, so oxydirt sich leicht wieder etwas Kupfer, wenigstens bemerkt man bei Uebersättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak eine licht blaue Farbe.

*) Comptes rendus, Febr. 1858, Nr. 5. — Dingler, polyt. Journ. Bd. 148, S. 365.

Salpetersäure.

Es sind zwei Methoden zur Bestimmung der gebundenen Salpetersäure mitgetheilt worden:

1. Durch Oxydation von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak und Messung des rückständigen Oxyduls durch Chamäleon (I, S. 215).
2. Durch Verwandlung der Salpetersäure in Ammoniak mittelst Behandlung mit metallischem Zink, Destillation des Ammoniaks und alkalimetrische Bestimmung desselben (I, S. 353).

Es scheint wohl unbedenklich die erstere Methode den Vorzug zu verdienen, da die letztere vor der Bestimmung des Ammoniaks eine weitläufige Behandlung erheischt. Die dabei unvermeidliche Destillation erreicht ebenfalls nicht zur Empfehlung.

Die Methode, die Salpetersäure durch Eisen zu bestimmen, ist mit Beibehaltung des Principis wesentlich von Fresenius *) verbessert worden. Er fand die Gründe der bisher gerügten Mangelhaftigkeit darin, dass zunächst die in den Gefäßen enthaltene Luft neben dem Wasserdampf oxydirend wirkt, indem Salpetersäure regenerirt wird; dass nicht alles Stickoxydgas ausgetrieben wurde, wodurch mehr Chamäleon reducirt wurde, als dem rückständigen Eisenoxydul entsprach; dass Salpetersäure entwich, ehe sie auf das Eisen gewirkt hatte, und endlich, dass bei unvorsichtigem Kochen sich Eisenchlorür und Chlorid oberhalb der Flüssigkeit an den Wänden absetzte. Indem er alle diese Fehlerquellen beseitigte, erhielt er sehr befriedigende Resultate. Er nimmt eine kleine tubulirte Retorte von etwa 200 CC. Inhalt mit langem Halse, welcher schräg aufwärts gerichtet ist. Er bringt 1,5 Grm. weichen Eisendraht hinein und setzt 30 bis 40 CC. reine rauchende Salpetersäure zu. Durch den Tubulus leitet er mit einer etwa 2 Centimeter in die Retorte hineinragenden Glasröhre einen Strom durch Kali gewaschenes Wasserstoffgas ein und verbindet den Hals der Retorte mit einer U-förmigen Röhre, welche etwas Wasser enthält. Es wird nun zur Lösung des Eisendrahtes gelinde erwärmt, und nach geschehener Auflösung das in einem kleinen Röhrchen abgewogene salpetersaure Salz, welches nicht mehr als 0,2 Grm. Salpetersäure enthalten darf, sammt dem Röhrchen in den Bauch der Retorte hineingeworfen. Nachdem die U-förmige Röhre wieder angelegt ist, wird der Inhalt der Retorte noch eine Viertelstunde im Wasserbade erwärmt, dann aber unter lebhaftem Kochen das Stickoxydgas weggekocht, bis die Lösung in der Retorte die rein gelbe Farbe des Eisenchlorids angenommen hat. Man lässt nun unter beständigem Durchströmen von Wasserstoffgas erkalten und bestimmt den Rest des Eisenoxyduls in bekannter Weise mit Chamäleon. Auf diese Weise erhielt Fresenius von 100 Theilen Salpeter im Mittel von 4 Versuchen, die

*) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 106, S. 217.

alle nicht weiter von einander lagen, 100,17 Thle. Die jedesmalige Auflösung von metallischem Eisen umgeht man durch das bereits schon früher empfohlene schwefelsaure Eisenoxydulammoniak, welches sich durch sein siebenmal so hohes Atomgewicht als das metallische Eisen zu genauen Abwägungen ganz besonders eignet. Auch kann man statt des Wasserstoffgases beliebig kohlen-saures Gas anwenden.

Der eigentlich bedenkliche Punkt bei dieser Analyse besteht darin, dass man nicht alles Stickstoffoxydgas weggekocht hat, weil das Chamäleon davon zersetzt wird. Es muss die Analyse an Sicherheit gewinnen, wenn man das Eisenoxydul mit einem Körper bestimmt, auf welchen das Stickoxyd nicht wirkt. Ein solcher ist in dem doppelt-chromsauren Kali gegeben. Die gegen diesen Körper an verschiedenen Stellen erhobenen Bedenklichkeiten betreffen mehr das mit demselben in Gegensatz gestellte Zinnchlorür als ihn selbst, der durch seine Titreständigkeit eine unschätzbare Qualität hat. Dem Eisenoxydul gegenüber ist seine Zersetzung und die Oxydation des Eisenoxyduls augenblicklich, nur muss das Ende der Operation durch Tüpfeln ermittelt werden. Das Stickoxydgas wirkt auf diesen Körper gar nicht, so dass bei dieser Analyse noch ein fernerer Grund vorhanden ist, sich des doppelt-chromsauren Kalis zu bedienen.

Zur Prüfung wurde 0,5 Grm. reiner Salpeter mit 6 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak und reiner rauchender Salzsäure in einem Strome von kohlen-saurem Gase gekocht, bis die grünbraune Farbe der Lösung beinahe verschwunden war. Die Flüssigkeit wurde zu 300 CC. verdünnt und davon 100 CC. mit zehent-doppeltchromsaurem Kali versetzt, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen mit einer auf Porzellan ausgebreiteten Lösung von Kaliumeisencyanid keine blaue Färbung mehr erzeugte. Es wären 1,7 CC., im Ganzen also $3 \times 1,7 = 5,1$ CC. verbraucht worden. 1 CC. Zehent-Chromlösung entspricht nach dem System 0,0392 Grm. Eisendoppelsalz, folglich sind 5,1 CC. = 0,19992 Grm. Eisendoppelsalz. Ziehen wir diese von den angewendeten 6 Gramm ab, so bleiben 5,8 Grm. übrig, welche mit dem Factor 0,08598 (s. I, S. 215) multiplicirt, 0,498684 Grm. Kalisalpeter statt 0,5 Grm. geben.

Nun wurden auch noch 100 CC. derselben Lösung mit Chamäleon gemessen und davon 6,4 CC., im Ganzen also 19,2 CC. gebraucht. Von diesem Chamäleon waren 47,5 CC. = 1 Grm. Eisendoppelsalz, also obige 19,2 CC. = 0,4042 Grm. Eisendoppelsalz. Diese von 6 Grm. abgezogen, lassen 5,5958 Grm. übrig, welche mit 0,08598 multiplicirt, 0,481 Grm. Kalisalpeter geben. Man sieht hierin deutlich die Wirkung des Stickoxydgases, dessen Menge bei einer Restanalyse das Resultat verkleinern muss.

Es muss jedoch bemerkt werden, dass blosses Erhitzen des Gemenges bis zum Schwarzwerden nicht hinreicht, um die Oxydation des Eisens zu bewirken, sondern dass ein längeres Kochen dazu absolut nöthig ist.

So wäre denn auch diese Analyse durch die beiden hinzugekommenen Verbesserungen in die Reihe der genauen eingetreten.

Phosphorsäure.

Zur Bestimmung dieser Säure haben wir eigentlich nur eine maass-analytische Methode, wenn gleich unter zwei verschiedenen Formen.

1. Die Phosphorsäure wird aus einer sauren Lösung durch ein Gemenge von Eisenchlorid oder Eisenalaun mit essigsauerm Natron als phosphorsaures Eisenoxyd gefällt und das mitgefällte Eisenoxyd durch Reduction mit Zink und Chamäleon bestimmt (I, S. 218).
2. Die in Lösung befindliche Phosphorsäure wird durch ein titirtes essigsaueres Eisenoxydsalz gefällt und aus der verbrauchten Menge, bis in der Flüssigkeit gelöstes Eisenoxydsalz vorhanden ist, die Phosphorsäure berechnet (II, S. 83).

Von diesen beiden Methoden ist die erste vorzuziehen, wenn man Sorge trägt, dass viel freie Essigsäure, aber auch nur diese Säure, in der Flüssigkeit vorhanden ist. Die bei dieser Operation vorkommenden Schwierigkeiten und Unsicherheiten sind an der letztgenannten Stelle beschrieben. Auch sind dort zugleich einige vergebliche Versuche erwähnt, die Phosphorsäure auf andere Weisen, mit Silber oder Kalk zu bestimmen.

Es ist nun hier noch ein Anlauf genommen worden, die Phosphorsäure auf eine andere Weise zu bestimmen.

Phosphorsaures Bleioxyd ist in verdünnter Essigsäure fast unlöslich. Es schien deshalb möglich, die Phosphorsäure aus einer essigsauen Lösung ihrer Salze mit einer Zehentlösung von salpetersauerm Bleioxyd zu fällen. Es wurde eine solche Lösung aus 16,557 Grm. salpetersauerm Bleioxyd (II, S. 78) angefertigt und damit die folgenden Versuche vorgenommen.

10 CC. zehent-phosphorsaure Natronlösung, mit 35,836 Grm. dieses Salzes aufs Litre (I, S. 224), mit etwas essigsauerm Natron versetzt, wurden mit Zehent-Bleilösung aus der Bürette gefällt. Der Niederschlag setzt sich nach häufigem Umrütteln ziemlich gut ab, und man kann in der klar überstehenden Flüssigkeit eine fernere Fällung wahrnehmen. Diese Operation hat die grösste Aehnlichkeit mit der Silberfällung nach Gay-Lussac, und gehört deshalb allerdings nicht zu den angenehmsten und schnellsten, da man zwischen jedem Zusatze die Abklärung abwarten muss. So lange man die Fällung in den obersten Schichten noch für sich wahrnehmen kann, fährt man mit Zusetzen fort, und erst wenn die Erscheinung undeutlich wird, lässt man klarer absetzen. Wenn die Zer-

setzung rein aufgeht, so müssen 30 CC. Bleilösung gebraucht werden, da 1 At. Phosphorsäure mit 3 At. Bleioxyd niederfällt. Es wurden aber immer 33 bis 34 CC. gebraucht. Dies beruht auf der Eigenschaft der Bleisalze, durch pulverige Körper mit gefällt zu werden. Zur Erkennung des Endes der Operation wurde noch etwas von der klaren Flüssigkeit auf ein Uhrglas abgegossen und ein Tropfen chromsaurer Kalilösung hinzugegeben. Dies ist ein äusserst empfindliches Reagenz auf Blei, und die Erscheinung der Entstehung des chromsauren Bleioxyds weit sicherer, als eine Reaction mit Schwefelwasserstoff. Auch bei dieser Probe wurden 33 CC. statt 30 verbraucht.

1 Grm. phosphorsaures Natron erforderte 85,6 CC. Bleilösung. Nach dem System ist 1 CC. Bleilösung = $\frac{1}{30000}$ At. = 0,011945 Grm. phosphorsaures Natron, = 0,002378 Grm. Phosphorsäure, und berechnet man obige 85,6 CC. Bleilösung, so erhält man 1,0224 Grm. phosphorsaures Natron statt 1 Grm.

Ein Versuch, Jodkalium als Indicator zuzusetzen, gab kein günstiges Resultat. Die gelbe Farbe des Jodbleies erschien viel zu früh.

Die Methode steht den anderen Bestimmungsarten nicht bedeutend nach. Sie giebt nach der Art der dabei vorkommenden Substanzen immer ein etwas zu hohes Resultat. Sie würde sich besonders geeignet haben, das phosphorsaure Bittererde-Ammoniak zu titriren, statt es zu glühen und zu wägen, was bei diesem Salze gerade eine missliche Arbeit ist.

Sopp hat eine maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure vorgeschlagen, welche sich auf die Fällung dieser Säure durch molybdänsaures Ammoniak gründet. Er glaubt nachgewiesen zu haben, dass in dem bekannten gelben Niederschlage das Verhältniss zwischen Molybdänsäure und Phosphorsäure ein constantes sei. Da der Niederschlag in Säuren unlöslich ist, so kann man auf ihn mit Zink nicht einwirken, es muss also die in der Lösung übrig gebliebene Molybdänsäure ermittelt werden und die Bestimmung ist eine Restmethode. Dieses ist aber bei kleinen Mengen Phosphorsäure geradezu ein missliches Verhältniss, während bei grösseren Mengen die grosse Menge anzuwendenden molybdänsauren Ammoniaks ein Hinderniss ist. Wie die Molybdänsäure durch Reduction mit Zink und dann durch Chamäleon bestimmt werde, wird am Schlusse dieses Abschnitts in einem besondern Capitel mitgetheilt werden. Das Verfahren wäre demnach folgendes: zu der phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit wird soviel einer titrirten sauren Lösung von molybdänsaurem Ammoniak hinzugefügt, dass noch ein kleiner Ueberschuss in der Lösung nach vollständiger Fällung der Phosphorsäure vorhanden ist. Im Filtrat wird der Ueberschuss der Molybdänsäure nach der Reduction durch Zink mit Chamäleon bestimmt. Da man die ganze Menge der Molybdänsäure aus der Bürette kennt, und auch die im Ueberschusse im Filtrate vorhandene aus der Bestimmung durch Chamäleon, so weiss man diejenige, welche im Nieder-

schlage vorhanden ist. Nach Sopp wird die im Niederschlage vorhandene Molybdänsäure mit 0,03756 multiplicirt, um die Phosphorsäure zu erhalten. Man braucht dazu eine titrirte Lösung von Molybdänsäure und eine Chamäleonflüssigkeit. Hat man reine Molybdänsäure, so kann man diese Flüssigkeit durch Wägen darstellen, indem man 10 Grm. Molybdänsäure in Ammoniak löst und dann mit Schwefelsäure bis zur Wiederauflösung versetzt, zuletzt bis zu 1 Litre verdünnt. Jeder Cubikcentimeter enthält dann 10 Milligramm Molybdänsäure. Hat man keine reine Molybdänsäure, so löst man 20 bis 30 Grm. der unreinen Säure in gleicher Art mit Ammoniak und Schwefelsäure zu 1 Litre ungefähr, und bestimmt den Gehalt dieser Lösung an Molybdänsäure durch Reduction mit Zink und Austitirung mit einem auf metallisches Eisen gestellten Chamäleon.

Uebermangansäure.

Dieselbe kann 1. durch Kleesäure (I, S. 195) oder 2. durch Eisendoppelsalz bestimmt werden (I, S. 196). Das letzte Verfahren ist wegen der Schnelligkeit der Reaction vorzuziehen.

Ferridcyankalium

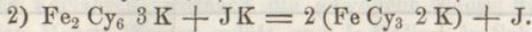
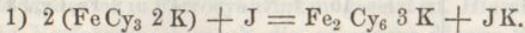
- 1) Reduction zu Ferrocyankalium und Bestimmung dieses Salzes durch Chamäleon (I, S. 213).
- 2) Zersetzung mit Jodkalium und Bestimmung des ausgeschiedenen Jods mit Zinnchlorür oder unterschwefligsaurem Natron (I, S. 276, 280 und 385).
- 3) Nach Liesching *) durch Fünffach-Schwefelarsennatrium. Man soll die durch Wechselwirkung weiss gewordene Mischung mit reinem Cochenill-Auguss versetzen. Sobald das rothe Blutlaugensalz noch nicht ganz zersetzt ist, wird der Cochenill-Auguss entfärbt. Das ist mehr als eine Tüpfelanalyse.

Eine vollkommen scharfe Bestimmung des Ferridcyankaliums ist durch Carl Mohr angegeben worden.

Eine concentrirte Lösung von Ferridcyankalium ruft auf Zusatz von Jodkalium eine je nach der Concentration reichliche Jodausscheidung hervor. Eine verdünnte Ferridcyankaliumlösung scheidet auf Zusatz von Jodkalium kein Jod ab, ebenso wird eine in der Concentration hervorge-

Dingler's polyt. Journ. Bd. 128, S. 206.

rufene Jodabscheidung durch blosses Verdünnen wieder weggenommen. Die Zersetzungen gehen nach zwei verschiedenen Formeln vor sich.



Die Bedingungen dieser beiden Zersetzungen sind von C. Mohr in einer besondern Arbeit *) über die Einwirkung des Jodkaliums auf Kaliumeisencyanid nachgewiesen. In sehr verdünnten Lösungen kann Eisenchlorid und Ferridcyanwasserstoffsäure neben Jodwasserstoffsäure ohne Zersetzung bestehen. Es gilt also die Formel 1 für die Concentration, die Formel 2 für starke Verdünnungen. Ebenso kann bei Verdünnung und in der Kälte Ferrocyankalium neben freiem Jod bestehen. Durch Erwärmen geht die Zersetzung nach der entgegengesetzten Formel vor sich. Eine in der Kälte mit Jod gesättigte Ferrocyankaliumlösung bedingt durch Erwärmen eine erneuerte Jodaufnahme unter Entstehung von Ferridcyankalium. Man kann die Flüssigkeit über der Spirituslampe abdampfen und den Process bis zu einer gewissen Grenze verfolgen, wo auch in der Siedehitze Jod abgeschieden wird. Bringt man einen Tropfen dieser Lösung, bevor das letzterwähnte Stadium eingetreten ist, auf ein mit Stärkekleister bestrichenes Papier, so sieht man erst beim Erkalten die Jodstärke-reaction eintreten. Eine Lösung nach der angegebenen Vorschrift dargestellt, zeigt in der Hitze die rein gelbe Farbe des Ferridcyankaliums, beim Erkalten eine braunrothe von ausgeschiedenem Jod. Dieselben Erscheinungen, welche eine Ferridcyankaliumlösung auf Jodkalium ausübt, findet man wieder, wenn man die beiden Salze in allmählig steigender Verdünnung mit concentrirter Salzsäure versetzt. An einer bestimmten Grenze angekommen, wird unter den angegebenen Bedingungen keine Jodausscheidung stattfinden. Die Erscheinung der Nachbläuung trat bei diesen Versuchen ein und nahm jede Sicherheit über die Endwirkung weg.

4 Grm. Ferridcyankalium wurden in 100 CC. Wasser gelöst und je 10 CC., enthaltend 0,4 Grm. Salz, in ein Becherglas auslaufen gelassen, und 0,5 Grm. Jodkalium, in 5 CC. Wasser gelöst, hinzugefügt. Nachdem die verdünnende Menge Wasser und wenige Tropfen concentrirter Salzsäure hinzugegeben waren, wurde die jodometrische Prüfung mit $\frac{2\text{N}}{10}$ unterschwefligsaurer Natronlösung ausgeführt.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105, S. 60.

CC. Wasser.	CC. $\frac{2N}{10}$ S_2O_3 , NaO.	Gefundenes Gewicht Fe_2Cy_6 , 3 K.
1) —	10,2	0,3359
2) —	10,1	0,3326
3) 10	3,1	0,102
4) 20	1,5	0,0461

Wenn man aber eine gewogene Quantität Ferridecyankalium mit Jodkalium in möglichst wenig Wasser löst und Salzsäure zugeibt, so kann man die Flüssigkeit reichlich verdünnen, ohne die Fehlerquelle zu berühren, die sich bei der vorhergehenden Versuchsreihe ausgesprochen hat.

Auf dieser Reaction beruht die von Lenssen (I. Abth. S. 276) angegebene Ferridecyanbestimmung, wornach die jodometrische Prüfung nach Bunsen's bekanntem Verfahren ausgeführt wird. Zur Controlirung dieses Verfahrens wurden 0,4 Grm. Substanz in wenig Wasser gelöst, mit Jodkalium und Salzsäure versetzt und in steigender Verdünnung das frei gewordene Jod durch die unterschwefligsaure Natronlösung ermittelt.

CC. Wasser.	CC. $\frac{2N}{10}$ S_2O_3 , NaO.	Grm. Salz.	Procente.
1) —	12,5	0,4116	104,1
2) 50	12,2	0,4017	100,42
3) 100	11,9	0,3919	97,97
4) 150	12	0,3952	98,8
5) 200	12,4	0,4083	102,07

Beim Vergleichen der Zahlenwerthe zeigen sich merkbare Schwankungen in den Resultaten. Meistentheils erhält man eher etwas zu viel als zu wenig. Selbst die Beleganalysen von Lenssen gaben in mehreren Proben $1\frac{1}{2}$ bis 2 Proc. über den wahren Gehalt hinaus. Als praktisches Resultat geht daraus hervor, dass man nicht vor dem Zusatze der Salzsäure verdünnen darf.

Es liess sich jedoch aus dem Verhalten des Ferrocyanzinks zu Jod und dem des Ferridecyanzinks in salzsaurer Lösung eine Methode der Ferridecyanbestimmung ermitteln, welche von den störenden Umständen nicht berührt wird. Es tritt alsdann die Ausscheidung eines Körpers ein, welcher sich der Masseneinwirkung durch seine Cohäsion vollkommen entzieht. Da Ferrocyanzink von freiem Jod nicht angegriffen wird und

Ferridcyanzink in Salzsäure etwas löslich ist, so findet bei Gegenwart von Jodkalium und Zinkvitriol der Austausch in fortschreitender Weise statt, bis alles Ferridcyanzink in Ferrocyanzink umgesetzt ist. Hieraus ergibt sich das praktische Verfahren, wornach die gewogene Menge Substanz in einer reichlichen Menge Wasser gelöst und Jodkalium in Substanz zugegeben wird. Man setzt nun Salzsäure zu, bis die Säure entschieden vorwaltend ist und einen Ueberschuss einer eisenfreien Zinkvitriollösung, stumpft nach einiger Zeit mit einer kalkgesättigten Lösung von zweifach kohlen-saurem Natron so weit ab, dass ein mässiger Ueberschuss von letzterem Salze vorhanden ist.

Es ist nun alles Ferridcyanzink in Ferrocyanzink übergegangen und eine äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt, welche auf den ausge-schiedenen Körper nicht wirkt, demnach keine Rückbildung zulässt und mit unterschwefligsaurem Natron gemessen werden kann. Man setzt demnach Stärkelösung hinzu und entfärbt mit unterschwefligsaurem Na-tron, oder man giebt von diesem einen kleinen Ueberschuss und geht mit Zehent-Jodlösung rückwärts bis zur blauen Farbe.

Die vom unterschwefligsauren Natron entbläute Flüssigkeit enthält einen rein weissen Niederschlag (Ferrocyanzink) ohne die geringste Bei-mischung von gelb. Die Endreaction erscheint mit der grössten Schärfe und verschwindet nicht wieder.

Wenn man nicht anfangs mit Salzsäure ansäuert und rückwärts mit Natron abstumpft, so enthält der Niederschlag eine kleine Menge Ferrid-cyanzink, und die Jodbestimmung zeigt auch einen Verlust. Die Beleg-analysen wiesen den hohen Grad von Genauigkeit nach, der sich nach diesem Verfahren erreichen lässt.

Fe ₃ Cy ₆ , 3K.	CC. S ₂ O ₂ , Na O.	Gefunden.	Procente.
1) 0,478 Grm.	14,51	0,4808	100,58
2) 0,9785	29,43	0,97803	99,95
3) 0,5645	17,22	0,5670	100,45
4) 0,182	5,492	0,18146	99,70
5) 0,2715	8,28	0,2726	100,4

Mittel: 100,21

Es ist demnach hierdurch eine directe leicht auszuführende und sehr sichere Methode zur Bestimmung des Ferridcyankaliums gefunden.

Zink.

Wir besitzen mehrere Methoden zur Bestimmung des Zinks:

1) Fällung des Zinks mit Schwefelammonium oder Schwefelnatrium, Behandlung des ausgewaschenen Schwefelzinks mit Eisenchlorid und Bestimmung des gebildeten Eisenchlorürs mit Chamäleon (I, S. 231).

2) Die alkalimetrische Methode:

Nachdem man das Zink als kohlen-saures Oxyd gefällt und getrennt hat, löst man es in einer gemessenen Menge normaler Salpetersäure auf und bestimmt die freie Salpetersäure durch schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak (I, S. 357).

Die erste Methode ist die bestimmteste und dadurch von grösserer Anwendbarkeit, weil die Fällung mit Schwefelammonium schon zugleich eine Trennung von Kalk und Bittererde gestattet, was bei der letzteren Methode nicht der Fall ist.

3) Bestimmung durch Fällung mit Kaliumeisencyanid (II, S. 70).

4) Desgleichen mit Schwefelnatrium nach Schaffner (II, S. 73).

Beide letzteren Methoden genügen grösseren Anforderungen nicht.

Das grosse technische Interesse, welches eine genaue und leichte Zinktitrirung für die Industrie hat, gab zu wiederholten Versuchen über diesen Gegenstand Veranlassung und es wurden in Folge dessen noch vier neue Zinkbestimmungs-Methoden, und zwar zwei von C. Mohr und zwei von mir, aufgefunden. Ihre Beschreibung gehört wohl in den allgemeinen Theil der Einzelmethoden; da sie jedoch zu jener Zeit noch nicht gefunden waren, so müssen sie an dieser Stelle nachgetragen werden.

5) Durch Schwefelnatrium mit Nitroprussidnatrium von C. Mohr.

Zink wird aus seiner ammoniakalischen Lösung durch Schwefelnatrium vollkommen gefällt. Es kommt also nur darauf an, den Moment nachzuweisen, wo alles Zink gefällt ist, und Schwefelnatrium anfängt, vorzuwalten. Der geringste Ueberschuss von Schwefelnatrium wird durch Betupfung eines mit einer schwachen Lösung von Nitroprussidnatrium getränkten weissen Filtrirpapiers durch eine violettrothe Färbung erkannt. Das Nitroprussidnatrium ist das empfindlichste Reagenz auf Schwefelalkalien (nicht Schwefelwasserstoff). Es erzeugt damit eine tiefblaurothe Färbung, die bei sehr starker Verdünnung noch als pfirsichblüthroth erscheint. Da jedoch auch das Schwefelzink damit pfirsichblüthroth gefärbt wird, so ist nothwendig die Betupfung zugleich mit Filtration zu verbinden wie dies bei der Phosphorsäure und dem Quecksilberoxyd (II, S. 69) beschrieben ist. Ein dünnes und möglichst weisses Filtrirpapier wird mit einer verdünnten und frisch bereiteten Lösung von Nitroprussidnatrium befeuchtet und zwischen Löschpapier abgetrocknet. In diesem halbfeuchten Zustande wird es auf einen flachen Porzellanteller ausgebreitet. Man kann auch die Lösung auf dem Porzellanteller mit einigen

Splittern des Salzes und 6 bis 8 Tropfen Wasser machen und das Papier darauf legen. Wenn man nun die Fällung des Zinks mit Schwefelnatrium soweit fortgeführt hat, dass man in der trüben Flüssigkeit nichts mehr erkennen kann, so legt man ein trockenes Filtrirpapier auf das feuchte Reagenzpapier und tupft mit einem stumpfen Glasstabe einen Tropfen Flüssigkeit fest auf. Beim Abheben des oberen Papiers sieht man, ob auf dem unterliegenden die rothe Farbe aufgetreten ist. Man fährt mit Zusatz von halben Cubikcentimetern fort, bis die Erscheinung eintritt. Die rothe Farbe ist rasch vergänglich, es gilt also der erste Augenblick der Beobachtung.

Es ist nun noch nothwendig, den Werth der angewendeten Schwefelnatriumlösung mit Zink zu bestimmen. Als Titresubstanz empfiehlt sich am meisten das bereits oben S. 71 erwähnte Doppelsalz, das schwefelsaure Zinkoxydkali mit dem Atomgewicht 221,64.

Löst man $\frac{1}{10}$ Atom oder 22,164 Grm. dieses Salzes in Wasser, fällt und löst wieder mit kohlsaurem und reinem Ammoniak und füllt nun die Litreflasche bis zur Marke an, so hat man eine Zehentnormallösung. Von dieser Flüssigkeit lässt man eine beliebige Menge (20 bis 50 CC.) aus einer Bürette oder Pipette auslaufen und fällt sie mit dem zu prüfenden Schwefelnatrium in der beschriebenen Weise aus. Man erhält so den Werth der Schwefelnatriumlösung gegen Zehentzinklösung. Nach diesem Satze reducirt man jede gebrauchte Menge Schwefelnatrium

auf $\frac{N}{10}$ Zinklösung, und die dadurch erhaltene Zahl C. C. multiplicirt man mit $\frac{1}{10000}$ Atom der gesuchten Zinkverbindung.

Ueber das Maass der Genauigkeit mögen folgende Versuche Aufschluss geben.

20 CC. Zehentzinklösung erforderten 8,5 CC. Schwefelnatrium; das Filtrat gab mit Nitroprussidnatrium eine schwach röthliche Färbung.

1 Grm. Zinkdoppelsalz erforderte 1) 19,2 CC. Schwefelnatrium.

» » » 2) 19,2 » »

19,2 CC. Schwefelnatrium fällen nach obigem Titre 45,17 CC. Zinklösung, welche 1,0011 Grm. Doppelsalz enthalten, also sehr nahe die ganz gleiche Zahl.

0,2445 Grm. Zinkoxyd verbrauchten 20,3 CC. Schwefelnatrium

= 0,2455 Grm. Zinkoxyd,

0,2905 Grm. Zinkoxyd verbrauchten 24,7 CC. Schwefelnatrium

= 0,2988 Grm. Zinkoxyd.

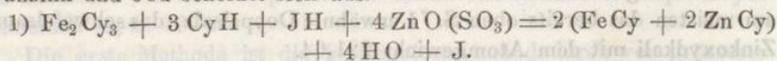
Die Sichtbarkeit der Reaction nimmt natürlich mit stärkerer Verdünnung ab.

Die Menge des überschüssigen Schwefelnatriums steigt im Verhältnisse des Volums der Flüssigkeit. Es ist deshalb wünschenswerth, dass nach vollendeter Fällung die Flüssigkeit ungefähr dasselbe Volum, wie bei der Titrestellung habe. Es liesse sich eine Correction anbringen, die aber bei einer technischen Operation kaum angewendet werden würde.

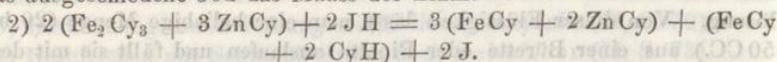
Man müsste nämlich bestimmen, wie viel CC. Schwefelnatrium nothwendig wären, um in 100 oder 200 CC. reinem Wasser dieselbe schwache Reaction hervorzubringen, und müsste diese Menge sowohl von der Titrestellung nach ihrem Verhältniss, als auch nachher von der Probe für jede 100 CC. Flüssigkeit in Abzug bringen.

6) Durch Ferridcyankalium, Jodkalium und unterschwefligsaures Natron, von Carl Mohr.

Wenn man eine verdünnte Lösung von Ferridcyankalium mit Salzsäure und Jodkalium versetzt, so tritt keine Einwirkung auf und die Körper bleiben in der Form wie sie zugesetzt worden sind. Setzt man aber unter diesen Verhältnissen eine neutrale Zinklösung zu, so entsteht Ferrocyanzink und Jod scheidet sich aus.



Bei einem Ueberschuss von Zinksalz ist das ausgeschiedene Jod das Maass des Ferridcyans, und bei einem Ueberschuss von Ferridcyan ist das ausgeschiedene Jod das Maass des Zinks.



Die Richtigkeit der zweiten Formel wurde durch folgende Versuche bestätigt.

Reines, frischgefälltes und ausgewaschenes Ferridcyanzink wurde mit Jodkalium versetzt und nach kurzer Digestion, als das Ferrocyanzink sich in dicken Flocken zeigte, abfiltrirt. Zum Filtrat wurde Eisenchlorid gesetzt und eine intensiv blaue Färbung zeigte die Gegenwart von Ferrocyanwasserstoffsäure an.

Die vom Ferrocyanzink abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul in geringem Ueberschuss versetzt und mit kohlsaurem Natron bis zum vorwaltenden Alkali gefällt. Auf diese Weise wurden alle Ferro- und Ferridcyanverbindungen und das Jod als Jodquecksilber entfernt. Das Filtrat musste nun, wenn Cyan ausgetreten wäre oder sich Jodecyan gebildet hätte, Cyanquecksilber enthalten. Es wurde deshalb Schwefelwasserstoff eingeleitet und von der geringen Menge Schwefelquecksilber filtrirt. Nach Abdunsten des Schwefelwasserstoffs gab die Flüssigkeit mit Silberlösung keinen Niederschlag. Es war also kein Cyan vorhanden.

Bei der Ausführung der Methode waren diese Thatsachen von Werth, da es sich herausgestellt hatte, dass wenn man die Zersetzung und die darauf folgende Titrirung des Jods in neutraler oder schwach alkalischer Lösung vornahm, die Jodausscheidung geringer war, als dem Zink entsprechend. Dies findet dadurch seine Erklärung, dass das ausgetretene Ferrocyan in Form von Ferrocyankalium durch freies Jod zu Ferridcyan übergeführt wird, während dasjenige Jod nicht gemessen wird, welches in dieser Art gebunden wurde.

Aus der Formel 2) ersieht man, dass die im ersten enthaltenen 6 Atome

Zink nur 2 Atome Jod ausscheiden. Dies bestätigte sich durch den Versuch, indem man zur Titrirung des Jods nur genau ein Drittel an Cubikcentimetern der zehentunterschwefligsauren Natronlösung gebrauchte, als man Cubikcentimeter einer Zehentzinklösung angewendet hatte.

Die Methode führt sich demnach in der folgenden Art aus.

Die Zinklösung wird mit Essigsäure und mit einer frischbereiteten Lösung von Ferridcyankalium versetzt, bis dies in einem kleinen Ueberschusse vorhanden ist, welchen man durch Betupfen einer Eisenoxydullösung durch blaue Färbung erkennt. Man setzt nun Jodkalium und etwas Stärkelösung hinzu, und bestimmt das Jod mit zehentunterschwefligsaurer Natronlösung bis die blaue Jodstärke verschwunden ist. Ein Tropfen giebt zuletzt den Ausschlag. Die grüne Färbung der Gemenge geht in eine reine gelbe vom Ferridcyankalium über.

Zur Prüfung der Genauigkeit wurde eine Lösung von 10 Grm. schwefelsaurem Zinkoxydkali zu $\frac{1}{2}$ Litre angewendet. 50 CC. dieser Lösung enthielten 1 Grm. des Doppelsalzes.

50 CC. dieser Lösung erforderten in sechs Versuchen:
15,1; 15,2; 14,9; 15; 15; 15,08 CC.

$\frac{N}{10}$ unterschwefligsaure Natronlösung, im Mittel 15,046 CC. Diese dreimal genommen geben 45,138 CC., und diese mit dem 10000sten Theil eines Atoms des Salzes 0,022164 (II, S. 71) multiplicirt geben 1,00033 Grm. statt 1 Grm. 2 Grm. des Salzes gaben 1,9881 und 1,994 Grm.

7) Durch Silber; vom V.

Frisch gefälltes und ausgewaschenes Schwefelzink zersetzt sich mit neutralem salpetersaurem Silberoxyd sogleich in Schwefelsilber und salpetersaures Zinkoxyd. Hat man eine gemessene Menge Zehentzinklösung verwendet, so hat man nur den Ueberschuss mit Zehentkochsalzlösung und chromsaurem Kali zu bestimmen. Wegen der Anwendung des Silbers eignet sich diese Methode nicht zum technischen Zwecke.

8) Durch arsenigsaures Natron; vom V.

Ausgewaschenes Schwefelzink mit arsenigsaurem Natron im Ueberschuss und darauf mit wenig Salzsäure angesäuert, zerfällt in Schwefelarsen und ein lösliches Zinksalz. Nach dem Filtriren übersättigt man schwach mit doppelt kohlensaurem Natron und bestimmt die nicht zersetzte arsenige Säure mit Stärkelösung und Jodlösung.

Von allen diesen Methoden verdient wohl die sechste den Vorzug.

Schwefelsäure.

Wir haben zwei Methoden kennen gelernt.

1) Fällung mit einer bestimmten Menge eines Barytsalzes, Fällung des Restes des Barytsalzes mit kohlensaurem Ammoniak und, nach geschehener Auswaschung, Bestimmung des kohlensauren Baryts mit Normalsalpetersäure und Kali (I, S. 90).

2) Fällung des schwefelsauren Salzes mit titrirtem salpetersaurem Bleioxyd und Prüfung der Flüssigkeit durch Betupfung von Jodkaliumpapier, ob ein Ueberschuss von Bleisalz vorhanden ist.

Die erste Methode ist eine Restmethode und bei kleinen Mengen Schwefelsäure gefährlich anzuwenden; auch schliesst sie Gegenwart phosphorsaurer Verbindungen aus, weil beim Fällen mit kohlen-saurem Ammoniak auch phosphorsaurer Baryt aus der sauren Lösung niederfallen würde.

Die zweite Methode hat den Nachtheil, durch Tüpfeln beendigt zu werden. Sie schliesst ebenfalls die Gegenwart phosphorsaurer Salze aus, welche gleichzeitig gefällt werden würden.

Das das schwefelsaure Blei eine vollkommen neutrale Verbindung ist, so schlage ich den Umweg vor, die Schwefelsäure aus der möglichst neutralen Lösung mit überschüssigem Bleisalz zu fällen, den Niederschlag durch Decantiren oder auf dem Filtrum zu waschen, mit kohlen-saurem Ammoniak zu zersetzen, und das gewaschene kohlen-saure Bleioxyd mit Normalsalpetersäure zu messen, wie dies unter der Vergleichung der Bleibestimmungsmethoden (II, S. 110) geschehen ist. Die Methode ist direct und schliesst nicht die Gegenwart phosphorsaurer Salze aus, da phosphorsaures Bleioxyd durch kohlen-saures Ammoniak nicht zersetzt wird.

Zur Prüfung wurden 50 CC. zehent-schwefelsaure Kalilösung, = 0,43555 Grm. schwefelsaurem Kali (8,711 Grm. im Litre), mit salpetersaurem Bleioxyd gefällt, nach einiger Zeit filtrirt und ausgewaschen, dann in das Fällungsglas zurückgespritzt, mit kohlen-saurem und reinem Ammoniak digerirt und auf dasselbe Filtrum zurückgebracht. Nach dem Auswaschen wurde das Filtrum in das Fällungsglas geworfen, Lakmustinctur zugesetzt und mit Normalsalpetersäure versetzt. Es wurden 7 CC. davon zugegeben. Nachdem alles durch Erwärmen gelöst war, wurde neutrales Glaubersalz zugefügt und dann mit Normalkali die freie Säure abgestumpft. Es wurden genau 2 CC. Normalkali verbraucht. Es sind also 5 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden.

Nun sind aber 50 CC. Zehent = 5 CC. Normal, folglich die Analyse richtig, oder berechnet würde sich das schwefelsaure Kali auf $5 : 0,08711 = 0,43555$ Grm. stellen, welche Menge genau vorhanden war.

0,8711 Grm. schwefelsaures Kali in derselben Art erzeugt gaben einen Niederschlag von kohlen-saurem Bleioxyd, welcher 9,9 CC. Normalsalpetersäure sättigte. Diese berechnen sich zu 0,862389 Grm. schwefelsaurem Kali.

Diese Bestimmungsmethode der Schwefelsäure hat mehrere Vorzüge vor den oben beiden genannten. Sie ist eine directe und keine Restmethode, sie wird durch Anwesenheit kleiner Mengen phosphorsaurer Salze nicht gestört.

In ganz ähnlicher Art kann man die Schwefelsäure direct durch

Strontiansalze bestimmen. Es ist bekannt, dass der schwefelsaure Baryt schwerer löslich als der schwefelsaure Strontian ist. Gerade aus diesem Grunde lässt sich der gefällte schwefelsaure Baryt nicht durch Digeriren mit kohlenurem Natron vollständig zersetzen, wohl aber der schwefelsaure Strontian, wie Rose *) nachgewiesen hat. Dagegen ist der schwefelsaure Strontian nicht so empfindlich gegen freie Salpetersäure wie das schwefelsaure Bleioxyd. Auf diese Eigenschaften gründet sich die folgende maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure.

Man fällt die Schwefelsäure aus einer angesäuerten Flüssigkeit durch Chlorstrontium oder salpetersauren Strontian, und lässt jedenfalls den Niederschlag mit der Flüssigkeit längere Zeit stehen. Man bringt auf ein Filtrum, lässt ablaufen, und süsst dann mit möglichst wenig warmen destillirtem Wasser aus, welches mit schwefelsaurem Strontian gesättigt ist, bis die ablaufenden Tropfen mit kohlenurem Natron keine Trübung mehr erzeugen. Den Niederschlag spritzt man von dem Filtrum in ein Becherglas, was sehr leicht vollständig geschieht, da dieser Niederschlag gar nicht haftet. Man digerirt mit kohlenurem Natron, bringt auf dasselbe Filtrum zurück und süsst mit heissem destillirtem Wasser so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit auf violettes Lakmuspapier nicht mehr reagirt. Das Filtrum bringt man mit dem Niederschlag in dasselbe Becherglas, worin die Zersetzung des schwefelsauren Strontians stattgefunden hat, setzt Lakmустinctur hinzu und zersetzt mit einer überschüssigen und gemessenen Menge normaler Salpetersäure, digerirt, um die Kohlensäure zu vertreiben und misst rückwärts mit Normalkali, die freie Säure. Man erkennt die vollkommene Zersetzung des schwefelsauren Strontians daran, dass die Flüssigkeit nach der Zersetzung mit Normalalpetersäure ganz klar wird, indem ein Rest von unzersetztem schwefelsaurem Strontian die Klärung derselben verhindern würde. Der schwefelsaure Strontian zersetzt sich übrigens sehr leicht vollständig und die Bestimmung der freien Salpetersäure geschieht mit der grössten Schärfe. Man geht soweit, bis die zwiebelrothe Farbe der Lakmустinctur in Violett übergegangen ist.

Zur Prüfung wurden zweimal 100 CC. zehent-schwefelsaure Kalilösung = 0,8711 Grm. schwefelsaurem Kali in der angeführten Art behandelt. Es wurde gebraucht:

- 1) 9,9 CC. Normalalpetersäure,
- 2) 9,95 „ „

Bei absoluter Richtigkeit hätten müssen dem Systeme nach 10 CC. Normal = 100 CC. Zehent gebraucht werden. Dies war jedoch nicht zu erwarten, da die, wenn gleich geringe, Löslichkeit des schwefelsauren Strontians einen kleinen Verlust bewirken musste. So giebt denn

- 1) 0,862389 Grm. schwefelsaures Kali,
- 2) 0,866744 „ „

*) Poggend. Annal. Bd. 95, S. 284.

statt des angewendeten 0,8711 Grm. Das Resultat ist sehr befriedigend und in allen Fällen, wo nicht eine analytische Schärfe erforderlich ist, vollkommen genügend.

Die Methode unterscheidet sich von der im ersten Theile S. 90 beschriebenen dadurch, dass sie eine directe ist, während jene eine Restmethode. Bei kleinen Mengen ist jedoch eine Restmethode immer gefährlich. Erhält man durch Strontian keinen Niederschlag, so kann man auch keine Schwefelsäure bestimmen, während bei grösseren Mengen Barytsalzen eine blosser Differenz zweier Bestimmungen als ein Gehalt an Schwefelsäure angesehen werden würde.

Chlorsäure.

Es liegen zwei Methoden vor:

- 1) Zersetzung der chlorsauren Salze mit einem Ueberschuss von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak unter Mitwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure und Bestimmung des rückständigen Eisensalzes mit Chamäleon (I, S. 238).
- 2) Entwicklung von Chlor durch Kochen mit starker Salzsäure und Messung des entwickelten Chlors.
 - a) Mit arsenigsaurem Natron und Jodlösung (I, S. 326).
 - b) Mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron (I, Nachtr. S. 385).

Beide Methoden geben sehr gute Resultate. Die erste ist leichter auszuführen, da sie keine Destillation einschliesst.

Die dritte Methode (I, S. 281) lässt die Chlorsäure durch Zinnchlorür reduciren und den Rest desselben mit chromsaurem Kali messen. Wegen der, dieser Methode anhaftenden kleinen Ungenauigkeiten können sie mit jenen nicht für gleichberechtigt gelten.

Chromsäure.

Es liegen drei Methoden vor:

- 1) Zersetzung des chromsauren Salzes mit Ueberschuss von Eisendoppelsalz, und freier Säure, Bestimmung des nicht oxydirten Eisens durch Chamäleon (I, S. 239).
- 2) Zersetzung mit Zinnchlorür und Bestimmung des Ueberschusses mit chromsaurem Kali (I, S. 267).
- 3) Zersetzung der Chromsäure durch Destillation mit starker Salzsäure und Bestimmung des entwickelten Chlors mit arsenigsaurem Natron und Jodlösung (I, S. 311) oder mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron (I, S. 385).

Die erste Methode giebt bei starker Verdünnung der mit Chamäleon zu messenden Flüssigkeit sehr genaue Resultate.

Zinn.

Zinn als Oxydul oder Chlorür kann

1) mit Chromlösung direct bestimmt werden. Es hat sich aber gezeigt, dass der constante Factor nicht aus den Atomgewichten abgeleitet werden kann, sondern dass er nach Versuchen modificirt werden muss (I, 264).

2) Es kann mit Jodlösung und Stärke bestimmt werden, wobei sich dieselbe Unregelmässigkeit zeigte (I, S. 308). Am besten ist es, den Titre der Jodlösung nach einer sicheren Zinnverbindung, z. B. dem Zinnchlorür-Salmiak, zu nehmen, und mit möglicher Beobachtung einer gleichen Menge zugesetzten Wassers in beiden Fällen gleiche Verhältnisse herbeizuführen. Die Jodlösung kann in diesem Falle ganz willkürlich stark sein, und ihre Beziehung zur Arseniklösung findet keine Anwendung.

Da das Zinndoppelsalz in 156,74 Thln. 58,82 Thle. Zinn enthält, so enthalten $\frac{156,74}{58,82}$ oder 2,664 Thle. des Doppelsalzes 1 Thl. Zinn.

Wägt man also 2,664 Grm. Zinndoppelsalz ab, so giebt die Titrestellung unmittelbar diejenige Menge Jodlösung, welche 1 Grm. Zinn entspricht, wonach man dann jede niedere Menge Jodlösung sogleich auf Zinn berechnen kann.

Zur Prüfung des käuflichen Zinnsalzes schien sich noch die Chamäleonlösung anwenden zu lassen. Da jedoch das Zinnchlorür keine rationelle Zahlenverhältnisse in der Oxydationsanalyse zeigt, so könnte man das Chamäleon nicht auf Eisensalz beziehen, sondern man müsste den Titre mit reinem Zinnsalz oder Zinnchlorür-Salmiak nehmen. Ganz eigenthümliche Unregelmässigkeiten zeigte auch hier das Zinnchlorür bei ungleichen Mengen Wasser. Es wurde Brunnenwasser in den Versuchen angewendet, welches sowohl allein, als auch mit Salzsäure versetzt, von den ersten Tropfen Chamäleon rosenroth gefärbt wurde, also für sich allein keine Wirkung auf Chamäleon ausübte. Es wurde in allen Fällen 1 CC. einer Zinnchlorürlösung mit der nöthigen Salzsäure angewendet.

1 CC. Zinnchlorür ohne Verdünnung	=	9,7 CC. Chamäleon.
» » » mit 500 CC. Wasser	=	5,3 » »
» » » » 500 » (nach $\frac{1}{4}$ St.)	=	5,2 » »
» » » » 1000 » » »	=	4,4 » »
» » » » 1500 » » »	=	1,2 » »
» » » » 2000 » » »	=	2 » »
» » » » 2000 » » »	=	2 » »
» » » » 3000 » » »	=	2,4 » »
» » » » 4000 » » »	=	3 » »
» » » » 4000 » ($\frac{1}{4}$ St. gest.)	=	2,2 » »
» » » » 5000 » » »	=	4,2 » »
» » » » 5000 » (nach 1 Tage)	=	2,2 » »

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass es unmöglich ist, Zinn auch nur annähernd mit Oxydationsmitteln zu bestimmen, wenn man nicht ganz genau dieselbe Verdünnung mit demselben Wasser und dieselbe Zeit der Operation, wie bei der Titrestellung, anwendet. Wir finden die stärkste Wirkung des Zinnchlorürs ohne Verdünnung, die schwächste bei Verdünnung mit 1500 CC. Wasser, dann wieder zunehmende Mengen Chamäleon bei steigender Verdünnung. Es ist sehr schwer, diese Thatsachen in Einklang zu bringen. Der von Wasser absorbirte Sauerstoff scheint demnach die Ursache der anomalen Wirkung zu sein. Bei gewissen Concentrationen bindet das Zinnchlorid den freien Sauerstoff des Wassers fast augenblicklich und längeres Warten giebt kaum ein anderes Resultat. Bei starken Verdünnungen scheint der Sauerstoff nicht ganz an das Zinn zu treten, und trotz der grösseren Menge zeigt sich weniger Zinn vollkommen oxydirt. In diesem Falle vermehrt auch längeres Warten die Wirkung.

Die Zinnbestimmung in jeder der jetzigen Formen bietet keine grosse Sicherheit dar, und ist auch in der Gewichtsanalyse keine besonders starke Seite.

Schweflige Säure.

Die Bestimmung der schwefligen Säure mit Chromlösung (I, S. 272) ist als ganz unzuverlässig gefunden worden. Dasselbe gilt für Chamäleon. Dagegen kann die schweflige Säure bei starker Verdünnung mit luftfreiem Wasser sehr gut durch Jodlösung (I, S. 298) bestimmt werden.

Quecksilber.

Für Quecksilber ist bis jetzt noch keine befriedigende, für alle seine Verbindungen brauchbare Bestimmungsmethode gefunden.

Das Quecksilberoxydul kann aus löslichen Salzen mit Kochsalz bestimmt werden, indem man es mit einem Ueberschusse von Zehent-Kochsalzlösung fällt und nach dem Filtriren diesen Ueberschuss mit Silberlösung und chromsaurem Kali bestimmt (II, S. 62).

Die Bestimmung des Quecksilberchlorids mit Zinnchlorür und die Bestimmung des Ueberschusses an Zinnchlorür giebt keine richtige Resultate, da diese Analyse mit allen Fehlern der Zinnanalyse und noch eignen behaftet ist (I, S. 273).

Die Methode, das Quecksilberoxyd, wenn es nicht als Chlorid vorhanden ist, durch phosphorsaures Natron und Kochsalzlösung zu bestimmen, giebt nur mässig genaue Resultate. Es dürfen jedoch keine Spuren anderer schwerer Metalle vorhanden sein (II, S. 65).

Die Fällung mit Kaliumeisencyanid und Betüpfelung mit Eisenoxydulsalzen giebt ebenfalls wenig genaue Resultate (II, S. 68).

Kürzlich hat Hempel*) eine Methode zur Bestimmung des Quecksilbers beschrieben, welche sich auf eine Oxydation desselben im Zustande von Chlorür gründet. Aus den Oxydullösungen kann das Chlorür einfach durch Chlornatrium gefällt werden; für die Oxydlösungen hat H. die Beobachtung gemacht, dass sie mit Eisenoxydulsalzen und Zusatz von Aetzkali und nachherige Uebersättigung mit Schwefelsäure vollkommen als Calomel gefällt werden. Es geht der eigentlichen Bestimmung jedesmal die Ausscheidung des Quecksilbers als Calomel voraus.

Die Quecksilberoxydsalze werden in ein geräumiges Gefäss mit eingeriebenem Glasstöpsel gebracht, ein Ueberschuss von Eisenvitriol und fixem Alkali hinzugefügt, gelinde umgeschüttelt und das Oxyd des Eisens durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure wieder aufgelöst. Das gebildete Quecksilberchlorür wird ein wenig absetzen gelassen, dann das ganze aufs Filtrum gebracht und der Niederschlag ausgesüsst. Es soll nun der Niederschlag nach Durchstossung des Filtrums abgespritzt werden, ein bedeutender Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure und Chamäleonlösung hinzugegeben und nach Verstopfung des Gefässes eine Zeit lang umgeschüttelt werden, dann der Ueberschuss von Chamäleon mit Kleesäure weggenommen und diese wiederum mit Chamäleon bis zur Rothfärbung ausgemessen werden. Die Berechnung geschieht auf Zehent-Kleesäurelösung (6,3 Grm. im Litre).

Ich kann dieser Bestimmungsmethode aus dem Grunde keinen Beifall geben, weil die Oxydation eines unlöslichen Körpers, wie Quecksilberchlorür, sehr langsam vor sich geht und gar kein deutliches Ende hat, wie schon in diesem Bande, S. 64 (im Jahr 1856) bemerkt und beschrieben wurde.

Die Sache kann noch als eine offene Frage angesehen werden.

J o d.

Zur Bestimmung dieses Körpers besitzen wir einen Reichthum der besten Methoden.

Im reinen Zustande kann das Jod in Jodkalium gelöst mit arsenigsaurem Natron und rückwärts mit Jodtinctur ungemein scharf bestimmt werden (I, S. 320).

Ganz dasselbe gilt von der Lösung des unterschwefligsauren Natrons (I, S. 385).

In beiden Fällen setzt man erst Stärkelösung dann zu, wenn die stärkste Färbung vom freien Jod bereits verschwunden ist. Von der Bestimmung durch Zinnchlorür (I, S. 280) sehen wir aus allgemeinen Gründen ab, obgleich die Jodbestimmungen recht gut ausgefallen waren.

Das in salzartigen Verbindungen enthaltene Jod kann durch Destillation mit Eisenchlorid ausgeschieden und dann als freies Jod bestimmt

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 107, p. 98.

132 Fünfter Abschnitt. Zusammenstellung u. Vergleichung der Parallel-Methoden.
werden. Oder in dem Rückstand des Destillats wird das Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmt.

Endlich kann auch das Jod in Verbindungen durch Chlorwasser oder unterchlorigsaures Natron bestimmt werden, indem man es zu Jodsäure oxydirt (I, S. 377).

Die Fällungen mit Palladiumchlorür (II, S. 31) können nicht als Maassanalysen betrachtet werden.

Chlor.

Das Chlor wird verschieden bestimmt, je nachdem es frei oder in salzartigen Verbindungen gebunden ist. Als freies Chlor, sowohl als Gas, als auch an Wasser gebunden, wird es chlorometrisch bestimmt:

1) Durch schwefelsaures Eisenoxydul und Chamäleon (I, S. 241), indem man den nicht oxydirten Theil des Eisenoxyduls mit Chamäleon bestimmt.

$$\text{Eisensalz} \times 0,0904 = \text{Chlor.}$$

2) Durch Absorption in arsenigsaurem Natron und Bestimmung des arsenigsauren Natron direct durch Betupfen, oder als Restmethode mit Jodlösung (1, S. 315).

Von diesen Methoden ist die letztere unzweifelhaft die sicherste. Bei der Absorption des Chlors in einer Lösung von Eisenoxydulsalzen wird das Chlor nicht sogleich alle gebunden, sondern man nimmt den Chlorgeruch wahr, während die Flüssigkeit noch Eisenoxydul enthält. Es liegt dies an zu schwacher Affinität, wie denn auch der Sauerstoff von sauren Eisenoxydulsalzen nur sehr langsam aufgenommen wird. Setzt man dem Gemenge von Chlorwasser und Eisensalz etwas kohlenensaures Natron zu, so findet die Verschluckung des Chlors vollständiger statt und übersättigt man wieder mit Schwefelsäure, so gebraucht man weniger Chamäleon, als wenn man nicht mit kohlensaurem Natron gefällt hätte. Von einem Chamäleon, dessen Titre 20 CC. = 1 Grm. Eisendoppelsalz war, wurden gebraucht, nachdem 10 CC. Chlorwasser zugesetzt waren:

1) in kaltem Wasser	15,9 CC., also Chlor = 4,1 CC.
2) nach Fällung mit kohlen- saurem Natron	13,8 " " " = 6,2 "
3) mit warmem Wasser	15,4 " " " = 4,6 "
4) mit warmem Wasser und kohlen- saurem Natron	14 " " " = 6 "

Da aber bei Fällung mit kohlensaurem Natron auch der Sauerstoff des Wassers oxydirend wirkt (I, S. 234), so muss man entweder mit ausgekochtem Wasser arbeiten, oder durch einen zweiten Versuch den durch den Sauerstoff veranlassten Fehler allein bestimmen, indem man gleiche Mengen Eisensalz und Wasser anwendet und kein Chlor hinzubringt. Aus allen ersieht man jedoch, dass diese Bestimmungen nicht diejenige

Uebereinstimmung zeigen, welche man verlangen kann, und welche die Arsenikanalyse wirklich besitzt.

Eine Parallelmethode der Arsenikanalyse besteht darin, dass man das Chlor in Jodkalium aufnimmt und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt (I, S. 386). Es sind dort die Belege beigebracht, dass diese Analyse sich nicht nach rationellen Zahlen berechnen lässt und es bleibt demnach die Arsenikanalyse (I, S. 315) im Vorzug.

Wenn das freie Chlor keine Chlorwasserstoffsäure oder Chlormetalle enthält, so könnte man es auch mit Ammoniak auffangen, wodurch es in Chlorammonium übergeht, und nach Neutralisirung mit Salpetersäure das Chlor mit Silberlösung und chromsaurem Kali bestimmen (II, S. 14 und 15).

Das Chlor in Salzen wird bestimmt:

- 1) Durch Fällen mit Zehent-Silberlösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht (II, S. 10).
- 2) Durch Fällen mit Zehent-Silberlösung und chromsaurem Kali als Indicator (II, S. 14).
- 3) Durch Versetzen mit titrirtem salpetersaurem Quecksilberoxyd, bis mit Harnstoff oder Kaliumeisencyanid als Indicator eine nicht mehr verschwindende Trübung eintritt (II, S. 18).

Von diesen Methoden kann jetzt nur die zweite als leicht und sicher auszuführen bezeichnet werden. Sie ist jetzt, neben der Jodstärkereaction, die schönste maassanalytische Methode, welche wir besitzen.

Unterchlorigsaure Salze.

Dieselben werden am sichersten mit arsenigsaurem Natron bestimmt (I, S. 322), und es gilt zur Vergleichung der Methoden alles, was von Chlor kurz vorher gesagt worden ist.

Cyan.

Ist das Cyan als Cyanwasserstoffsäure vorhanden, so ist die letzte Bestimmung die Fällung der mit Kali übersättigten Säure mit Zehent-Silberlösung, bis eine bleibende Trübung entsteht (II, S. 2). Cyankalium kann in gleicher Art bestimmt werden.

Eine zweite Methode besteht darin, das Cyankalium mit kohlensaurem Wasser zu versetzen und mit einer titrirten Jodlösung bestimmen, bis eine gelbliche Färbung von freiem Jod sichtbar wird (I, Nachträge, S. 375). Die erstgenannte Methode verdient unbedenklich den Vorzug.

Schwefelwasserstoff.

- 1) Durch Einwirkung auf Eisenchlorid und Bestimmung des gebildeten Eisenchlorürs mit Chamäleon (I, S. 229).

2) Durch titrirte Jodlösung (I, S. 301).

3) Durch Einleiten in arsenigsaureres Natron, Uebersättigen mit einer Säure, Filtration, und Bestimmung der nicht gefällten arsenigen Säure nach Uebersättigung mit doppelt-kohlensaurem Natron (I, S. 303).

4) Durch Fällen mit Zehent-Silberlösung, Filtration oder Absetzenlassen und Bestimmen des nicht gefällten Silbers mit Zehentkochsalzlösung (II, S. 95).

Die 3te Methode scheint den Vorzug zu verdienen. Die 4te schliesst Chlormetalle aus oder verlangt eine besondere Bestimmung derselben.

Molybdänsäure.

Metallisches Eisen = Molybdänsäure;

Eisendoppelsalz $\times 0,143$ = Molybdänsäure.

Die Molybdänsäure ist von Dr. Sopp *) in den Kreis der Maassanalyse hineingezogen worden.

Das Molybdän hat drei Oxydationsstufen:

Molybdänoxydul MoO .

Molybdänoxyd MoO_2 .

Molybdänsäure MoO_3 .

Von diesen wird die Molybdänsäure, wenn sie mit reducirenden Körpern zusammenkommt, wie man glaubte, in Molybdänoxydul verwandelt. Die Lösungen der Molybdänsäure sind farblos, die des Molybdänoxyduls aber sehr tief gefärbt. Zur Reduction der Molybdänsäure bedient man sich des Zinkes. Wird molybdänsaures Ammoniak mit soviel Salzsäure versetzt, dass der anfängliche Niederschlag von Molybdänsäure sich wieder löst und nun Zink hinzugefügt, dass eine Wasserstoffentwicklung eintritt, so färbt sich die Flüssigkeit sogleich blau und geht dann durch schmutzig roth in schwarzgrün über. Ein sicheres Zeichen, dass die Zersetzung vollendet sei, hat man nicht, man muss also die Digestion genügend und überflüssig lange fortsetzen. Dieses Molybdänoxydul oder Molybdänchlorür wird durch Chamäleon in stark saurer Lösung wieder in Molybdänsäure übergeführt. Zu diesem Zwecke wird es mit Wasser sehr verdünnt, Schwefelsäure zugesetzt und nun die Chamäleonflüssigkeit zugetropfelt. Die Verdünnung muss so stark sein, dass die Flüssigkeit mit bräunlicher Farbe durchscheinend ist. Durch den Chamäleonzusatz wird die Farbe immer heller, und zuletzt wird die Flüssigkeit ganz farblos, während die rothe Farbe der Maassflüssigkeit noch immer zerstört wird. Die Entfärbung geht jedoch nicht so rasch, wie bei Eisenoxydulsalzen vor sich, aber doch noch schneller, als bei Kleesäure. Die Erschei-

*) Dessen Inauguraldissertation De acidi phosphorici et molybdaenici nova metandi ratione. Bonn 1857.

nung ist beendet, wenn die Flüssigkeit einen leichten Stich in Rosenroth zeigt, der auch einige Minuten stehen bleibt. Wurden nun abgewogene gleiche Mengen Molybdänsäure in dieser Art behandelt, so zeigte sich ein so gleicher Verbrauch an Chamäleonflüssigkeit, dass hierin Grund zu der Annahme lag, diese Erscheinung zur Messung der Molybdänsäure gebrauchen zu können. Es könnte nun die Beziehung des Chamäleons zur Molybdänsäure in zweierlei Art festgestellt werden, entweder indem man den Titre mit reiner Molybdänsäure erforschte, oder indem man ermittelte, ob unter der Annahme des gewöhnlichen Atomgewichtes des Molybdäns 46 der Eisentitre mit dem Molybdänsäuretitre übereinstimmte und ob auch die Annahme der Reduction von Molybdänsäure auf Molybdänoxydul gegründet sei.

Wenn Eisenoxydul in Oxyd übergeht, nimmt es $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff auf, Molybdänsäure (MoO_3) giebt aber, um in Molybdänoxydul (MoO) überzugehen, 2 At. Sauerstoff ab, folglich sind 4 At. Eisenoxydulsalz hinreichend, ebensoviel Sauerstoff aufzunehmen, als 1 At. Molybdänsäure abgiebt.

Es wären demnach 4×28 oder 112 Eisen = 70 Molybdänsäure, und der constante Factor wäre:

$$\text{Eisen} \times 0,625 = \text{Molybdänsäure.}$$

Beim Versuch stellte es sich aber anders heraus. Zunächst war gefunden worden, dass 42,87 CC. eines vorhandenen Chamäleons = 0,3307 Grm. reiner Molybdänsäure war, und durch die Titrirung des Chamäleons auf metallisches Eisen fand sich, dass 42,87 Chamäleon = 0,3315 Grm. metallischem Eisen waren, so dass für dieselbe Menge Chamäleon eine so zu sagen, fast ganz gleiche Menge Eisen und Molybdänsäure erforderlich waren. Demnach wäre der constante Factor 1, statt des theoretisch gefundenen 0,625, und es geht die Zersetzung sicherlich nicht nach der obigen Voraussetzung vor sich.

10 Atom oder 280 Eisen in Gestalt von Oxydul würden 5 At. Sauerstoff aufnehmen, um in Oxyd überzugehen. 280 Molybdänsäure sind aber 4 At., nämlich 4mal 70. Es müssten diesen ebenfalls 5 At. Sauerstoff durch die Reduction mit Zink entzogen werden. Nimmt man von 4 At. Molybdänsäure, Mo_4O_{12} , 5 At. Sauerstoff weg, so bleibt Mo_4O_7 als diejenige Verbindung, welche aus der Molybdänsäure durch die Reduction mit Zink entsteht, und das praktische Resultat wäre, dass die gefundene Molybdänsäure im Gewicht gleich wäre dem metallischen Eisen, welches durch die verbrauchte Menge Chamäleon angezeigt wird. Hieraus erklärt sich die etwas sonderbar lautende Ueberschrift dieses Capitels: Metallisches Eisen = Molybdänsäure. Hatte man den Titre mit Eisendoppelsalz genommen, so wäre, da 28 Eisen 196 Eisendoppelsalz geben, 196 Eisendoppelsalz = 28 Molybdänsäure, also Eisendoppelsalz $\times \frac{28}{196} = \text{Mo}$

lybdänsäure; $\frac{28}{196}$ ist aber gleich dem übergeschriebenen Factor 0,143.

Sechster Abschnitt.

Angewandter Theil.

Beim Beginn dieses Werkes war noch keine Aussicht vorhanden, dass vor seiner Vollendung die maassanalytischen Methoden sich so vermehrt haben würden, dass man ganze Analysen mit denselben zu Ende bringen könnte. Die Titrimethode wurde nur als eine Aushilfe der Gewichtsanalyse und zur Bestimmung einzelner Körper angewendet. Aus diesem Grunde wurden bereits im ersten Theile eine Anzahl specieller Fälle aufgenommen, da man glauben durfte die Summe der damals bekannten Anwendungen bequem bei den einzelnen Körpern unterbringen zu können. Es hat sich jedoch ein so umfangreicher Gebrauch der Maassanalyse durch die Verbesserung und Vermehrung der Methoden von selbst dargeboten, dass die Aufstellung eines besondern praktischen Theiles nothwendig erschien. Der dadurch hervorgetretene Mangel an systematischer Anordnung muss durch die natürliche Entwicklung der Wissenschaft entschuldigt werden.

Der theoretische Theil umfasst demnach die Beschreibung und Begründung der Einzelmethoden, sowie ihre Vergleichung; wohingegen der praktische Theil die Anwendung der Einzelmethoden auf bestimmte Körper und im Zusammenhange mehrerer hintereinander zu bestimmenden Körper zeigen soll.

Erstes Kapitel.

H o l z a s c h e.

Der Pottaschensieder fragt: wie viel Pottasche bekomme ich heraus? Der Chemiker fragt: wie viel ist darin? Beide Fragen werden in verschiedener Weise beantwortet.

Zur Ermittlung des muthmaasslichen Productes an Pottasche aus einer gegebenen Holzasche wird eine nicht zu kleine Menge Holzasche, 10 bis 20 Grm., kochend heiss ausgezogen, bis das abfliessende Wasser nicht mehr alkalisch reagirt. Ein Eindampfungsversuch in einer gewogenen Porcellan- oder Platinschale und Erhitzen bis zum Glühen giebt das ganze Gewicht der unreinen Pottasche. Man löst wieder in Wasser auf, setzt Lakmüstinctur hinzu und bestimmt das kohlen saure Kali mit einer Normalsäure in bekannter Art. Da der Auszug der rohen Holzasche häufig sehr stark gefärbt ist, so ist das vorgenommene Erhitzen bis zum Glühen auch hierfür dienlich gewesen, indem dadurch die Farbestoffe zerstört werden. Eine braun gefärbte Lösung von kohlen saurem Kali kann man nur mittelst Betupfens von Lakmuspapier aus titiren.

Die eigentliche Analyse der Holzasche ist eine sehr complicirte und schwierige Arbeit; es lassen sich jedoch eine Menge von Stoffen daraus mit grosser Schärfe maassanalytisch bestimmen. Zunächst ist zu bemerken, dass sich kohlen saures Kali und kohlen saurer Kalk durch Ausziehen mit Wasser nicht trennen lassen. Ein Theil Kalk geht mit in Lösung, und ein Theil Kali bleibt bei dem Kalke als unlösliches Doppelsalz zurück. Es ist deshalb zu einer wirklichen Analyse durch die Behandlung mit Wasser nicht viel gewonnen.

Die Bestimmung des ganzen Gehaltes an kohlen saurem Kali und kohlen saurem Kalke kann in folgender Art geschehen. Man wäge eine bestimmte Menge Asche, etwa 5 Grm. ab, bringe sie in eine Kochflasche und lasse Normalsalpetersäure hinzu bis diese entschieden im Ueberschusse ist. Man koche bis zum vollständigen Austreiben der Kohlen säure und filtrire. Das Auswaschen mit heissem Wasser wird bis zum Aufhören der Reaction auf blaues Lakmuspapier fortgesetzt. Im Filtrat bestimmt man den Ueberschuss der Normalsalpetersäure durch Normalkali. Man erhält so die ganze Alkalität der Holzasche.

Aus der eben neutralisirten Flüssigkeit fälle man den Kalk durch kohlen saures Natron unter Kochen, filtrire, wasche aus, und bestimme den kohlen sauren Kalk durch Normalsalpetersäure und Kali in bekannter Weise. Indem man die CC. Säure für den kohlen sauren Kalk von jenen

der ganzen Alkalität abzieht, erhält man die dem kohlsauren Kali entsprechende Menge Normalsäure.

(2 Grm. Cigarrenasche sättigten im Ganzen 23,95 CC. Normalsalpetersäure. Der gefällte kohlsaure Kalk sättigte allein 18,3 CC.; folglich das Kali 5,65 CC. Es berechnen sich nun 18,3 CC. Normalsalpetersäure zu 0,915 Grm. = 45,75 Proc. kohlsaurem Kalk; und 5,65 CC. Normalsalpetersäure zu 0,390 Grm. = 19,52 Proc. kohlsaurem Kali.)

Eine andere Methode das Kali und den Kalk einzeln zu bestimmen kann in der Art ausgeführt werden, dass man das Kali als Chlorkalium darstellt und dann seinen Chlorgehalt bestimmt.

Man löse 1 bis 2 Grm. Asche in reiner Salzsäure auf und fälle sogleich mit ätzendem und kohlsaurem Ammoniak unter Erwärmung. Man filtrire, und dampfe das Filtrat in einer Porcellan- oder besser Platinschale zur Trockne ein. Aus der Salzmasse muss man nun den Salmiak durch starkes Erhitzen vertreiben. Diese Arbeit zieht leicht Verluste nach sich, wenn die Salzmasse vor dem beginnenden Heisswerden nicht vollkommen trocken ist. Man kann auch die Schale nicht mit einer Glasplatte oder Papierscheibe bedecken, weil die auffliegenden Salztheilchen an der bereits verdichteten Flüssigkeit kleben bleiben und dann nicht mehr in die Masse kommen können. Am besten ist es, die eingetrocknete Salzmasse in einem heissen Trockenschranke oder unter der Feuersole einer Heerdplatte längere Zeit stehen zu lassen. Der Salmiak wird durch genügendes Erhitzen verflüchtigt, was man daran erkennt, dass keine weisse Dämpfe mehr aufsteigen.

Es bleibt Chlorkalium übrig, welches in destillirtem Wasser gelöst mit Zehent Silberlösung ausgemessen wird. In dem Chlorkalium ist aber auch der ganze Kochsalzgehalt der Asche enthalten. Man zieht deshalb von den auf das Chlorkalium verbrauchten Cubikcentimetern der Zehent Silberlösung diejenige Menge Silberlösung ab, welche bei der Bestimmung des ursprünglichen Chlorgehalts der Asche verbraucht worden ist. Den Rest berechnet man auf Kali.

Das Chlor wird aus dem wässerigen Auszuge der Asche nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure durch Zehent Silberlösung und chromsaures Kali bestimmt (II, S. 15).

(1 Grm. Cigarrenasche erforderte 10,2 CC. Zehent Silberlösung = 0,05962 Grm. = 5,96 Proc. Kochsalz.)

Die Schwefelsäure wird nach der Restmethode mit Chlorbaryum bestimmt (I, S. 90).

(Das Filtrat von 1 Grm. Cigarrenasche erhielt 10 CC. Normalchlorbaryumlösung, dann wurde mit kohlsaurem Ammoniak ausgefällt, und der ausgesüsste Niederschlag mit Normalsalpetersäure gemessen. Er entsprach 9,4 CC. derselben, der auf schwefelsaures Kali zu berechnende Rest ist also $10 - 9,4 = 0,6$ CC. Salpetersäure = 0,052266 Grm. = 5,2266 Proc. schwefelsaures Kali.

Eisenoxyd kann durch eine besondere Aufschliessung in Salzsäure und Reduction mit Zink bestimmt werden.

Die Bestimmung der Phosphorsäure macht besondere Schwierigkeit, weil sie mit Eisenoxyd, Thonerde und Kalk in Verbindung ist.

Man kann in der folgenden Weise verfahren.

Man löst 3 bis 4 Grm. Asche in heisser Salzsäure auf und filtrirt. Die Flüssigkeit ist gelb gefärbt von Eisenchlorid. Man setzt noch einige Tropfen Eisenchlorid hinzu, stumpft einen Theil der Salzsäure mit kohlen-saurem Natron ab, jedoch nicht bis zum Fällen, und fügt dann essig-saure Natronlösung zu. Es entsteht dadurch eine weissliche Trübung von phosphorsaurem Eisenoxyd. Nun tröpfelt man vorsichtig eine verdünnte Lösung von Eisenchlorid oder Eisenammoniakalaun hinzu, bis die Flüssigkeit einen Stich ins Röthliche zeigt. Zur Sicherheit kann man auch einen Tüpfelversuch machen, indem man ein Filtrirpapier mit einer Lösung von Blutlaugensalz befeuchtet, ein anderes reines Filtrirpapier darauf legt, und mit einem Glasstabe einen Tropfen der Lösung darauf setzt. Wenn das untere Papier einen blauen Flecken zeigt, so ist ein kleiner Ueberschuss von Eisenoxyd vorhanden. Gross darf derselbe nicht sein, weil phosphorsaures Eisenoxyd in essigsaurem Eisenoxyd löslich ist.

Den Niederschlag sammelt man auf einem Filtrum, wäscht aus, bringt ihn mit dem Papier in die Zinkflasche, setzt Salzsäure zu und reducirt das Eisenoxyd. Das Filtrat vom phosphorsauren Eisenoxyd giebt mit molybdänsaurem Ammoniak allerdings noch eine Reaction auf Phosphorsäure. Das Eisenoxydul bestimmt man mit Chamäleon, und berechnet daraus nach Raewsky die Phosphorsäure.

Eisensalz $\times 0,182 =$ Phosphorsäure.

(1 Grm. Cigarrenasche gab soviel phosphorsaures Eisenoxyd, dass das Eisen 2,9 CC. Chamäleon zerstörte, dessen Titre war: 1 Grm. Eisendoppelsalz = 21,4 CC. Chamäleon. Obige 2,9 CC. Chamäleon stellen demnach 0,1355 Grm. Eisendoppelsalz vor, welche mit 0,182 multiplicirt 0,02466 Grm. = 2,466 Procent geben.)

Das phosphorsaure Eisenoxyd lässt sich leider nur sehr langsam auswaschen. Es ist zweckmässig, dasselbe vor dem Filtriren gelinde zu erwärmen und es dann auf das benetzte Filtrum aufzugliessen, wenn sich der Niederschlag deutlich geschieden hat.

Will man die Phosphorsäure gewichtsanalytisch als Magnesiatripelsalz fällen, so muss man den Kalk erst ausscheiden. Man löst die Asche in möglichst wenig Salpetersäure auf, wobei sich nur sehr wenig Eisenoxyd mit löst. Man setzt essigsaures Natron zu, wodurch sich vielleicht etwas phosphorsaures Eisenoxyd ausscheidet, welches man trennt, und allein nach Raewsky bestimmt. Im Filtrat fällt man den Kalk durch ein oxalsaures Alkali bei freier Essigsäure, und aus dem Filtrat vom kleesauren Kalke fällt man die Phosphorsäure mit einem Gemenge

von Ammoniak, Salmiak und Bittersalz. Das Tripelsalz wird in gewöhnlicher Weise geglüht und gewogen.

Zweites Kapitel.

Ausgelaugte Holzasche.

Die ausgelaugte Holzasche wird als ein Düngemittel für Wiesen vielfach angewendet. Sie enthält viel kohlen-sauren Kalk, dann phosphor-sauren Kalk und etwas Kali. Letzteres rührt von dem nicht zersetzten Antheile von jenem bekannten Doppelsalze von kohlen-saurem Kali und kohlen-saurem Kalk her. Die Bestimmung des Kalis und der Phosphor-säure, welche den eigentlichen Düngwerth abgeben, würde hier unsere Arbeit sein.

Zunächst muss eine richtige Probe gezogen werden, damit man den Mittelwerth des ganzen Vorrathes erhalte. Die gröbereren Theile müssen zerklopft, und aus dem gröblichen Pulver diejenige Menge genommen werden, welche zur Analyse bestimmt wird. Sehr feines Pulver ist nicht absolut nothwendig, da sich die bezüglichen Stoffe leicht in Säuren lösen.

Kohlensaurer Kalk und kohlen-saures Kali werden im Ganzen, wie bei der Asche, durch Normalsalpetersäure bestimmt, indem man in einer überschüssigen aber gemessenen Menge dieser Säure löst, dann filtrirt und auswäscht, und im Filtrat den Ueberschuss der Säure mit Normal-kali bestimmt.

Aus der Flüssigkeit fällt man den Kalk vollständig mit kohlen-saurem Natron, wäscht aus und bestimmt ihn ebenfalls mit Normalsalpeter-säure. Durch Abzug erhält man das kohlen-saure Kali. Eine andere Kaliverbindung als die kohlen-saure kann in der ausgewaschenen Asche nicht vorhanden sein.

Das Kali kann man direct bestimmen, wenn man die ausgelaugte Asche in reiner Salzsäure löst, wobei man nur einen kleinen Ueberschuss anwendet, dann mit kohlen-saurem Ammoniak den Kalk und das Eisen-oxyd fällt, filtrirt, das Filtrat in einer Platinschale eindampft und glüht. Es bleibt Chlorkalium zurück. Kochsalz kann in diesem Falle nicht vorhanden sein. Das Chlorkalium bestimmt man mit Zehentsilberlösung und chrom-saurem Kali.

Den phosphor-sauren Kalk bestimmt man, indem man die Substanz in Salpetersäure in der Wärme löst, filtrirt, mit essig-saurem Natron versetzt und nun mit einem kleinen Ueberschusse von Eisenchlorid fällt. Das phosphor-saure Eisen-oxyd lässt man in gelinder Wärme etwas zusammengehen. Die überstehende Flüssigkeit hat eine leichte Färbung

von essigsauerm Eisenoxyd. Man filtrirt, wäscht aus und bestimmt das Eisen mit Chamäleon in der bekannten Art. Diese Methode giebt leicht ein zu geringes Resultat. Dem Gewichte nach bestimmt man den phosphorsauren Kalk dadurch, dass man die ausgelaugte Holzasche in warmer Salpetersäure löst, filtrirt, und mit kohlenstofffreiem Ammoniak fällt. Den ausgewaschenen Niederschlag glüht man und bestimmt sein Gewicht direct. Bei dieser Operation fällt auch die kleine Menge Eisenoxyd, welche sich in der Salpetersäure gelöst hat, als phosphorsaures Eisenoxyd mit nieder. Man macht jedoch fast keinen Fehler, wenn man sie als phosphorsauren Kalk in Rechnung bringt, da das Atomgewicht des phosphorsauren Eisenoxyds ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PO}_5$) = 151,36, und das des drittelphosphorsauren Kalkes ($3\text{CaO} + \text{PO}_5$) = 155,36 ist. In jedem Falle ist Kalk genug vorhanden, um den ganzen Gehalt an Phosphorsäure auf diesen beziehen zu können, diese Methode verdient wegen ihrer Sicherheit hier den Vorzug.

Das Eisenoxyd bestimmt man direct aus einer neuen Menge Substanz durch Lösen in Salzsäure, Filtriren, Behandlung mit Zink und Chamäleon.

Das Manganoxyd kann man durch Destillation mit Salzsäure in Jodkalium hinein und unterschwefligsaures Natron bestimmen.

Beispiel: 4 Gram. ausgelaugte Holzasche mit Normalsalpetersäure gemessen erforderten 43,1 CC. Normalsalpetersäure.

1 Grm. ausgelaugte Holzasche in Salzsäure gelöst, zur Trockne eingedampft geglüht und gelöst, dann filtrirt und zu 100 CC. verdünnt. Davon 25 CC. mit Zehent Silberlösung gemessen erforderten 27 CC. derselben, also die ganze Mengr $4 \times 27 = 108$ CC. Auf 4 Grm. würde dies 432 CC. Zehent Silberlösung betragen, welche fast ganz gleich sind mit obigen 43,1 CC. Normalsalpetersäure, welche zehnmal so stark ist.

1 Grm. ausgelaugte Holzasche wurde in Salzsäure gelöst, mit reinem und kohlenstoffsaurem Ammoniak gefällt, filtrirt, zur Trockne eingedampft und zur Vertreibung des Salmiaks geglüht. Die Salzmasse in Wasser gelöst und mit Zehent Silberlösung titrirt, erforderte 10,1 CC. Zehent Silberlösung. Berechnet man dieses auf kohlenstoffsaures Kali, indem man mit 0,006911 multiplicirt, so ergeben sich 0,0698 Grm. = 6,98 Proc. kohlenstoffsaures Kali.

Ziehen wir die dem Chlorkalium entsprechenden 10,1 CC. Zehent Silberlösung von der Gesamtsumme der 108 CC. ab, so bleiben 97,9 CC. Zehent Silberlösung als dem Chlorcalcium resp. kohlenstoffsaurem Kalk entsprechend. Diese mit 0,0050 multiplicirt geben 0,4895 Grm. = 48,95 Proc. kohlenstoffsauren Kalk.

0,5 Grm. ausgelaugte Holzasche in Salzsäure gelöst, mit Aetzammoniak gefällt, filtrirt, dann der Kalk mit kleesauerm Ammoniak gefällt, und der kleesauere Kalk mit Chamäleon titrirt, erforderten 24,4 CC. Chamäleon, dessen Titre war: 1 Grm. Eisendoppelsalz = 14 CC.

Die 24,4 CC. Chamäleon stellen also $\frac{24,4}{14} = 1,7428$ Grm. Eisendoppelsalz vor. Und diese mit 0,12755 (nämlich 1 At. kohlen-sauren Kalk dividirt durch 2 At. Eisensalz oder $\frac{50}{392}$) multiplicirt, geben 0,241 Grm. = 48,2 Proc. kohlen-sauren Kalk, was mit der Silberanalyse genügend stimmt.

Drittes Kapitel.

P o t t a s c h e .

Kohlen-saures Kali.

Wenn es sich ausschliesslich darum handelt den Gehalt an kohlen-saurem Kali zu bestimmen, so genügt das bereits (I. Abth., S. 54) beschriebene Verfahren. Man wägt $\frac{1}{10}$ At. = 6,911 Grm. Pottasche ab, löst sie in heissem Wasser auf und filtrirt in eine Kochflasche, indem man aussüsst, bis die ablaufenden Tropfen rothes Lakmuspapier nicht mehr bläuen. Man bringt die Flüssigkeit bis zum Kochen, setzt Lakmustinctur hinzu und misst das kohlen-saure Alkali mit einer Normalsäure. In der Technik wird dazu gewöhnlich Schwefelsäure verwendet. Ich ziehe Sal-petersäure vor, weil man, da diese sich auch auf Erden anwenden lässt, nur eine Titrestellung nothwendig hat. Es giebt hierbei nur zwei Ver-fahrungsarten. Entweder überschreitet man den Sättigungspunkt um eine ansehnliche Grösse, indem man die Säure bis zur nächsten ganzen Zehnerzahl der Cubikcentimeter auslaufen lässt, und dann nach völliger Austreibung der Kohlensäure mit Normalkali bis zum Eintreten der blauen Farbe zurückgeht. Es ist dies die schärfste Methode und im ersten Theile ausführlich beschrieben.

Oder man setzt die Normalsäure nur ebenso lange zu, bis ein ein-fallender Tropfen der Säure, seine Stelle nicht mehr durch eine hellere Farbennüance kenntlich macht. Dies ist die alte Gay-Lussac'sche Methode und sie giebt für die Technik hinreichend genaue Resultate. Wir werden bei der Sodaanalyse näher darauf zu sprechen kommen.

Es kann nun noch die Bestimmung anderer Bestandtheile verlangt werden, und zwar zunächst Schwefelsäure und Chlor.

Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure wird durch die Restmethode (I, S. 90) bestimmt. Wenn das angewendete Normalkali frei von Schwefelsäure war, so kann man die obige Flüssigkeit dazu verwenden.

Man fällt mit einer überschüssigen gemessenen Menge von Normalchlorbaryum, dann mit kohlen saurem Ammoniak, erwärmt, filtrirt, und bestimmt den im Niederschlage enthaltenen kohlen sauren Baryt mit Normalsalpetersäure und Normalkali. Zieht man die verwendeten Cubikcentimeter Normalsalpetersäure, nachdem bereits das Normalkali abgezogen ist, von den Cubikcentimetern Chlorbaryumlösung ab, so giebt der Rest der Cubikcentimeter, nach Nr. 36 der Tabellen, die wasserleere Schwefelsäure, oder mit 0,08711 multiplicirt das schwefelsaure Kali.

Chlor.

Man wägt 1 Grm. Pottasche ab, löst in heissem Wasser, filtrirt und süsst aus. Im Filtrat sättigt man das kohlen saure Kali mit Salpetersäure bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch ist, setzt einige Tropfen chromsaure Kalilösung zu, und bestimmt das Chlor (nach II, S. 15) mit Zehntsilberlösung. Zur Berechnung dient die Nummer 95 der Tabellen auf Chlor, oder Nummer 117 (II, S. 10) auf Kochsalz, als welches das Chlor in der Pottasche angenommen wird.

Kieselerde kann nur nach Gewicht bestimmt werden. Man übersättigt eine gewogene Menge Pottasche mit Salzsäure, dampft zur Trockne ein, löst in Salzsäure und bestimmt die Kieselerde nach dem Verbrennen des Filters in bekannter Weise.

Kalk und Bittererde.

In der Pottaschenlösung ist etwas Kalk enthalten; derselbe kann nicht aus der alkalischen Lösung mit Kleesäure gefällt werden, sondern man muss erst das Kali mit Essigsäure abstumpfen. Der kleesaure Kalk kann mit Chamäleon bestimmt werden.

Die Hauptmenge des Kalkes ist in dem in Wasser unlöslichen Reste enthalten.

Man löst denselben in Salzsäure durch Kochen auf, wobei Eisen- und Manganoxyd ebenfalls gelöst werden, versetzt mit Ammoniak um das Eisenoxyd zu fällen, filtrirt vom Eisenoxyd ab und fällt den Kalk mit kleesaurem Ammoniak. Der gewaschene, kleesaure Kalk wird mit Chamäleon auf seine Kleesäure (I, S. 186) gemessen. Im kleesauren Kalk ist der Wassergehalt wandelbar, aber nicht die Kleesäure.

Die Verbindung ist immer neutral.

Aus dem Filtrate vom kleesauren Kalke fällt man die Bittererde mit phosphorsaurem Natron und bestimmt sie dem Gewichte nach.

Eisenoxyd.

Der Eisenoxydniederschlag aus der vorigen Bestimmung wird vom Filtrum mit warmer Salzsäure gelöst, in die Zinkflasche filtrirt, und nach der Reduction zu Oxydul mit Chamäleon gemessen (I, S. 157).

Manganoxyd.

Der Gehalt darin ist nur sehr klein, jedoch durch die blaue Farbe der gewöhnlichen Pottasche angezeigt.

Man wäge eine grössere Menge Pottasche, etwa 10 Grm. ab, löse, filtrire nach einigen Stunden und wasche aus. Das getrocknete Filtrum wird im Platintiegel geglüht. Der Rückstand enthält das Mangan als Oxyd Mn_2O_3 .

Man kocht den Rückstand mit starker Salzsäure in einem später (bei Braunstein) zu beschreibenden Apparate, leite das entwickelte Chlor in Jodkalium und bestimme das freie Jod mit $\frac{2N}{10}$ unterschwefligsaurem Natron (I, S. 383).

Schwefelkalium.

Einige Pottaschen enthalten Schwefelkalium, welches durch eine gelbliche oder röthliche Färbung verrathen wird.

Man löse die Pottasche in viel Wasser, filtrire in eine weite Kochflasche, übersättige mit Essigsäure und bestimme den Schwefelwasserstoff mit Zehentjodlösung (I, S. 301).

Viertes Kapitel.

S o d a.

Die Sodaanalyse hat von der Maassanalyse die grösste Hülfe erhalten, indem man fast alle zu stellenden Fragen durch diese Methode schnell und sicher lösen kann.

Einige Fragen interessiren in gleicher Art den Fabrikanten und Consumenten, andere mehr den Fabrikanten allein.

Die bedeutendste Frage ist immer der Gehalt an kohlensaurem Natron. Gewöhnlich kommt es nicht darauf an den Gehalt an Aetznatron zu bestimmen, da bei allen Anwendungen der Soda, zur Glas- und Seifenbereitung, zum Darstellen von Natronsalzen mit anderen Säuren, der Gehalt an Aetznatron in Wirkung ganz gleich dem kohlensauren Natron ist.

Die reine alkalimetrische Bestimmung geschieht in den Fabriken fast allgemein durch Normalschwefelsäure, die man auf eine titrirte Lösung von reinem kohlensaurem Natron stellt. Das dazu verwendete kohlensaure Natron stellt man sich am leichtesten aus einem doppelt kohlensauren Natron dar, welches selbst keine Reaction auf Chlor und Schwefelsäure giebt. Man erhitzt dieses Salz in einem Metallgefässe, von Platin, Silber oder Schmiedeeisen bis nahe zum Glühen und wägt sich so gleich Mengen von 53 Grm. ab, die man zum ferneren Gebrauche in weithalsigen Gläsern (Opodeldokgläsern) aufbewahrt. Man kann so auf

viele Jahre hin die zu Grunde liegende Normalflüssigkeit stets in absolut gleicher Stärke erhalten. Die abgewogenen Mengen mögen später Wasser anziehen oder nicht, sie bleiben ihrem Werthe nach gleich dem Zustande der ersten Abwägung. Von diesen Gläsern je 53 Grm. reinen und wasserfreien kohlen-sauren Natrons bringt man den Inhalt von einem in eine Litreflasche, setzt destillirtes Wasser zu, löst und füllt bei 14° R. bis zur Marke an. Diese Flüssigkeit muss gut verstopft, am besten im Keller, bewahrt werden, damit sie nicht durch Verdunstung stärker werde.

Man stellt die Normal Schwefelsäure auf diese Natronlösung durch dieselbe Operation, durch welche man nachher die Analyse der rohen Soda bewirkt. Man pipettirt 10 oder 20 oder 50 CC. in eine Porcellanschale, erhitzt bis zum Kochen, setzt Lakmus hinzu und lässt nun Schwefelsäure hinzufließen, bis die violette Farbe, welche von freier Kohlensäure herrührt, der rein zwiebelrothen Platz macht. Die erste rohe Stellung der Schwefelsäure kann man mit 10 CC. ausführen, die schliessliche genaue Feststellung aber mit 50 CC. beendigen. Das Kochen hat den Zweck, die freie Kohlensäure auszutreiben und dadurch die Unsicherheit in der Beurtheilung der Lakmusfarbe zu beseitigen. So lange noch die kleinste Spur doppelt-kohlen-sauren Natrons in der Lösung ist, lässt sich die violette Flüssigkeit blau kochen, sobald aber die kleinste Menge der Mineralsäure überschiesst, verändert sich die Farbe durch Kochen nicht mehr. Es findet also beim Wegkochen der Kohlensäure der Farbenwechsel aus Blau in Zwiebelroth statt, in kalten Flüssigkeiten aus Blau durch Violett ins Zwiebelrothe, was weniger leicht erkennbar ist. Ein Zeichen der vollständigen Sättigung des kohlen-sauren Natrons liegt auch darin, dass man die Stelle des einfallenden Tropfens der Normal-säure nicht mehr durch eine lichtere Färbung zu erkennen vermag.

Die zu prüfende Soda wird zu 5,3 Grm. abgewogen, wo dann jeder Cubikcentimeter Normal-säure 1 Proc. reines kohlen-saures Natron anzeigt. Besitzt man gute, in fünf-tel Cubikcentimeter getheilte, Büretten, so wägt man auch 2,65 Grm. Soda ab, und jeder Cubikcentimeter Normal-säure ist dann gleich 2 Proc. kohlen-sauren Natrons.

Da in den Sodafabriken die täglichen Analysen von einem gewöhnlichen Arbeiter ausgeführt werden, so ist die im ersten Theile beschriebene Methode der Alkalimetrie, erst mit Säure etwas zu übersättigen, die Kohlensäure weg zu kochen und dann mit Aetzkali rückwärts den Ueberschuss der Säure zu bestimmen, weniger beliebt, obgleich sie genauere Resultate giebt. Es erlangen jedoch diese Arbeiter, die durch keine Speculationen abgezogen werden, durch Uebung eine solche Sicherheit im Erkennen, dass ihre Analysen im Ganzen genügend genau sind.

Handelt es sich darum, den Gehalt an ätzendem Alkali zu bestimmen, so bedient man sich der im ersten Theile S. 55 beschriebenen Methode.

Man löst die Soda in viel warmem destillirtem Wasser, fällt mit

einem Ueberschusse von Chlorbaryum und filtrirt. Das Filtrat alkalimetrisch mit Normalsäure gemessen giebt den Gehalt an Aetznatron, welches als Natronhydrat nach Nr. 8 der Tafeln berechnet wird. Der Niederschlag von kohlen-saurem Baryt entspricht dem kohlen-sauren Natron und kann auch mit Normalsalpetersäure bestimmt werden. Gewöhnlich aber bestimmt man den ganzen Alkaligehalt in einer Operation und dann das Aetznatron nach der eben beschriebenen Methode. Man zieht die Cubikcentimeter Normalsäure für das Aetznatron von den Cubikcentimetern der ganzen Alkalität ab, ehe man auf kohlen-saures Natron berechnet.

In den Sodafabriken wird jetzt auch viele kaustische Soda dargestellt. Sie bietet dem Seifensieder den Vortheil, dass er durch eine blosse Lösung ohne Kalk sich eine Seifensiederlauge bereiten kann. Sie wird in gleicher Weise, wie eben beschrieben wurde, analysirt. Man zersetzt in warmer verdünnter Lösung mit Chlorbaryum, filtrirt, oder lässt warm absetzen, und titirt gebrochene Mengen der Flüssigkeit mit Normalschwefelsäure. Die klare Flüssigkeit giebt den Gehalt an ätzendem Natron. Man berechnet nach Nr. 8 der Tabellen.

Eine gleich grosse Menge kaustischer Soda ohne Chlorbaryumzusatz mit Normalschwefelsäure gemessen, giebt den ganzen Gehalt an reinem und kohlen-saurem Natron. Zieht man die dem Natronhydrat entsprechenden Cubikcentimeter Normalsäure vom Ganzen ab, so bleibt die dem kohlen-sauren Natron entsprechende Menge übrig. Da die Seifensieder den Preis ihrer Alkalien auf den Preis der Soda beziehen, so wird das Natronhydrat auch häufig nach Nr. 9 der Tabellen auf kohlen-saures Natron berechnet. Da nun 40 Natronhydrat gleichwerthig mit 53 kohlen-saurem Natron ist, so würde ein reines Hydrat oder 100 Hydrat gleich 132,5 kohlen-saurem Natron sein und es könnte leicht vorkommen, dass eine kaustische Soda mehr wie 100 Proc. kohlen-saures Natron vorstellte, was, so sonderbar es auch klingt, doch begreiflich ist. Gewöhnlich ist dafür gesorgt, dass der Seifensieder sich darüber kein Kopfbrechen zu machen hat, wie ein Körper mehr als 100 Proc. Substanz enthalten könne. Soll die kaustische Soda auf Natronhydrat berechnet werden, so hat man 4 Grm. abzuwägen; soll sie dagegen auf kohlen-saures Natron berechnet werden, so müssen 5,3 Grm. abgewogen werden, wenn die Cubikcentimeter Normalsäure Procente vorstellen sollen.

Es sind nur noch zwei Beimischungen der Soda zu besprechen, deren Bestimmung mehr den Fabrikanten interessirt, damit er aus den veränderten Verfahrensarten auf die Wirksamkeit seiner Methode schliessen könne. Diese Substanzen sind Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron.

Die Gegenwart des Schwefelnatriums erkennt man an dem Geruch nach Schwefelwasserstoff bei Uebersättigung mit Schwefel- oder Salzsäure, auch durch Betupfen eines mit frischer Lösung von Nitroprussidnatrium getränkten Papiers. Dieses Salz giebt mit alkalischen Schwefel-

metallen eine nach der Concentration blaue, violette oder pfrsiehblüth-rothe Färbung. Zur Bestimmung des Schwefelnatriums bedient man sich auch dieses Körpers. Man stellt sich eine ammoniakalische Zinklösung (Zehent-Normal) dar, und lässt davon in die Sodalösung fließen, indem man ab und zu einen Tropfen der Lösung durch ein Filtrirpapier auf ein untergelegtes mit Nitroprussidnatrium getränktes zweites Papier durchdringen lässt. Sobald jede Färbung aufhört, ist das Schwefelnatrium gefällt.

Das Verfahren ist an einer andern Stelle begründet worden.

Ob zugleich unterschwefligsaures Natron vorhanden sei, erkennt man daran, dass eine mit Zinkvitriol gefällte Sodalösung im Filtrate nach Zusatz von Stärkelösung durch Jodlösung nicht sogleich blau gefärbt wird, sondern die Jodlösung eine Zeit lang ohne Veränderung aufnimmt. Durch die Zinkvitriollösung werden kohlenensaures Natron, Aetznatron und Schwefelnatrium vollkommen zu kohlensaurem Zinkoxyd, Zinkoxydhydrat und Schwefelzink gefällt, das unterschwefligsaure Natron wird nicht zersetzt oder das unterschwefligsaure Zinkoxyd wenigstens nicht gefällt. Die Bestimmung der unterschwefligen Säure geschieht nach demselben Princip mit Zehent-Jodlösung nach dem Bd. I, S. 383 beschriebenen Verfahren.

Es dürften sich auch Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron beide durch Jodlösung bestimmen lassen. Wenn man die Sodalösung im verdünnten Zustande mit reiner Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, Stärkelösung zusetzt und nun mit Zehent-Jodlösung die blaue Reaction der Jodstärke hervorruft, so hat man zugleich Schwefelwasserstoff und unterschweflige Säure bestimmt. Fällt man nun eine zweite gleiche Portion Soda mit Zinkvitriol und filtrirt, so bestimmt man im Filtrat mit Jodlösung nur die unterschweflige Säure. Indem man die Zahl der Cubikcentimeter der letzten Messung von jener ersten abzieht, bleibt die Menge Jodlösung übrig, die auf Schwefelnatrium zu berechnen ist. Man vermeidet dadurch die Anwendung des Nitroprussidnatriums und eine Tüpfeloperation.

Alle Sodasorten enthalten etwas unzersetztes Kochsalz und Glaubersalz.

Den Chlorgehalt bestimmt man in einer kleinen Menge Soda durch Neutralisiren mit reiner Salpetersäure und Bestimmen des Chlors durch Zehent-Silberlösung und chromsaures Kali (Bd. II, S. 15). Wägt man 0,585 Grm. Soda ab, so sind die Cubikcentimeter der Zehent-Silberlösung Procente von Kochsalz.

Um der Neutralität der zu prüfenden Lösung sicher zu sein, kann man mit Zinkvitriol oder Bittersalz fällen, wo dann alle alkalischen Eigenschaften in den Niederschlag übergehen. Im Filtrat bestimmt man dann das Chlor.

Um bei allen diesen Filtrationen nicht auswaschen zu müssen, filtrirt man aus der 300 CC. Flasche nur 100 CC. ab, und nimmt dann die Zahl der gebrauchten Cubikcentimeter dreimal.

Die Schwefelsäure bestimmt man nach der I, S. 90 beschriebenen

Methode. Als Flüssigkeit kann man die normale Chlorbaryumlösung anwenden, indem man 122,09 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum zu einem Litre löst, und davon der Sodalösung so lange zusetzt, bis die alkalische Reaction verschwunden ist, was man durch rothes Lakmuspapier prüft. Man lässt nun sogleich nach Zusatz von Lakmus die Normalsalpetersäure und dann das Normalkali in bekannter Weise unter Kochen hinzu, bis die blaue Farbe wieder hergestellt ist. Zieht man von der angewendeten Menge Normalchlorbaryumlösung die verwendete Menge Salpetersäure nach Abzug des Normalkali ab, so entspricht der Rest der Schwefelsäure. Will man sie auf wasserleere Schwefelsäure berechnen, so dient dazu Nr. 36 der Tafeln; will man sie als trockenes schwefelsaures Natron, als welches sie vorhanden ist, berechnen, so ist 1 CC. Normalchlorbaryumlösung = 0,071 Grm. trockenen schwefelsauren Natrons.

Fünftes Kapitel.

Rohe Soda oder Schmelze.

Da die richtige Leitung des Schmelzprocesses im Sodaofen die wichtigste Arbeit des Sodafabrikanten ist, so hat er ein grosses Interesse, sich von der Güte des ersten Rohproductes zu überzeugen. Es müssen deshalb alle Schmelzen auf ihren Gehalt untersucht werden. Man pulverisirt die Schmelzen ganz fein und wägt davon eine entsprechende Menge ab, bringt sie in eine Litreflasche und füllt bis zur Marke mit kaltem destillirtem Wasser an. Die Flasche wird unter öfterem Umschütteln 8 bis 10 Stunden stehen und dann der Niederschlag absetzen gelassen. Aus der Litreflasche giesst man eine gemessene Menge der Lösung ab und titrirt ihren Alkaligehalt durch Normalschwefelsäure. Eine andere Menge der klaren Flüssigkeit giesst man in eine Messflasche ab, versetzt mit Essigsäure zu einem kleinen Ueberschusse, setzt Stärkelösung zu und bestimmt den Schwefelwasserstoffgehalt durch Zehent-Jodlösung. Man berechnet auf Einfach-Schwefelnatrium, $\text{NaS} = 39$, und es entspricht also 1 CC. Zehent-Jodlösung einem Gehalte von 0,0039 Grm. Schwefelnatrium. Gewöhnlich werden nur diese beiden Bestandtheile bestimmt. Das trockene kohlen-saure Natron beträgt in guten Schmelzen 33 bis 36 Proc. Da die unterschweflige Säure nur durch Oxydation von Schwefelnatrium entsteht, so ist bei dieser ersten Untersuchung davon wenig oder nichts vorhanden.

Wenn man 10,6 Grm. (nämlich zweimal 5,3 Grm.) Schmelzepulver abwägt, und aus der Litreflasche $\frac{1}{2}$ Litre zur Bestimmung des kohlen-sauren Natrons abgiesst, so ist darin der Gehalt von 5,3 Grm. Schmelze

enthalten und jeder Cubikcentimeter Normalsäure ist gleich 1 Proc. reinen kohlen-sauren Natrons.

Zieht man aber nur 250 CC. Lösung heraus, so ist darin der Gehalt von 2,65 Grm. Schmelze und jeder Cubikcentimeter Normalsäure stellt 2 Proc. kohlen-saures Natron vor. Dieselben Bedingungen kann man auch durch andere Mengen Pulver und andere Maassflaschen erreichen, ohne dass sich das Resultat ändert.

In einer gut geführten Sodafabrik sollen die Normalflüssigkeiten von dem Principal oder dem Chemiker des Etablissements selbst angefertigt und beim Gebrauche ganz dem Zutritt der gewöhnlichen Arbeiter entzogen sein. Die Normalschwefelsäure kann in grossen Ballons oder in cylindrischen Flaschen aufbewahrt werden, und direct durch einen Heber in die Ab- und Zuflussbürette gelangen. Die Bürette selbst ist oben durch eine in Kork sitzende dünne Glasröhre geschlossen, die mit einer Kautschukröhre mit dem Luftraume des Ballons im Zusammenhange steht. Der Ballon ist am besten in einem verschlossenen Schranke enthalten, wodurch er zugleich den Einwirkungen der Menschen und der Wärme entzogen ist. Die Röhren gehen durch passende Oeffnungen in dem Boden oder den Seiten des Schrankes. Die obere Mündung der Bürette ist in einer Weise mit dem Kautschukrohre verbunden, dass sie ohne sichtbare Verletzung nicht geöffnet werden kann.

In dieser Art kann sich der Chef des Geschäftes die Sicherheit verschaffen, dass bis zu seinem freiwilligen Zutreten in der Mischung der Maassflüssigkeiten nichts geändert werden kann. In jedem Falle ist diese Ueberzeugung sehr angenehm, und wer davon freiwillig absieht, muss sich die Folgen selbst beimessen.

Analyse der Sodarohlauge aus dem Klärselkessel vom 6. August 1858
der Fabrik Rhenania bei Aachen.

Die Rohlauge war mir von Hrn. Director Dr. Hasenclever übersandt worden.

- 1) Specifisches Gewicht bei 14° R. 1,252.
- 2) 10 CC. Rohlauge in einer Platinschale eingedampft und bis zum schwachen Glühen erhitzt, hinterliessen 3,11 Grm. 1 Litre enthält also 311 Grm. festen Rückstand.
- 3) Der eingedampfte Rückstand von 2) mit Normal-Salpetersäure gemessen erforderte 56,2 CC. In dieser Menge ist das Schwefelnatrium mit einbegriffen.
- 4) 10 CC. Rohlauge mit Essigsäure neutralisirt und mit Zehent-Jodlösung gemessen, erforderten davon 6,82 CC.
- 5) 10 CC. Rohlauge mit schwefelsaurem Zinkoxyd gefällt, das Filtrat mit Stärke und Zehent-Jodlösung gemessen, erforderten 2,44 CC. davon.

- 6) 10 CC. Rohlauge mit Essigsäure beinahe gesättigt, dann mit chromsaurem Kali und Zehent-Silberlösung gemessen, erforderten davon 11,4 CC.
- 7) 10 CC. Rohlauge mit Salzsäure gesättigt, dazu 13 CC. Normalchlorbaryumlösung, und dann das Ganze mit kohlen-saurem Ammoniak gefällt, filtrirt und ausgewaschen. Der kohlen-saure Baryt war gleich 12,6 CC. Normalsalpetersäure.

Aus diesen Daten, welche sämmtlich, bis auf die zur Controle dienende Bestimmung der Summe der Bestandtheile, durch maassanalytische Operationen enthalten, berechnet sich die Zusammensetzung der Rohlauge in der folgenden Art.

- Aus 5) 2 Atome wasserleeres unterschwefligsaures Natron wiegen 158 (s. Nachträge I, S. 383). 1 CC. Zehent-Jodlösung ist also = 0,0158 Grm. unterschwefligsaures Natron. Die in 5) gefundenen 2,44 CC. sind also = 0,0385 Grm. unterschwefligsaures Natron.
- Aus 4) Die 2,44 CC. Zehent-Jodlösung aus 5) von den in 4) gefundenen 6,82 CC. abgezogen, lassen 4,38 Jodlösung, als dem Schwefelnatrium entsprechend. Das Atomgewicht des Schwefelnatriums ist 39, also 1 CC. Zehent-Jodlösung = 0,0039 Grm. Schwefelnatrium. 4,38 CC. Jodlösung sind also = 0,017 Grm. Schwefelnatrium.
- Aus 1) Die 4,38 CC. Zehent-Jodlösung aus 4) sind 0,438 CC. Normal. Diese von 56,2 CC. aus 1) abgezogen, lassen 55,76 CC. Normalsalpetersäure als dem kohlen-sauren Natron entsprechend übrig. Diese mit 0,053 (Nr. 9 der Tafeln) multiplicirt, geben 2,955 Grm. kohlen-saures Natron.
- Aus 6) 11,4 CC. Zehent-Silberlösung sind gleich $0,00585 \times 11,4 = 0,0669$ Grm. Kochsalz.
- Aus 7) 13 weniger 12,6 lassen 0,4 CC. Normalchlorbaryumlösung als dem wasserleeren schwefelsauren Natron entsprechend. $0,4 \times 0,071$ geben 0,0284 Grm. schwefelsaures Natron.

Wir haben also gefunden:

Kohlen-saures Natron . . .	2,955	Grm.
Kochsalz	0,0669	„
Schwefelsaures Natron . .	0,0284	„
Unterschwefligsaures Natron	0,0385	„
Schwefelnatrium	0,017	„
	<hr/>	
	3,1058	Grm.

Die Eindampfung gab 3,11 Grm.

1 Litre enthält die 100fache Menge der obigen Zahlen. Berechnet man die Bestandtheile auf Procente der trockenen Salzmasse, so hat man:

Kohlensaures Natron	95,112 Proc.
Kochsalz	2,154 „
Schwefelsaures Natron	0,913 „
Unterschwefligsaures Natron	1,207 „
Schwefelnatrium	0,547 „

Man ersieht aus dieser Analyse, dass die obige Fabrik ausgezeichnet arbeitet, indem ihre erste Rohlauge schon mehr als 95 Proc. reines kohlensaures Natron enthält, und die gewöhnlichen Verunreinigungen, Kochsalz und Glaubersalz, in sehr kleinen Mengen vorkommen. Die Rohlauge enthielt eine gewisse Menge Aetznatron, welches aber bei der ersten Eindampfung zur Trockne in kohlensaures Natron übergegangen war.

Sechstes Kapitel.

Gaswasser.

Das Gaswasser ist eine ammoniakalische stinkende Flüssigkeit von wenig Farbe. Sie enthält als wesentlichen Bestandtheil Ammoniak, worauf sich ihre Verwerthbarkeit gründet, sodann etwas Schwefelammonium und unterschwefligsaures Ammoniak.

Das Ammoniak ist nicht alle in freiem Zustande, sondern ein kleiner Theil ist im gebundenen vorhanden. Das freie Ammoniak bestimmt man alkalimetrisch durch Normal-Salpetersäure. Man pipettirt 100 CC. ab, bringt sie unter die Bürette und sättigt allmählig mit Normal-Salpetersäure. Die Reaction nimmt man durch Bestreichen von empfindlichem Lakmuspapier vor, zunächst mit rothem, bis dies nicht mehr gebläuet wird, dann mit rothem und blauem zugleich, bis beide keine Veränderung mehr erleiden.

Um alles Ammoniak zu finden, muss man sich der Silbermethode bedienen.

Man giebt 10 CC. Gaswasser in ein Porzellanschälchen, übersättigt mit reiner Salzsäure und dampft zur Trockenheit ab, entweder im Wasserbade oder Sandbade, oder in einem heissen Raume. Das trockne Salz kann man auf 120° C. erhitzen. Man löst in destillirtem Wasser, filtrirt in eine 100 oder 200 CC. Flasche, füllt bis zur Marke an, vermischt durch Schütteln und nimmt mit der Pipette einen beliebigen Theil heraus, den man mit chromsaurem Kali und Silber auf seinen Chlorgehalt prüft (II, S. 15).

Das Schwefelammonium bestimmt man durch Fällern mit einer alkalischen Zehent-Zinklösung, bis Nitroprussidnatriumpapier nicht mehr pfrsichblüthroth gefärbt wird.

Das unterschweflige Ammoniak bestimmt man dadurch, dass man das Schwefelammonium mit schwefelsaurem Zinkoxyd fällt, dann filtrirt, und im Filtrat mit Stärkelösung und Jodlösung die unterschweflige Säure bestimmt (S. 145). Der Titre der Jodlösung wird auf unterschwefligsaures Natron mit Stärkelösung genommen.

Gaswasser der Coblenzer Gasfabrik.

- 1) 20 CC. Gaswasser erforderten:

10,6 CC. Normal-Salpetersäure.

10,7 „ „ „

Mittel 10,65 CC. = $10,65 + 0,017 = 0,18105$ Grm. Ammoniak
= 0,90525 Proc. freien Ammoniaks.

- 2) 10 CC. Gaswasser mit Salzsäure versetzt und zur Trockne gebracht, dann gelöst und zu 150 CC. verdünnt; davon 25 CC. abpipettirt, erforderten mit chromsaurem Kali:

1) 13,5 CC. Zehent-Silberlösung.

2) 13,5 „ „

Dies 6mal giebt 81 CC. Zehent-Silberlösung = 0,1377 Grm.
= 1,377 Proc. Ammoniak im Ganzen, das Schwefelammonium mit eingeschlossen.

- 3) 20 CC. Gaswasser mit alkalischer Zehent-Zinklösung ausgefällt, bis Nitroprussidnatriumpapier keine Färbung mehr gab, erforderte:

1) 19 CC. Zehent-Bleilösung.

2) 19,3 „ „

3) 19,4 „ „

Mittel 19,23 CC. Das Atomgewicht des Schwefelammoniums zu 34 gesetzt, giebt $19,23 \times 0,0034 = 0,065382$ Grm. (und 5mal genommen) = 0,327 Proc. Schwefelammonium.

- 4) 10 CC. Gaswasser, mit schwefelsaurem Zink gefällt, filtrirt, mit Stärkelösung und Zehent-Jodlösung autitirt, erforderten 3 CC. Zehent-Jodlösung. Da die zehent-unterschweflige Natronlösung 24,8 Grm. im Litre enthält, also jeder CC. 0,0096 Grm. unterschwefliger Säure (s. I, S. 383, Nr. 112), so entsprechen die 3 CC. Jodlösung 0,0288 Grm. = 0,288 Proc. unterschwefliger Säure.

Siebentes Kapitel.

D o l o m i t.

Löse eine gewogene Menge Dolomit durch Erhitzen in Salzsäure und etwas Salpetersäure, verdünne und übersättige nach Zusatz von Salmiak mit Ammoniak. Fällt Eisenoxyd nieder, so wird es abgeschieden und in bekannter Art mit Chamäleon bestimmt (I, S. 151).

Aus dem Filtrat fälle den Kalk mit kleesaurem Ammoniak, lasse absetzen und filtrire. Den kleesauren Kalk bestimme mit Chamäleon (I, S. 186), aus dem Filtrate fälle die Bittererde mit kohlensaurem Natron durch Einkochen zur Trockne. Die aufgeweichte und mit heissem Wasser ausgesüßte kohlensaure Bittererde bestimme alkalimetrisch mit Normal-Salpetersäure und schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak (I, S. 357).

Achtes Kapitel.

P f a n n e n s t e i n.

Es ist ein Gemenge von Kochsalz, Glaubersalz, Gyps, Bittersalz, kohlensaurer Kalkerde und Bittererde.

Von diesen Bestandtheilen hat nur Werth das Glaubersalz und Bittersalz. Man kann beide bestimmen, wenn man die Summe der Schwefelsäure und der Bittererde in den löslichen Bestandtheilen feststellt, wobei man allerdings gegen eine Beimischung von Gyps auf der Hut sein muss.

Man wäge etwa 5 Grm. des feingepulverten Pfannensteins ab und erhitze gelinde in einem Platintiegel. Man erhält so den Wassergehalt der ganzen Probe.

Man nimmt eine neue Menge Pfannenstein von gleicher Grösse, löst in destillirtem Wasser warm auf, filtrirt, wäscht aus und fällt den Kalk mit kleesaurem Ammoniak. Den kleesauren Kalk wäge man als kohlensauren oder man titrire ihn mit Chamäleon. Bd. I, S. 186.

Im Filtrat fälle die Bittererde mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak und bestimme das Tripelsalz als phosphorsaure Bittererde.

Im fernern Filtrat fälle bei stark vorwaltender Salzsäure die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Man erhält die Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt. Es zeigt sich nun sogleich, ob die Schwefelsäure für die Bittererde gerade recht ist, nachdem man die kleine Menge des Kalkes

bereits mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure abgezogen hat, und ob noch schwefelsaures Natron im Gemenge vorhanden ist. In dieser Art erfährt man die technisch wichtigen Bestandtheile des Pfannensteins.

Zu einer vollständig richtigen Analyse bestimmt man ebenfalls erst den Wassergehalt. Eine neue Menge Pfannensteinpulver zieht man vollständig mit Wasser aus und erhält auf dem Filtrum die unlöslichen Bestandtheile kohlsauren Kalk, Bittererde, Eisenoxyd und zuweilen Manganoxyd. Diese werden wie bei den alkalischen Mineralwassern getrennt.

Die löslichen Bestandtheile können Glaubersalz, Kochsalz, Gyps und Bittersalz enthalten.

Schwefelsäure, Kalk und Bittererde sind schon oben aufgefunden worden. Wir haben nur noch das Natron und Chlor zu bestimmen. Man nimmt eine neue Menge des Pfannensteins, zerreibt ihn mit Barythydrat und kocht etwas auf. Durch den Zutritt der Luft fällt leicht die kleine Menge ätzenden Barytes und Kalkes als Kohlensäuresalze nieder. Man filtrirt, sättigt mit Salzsäure und dampft zur Trockenheit ein. Das Chlor bestimmt man mit Zehent-Silberlösung; es gilt jedoch diese Bestimmung nur für das Natron und nicht für Chlor, falls Glaubersalz im Pfannenstein ist, weil der Aetzbaryt das schwefelsaure Natron causticirt und dies nachher noch Salzsäure aufgenommen hat.

Die Bestimmung des Chlors geschieht einfach dadurch, dass man das Pfannensteinpulver mit wenig chlorfreiem kohlsauren Natron kocht, filtrirt, beinahe abstumpft und das Chlor mit Zehent-Silberlösung titirt.

Neuntes Kapitel.

Rohes Kochsalz.

- 1) Bestimmung des Wassergehalts durch gelindes Erhitzen des feingepulverten Salzes nicht bis zum Glühen im bedeckten Tiegel.
- 2) Kalk fällt man kleesauer und titirt die kleine Menge kleesauren Kalkes mit Chamäleon. Bd. I, S. 186.
- 3) Die Schwefelsäure fällt man aus der sauren Lösung mit Chlorbaryum und bestimmt den geglühten schwefelsauren Baryt.
- 4) Bittererde aus dem Filtrat von 3 mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak und Wägen des Niederschlags im geglühten Zustande.
- 5) Chlor pflegt nicht bestimmt zu werden. Jedoch kann man das Kochsalz rein darstellen. Man reibt das rohe Salz mit Barytkrystallen an, verdünnt, kocht etwas auf, lässt allenfalls stehen, bis der Aetzbaryt kohlsaure niedergefallen ist, filtrirt und verdampft in der Platinschale zur Trockne. Das Gewicht des Salzes ist das des reinen Kochsalzes.

Zehntes Kapitel.

Salpeter.

Für die directe Bestimmung der Salpetersäure giebt es bis jetzt noch keine zuverlässige und leichte Methode, indem das im ersten Theile (S. 215) beschriebene Verfahren der Messung durch Eisenoxydulsalze sowohl nach unsern als auch nach Abel und Bloxam's *) Versuchen nicht immer gleichbleibende Resultate giebt. Die Werthbestimmung des Salpeters besteht demnach wesentlich in der Bestimmung seiner Verunreinigungen, die in Chlor, Schwefelsäure, Kalk bestehen können.

Vorausgesetzt, dass das zu untersuchende Salz ganz in Wasser löslich sei, hat man erst seinen Gewichtsverlust durch Schmelzen im Platintiegel zu bestimmen. Man wägt 5 oder 10 Grm. ab, und schmilzt in einem Platin- oder Silbertiegel, auch in einer Platinschale, wobei weder ein Verglimmen von organischen Stoffen, noch ein Verknistern von Kochsalz stattfinden darf.

Die geschmolzene Masse löst man in heissem destillirtem Wasser und prüft sie auf ihre Neutralität. Sie muss neutral sein. Man verdünnt sie zu 500 CC. und nimmt zu jedem Versuche 100 CC., die dann gleich 1 oder 2 Grm. Salz.

In einer Portion bestimmt man das Chlor mit chromsaurem Kali und Zehent-Silberlösung. Man berechnet auf Kochsalz. Wenn die Reactionen Schwefelsäure nachgewiesen haben, so bestimmt man diese durch die Restmethode mit Chlorbaryum (I, S. 90).

Kalk fällt man entweder mit kohlensaurem Natron und bestimmt den ausgewaschenen Niederschlag mit Normalsalpetersäure (I, S. 77), oder man fällt mit kleesauren Salzen und bestimmt durch Chamäleon (I, S. 186).

Wenn die Menge sehr klein ist, so kann man auch im kohlen sauren Zustande fällen, auswaschen, in Salzsäure lösen, zur Trockne abdampfen, und dann mit chromsaurem Kali und Zehent-Silberlösung das Chlor bestimmen, welches man dann auf Kalk berechnet.

Wenn Schwefelwasserstoff und kohlen saures Natron keine Niederschläge geben, auch Chlor und Schwefelsäure berücksichtigt und bestimmt sind, so können andere als salpetersaure Alkalien nicht vorhanden sein. Es ist jedoch nicht entschieden, ob salpetersaures Kali oder Natron vorhanden ist. Dies kann aber überhaupt durch eine Bestimmung der Salpetersäure nicht ermittelt werden und es muss eine Kalibestimmung eintreten.

Man wäge 0,5 Grm. des Salpeters ab, koche ihn mit überschüssiger Salzsäure in einer Porzellanschale zur Trockne, wiederhole diese Operation

*) Querterly, Journ. of the chemical Society. Vol. IX.

nöthigenfalls noch einmal, wenn sich Chlorosalpetersäure bis zu Ende entwickelt hat, um alle Basen in Chlormetalle zu verwandeln.

Diese wäge man im trocknen Zustande genau aus, indem man das Gewicht der Schale in Abzug bringt, und fälle nun das Chlor mit chromsaurem Kali und Zehent-Silberlösung. Aus dem Gewichte der Chlormetalle und jenem des durch das Silber gefundenen Chlors berechnet man nach II, S. 60, das Kali.

Die eigentlichen Kalifällungen mit Chlorplatin oder Weinsäure geben keine genauere Resultate.

Elftes Kapitel.

Knochen, Phosphorit, Apatit.

Die organischen Bestandtheile der Knochen bestimmt man durch eine Verbrennung mit Sauerstoffgas. Die Knochen müssen nur gröblich gepulvert und vollkommen trocken sein.

Man bringt eine entsprechende Menge (2 bis 3 Grm.) in einen Platintiegel, setzt darauf einen Deckel aus Silber, Kupfer oder Eisen, welcher in der Mitte ein so kleines rundes Loch hat, dass die Spitze eines Löthrohrs wenige Linien hindurch geht. An dieses Löthrohr befestigt man einen Kautschukschlauch, welcher am Hahn eines mit Sauerstoff gefüllten Gasometers befestigt ist. Man setzt den mit Knochen beschickten Tiegel auf eine kleine Flamme und lässt diese wirken, bis keine Flamme mehr aus dem Tiegel hervordringt. Nun lässt man den Sauerstoff langsam hinzutreten. Der Tiegel wird weissglühend und die Verbrennung geht rasch vor sich. Nach einiger Zeit erkaltet der Tiegel von selbst auf diejenige Temperatur, welche ihm vermöge der Flamme zukommt. Die Verbrennung ist vollendet, und reine, weisse Knochenerde ist übrig. Dieselbe wird einfach gewogen. Man erhält so den organischen Bestandtheil direct aus dem Gewichtsverlust.

Der Rückstand kann nun ferner analysirt werden.

Die Kohlensäure kann man in einem Zersetzungsapparate durch Salzsäure oder Salpetersäure austreiben, in Barytwasser auffangen, den kohlensauen Baryt in Chlorbaryum verwandeln und das Chlor mit Zehent-Silberlösung messen.

Die salpetersaure Lösung mit essigsaurem Natron versetzt, lässt phosphorsaures Eisenoxyd fallen, welches durch Lösen in Salzsäure, Behandeln mit Zink und Titirung durch Chamäleon auf seinen Eisengehalt und dadurch auf Phosphorsäure geprüft werden kann.

Aus der essigsauren Lösung fällt man die Phosphorsäure durch Eisen-

oxyd-Ammoniakalaun und bestimmt die Phosphorsäure wie oben durch den Eisengehalt.

Will man auch den Kalk bestimmen, so setzt man vor dieser Operation ein kleesaures Salz zu und stumpft den grössten Theil der Essigsäure durch kohlen-saures Natron ab. Der Kalk fällt kleesauer nieder und wird durch Chamäleon auf seine Kleesäure gemessen. Aus dem Filtrat vom kleesauren Kalk kann die Bittererde durch phosphorsaures Natron-Ammoniak gefällt werden.

Zwölftes Kapitel.

Gyps.

Wenn man fein geriebenen Gyps mit kohlen-saurem Natron digerirt, so wird derselbe zersetzt und es bildet sich kohlen-saurer Kalk. Das kohlen-saure Natron hat soviel an Alkalität verloren, als der vorhandenen Schwefelsäure entspricht. Auf 86 wasserhaltigen Gyps kommen genau 53 kohlen-saures Natron. Man hat also nur den nicht zersetzten Theil des kohlen-sauren Natrons alkalimetrisch zu bestimmen.

a. Restmethode.

Man wäge 3 Grm. Gyps ab, füge dazu 2,65 Grm. ausgetrocknetes, frisch erhitztes und chemisch reines kohlen-saures Natron, digerire längere Zeit, fülle das Ganze in eine 300 CC. Flasche und lasse absetzen. Von der klaren Flüssigkeit messe 100 CC. ab und bestimme den alkalimetri-schen Werth mit Normalkleesäure (oder Salpetersäure) und Kali.

2,65 Grm. kohlen-saures Natron sind im Systeme = 50 CC. Normal. Die 3fache Menge der auf 100 CC. Flüssigkeit verbrauchten CC. ziehe von 50 CC. ab, und berechne den Rest auf Gyps, indem die CC. mit 0,086 multiplicirt werden, oder auf wasserleeren schwefelsauren Kalk, indem mit 0,068 multiplicirt wird, oder auf Schwefelsäure, indem mit 0,040 multiplicirt wird.

b) Directe Bestimmung.

Digerire eine gewogene Menge Gyps mit überschüssigem kohlen-saurem Natron, filtrire, wasche aus, und bestimme den kohlen-sauren Kalk alkalimetrisch mit Normalsalpetersäure und Normalkali.

Aus dem Filtrat kann mit Salzsäure und Chlorbaryum die Schwefelsäure nach Gewicht bestimmt werden, oder maassanalytisch: Sättige das kohlen-saure Natron mit Salpetersäure, fälle die Schwefelsäure mit salpetersaurem Bleioxyd. Das durch Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit mehrmals ab-gewaschene schwefelsaure Bleioxyd zersetze mit reinem und kohlen-saurem Ammoniak und bestimme das abgewaschene kohlen-saure Bleioxyd alkali-metrisch.

Dreizehntes Kapitel.

Mesotyp (Natrolith).

Zuerst wird der Wassergehalt durch den Gewichtsverlust einer bei 100° C. getrockneten Menge (2 Grm.) durch Glühen bestimmt. Das ge-
glühte Mineral löst sich nicht mehr in Säuren auf. Es muss also eine
neue Portion zur Aufschliessung durch starke Salzsäure benutzt werden.
Man dampft zur Trockne ab und bestimmt die Kieselerde nach Gewicht.
Aus dem Filtrat fällt man die Thonerde mit Schwefelammonium oder
Ammoniak, und bestimmt sie ebenfalls dem Gewichte nach. Das Filtrat
dampft man in der Platinschale zur Trockne, glüht vorsichtig zum völli-
gen Vertreiben des Salmiaks und bestimmt das Chlor im Rückstand mit
chromsaurem Kali und Zehent-Silberlösung. Es wird auf Natron be-
rechnet.

Vierzehntes Kapitel.

Augit, Hornblende.

Das fein gepulverte Mineral wird mit kohlsaurem Kali-Natron
aufgeschlossen, die Masse in Wasser aufgeweicht, in Salzsäure gelöst
und zur Trockne gebracht, dann die unlöslich gewordene Kieselsäure ab-
geschieden und nach Gewicht bestimmt. Man hat die Kieselsäure mit
Salzsäure befeuchtet und zur Oxydation des Eisens und Mangans Chlor-
wasser zugesetzt. Aus der Lösung werden Thonerde, Eisenoxyd und
Manganoxyd durch Ammoniak gefällt, ausgewaschen, geglüht und ge-
wogen.

Die Substanz im Tiegel pulvert man vorsichtig, indem man den Mör-
ser bedeckt und auf einen grossen Bogen weisses Papier stellt, bringt das
Pulver in eine Glasröhre mit seitlichem Rohr, wie sie bei der Chlor-
destillationsanalyse beschrieben ist, und verbindet das Gasableitungsrohr
mit der Absorptionsflasche, welche Jodkalium enthält. Es geht eine dem
Manganoxyd (Mn_3O_4 *) entsprechende Menge Chlor über, welches in
Jodkalium eine äquivalente Menge Jod in Freiheit setzt. Dieses Jod
wird durch zehent-unterschwefligsaures Natron gemessen. 1 CC.
= 0,01147 Grm. Mn_3O_4 . Die Flüssigkeit in der Proberöhre enthält das
Eisen als Chlorid. Dieses wird mit Zink reducirt und mit Chamäleon
gemessen. Der Rest von der Summe der drei Körper nach Abzug des
Mangan- und Eisenoxydes giebt die Thonerde.

Das obige Filtrat von Ammoniak enthält den Kalk und die Bitter-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd 87, S. 260 u. 263.

erde. Der Kalk wird mit Kleesäure gefällt, und die Kleesäure darin (I, S. 186) mit Chamäleon bestimmt. Die Bittererde fällt man mit phosphorsaurem Natron und bestimmt sie als pyrophosphorsaure Bittererde nach Gewicht.

Funfzehntes Kapitel.

Kohlensäure.

I.		II.	
Gramme Kohlensäure.	Cubikcentimeter bei 0°C. u. 760 ^{mm} .	Cubikcentimeter Zehent-Silberlösung.	Cubikcentimeter Kohlensäure bei 0°C. u. 760 ^{mm} .
1	508,48	1	1,119
2	1016,96	2	2,237
3	1525,44	3	3,356
4	2033,92	4	4,475
5	2542,40	5	5,593
6	3050,88	6	6,712
7	3559,36	7	7,830
8	4067,84	8	8,949
9	4576,32	9	10,068

Ueber die Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern sind schon im ersten Theile specielle Methoden und Apparate beschrieben worden. Es ist die sehr genaue Bestimmung der Kohlensäure durch Silber erst nachher entdeckt worden, und wir sind genöthigt, noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

a) In der atmosphärischen Luft.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft hat man bisher nur zwei Methoden angewendet, nämlich die von Saussure und Brunner, und eigentliche Zahlenresultate existiren nur von Saussure*). Seine Methode besteht darin, dass man einen Ballon von ungefähr 20 Litre Inhalt luftleer pumpt, dann die zu untersuchende Luft eintreten lässt, Barytwasser hinzubringt, und nun entweder Stunden lang schüttelt oder unter öfterem Schwenken mehrere Tage lang stehen lässt. Der kohlen saure Baryt wird gesammelt, der an den Wänden haftende mit Salzsäure aufgelöst, und nachdem der erste ausgewaschen und in

*) Poggend. Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. 19, S. 391.

Salzsäure gelöst ist, beide mit schwefelsaurem Natron gefällt und der schwefelsaure Baryt nach dem Gewichte bestimmt, aus welchem man die Kohlensäure berechnet. Beobachtungen und Correctionen über Temperatur und Luftdruck dürfen nicht fehlen.

Die überaus zahlreichen Versuche, die Saussure nach diesem Verfahren angestellt und veröffentlicht hat, sind so übereinstimmend, wie nicht viele, die seitdem gemacht worden sind, und zeugen mindestens für dessen Verlässlichkeit. Als später Brunner *) seine Methode beschrieb, mittelst des Aspirators Luft durch eine Anzahl Röhren zu leiten, welche Absorptionsmittel für Wasser und Kohlensäure enthalten, hat man sich allgemein dieser letzteren zugewendet.

Das Verfahren von Saussure wird in den ausgezeichnetsten Lehrbüchern der Chemie kaum mehr beschrieben, und es finden sich auch keine Zahlenresultate ausser seinen eigenen vor, die nach demselben erhalten worden wären. Die Unbequemlichkeit, einen 20 Litre fassenden Ballon leer zu pumpen, Stunden lang zu schütteln, und noch viele Tage die Absorption abzuwarten, endlich der sehr kostspielige Apparat hatten dieser Methode keinen Eingang verschafft. Gleichwohl existirten auch keine Analysen nach dem mit so vielem Beifalle aufgenommenen Brunner'schen Verfahren, und als Hlasiwetz im Jahre 1856 das Brunner'sche Verfahren zu einer Reihe von Untersuchungen anwenden wollte, fand er die Zahlenresultate unter sich so schwankend und so wenig mit den anerkannten Thatsachen der Wissenschaft in Uebereinstimmung, dass er es als vollkommen unbrauchbar verwerfen musste. Bei genauer Prüfung der einzelnen Theile des Apparates fand er als Hauptfehlerquellen:

- 1) Dass die Schwefelsäure der Trockenapparate Kohlensäure absorbirt.
- 2) Dass die Kalilauge, die die Kohlensäure aufzunehmen bestimmt ist, Sauerstoff absorbirt.
- 3) Dass die Menge der Kohlensäure viel zu gering ist, um die Wägungen so vieler Glasgefässe, die zusammen eine Oberfläche von 7 Quadratdecimeter haben mögen, sicher erscheinen zu lassen.

Als er an die Stelle der Schwefelsäure Chlorcalcium zur Austrocknung der Luft anwandte, fand er, dass der ozonisirte Sauerstoff der Luft häufig Chlor aus dem Chlorcalcium austrieb, und dass das Gewicht der Chlorcalciumröhren nach dem Versuche oft leichter als vor demselben war, weil eben das Aequivalent des Chlors $4\frac{1}{2}$ mal so gross als das des Sauerstoffs ist. Als Herr Hlasiwetz mir privatim von diesen Thatsachen Kenntniss gab, theilte ich ihm ein Verfahren mit, was ich eben ausgeführt hatte, mit der Aufforderung, dasselbe zu seinen Zwecken zu gebrauchen. Dies ist denn auch durch Herrn Dr. Hugo von Gilm unter Leitung des Herrn Hlasiwetz geschehen und in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie der Wissenschaften (Bd. 24, S. 279) mitgetheilt worden.

*) Poggend. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 24, S. 569.

Das Verfahren besteht darin, dass man atmosphärische Luft vermittelst ausfliessenden Wassers durch eine lange, etwas geneigte Glasröhre, welche ein Gemenge von Aetzkali und Baryhydrat im klar filtrirten Zustande enthält, hindurchsaugt, den gebildeten kohlensauren Baryt, ausgewaschen, mit Salzsäure löst, das Chlorbaryum zur Trockne bringt und dann das Chlor mit Zehent-Silberlösung und chromsaurem Kali bestimmt.

Der Absorptionsapparat ist in Fig. 13 dargestellt. Das Rohr hat zwei ungleiche Schenkel, welche jedoch so gestellt sind, dass ihre oberen Enden in einer horizontalen Linie liegen.

Die Luft kommt von der rechten Seite durch eine enge Glasröhre, welche mit ihrer nach oben aufgebogenen Spitze bis in den langen Schenkel reicht. Es steigt die Luft in kleinen Blasen, welche wie eine Perlenschnur ganz regelmässig hintereinander folgen, an dem wenig geneigten Schenkel in die Höhe, so dass die Zeit des Aufsteigens fast eine ganze Minute dauert. Bei der Kleinheit der Blasen ist diese Zeit hinreichend, ihr vollkommen alle Kohlensäure zu entziehen. Aus der Absorptionsröhre tritt die Luft in zwei vorgelegte kleine Woulff'sche Flaschen, welche dieselbe Flüssigkeit wie die Hauptröhre enthalten. Von diesen Flaschen wird bei ruhiger Leitung keine getrübt. Sollte aber auch die der Absorptionsröhre zunächst liegende eine Trübung zeigen, so ist der Versuch doch noch brauchbar, wenn nur die zweite Flasche sich klar hält. An die zweite Flasche ist ein beliebiger Gasometer oder geschlossenes Metallgefäss, welches mit Wasser gefüllt wird, durch eine Kautschukröhre befestigt. Durch Ausfliessen des Wassers entsteht im Innern des Apparates ein verminderter Druck und die Luft tritt durch die enge Röhre rechter Hand ein. Steht der Apparat in einem

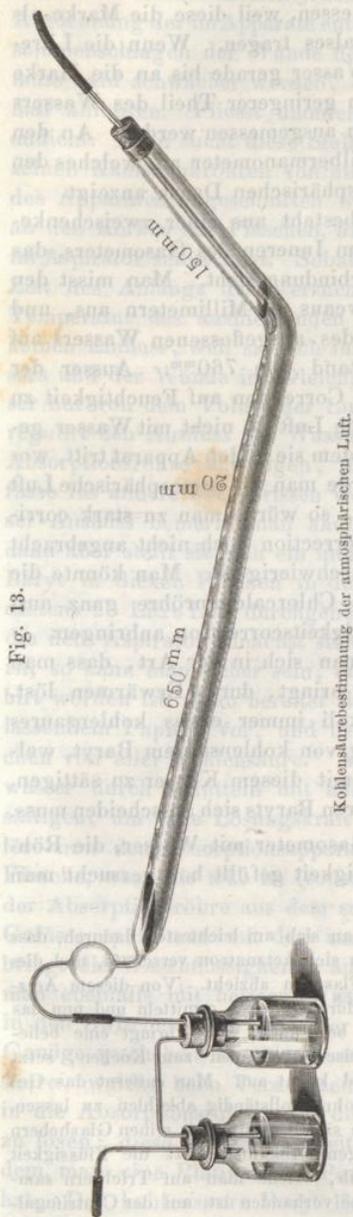


Fig. 13.

Kohlensäurebestimmung der atmosphärischen Luft.

Zimmer, so kann man die Luft von aussen durch eine lange Kautschukröhre in das Zimmer leiten und so ohne alle Störung den Versuch zu Ende führen. Das ausfliessende Wasser wird durch eine 5 Litreflasche aufgefangen und dadurch sehr genau gemessen, weil diese die Marke als einen Kreisstrich am engen Theile des Halses tragen. Wenn die Litreflasche beinahe voll ist, kann man das Wasser gerade bis an die Marke anlaufen lassen. In jedem Falle kann ein geringerer Theil des Wassers in der Flasche durch kleinere Messflaschen ausgemessen werden. An den Gasometer bringt man ein kleines Quecksilbermanometer an, welches den inneren negativen Druck gegen den atmosphärischen Druck anzeigt.

Ein solches Manometer (Fig. 14) besteht aus einer zweiseitenkigen Glasröhre, deren eines Ende mit dem Inneren des Gasometers, das

Fig. 14 äussere mit der Luft in Verbindung steht. Man misst den Unterschied der beiden Niveaus in Millimetern aus, und corrigirt damit das Volum des ausgeflossenen Wassers auf den normalen Barometerstand von 760^{mm}. Ausser der Temperatur wäre noch eine Correction auf Feuchtigkeit zu machen. Die atmosphärische Luft ist nicht mit Wasser gesättigt; sie wird es aber, indem sie in den Apparat tritt, wobei sie sich ausdehnt. Würde man die atmosphärische Luft als ganz trocken annehmen, so würde man zu stark corrigiren. Bis jetzt ist diese Correction noch nicht angebracht worden, weil sie eben sehr schwierig ist. Man könnte die

Manometer. Luft durch eine vorgelegte Chlorcalciumröhre ganz austrocknen und dann die vollständige Feuchtigkeitscorrection anbringen.

Die Absorptionsflüssigkeit bereitet man sich in der Art, dass man in ein dünnes Aetzkali Barytkrystalle *) bringt, durch Erwärmen löst, und nun sogleich filtrirt. Da das Aetzkali immer etwas kohlenensaures Kali enthält, so entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt, welcher den Vortheil hat, die Flüssigkeiten mit diesem Körper zu sättigen, so dass jede neu gebildete Menge kohlensauren Baryts sich ausscheiden muss.

Nachdem man den Aspirator oder Gasometer mit Wasser, die Röhren und Flaschen mit der Absorptionsflüssigkeit gefüllt hat, versucht man

*) Die Krystalle des Barythydrats bereitet man sich am leichtesten dadurch, dass man aus möglichst reinem kohlensaurem Natron sich Aetznatron verschafft, und dies ohne weitere Concentration mit Glashebern in Flaschen abzieht. Von diesem Aetznatron kann man den alkalimetrischen Werth durch Titriren ermitteln und nun das Aequivalent krystallisirtes Chlorbaryum dafür berechnen. Man bringt eine beliebige Menge dieses Aetznatrons in einem gusseisernen Grapen zum Kochen, setzt dann die berechnete Menge Chlorbaryum zu und kocht auf. Man entfernt das Gefäss vom Feuer und lässt bedeckt absetzen, ohne vollständig abkühlen zu lassen. Sobald die Flüssigkeit klar genug ist, zieht man sie vorsichtig mit reinen Glashebern in weithalsige Flaschen ab. Nach vollständigem Abkühlen setzt die Flüssigkeit eine verhältnissmässig grosse Menge Aetzbaryt ab, welche man auf Trichtern sammelt, etwas abspritzt und dann, wenn eine solche vorhanden ist, auf der Centrifugmaschine trocken schwingt.

die Dichtigkeit des Apparates, indem man das Kautschukrohr rechter Hand mit einem Quetschhahne schliesst, und Wasser aus dem Aspirator ausfliessen lässt. Es tritt jedenfalls ein Wasserstrahl aus, theils von der Ausdehnung der im Apparate enthaltenen Luft, theils von einem geringen Zusammenschlagen der Wände des Aspirators. Allein dieser Wasserstrahl muss bald schwächer werden, dann in Tröpfeln übergehen und auf einmal aufhören. Fliesst ununterbrochen Wasser aus, so ist der Apparat undicht. Man sucht diese Stelle, indem man vom Aspirator aus die einzelnen Kautschukröhren von aussen zukneift, wodurch der weitere Theil des Apparates abgeschnitten wird. Man findet so, ob die Undichtheit an den Korken der Flaschen, an den Kautschukröhrenverbindungen oder im Aspirator selbst liegt. Sobald der Apparat dicht ist, bemerkt man die Zeit des Anfangs des Versuches, den Barometerstand und später die Temperatur des ausfliessenden Wassers. Die Temperatur der Luft hat keinen Einfluss, weil sie sich im Apparate mit der Temperatur des Wassers und der Wände ins Gleichgewicht stellt, und das ausfliessende Wasser nur von dem Volum der Luft im Aspirator selbst abhängig ist. Man regulirt den Ausfluss des Wassers so, dass nur einzelne kleine Blasen im Absorptionsrohre aufsteigen, und dass keine Flüssigkeit aus einem Gefässe ins andere übergerissen werde. Bei den ersten 2 bis 3 Litren Wasser-Ausfluss bemerkt man kaum eine Trübung in der Barytflüssigkeit, dann aber stellt sie sich ein und nimmt rasch zu, so dass der kohlen saure Baryt in dicken Flocken in der Flüssigkeit schwimmt. Man lässt mindestens 20 Litre Luft durchgehen, ehe man den Versuch beendigt. Wenn die dem Aspirator zunächst stehende kleine Flasche ganz klar geblieben ist, so kann man sicher sein, dass alle Kohlensäure in der Röhre absorbiert worden ist. Man bereitet sich nun ein kleines Filtrum aus gut durchlassendem Papiere vor, und befreit etwas destillirtes Wasser durch Kochen von aller Kohlensäure. Auch ist es zweckmässig, dieses Wasser durch Schütteln mit kohlen saurem Baryt mit diesem Körper zu sättigen, um jede Lösungskraft auf diesen Körper zu beseitigen. Man löst nun den Absorptionsapparat ab, giesst erst den Inhalt der ersten Flasche, wenn sie trüb ist (sonst nicht) auf das Filtrum, dann den Inhalt der Absorptionsröhre aus dem schwanenhalsartig gebogenen Ende. Die Gefässe spült man mit dem ausgekochten noch heissen Wasser aus und bringt die Waschflüssigkeiten auf das Filtrum. Den Niederschlag wäscht man ebenfalls mit heissem Wasser rasch aus, indem man den Trichter in den Zwischenzeiten mit einer Glasplatte bedeckt hält. Wenn dies zur Genüge geschehen ist, giesst man eine sehr dünne und erwärmte Salzsäure, welche beim Verdunsten in einem Platintiegel nichts hinterlässt, in die Absorptionsröhre, um den noch festhaftenden kohlen sauren Baryt zu lösen; diese Waschflüssigkeit giesst man auf dasselbe Filtrum, nachdem man eine Platin- oder Porcellanschale unter den Trichter gesetzt hat. Der kohlen saure Baryt löst sich leicht unter Aufbrausen auf und filtrirt als Chlorbaryum in die untergesetzte Schale. Man süsst mit heis-

sem Wasser aus, bis die abfließende Flüssigkeit mit Silberlösung keine Reaction mehr giebt. Das saure Chlorbaryum verdampft man zur Trockne, wobei jeder Verlust durch Spritzen sorgfältig zu vermeiden ist. Wasserbad ist das sicherste. Auch kann man mit einem Nürnberger Nachtlisch diese Operation sehr sicher ausführen, wobei die Flamme etwas entfernt sein muss. Stellt man die Platinschale auf ein enges und dickes Drahtnetz, so entsteht ebenfalls bei einer kleinen Weingeistflamme kein Kochen. Die eingetrocknete Masse muss etwas stärker erhitzt werden, um jede Spur freier Säure auszutreiben. Man löst nun das Chlorbaryum in einem Becherglase auf, zersetzt es durch tropfenweise zugesetzte Lösung von reinem schwefelsaurem Natron, bis dies in einem kleinen Ueberschusse vorhanden ist. Man setzt nun chromsaures Kali zu, und titirt das Chlor mit Zehent-Silberlösung. Wenn man das Chlorbaryum nicht durch schwefelsaures Natron zersetzt, so müsste man es ganz durch chromsaures Kali zersetzen, wobei sich hellgelber chromsaurer Baryt bildet, der zwar auch die Austitirung nicht verhindert, aber doch mehr stört, als der ganz weisse schwefelsaure Baryt.

Die verbrauchten Cubikcentimeter Zehent-Silberlösung mit 0,0022 multiplicirt geben die Kohlensäure in Grammen. Diese verwandelt man nach der ersten vorgedruckten Tafel aus Bd. I, S. 120 in Cubikcentimeter von normalen Constanten, d. h. 0° Cent. und 760^{mm} Druck. Um diese Operation abzukürzen, ist in der zweiten, diesem Kapitel vorgedruckten Tafel diese Verwandlung schon für die ersten neun ganzen Zahlen des Zahlensystems voraus ausgeführt. Man berechnet also damit die Cubikcentimeter Zehent-Silberlösung direct in Cubikcentimeter kohlenensaures Gas von 0° Cent. und 760^{mm} Luftdruck. Die durchgesaugte Luft ist ebenfalls auf diese Constanten reducirt worden, und indem man das Volum der Kohlensäure in das der Luft + Kohlensäure dividirt, erhält man das procentische Volumverhältniss der Kohlensäure in der Luft selbst.

Nach diesem Verfahren wurden von Herrn Hugo von Gilm 19 Kohlensäurebestimmungen gemacht, welche zwischen 3,82 bis zu 4,58 Volumtheilen auf 10000 Volumtheile Luft sich bewegen, und im Mittel 4,15 Volum CO_2 auf 10000 Luft ergaben, eine Zahl, die mitten in den Saussure'schen Angaben liegt. Die Uebereinstimmung dicht hintereinander vorgenommener Versuche ist wirklich überraschend, und es scheint hiermit ein sehr leichtes und ganz zuverlässiges Verfahren gegeben.

Es sei mir erlaubt, zwei von mir nach demselben Principe ausgeführte Versuche anzuführen, von denen der erste im Juli 1856 statt fand.

In acht Messungen waren 40294 CC. Wasser ausgeflossen. Der mittlere Druck im Aspirator betrug $761,7^{\text{mm}}$ Barometerstand weniger $25,7^{\text{mm}}$ des Manometers, also 736^{mm} ; die mittlere Temperatur betrug $14,4^{\circ}$ Cent.

Das aus dem kohlensauren Baryt erhaltene Chlorbaryum war = 18,9 CC Zehent-Silberlösung gefunden worden.

Die Berechnung stellt sich nun so:

Die 40294 CC. Luft auf 760^{mm} corrigirt sind = $\frac{40294 \cdot 736}{760} = 39021$ CC.

Diese von 14,4^o Cent. auf 0^o corrigirt sind = 37068 CC. von normalen Constanten.

Die 18,9 CC. Zehent-Silberlösung sind = $18,9 \times 0,0022 = 0,04158$ Grm. Kohlensäure und diese nehmen ein Volum von 21,142 CC. von normalen Constanten ein. Da diese Kohlensäure in der Luft enthalten war, so muss sie noch dazu addirt werden, und die Luft betrug 37089,142 CC. Wollen wir nun die Volumen CO₂ in 10000 messen, so haben wir:

$$37089,142 : 21,142 = 10000 : x$$

$$x = \frac{211420}{37089,142} = 5,7.$$

Demnach enthielt die Luft 5,7 Volum Kohlensäure in 10000 Volumen, eine Zahl, die ebenfalls bei Saussure vorkommt, jedoch schon zu den höheren gehört. Die Luft war nicht vom freien Felde genommen, sondern der Versuch in einem Hofe mitten in der Stadt Coblenz an gestellt.

Bei einem zweiten einen Monat später angestellten Versuche wurden für 20000 CC. Luft von normalen Constanten 9 CC. Zehent-Silberlösung = 10,068 CC. Kohlensäure erhalten. Dies giebt 5,03 Theile auf 10000.

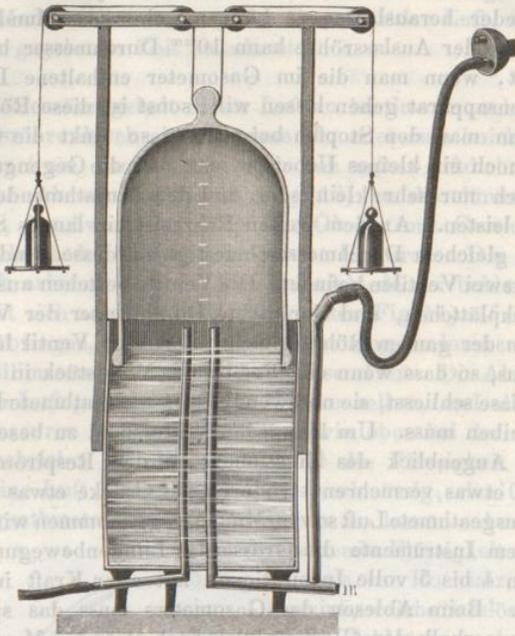
b) In ausgeathmeter Luft.

Die Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure kann leicht in den Kreis maassanalytischer Operationen gezogen werden, da man eine sehr genaue Bestimmung der Kohlensäure in der Silbermethode hat. Es kann hier vorausgeschickt werden, dass die Respirationsliteratur ungemein reich und vollständig ist, und dass die Versuche von Scharling, Andral und Gavarret, Regnault und Reiset, Vierordt, Valentin und Andern in wissenschaftlicher Beziehung fast nichts zu wünschen übrig lassen. Sie bestimmten ebensowohl die ganze Menge der in einer gewissen Zeit ausgeathmeten Kohlensäure, als auch den procentischen Antheil dieser Luft an Kohlensäure. Alle diese Beobachter arbeiteten mit sehr complicirten und kostspieligen Apparaten. Es kommt jedoch hierauf gar nichts an, wenn es sich darum handelt, feststehende unbezweifelte Thatsachen für die Wissenschaft zu gewinnen. Anders stellt sich jedoch die Frage, wenn in einzelnen Fällen zu physiologischen oder pathologischen Zwecken aus der Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure Nutzen gezogen werden soll. Es kann nicht jedem Arzte, welcher solche Fragen stellen will, zugemuthet werden, solche kostbare Apparate anzuschaffen, und es schien wünschenswerth, einfache, leicht zu handhabende

und doch sicher arbeitende Instrumente zu solchen Zwecken zu besitzen. Bei den hierüber angestellten Versuchen stellte es sich vorerst als unzweifelhaft heraus, dass es nicht möglich ist, die Luft, sowie sie aus den Lungen kommt, ohne Weiteres durch die Absorptionsapparate circuliren zu lassen. Der durch den Widerstand der Flüssigkeit veranlasste Druck bringt bei dem Ausathmenden ein so unnatürliches und unbehagliches Gefühl hervor, dass man diesen Versuchen, wenigstens in Rücksicht auf die Menge der ausgeathmeten Luft, nicht das geringste Zutrauen schenken könnte. Sodann ist die Absorption der mit einem permanenten Gas stark verdünnten Kohlensäure so langsam, dass bei der grossen Menge der ausgeathmeten Luft dieselbe nicht lange genug in den Apparaten verweilen kann, sondern von der nachfolgenden fortgedrängt wird, ehe sie ihre Kohlensäure abgegeben hat. Als vier mit Kali-Baryt gefüllte Absorptionsflaschen hintereinander gestellt wurden, zeigte die letzte noch bedeutende Fällungen. Bei einer noch grösseren Anzahl war der Widerstand gar nicht mehr zu überwinden. In einen im Gleichgewichte schwebenden Respirometer (Fig. 15) athmete ich in einem Zuge 3300 bis 3600 CC. Luft aus, und füllte bei ruhigem Athmen einen Gasometer von 47 Litre Inhalt in vier Minuten. Es würde dies auf die Stunde 705 Litre Luft betragen. Solche Mengen können allerdings nicht binnen einer Stunde durch Apparate von noch handlichen Dimensionen durchgetrieben werden. Es stellte sich also als nothwendig heraus, die Messung der ausgeathmeten Luft und ihre Analyse zu trennen. Was nun die Messung betrifft, so könnten wir diesen Theil den Physiologen und Aerzten überlassen. Da jedoch diese Apparate sehr selten vorkommen, so dürfte eine Anleitung zu ihrer Construction und ihrem Gebrauch nicht ungern von manchem gesehen werden. Ein solehes Instrument, welches auch den Namen Respirometer trägt, weil man die Capacität der Lungen damit messen kann, ist ein im Gleichgewicht schwebender Gasometer (Fig. 15) mit graduirter Glocke. Der Haupttheil ist eine möglichst cylindrische Glocke von Glas mit einem starken Knopf an der Spitze. Sie muss stark von Glas sein. Erst wenn man diese Glocke besitzt, beginnt man mit der Zurichtung des Apparates, da alle andern Theile sich nach Maass herstellen lassen. Der Durchmesser der Glocke kann 220 bis 250^{mm} sein, und ihre Höhe 400 bis 450^{mm}. Diese Glocke muss an ihrem untern Rande mit Blei beschwert werden, weil sie sonst nicht stabil schwimmt, sondern umzuschlagen droht, was sich durch ein schiefes Anlegen an das Wassergefäss zu erkennen giebt. In dieser Lage können die Grade nicht abgelesen werden. Diese Beschwerung mit Blei ist sehr schwierig anzubringen, und es wäre zu wünschen, dass solche Glocken mit einem schweren Glasrande schon in der Glashütte angefertigt würden. Dicke, kreisförmig gebogene Bleiplatten mit untergelegtem Leder können an die Glocke angebunden oder gekittet werden. Die Glocke muss nun graduirt werden. Man stürzt sie um, und setzt sie auf ein Lager, dass ihr oberer Rand ganz horizontal liegt, was durch eine in zwei zu einander rechtwinkligen

Richtungen aufgelegte Libelle gefunden wird. Man misst nun ganze Litreflaschen Wasser sorgfältig hinein und bezeichnet den Wasserstand

Fig. 15.



Respirometer.

aussen an einem aufgeklebten Papierstreifen durch einen Bleistiftstrich. In dieser Art misst man die Glocke voll. Die Bleistiftstriche werden nachher, wenn die Glocke horizontal liegt, mit einem Diamantgriffel sorgfältig auf das Glas übertragen und mit Zahlen nach Tausenden von CC. bezeichnet. Die Zwischenräume zwischen 2 Tausenden theilt man mit einem Zirkel in 10 oder 5 gleiche Theile, und hat so 100 oder 200 CC. direct auf der Glocke stehen. Man kann noch leicht 10 CC. abschätzen, was bei den grossen hier vorkommenden Zahlen eine genügende Schärfe giebt.

Diese Glocke wird von Gegengewichten, die über Rollen gehen, in dem Gerüste getragen, wie dies aus der Zeichnung ohne Weiteres klar ist. Das äussere Wassergefäss wird aus starkem Zinkblech gemacht, und hat an der vordern Seite ein eingekittetes schmales aber so langes Fenster, als das Gefäss selbst hoch ist, um den Stand des Wassers in der Glocke beobachten zu können. Da die Glocke an zwei Schnüren hängt, so kann sie sich nicht drehen, und die darauf geschriebenen Striche und Zahlen bleiben immer vor dem Glasfenster. Die Zu- und Ableitungsröhren gehen in der Mitte durch den Boden. Die Einathmungsröhre

soll mindestens 20^{mm} weit sein. Der Theil unter dem Boden neigt sich nach aussen, und ist mit einem Korke oder einer aufgeschraubten Kappe geschlossen. Es hat dies den Zweck, übergetretenes und durch Einathmen condensirtes Wasser, sowie auch nach jedem Versuche die Luft selbst wieder herauslassen zu können, ohne das Mundstück abzulösen. Die zweite oder Auslassröhre kann 10^{mm} Durchmesser haben. Sie wird gebraucht, wenn man die im Gasometer enthaltene Luft durch einen Absorptionsapparat gehen lassen will; sonst ist diese Röhre verschlossen.

Wenn man den Stopfen bei *m* löst, so sinkt die Glocke herunter, falls sie noch ein kleines Uebergewicht über die Gegengewichte hat. Dies soll jedoch nur sehr klein sein, um dem Ausathmenden keinen Widerstand zu leisten. An dem weiten Rohre ist ein langes Stück Kautschukrohr von gleichem Durchmesser befestigt, an dessen Ende sich ein Mundstück mit zwei Ventilen befindet. Die Ventile bestehen aus schief liegenden Kautschukplättchen, und der lichte Durchmesser der Ventile ist mindestens dem der ganzen Röhre gleich. Das eine Ventil lässt Luft ein, das andere aus, so dass wenn eine Person das Mundstück in den Mund nimmt und die Nase schliesst, sie nothwendig alle ausgeathmete Luft in den Gasometer treiben muss. Um hier jeden Widerstand zu beseitigen, kann man auch im Augenblick des Einathmens in den Respirometer die Gegengewichte etwas vermehren, wodurch die Glocke etwas Steigkraft erhält, und die ausgeathmete Luft so vom Munde weggenommen wird. Zunächst wird mit diesem Instrumente die Grösse der Lungenbewegung gemessen, indem man 4 bis 5 volle Inspirationen mit aller Kraft in den Gasometer austreibt. Beim Ablesen des Gasometers muss das sperrende Wasser in und ausserhalb der Glocke gleich hoch stehen. Man kann dies jedesmal leicht durch Ziehen an den Gewichten oder Drücken auf den Knopf der Glocke erreichen. Die innere Luft hat alsdann atmosphärische Spannung. Dividirt man die Summe der ausgeathmeten Cubikcentimeter Luft durch die Zahl der Athemzüge so erhält man die Grösse der cubischen Lungenbewegung. Es ist auffallend, wie sich schon durch diese Zahlen die verschiedenen Individuen nach Geschlecht, Alter, Musculatur unterscheiden, und zwar ganz entsprechend der Ansicht, die man von der Körperkraft eines Menschen durch äussere Anschauung und Umgang gewonnen hat. Es soll nun auch die Quantität der normal ausgeathmeten Luft ermittelt werden. Hierbei muss der Ausathmende sich einige Uebung verschaffen, damit er den ganz ungezwungenen Rhythmus seiner Athembewegungen beibehalte, und man notire die ersten Versuche lieber gar nicht. Wenn er diese Uebung erlangt hat, nimmt er das Mundstück in den Mund, eine andere Person notirt den Stand einer Secundenuhr und giebt dem Athmenden ein Zeichen, dass er beginnen soll. Er hält nun die Nase zu, und athmet ganz ruhig, was am besten erreicht wird, wenn er nicht an den Versuch, sondern an ganz andere Dinge denkt. Sobald der Gasometer beinahe ganz gefüllt ist, unterbricht die leitende Person den Versuch mit einem Zeichen und mit Notirung der Zeit. Die Anzahl

der Athemzüge kann die leitende Person ebenfalls zählen, indem der Gasometer bei jedem Athemzuge ruckweise aufsteigt. Man lässt nun den Gasometer wieder heruntersinken, indem man den Stopfen bei *m* löst und die Schalen etwas erleichtert, und der Versuch kann beliebig oft wiederholt werden. Man erfährt so die ganze Quantität der Luft, welche ein Mensch in einer gegebenen Zeit ausathmet.

Um den Kohlensäuregehalt dieser Luft zu bestimmen, schliesst man die Einathmungsröhre durch eine Klemme ab, oder man knickt das elastische Rohr scharf um, wodurch es sich von selbst luftdicht schliesst, und befestigt den Absorptionsapparat (Fig. 13) an die dünnere Röhre des Gasometers, beschwert den Kopf der Glocke mit Gewichten und drückt die Luft durch den Absorptionsapparat hindurch. Die Spannung der inneren Luft erkennt man an dem Unterschiede der beiden Wasserniveaus. Es lässt sich auch das kleine Manometer (Fig. 14) auf dieser Ausblasungsröhre anbringen, wodurch man die Spannung der inneren Luft über die äussere in Millimetern von Quecksilber ablesen kann. Die Ablesung der durchgetriebenen Luft geschieht an der Glocke selbst, und die Bestimmung des kohlensauren Baryts durch Silber wie oben bei der atmosphärischen Luft beschrieben worden ist. Damit die Flüssigkeit im Gasometer selbst keine Luft absorbire, ist es zweckmässig, den Gasometer vorher mit ausgeathmeter Luft gefüllt stehen zu lassen. Auch wendet

Fig. 16.

man als sperrende Flüssigkeit eine Salzlösung an, etwa von Kochsalz, Chlorealcium, Chlorzink, welche Salzlösungen un-
gemein wenig Kohlensäure absorbiren.

Wenn man auf die Messung der ganzen Summe der ausgeathmeten Luft verzichtet, und nur den procentischen Gehalt an Kohlensäure ermitteln will, so kann man mit einem viel kleinern Apparate zum Ziele kommen.

Man bediene sich zu diesem Zwecke einer Litreflasche, welche mit ausgeathmeter Luft gefüllt wird. Diese Flasche ist leer (Fig. 16) und wird durch eine weite Glasröhre mit Luft gefüllt. Man sorge dafür, dass der neben der Einathmungsröhre befindliche freie Raum des Halses der Flasche keinen grösseren Querschnitt als die Röhre selbst habe, indem man diese dick genug wählt. Man nimmt das freie Ende der Röhre in den Mund und athmet stark in die Flasche, während man beim Einathmen die Röhre



Für ausgeathmete Luft.

einen Augenblick aus dem Munde nimmt. Die ausgeathmete Luft verdrängt die in der Flasche enthaltene Luft vom Boden anfangend nach oben, und wenn gleich hier eine Vermischung stattfindet, so muss doch bald, da die neu hinzukommende Luft wieder ausgeathmet ist, die Flasche mit dieser Luft vollkommen gefüllt sein. Zweckmässig ist es, die Flasche verkehrt, mit der Oeffnung nach unten, zu halten, weil alsdann das condensirte Wasser von selbst abfließt. Während man die Einathmungsröhre auszieht, bläst man noch stark in die Flasche, so dass beständig ein Strom Luft zum Halse hinaus geht. Im selben Augenblicke, wo man die Einathmungsröhre entfernt, setzt man die mit Kali-Baryt gefüllte Glasröhre (Fig. 17), die mit einem die Flasche genau schlies-

Fig. 17.



Kalium-nachfließröhre.

senden Korkstopfen und am andern Ende mit einem Kautschukrohr und Quetschhahn versehen ist, auf die Flasche und schließt so die innere Luft vollkommen ab. Oeffnet man nun den Quetschhahn an dieser Röhre, so fließt etwas Absorptionsflüssigkeit in die Flasche und trübt sich im Augenblicke. Durch diese Absorption entsteht in der Flasche eine Luftverdünnung, und bei einer zweiten Oeffnung des Quetschhahns strömt die Absorptionsflüssigkeit im Strahle in die Flasche. Durch Umschwenken und Stehenlassen bewirkt man in kurzer Zeit eine vollständige Absorption der Kohlensäure, und da die Flasche hermetisch verschlossen ist, kann man den Versuch jede beliebige Zeit stehen lassen. Bei genügendem Schütteln ist die Absorption in $\frac{1}{4}$ Stunde zuverlässig beendigt, und man kann zur Bestimmung des kohlen-sauren Baryts übergehen. Man bereitet sich ein kleines Filtrum auf einem mit einer Glasplatte zu bedeckenden Trichter vor, gießt den Inhalt der Flasche auf dieses Filtrum, spült mit heissem, frisch ausgekochtem Wasser nach und süsst vollständig aus, bis die ablaufende Flüssigkeit rothes Lakmuspapier nicht mehr bläut. Man löst nun den kohlen-sauren Baryt in Salzsäure auf, filtrirt und verfährt wie oben bei der atmosphärischen Luft. Es ist nun wohl der Mühe werth, bei einem neuen und so sehr abgekürzten Verfahren einige wirkliche Versuche zu registriren.

Eine vollgeathmete Flasche fasste 970 CC. und zeigte beim Abschließen 19° Cent. bei 752 Millim. Barometerstand. Corrigiren wir die 970 CC. von 19° C. auf 0° C., so geben sie 906,5 CC. und von 752 Millim. auf 760 Millim. 897 CC.

Der kohlen-saure Baryt in Chlorbaryum verwandelt und mit schwefelsaurem Natron im Ueberschusse zersetzt, gebrauchte 27,4 CC. Zehent-Silberlösung. Diese entsprechen $27,4 \times 0,0022 = 0,06028$ Grm. Kohlensäure, und diese nehmen ein Volum von 30,651 CC. ein.

Nun ist $897 : 30,65 = 100 : 3,42$.

Die ausgeathmete Luft enthielt also 3,42 Proc. kohlen-saures Gas.

Bei einem zweiten Versuche mit derselben Flasche wurden 27,3 CC. Zehent-Silberlösung, also fast ganz dieselbe Menge gebraucht.

Eine Flasche, welche genau bis an den Stopfen 1000 CC. enthielt, gab bei 750^{mm} Bar. und 20° Cent. eine Menge kohlensauren Baryt, welcher durch 30,15 CC. Zehent-Silberlösung gemessen war. Nach Anbringung aller Correctionen berechnet sich die Kohlensäure zu 3,67 Procl. des Volums der Luft, sehr nahe mit den ersten Versuchen übereinstimmend.

Wenn man die ausgeathmete Kohlensäure kleiner Thiere bestimmen will, so kann man sich dazu leicht einen passenden Apparat verschaffen. Es giebt Luftpumpen-Glocken mit zwei gegenüberstehenden Tubuli, deren man sich zum Durchschlagen des elektrischen Funkens durch Gasarten und das Vacuum bedient. Eine solche auf einem geschliffenen Glasteller stehende Glocke (Fig. 18) nimmt das Thier sammt seiner

Fig. 18.



Respiration kleiner Thiere.

Nahrung auf. An den einen Tubulus (rechts) befestigt man eine mit Kalk-Glaubersalz gefüllte Glasröhre, um alle Kohlensäure der atmosphärischen Luft aufzunehmen. An die andere Seite befestigt man den unter Fig. 13 beschriebenen Absorptionsapparat, und diesen setzt man mit einem Aspirator in Verbindung. Man kann zu diesem Zwecke den Respirometer aus Fig. 15 anwenden, indem man das engere Kautschukrohr anlegt, das weitere aber verschliesst, und die Schalen mit schwereren Gewichten belastet, wodurch er zum Aspirator wird.

Da die Bestimmung der Kohlensäure nach diesen Methoden so un-
gemein scharf ist, so liessen sich eine Menge interessanter Fragen noch einmal an dieselben stellen, z. B. die Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure von Insecten, Larven, von reifen Früchten, von Pflanzen bei Nacht etc., und es dürfte nicht schwer fallen, mit Beibehaltung des Principis leicht die Apparate zu den einzelnen Zwecken passend zu machen.

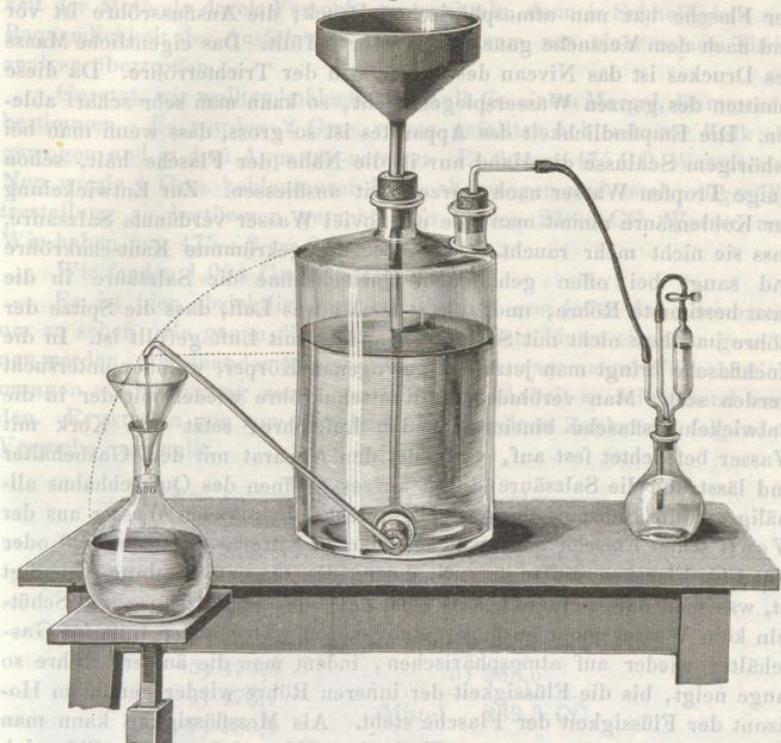
Bestimmung der Kohlensäure und kohlensaurer Salze aus dem Gasvolum.

Die Bestimmung des aus einer gegebenen kohlensauren Verbindung durch Säuren entwickelten Gases ist mit Anwendung des näher zu beschreibenden Apparates eine so ungemein leichte Operation, dass es nahe lag, dieselbe zu einer maassanalytischen zu gestalten, um daraus praktischen Nutzen zu ziehen. Hat man die in einem Körper enthaltene Kohlensäure entwickelt, so erhält man dieselbe mit Wasserdampf gesättigt unter einem bestimmten Drucke und von einer bestimmten Temperatur. Der Physiker bringt an dem gemessenen Volum die Correctionen der Feuchtigkeit, des Barometerstandes und der Temperatur an, um das Volum der Kohlensäure im trockenem Zustande bei 760^{mm} Druck und bei 0° C. zu erhalten. Wir suchen uns von diesen Correctionen, welche zehnmal soviel Zeit als die Operation der Entwicklung und Messung hinwegnehmen, dadurch frei zu machen, dass wir gleich vorher oder nachher eine bestimmte Menge einer reinen kohlensauren Verbindung in demselben Apparate und unter genau denselben Umständen zersetzen, und das daraus entwickelte kohlensaure Gas messen. Wollen wir den Gehalt eines Körpers an Kohlensäure bestimmen, so nehmen wir zum Gegenversuch und als Titresubstanz eine solche Menge reines kohlensaures Natron oder kohlensauren Kalk oder kohlensauren Baryt, welche genau 1 Grm. Kohlensäure enthalten. Wollen wir aus der Kohlensäure sogleich die kohlensaure Verbindung berechnen, so wägen wir von der reinen kohlensauren Verbindung 1 Grm. ab, und messen die daraus entspringende Kohlensäure.

Wir haben nun zunächst den Zersetzungs- und Messapparat genauer zu betrachten. Eine Woulf'sche Flasche von 2 bis 3 Litre Inhalt, welche nahe an dem Boden einen Tubulus hat, ist in einem ihrer Hälse mit einem Eingusstrichter versehen, dessen gläserne Röhre bis nahe an den Boden der Flasche führt. Der zweite seitliche Hals ist mit einer im rechten Winkel gebogenen Glasröhre versehen, welche das Gas zuleiten soll. In dem am Boden befindlichen Tubulus geht eine Glasröhre mit harter Reibung durch einen Kork. Diese Glasröhre hat die Länge der Flasche bis an den Kork, und ist mit zwei kleinen im rechten Winkel nach entgegengesetzten Seiten umgebogenen Enden versehen. Die Glasröhre lässt sich im Korke drehen, aber nicht der Kork in dem Tubulus, was man dadurch leicht erreicht, dass man die Oeffnung im Korke so weit macht, dass der Kork fester in dem Tubulus, als die Glasröhre im Korke sitzt. Das Entwicklungsgefäß ist eine gewöhnliche, etwas weithalsige Kochflasche, deren Hals mit einem sehr guten Korke versehen ist. In diesem Korke sind drei Bohrungen. Durch die eine entweicht das entwickelte Gas in die Woulf'sche Flasche, durch die zweite geht die mit Salzsäure angefüllte und oben durch einen Quetschhahn verschlossene Röhre, und die dritte dünne Glasröhre hat den Zweck, soviel Luft aus dem Apparate in die Salzsäureröhre zu las-

sen, als aus dieser Salzsäure ausfließt. Es wird dadurch das innere Volumen des Apparates durch Hinzulassen ungemessener Mengen Salzsäure

Fig. 19.



Kohlensäure aus dem Volum bestimmt.

nicht im geringsten geändert. Die Bedeutung des Apparates ist hieraus schon klar: es fließt aus der gebogenen Röhre ebensoviel Flüssigkeit aus, als sich Kohlensäure entwickelt hat, und man hat nur die ausgeflossene Menge Flüssigkeit genau zu messen.

Der Versuch selbst wird in folgender Art angestellt. Erst muss der Apparat auf luftdichten Schluss geprüft werden; zu diesem Zwecke neigt man die Ausflussröhre, während der ganze Apparat zusammensteht, tief herab. Es fließt dann etwas Flüssigkeit aus. Hört das Ausfließen plötzlich auf und kommen keine Tropfen nach, so ist der Apparat dicht. Fließen immer Tropfen aus, so ist eine Undichtheit vorhanden. Man kneift nun die verbindende Kautschukröhre fest zusammen. War die Undichtheit im Entwicklungsgefäße, so hört nun das Tröpfeln auf; im Gegentheile war sie an den beiden Korken der Woulf'schen Flasche. Da diese niemals gelüftet zu werden brauchen, so kann man sich durch jedes Mittel, Kitt und Blase, ihrer Dichtheit versichern. Schliesst der Apparat gut, so kann man zum Versuche übergehen. Man löst die Entwicklungs-

flasche ab, indem man sie aus der Kautschukröhre zieht, und neigt die Ausflussröhre an der Woulf'schen Flasche, bis sie auf dem Niveau der Wasserfläche steht und einige Tropfen Wasser ausfliessen. Die Luft in der Flasche hat nun atmosphärischen Druck; die Ausflussröhre ist vor und nach dem Versuche ganz mit Wasser gefüllt. Das eigentliche Maass des Druckes ist das Niveau des Wassers in der Trichterröhre. Da diese inmitten des ganzen Wasserspiegels steht, so kann man sehr scharf ablesen. Die Empfindlichkeit des Apparates ist so gross, dass wenn man bei gehörigem Schlusse die Hand nur in die Nähe der Flasche hält, schon einige Tropfen Wasser nach kurzer Zeit ausfliessen. Zur Entwicklung der Kohlensäure nimmt man eine mit soviel Wasser verdünnte Salzsäure, dass sie nicht mehr raucht. Man löst die gekrümmte Kautschukröhre und saugt bei offen gehaltenem Quetschhahne die Salzsäure in die dazu bestimmte Röhre, und zuletzt noch etwas Luft, dass die Spitze der Röhre im Glase nicht mit Salzsäure, sondern mit Luft gefüllt ist. In die Kochflasche bringt man jetzt den gewogenen Körper, welcher untersucht werden soll. Man verbindet die Kautschukröhre wieder mit der in die Entwicklungsflasche hineinreichenden Luftröhre, setzt den Kork mit Wasser befeuchtet fest auf, verbindet den Apparat mit dem Gasbehälter und lässt nun die Salzsäure durch kurzes Oeffnen des Quetschhahns allmählig auf die Substanz fliessen. Es fliesst nun sogleich Wasser aus der Woulf'schen Flasche aus, welches man in Litreflaschen oder 500 oder 300 CC. Flaschen auffängt. Nachdem die Gasentwicklung beendigt ist, was man daran erkennt, dass beim Zulassen von Salzsäure und Schütteln kein Wasser mehr ausfliesst, stellt man den Druck der Luft im Gasbehälter wieder auf atmosphärischen, indem man die äussere Röhre so lange neigt, bis die Flüssigkeit der inneren Röhre wieder genau im Horizont der Flüssigkeit der Flasche steht. Als Messflüssigkeit kann man eine concentrirte Lösung von Kochsalz, Chlorecalcium oder Chlorzink nehmen, oder noch besser reines Wasser mit einer dünnen Schichte Mandelöl bedeckt.

Es kommt nun auf die genaueste Messung des ausgeflossenen Wassers an. Zu diesem Zwecke lässt man aus einer gut getheilten Quetschhahnbürette Wasser in die geaichte Flasche fliessen, bis diese bis zur Marke im Halse gefüllt ist. Das aus der Bürette ausgeflossene Wasser zieht man vom Gehalte der gemessenen Flasche ab, um das Volum des ausgeflossenen Wassers zu erhalten. In diesem ist eine kleine Menge enthalten, welche nicht dazu gehört, nämlich diejenige, welche das innere Trichterrohr auf die Höhe füllte, um welche der Wasserspiegel in der Woulf'schen Flasche gesunken ist. Dieser Fehler ist sehr klein, und nur bei absoluten Messungen zu beachten. Bei allen Messungen nach Art des Titirverfahrens ist er proportional der Menge des ausgeflossenen Wassers und also in beiden Angaben gleichmässig enthalten. Man kann ihn corrigiren, wenn man sich ein Stück der inneren Röhre zur Seite gelegt hat, und dies ebenso hoch von dem ausgeflossenen Wasser

füllt, als der Wasserspiegel gesunken ist, und nun erst zur Messung des ausgeflossenen Wassers schreitet.

Es kam nun darauf an, den Grad der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Methode durch Versuche zu ermitteln, denn in Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Ausführung wird sie kaum von einer reinen Titiranalyse übertroffen.

Gesetzt, wir wollten kohlen-sauren Kalk (in einem Mergel, Dammerde) bestimmen. Es wurden 2 Grm. reiner gefällter kohlen-saurer Kalk abgewogen und in dem Apparate zersetzt. Es flossen 475 CC. Wasser aus. Nun wurde 1 Grm. kohlen-saurer Kalk abgewogen und nach obiger Titrestellung zu bestimmen gesucht. Es flossen 238,6 CC. Wasser aus. Wir haben nun $475 : 2 = 238,6 : x$.

Wir fanden 1,004 Grm. statt 1 Grm.

Es ist hier absichtlich nur ein Versuch von jeder Art genommen, um zu sehen, wie genau die Resultate, die dicht hinter einander gewonnen werden, mit einander stimmen; denn wenn man mehrere Titrestimmungen als Bedingung setzte, so würde die Arbeit zu zeitraubend werden. Es wurden nun zum Vergleich der einzelnen Zahlen die folgenden Versuche angestellt.

2 Grm. kohlen-saurer Kalk.	1 Grm. kohlen-saurer Kalk.
1) 465 CC.	1) 238,6 CC.
2) 475	2) 238,3
3) 481,2	3) 240,4
4) 482,4	4) 240,6
5) 473,3	5) 238,6
6) 475,7	
7) 480,4	Mittel 239,3 CC.

Mittel 476,1 CC.

Berechnen wir das eine Gramm aus der Mittelzahl der zwei Gramm, so erhalten wir wieder 1,004 Grm. statt 1 Grm. Lassen wir aus der ersten Reihe den ersten Versuch, als zu weit vom Mittel entfernt, weg, so ist das neue Mittel der sechs übrigen Versuche 478 CC., und darnach berechnet sich das eine Gramm kohlen-saurer Kalk zu 1,0016 Grm., und nehmen wir die am weitesten auseinander stehenden Resultate beider Reihen, nämlich aus der ersten Reihe den fünften, aus der zweiten den vierten Versuch, so berechnet sich daraus 0,9974 Grm. kohlen-saurer Kalk statt 1 Grm. Es ist also in den zwei ungünstigsten Fällen der Fehler $\frac{1}{4}$ Proc., im günstigsten nur $\frac{16}{100}$ Proc.

Um den Gehalt einer Ackererde an kohlen-saurem Kalk zu ermitteln, wurden jedesmal 10 Grm. der getrockneten Erde in dem Apparate zersetzt. Das ausgeflossene Wasser betrug

- 1) 160 CC.
- 2) 160,5 „

Nach dem obigen Ansatz von 476,1 CC. Kohlensäure = 2 Grm. kohlensaurer Kalk geben:

160 CC. CO_2 0,672 Grm. = 6,72 Proc. kohlensaurer Kalk,
und 160,5 „ „ 0,674 „ = 6,74 „ „ „ „

Es solle der Kohlensäuregehalt einer *Magnesia carbonica* bestimmt werden.

Zur Titrestellung wurde 1 Grm. reiner kohlensaurer Kalk, welcher 0,44 Grm. Kohlensäure enthält, im Apparate zersetzt. Das ausfliessende Wasser wurde in einer 300 CC. Flasche aufgefangen, und es mussten noch 58 CC. Wasser hinzugelassen werden, um die Flasche zu füllen. Es waren also 242 CC. Wasser ausgeflossen.

Wurde nun 1 Grm. *Magnesia carbonica* zersetzt, so flossen unter denselben Verhältnissen 187 CC. Wasser aus, indem noch 113 CC. Wasser in die 300 CC. Flasche mussten zugelassen werden. Wir haben nun:

$$242 \text{ CC.} : 0,44 \text{ Grm. CO}_2 = 187 \text{ CC.} : x \text{ Grm. CO}_2.$$

woraus $x = \frac{187 \cdot 0,44}{242} = 0,34 \text{ Grm. CO}_2 = 34 \text{ Proc.}$,

was mit den bekannten Analysen dieses Körpers sehr gut stimmt.

Nimmt man ein Gramm chemisch reines kohlensaurer Natron als Ausgangspunkt, so kann man mit der daraus gewonnenen Zahl den Gehalt an kohlensaurer Natron in einer Soda ermitteln. Die Antwort hat alsdann die besondere Bedeutung, dass die gewonnene Zahl nur das Natron angiebt, welches im einfach kohlensaurer Zustande vorhanden ist, denn reines Natron entwickelt keine Kohlensäure. Wäre Bicarbonat darin enthalten, so wäre die Antwort falsch, wenn man auf ein einfaches Carbonat berechnete. Es liesse sich so die Kohlensäure einer ätzenden Lauge ermitteln; allein dazu haben wir weit genauere Mittel in der Maassanalyse kennen gelernt, und die Methode findet ihre eigentliche Anwendung, wenn viele Analysen derselben Art vorkommen, bei denen man sich mit einer sogenannten praktischen Genauigkeit begnügt.

Ein ähnliches Princip zur Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Kalksteinen, Erden, Mergel und dergl. ist von Dr. Pinkus in Insterburg vorgeschlagen worden. Er misst die Spannung der entwickelten Kohlensäure durch eine gehobene Quecksilbersäule bei gleichbleibendem Volum, während in dem vorhin beschriebenen Apparate dies Volum bei gleichbleibender Spannung gemessen wird.

Der Apparat von Dr. Pinkus besteht aus einer zweihalsigen Flasche (Fig. 20), von denen der eine fast horizontal steht und mit einem sehr gut schliessenden Glasstöpsel geschlossen ist. Auf dem geraden Halse sitzt mittelst einer eingekitteten Hülse mit Ueberwurfschraube und Konus ein an beiden Seiten offenes Barometerrohr mit Glaskugel in der Mitte. Die herabreichenden Schenkel dieser Glasröhre sind mit Quecksilber bis an den Anfangspunkt der Scala gefüllt. An der Flasche befindet sich eine horizontale Marke, bis zu welcher die Flasche mit Salzsäure oder Salpetersäure gefüllt ist. Sie ist dann für 15 bis 20 Versuche in Ordnung.

Eine denselben Zweck erreichende Construction ist in Fig. 21 abgebildet. Die grosse Flasche enthält selbst das Quecksilber, und dies

wird durch den Druck des entwickelten Gases in die Glasröhre hineingetrieben. Auf dem Quecksilber liegt eine Schicht starker aber nicht rauchender Salzsäure bis zu einem Striche. Man misst die Quecksilbersäule von dem Niveau in der Flasche bis zu der Höhe in der Glasröhre nach Millimetern aus, und erhält so den Druck des Gases. Der Versuch wird in der Art angestellt, dass man die zu untersuchende abgewogene Probe in Filtrirpapier einwickelt, in den Hals der Flasche einsteckt, und dann mit einer Bewegung sowohl das Papierconvolut herunterschiebt, als auch zugleich die Flasche schliesst. Das Queck-



Dr. Pinkus' Apparat.

silber beginnt sogleich zu steigen, und steigt bis alle kohlensaure Salze zersetzt sind. Es erreicht dann die höchste Höhe und sinkt nachher wegen eintretender Absorption etwas herunter. Die Operation ist ungemein einfach und leicht auszuführen, sowie auch die Zahlen sehr gut abzulesen. Eine Unsicherheit entsteht durch die zunehmende Absorption, für die man wegen der sich ändernden Zusammensetzung der Flüssigkeit keine Rechnung tragen kann. Herr Dr. Pinkus empfiehlt, um die Absorption zu vermindern, die Säure mit quarzigem Sande zu vermischen.

Die gehobene Quecksilbersäule ist das Maass des Druckes der Luft im Apparate. Da die Quecksilberröhre gegen den Inhalt der Flasche sehr klein ist, so nimmt man an, das Volum bliebe constant. Unter dieser Voraussetzung ist die Druckhöhe gleich der Spannung der Luft im Apparate. Dieser Druck entsteht aus dem einfachen Barometerdrucke, den die Luft bei Schliessung des Apparates hatte, und dem in demselben Raum comprimirt Kohlensäuren Gase. Gesetzt, das Luftvolum in der

Flasche betrüge 200 CC. und es entwickelten sich aus dem kohlen-sauren Salze auch 200 CC., so ist der innere Druck gleich 2 Atmosphären, und das Quecksilber muss in der senkrechten Röhre um eine Barometerhöhe steigen. Entwickeln sich nur 100 CC. kohlen-saures Gas, so ist der innere Druck 300, wenn der äussere 200 ist. Es verhält sich alsdann $200 : 300 = 760^{\text{mm}} : 1140^{\text{mm}}$, d. h. der innere Druck ist 1140^{mm} . Ziehen wir davon 760^{mm} ab, so bleiben 380^{mm} als die Steighöhe des Quecksilbers in der Röhre, welche 100 CC. kohlen-saures Gas anzeigt. Man ersieht also, dass je kleiner die Flasche ist, desto höher das Quecksilber für eine gleiche Menge kohlen-saurer Verbindungen steigen müsste; und dass man bei einem grossen Luftraume in der Flasche durch Vermehrung des Gewichtes der Probe jede beliebige Höhe erreichen kann.

Es sollte nun scheinen, als ob man die Scala sowohl theoretisch aus den eben entwickelten Sätzen, als auch praktisch durch Anwendung verschiedener gewogener Mengen einer kohlen-sauren Verbindung aufstellen könne. Es lässt sich die Scala jedoch nicht theoretisch feststellen, weil die Absorption ein Hinderniss in den Weg stellt.

Ich habe dieserhalb mehrere Versuche angestellt. 0,5 Grm. reiner kohlen-saurer Kalk hob in drei Versuchen die Quecksilbersäule auf 357, 358 und 359^{mm} , also im Mittel auf 358^{mm} . Das Thermometer zeigte $20,3^{\circ}\text{C}$. und das Barometer 763^{mm} . Der leere Inhalt der Flasche war 236 CC. Obige 0,5 Grm. kohlen-saurer Kalk enthalten 0,22 Grm. Koh-säure, und diese nehmen bei 0°C . und 760^{mm} einen Raum von 111,86 CC. ein, nach Rose's Tafeln. Corrigirt man erst auf $20,3^{\circ}\text{C}$., so erhält man 118 CC.

Dann auf 763^{mm} corrigirt = $116,3$ „
und endlich auf Feuchtigkeit = $118,89$ „

Der Druck im Apparate verhält sich also zum äussern = $236 : 236 + 118,89$ oder $236 : 354,89 = 763 : 1147$.

Ziehen wir 763^{mm} von 1147^{mm} ab, so bleiben Ueberdruck 386^{mm} , während der Versuch 358^{mm} gegeben hat. Es fehlen also 28^{mm} , die auf Rechnung der Absorption kommen.

In ganz gleicher Art fehlten bei 1 Grm. kohlen-saurem Kalk 71^{mm} Quecksilberhöhe. Daraus folgt, dass man die Scala nicht theoretisch anfertigen könne. Es bleibt also nur eine praktische Aufstellung übrig, die ich dem Herrn Erfinder dringend ans Herz gelegt habe, da der Apparat wegen der Leichtigkeit seiner Handhabung wohl einige Mühe zur Beseitigung seiner Mängel verdient.

Sechszehntes Kapitel.

Gusseisen, Stahl, Stabeisen.

1 CC. Zehent-Silberlösung = 0,0006 Grm. Kohlenstoff.

Die wichtigste Bestimmung darin betrifft den Kohlenstoffgehalt. Derselbe kann im Gusseisen in zweierlei Form enthalten sein: als ausgeschiedener Graphit oder chemisch mit dem Eisen verbunden. Bei der Auflösung von Kohleneisen in verdünnter Mineralsäure entwickelt sich ein stinkendes Wasserstoffgas, welches eine gewisse Menge Kohle als Kohlenwasserstoff gebunden enthält; ein anderer Theil bleibt als eine braune, humusartige, im Aetzkali lösliche Substanz zurück. Alle Versuche, den Kohlenstoffgehalt als reine Kohle auszuschneiden und in diesem Zustande zu wägen, gaben unrichtige Resultate, weil dieser Kohlenstoff ungemein hygroskopisch ist, weil er häufig Reste des Lösungsmittels enthält, und weil er nothwendig das im Eisen enthaltene Silicium oder die daraus entstandene Kieselerde enthalten muss. Es bleibt deshalb nichts anderes übrig, als den Kohlenstoffgehalt zu Kohlensäure zu verbrennen, und die Kohlensäure in irgend einer Art zu bestimmen.

Könnte man die drei genannten Eisenarten in ein feines, unfühlbare Pulver verwandeln, so stände nichts entgegen, dieselben in einer Glasröhre mit Asbest gemischt in einem Strome von Sauerstoff zu verbrennen. Da aber das gebildete Eisenoxydoxydul nicht flüchtig ist und den innern Theil des Eisenkörnchens gegen den Zutritt von Luft schützt, so gelingt es nicht, den ganzen Kohlenstoffgehalt auf diesem Wege zu erlangen. Die ausgeglühten Massen entwickeln dann, wenn sie nachher in warmer Salzsäure gelöst werden, meistens ein nach Kohlenwasserstoff riechendes Gas. Es ist deshalb nothwendig, die zu untersuchenden Stoffe erstens einer möglichst feinen Vertheilung zu unterwerfen, und dann das Eisen grösstentheils oder ganz durch ein Lösungsmittel zu entfernen, welches auf die Kohle selbst keinen Einfluss ausübt.

Die feine Vertheilung der Eisenproben bietet grosse Schwierigkeiten.

Vom Gusseisen werden auf dem Ambos mit dem Hammer kleine Stückchen losgetrennt, und diese im Stahlmörser mit Schlussring mit einem schweren Hammer zerquetscht, dann nach öfterem Aufrütteln der Masse durch wiederholte Schläge in ein möglichst feines Pulver verwandelt. Von diesem Pulver sondert man das feinste mit einem Siebe aus Messingdraht ab. Das Sieb ist bei einem Durchmesser von 60 bis 80 Millimeter gross genug und hat einen metallenen Ring, weil man organische Stoffe absichtlich fern hält. Bei der Bestimmung der Kohlensäure durch Silber genügt 1 Grm. des Eisenpulvers. In jedem Falle

muss man sich in einer Operation die hinreichende Menge von Eisenpulver verschaffen, alle Untersuchungen, die man im Sinne hat, damit vornehmen zu können.

Stahl und Schmiedeeisen können in einem Mörser nicht verkleinert werden. Man muss zur Feile schreiten. Wenn der Stahl hart ist, so muss er in einem Tiegel in Sand oder Magnesia eingepackt, ausgeglüht und langsam erkalten gelassen werden. Man steckt das Stück durch steifes Glanzpapier mit aufgebogenem Rande hindurch und befestigt es im Schraubstocke, so dass die Papierkapsel über dem Schraubstocke liegt. Man feilt nun von der oberen Spitze das Pulver ab, wobei man das erste Pulver entfernt, weil die äussere Schicht durch das Glühen eine Veränderung erlitten haben kann, und auch von einer neuen Feile sich Spitzen der Zähne loslösen können. Die Herstellung des Objectes macht hierbei mehr Mühe als die Analyse selbst, und doch kann man sie einem gewöhnlichen Arbeiter kaum übertragen, wenn man der vollkommenen Reinheit des Pulvers sicher sein will.

Die Aufschliessung des gekohlten Eisens geschieht am leichtesten und vollständigsten durch Jod. Nach Kobell soll sich auch das Kohleneisen durch reinen Pyrolusit oder künstlich bereitetes Manganhyperoxyd mit starker Salzsäure unter Zurücklassung des ganzen Kohlenstoffgehaltes aufschliessen lassen. Man bringt das gewogene Pulver in eine Proberöhre, fügt etwas Jod hinzu, und dann etwas Wasser. Die Einwirkung ist augenblicklich und bei feinem Pulver fast stürmisch. Sobald sich Eisenjodür gebildet hat, löst sich auch das Jod zu einer rothbraunen Flüssigkeit. Diese wird noch einige Mal entfärbt, und durch neuen Zusatz von Jod wieder die braune Farbe hergestellt. Zuletzt erwärmt man die Flüssigkeit etwas. Die Filtration geschieht in derselben Glasröhre, in welcher die Verbrennung geschehen soll. Man nimmt dazu eine sogenannte Chlorcalciumröhre ohne Kugel und bringt einen Asbestpfropf an die Stelle, wo die weite Röhre in die engere übergeht. Der Asbest ist häufig vollkommen rein und brauchbar zu diesem Zwecke. Man muss in jedem Falle sicher sein, dass er keine kohlen-saure Salze und organische Stoffe enthält, welche man durch Ausziehen mit Säuren und nachheriges Glühen beseitigen kann. Diese Röhre befestigt man vorläufig in einen Kork, welcher auf ein Glasgefäss lose passt. Man giesst nun die überstehende Jodflüssigkeit aus der Lösungsröhre in die Röhre mit dem Asbest, und prüft, ob eine kleine Menge zugesetzten Jods keine fernere Einwirkung bedingt. Wenn dies nicht der Fall ist, so spritzt man den ungelösten Rest aus der Proberöhre in die Verbrennungsröhre. Dazu bedient man sich einer Spritzflasche, deren Spitze unter einem halben rechten Winkel nach oben gerichtet ist. Indem man die Probir-röhre ebenfalls in dieser Neigung dicht auf die senkrecht stehende Verbrennungsröhre setzt, richtet man einen Strahl destillirten Wassers genau in die Längenrichtung der Probir-röhre, so dass er den Boden trifft. Es fliessen nun alle festen Theile rasch herunter und sammeln sich auf dem

Asbestpfropf, welcher eine vollkommene Filtration bewirkt. Niemals ist die kleinste Spur von Kohle durch diesen Körper durchgedrungen. Alles lösliche wird durch Aufgiessen von Wasser verdrängt, wobei man die Filtration durch starkes Blasen in die Verbrennungsröhre sehr beschleunigen kann. Man trocknet den Inhalt der Röhre in einem Wasserbade, während man durch einen Aspirator Luft hindurchsaugt.

Zur Verbrennung des Kohlenstoffs wird nun die Röhre einerseits mit dem Absorptionsapparat, wie er bei der Kohlensäurebestimmung der Luft gebraucht wird, andererseits mit einem Kalirohr und Sauerstoffgasbehälter in Verbindung gesetzt. Man erwärmt die Stelle, wo der Asbest liegt, erst gelinde und lässt einen schwachen Strom Sauerstoff durch den Apparat gehen, was man an den Blasen im Absorptionsapparat deutlich erkennen kann und danach regulirt. Es findet auch keine Trübung der in der Knieröhre enthaltenen Kali-Baryt-Flüssigkeit statt. Die noch ausgetriebenen Wassertheilchen treibt man mit einer kleinen Weingeistflamme im Gasstrom vorwärts. Endlich giebt man stärkere Hitze, wobei der Kohlenstoff zu glühen anfängt und wo dann auch augenblicklich im Absorptionsrohr dicke Flocken von kohlensaurem Baryt entstehen. Die Verbrennung des Kohlenstoffs kann man mit dem Hahn des Gasometers so reguliren, dass es nur roth glüht. Oeffnet man etwas stärker, so kommt er ins Weissglühen. Allein auch in diesem Falle ist niemals eine Spur Kohlensäure in das vor dem Absorptionsrohr liegende Gefäss gedrungen, dessen Barytflüssigkeit vollkommen klar blieb. Wenn bei zunehmender Hitze die Masse in der Röhre verfliecht, ist die Verbrennung vollendet, wozu überhaupt nur wenige Minuten Zeit, und höchstens einige Litre Sauerstoffgas nothwendig sind. Man lässt den Sauerstoffstrom noch so lange gehen, bis man sicher sein kann, dass alle Kohlensäure fortgetrieben und absorhirt ist.

Der kohlensaure Baryt wird in der bereits beschriebenen Art in Chlorbaryum verwandelt und in diesem das Chlor mit Zehent-Silberlösung bestimmt.

Siebzehntes Kapitel.

Sulfatanalyse.

Sulfat nennen die Soda- und Glasfabrikanten das rohe schwefelsaure Natron, welches aus Kochsalz und Schwefelsäure dargestellt ist. Von Verunreinigungen sind zu bestimmen die freie Säure und der Kochsalzgehalt.

1) Freie Säure.

Man wäge 10 Grm. ab, löse sie in destillirtem Wasser in der Wärme auf, setze etwas Lakmustinctur zu, und bestimme die freie Säure mit Normalalkalilösung. Die Säure ist als doppelt schwefelsaures Natron vorhan-

den. Man kann sie jedoch auch als freie Schwefelsäure berechnen, weil das damit verbundene einfach-schwefelsaure Natron der reine Körper ist, den das Fabrikat vorstellen soll. Bd. I, S. 87.

2) Kochsalz.

Man wäge 5 oder 10 Grm. ab, löse in destillirtem Wasser in der Wärme auf, setze etwas neutrales chromsaures Kali und einige Tropfen einer Lösung von reinem doppelt-kohlensauren Natron zu, um die freie Säure abzustumpfen, dann filtrire man und wasche aus. Das Filtrat, welches lichtgelb ist und nicht sauer reagiren darf, titrire man nun mit Zehent-Silberlösung aus, bis die rothe Farbe eintritt. Bd. II, S. 14. 1 CC. Zehent-Silberlösung = 0,005846 Grm. Kochsalz.

3) Die Schwefelsäure kann man nach I, S. 90 bestimmen.

Achtzehntes Kapitel.

Analyse der Mineralwasser.

Sehr grosse Hilfe bietet die Maassanalyse bei den Gewichtsbestimmungen der Bestandtheile der Mineralwasser. Der Zweck einer Mineralwasser-Analyse besteht wesentlich darin, dass man aus der Zusammensetzung derselben seine muthmaassliche Wirkung auf den Körper erschliessen könne. Es ist unzweifelhaft, dass von den vielen Bestandtheilen der natürlichen Mineralwasser nur eine gewisse Anzahl zur Beurtheilung dient, und dass in den vollständigen Analysen eine grosse Menge Stoffe, die nur in unendlich kleinen Mengen oder gar als Spuren aufgeführt werden, durchaus ohne allen Werth für den Arzt sind. Es kommt noch hinzu, dass mehrere derselben in den Mineralwassern selbst gar nicht und auch in den Sintern und Mutterlaugen nur in kleinen Mengen aufgefunden werden, und dass ihre Mengen aus einem andern daneben vorkommenden Stoffe erschlossen werden. Wenn man erwägt, dass die nachherige Entdeckung von Arsenik in den Quellen von Rippoldsau, Wiesbaden und andern weder auf die Beurtheilung des Wassers durch den Arzt noch selbst auf die Aengstlichkeit des Patienten den allergeringsten Einfluss gehabt hat, so wird man zugeben, dass die Aufführung und Bestimmung von so wirkungslosen Stoffen wie Kieselerde, Thonerde, Fluor, Bor, Phosphorsäure und ähnlichen sowohl für den Arzt als den Patienten ohne alle Bedeutung sind. Die Quellen bringen eben Spuren von allen Stoffen mit sich, die sie bei ihrem Laufe in der Erde zu berühren Gelegenheit hatten. Man kann deshalb die Mineralwasser-Analyse unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten auffassen, erstlich aus dem praktischen, wenn die wichtigen und wesentlichen Bestandtheile derselben dem Gewichte

nach bestimmt werden, und zweitens aus dem chemischen, wenn, wie dies bisher zu geschehen pflegte, alle Bestandtheile bestimmt und die unbestimmbaren nur als Spuren aufgeführt werden. Ein wissenschaftliches Interesse ist selbst hieran nicht geknüpft, denn es ist eben gar nichts daran gelegen, ob zu den vielen als Seltenheiten vorkommenden Stoffen noch ein neuer, bisher noch nicht aufgefundener kam, selbst wenn es Platin oder Palladium wäre. Man pflegt deshalb auch jetzt schon bei der vollständigen Analyse die Aufsuchung der unbestimmbaren Minerale einer ganz besondern von der Analyse getrennten Arbeit zu überweisen. Diese Aufsuchung der Minima ist zwar eine sehr mühsame, den ganzen Scharfsinn des Chemikers in Anspruch nehmende Arbeit, aber nichtsdestoweniger fast immer eine ganz nutzlose, wenn in der Analyse neben den Gewichtsbestimmungen ein ganzer Schweif von „Spuren“ zum Prunke aufgeführt werden kann.

Die natürlichen Mineralwasser zerfallen ihrer Zusammensetzung nach in zwei grosse Classen, nämlich 1) die alkalischen und 2) die salinischen. Der bezeichnende Bestandtheil der ersten Classe ist kohlen-saures Natron, der der zweiten Classe Kochsalz ohne kohlen-saures Natron. Die alkalischen Mineralwässer enthalten neben dem kohlen-sauren Natron noch schwefelsaures Natron und Kochsalz und in Kohlensäure gelöste Kalkerde, Bittererde, Eisenoxydul.

Die salinischen Mineralwasser enthalten neben Kochsalz noch Chlorkalcium, Chlormagnium und in Kohlensäure gelöste Kalkerde, Bittererde, Eisenoxydul, wie die ersten. Die Bitterwasser enthalten als wesentlichen Bestandtheil schwefelsaure Bittererde.

Kieselerde, Thonerde, Kali, Fluorcalcium, schwefelsaurer Baryt und Strontian und andere sind im Wasser gelöst, kommen in beiden Classen vor und bedingen weder einen Unterschied noch eine Qualität des Mineralwassers.

Die Analyse beider Arten von Mineralwasser ist verschieden, wenn man sie ohne Weiteres als solche angreift. Die alkalischen sind leichter zu analysiren, weil durch blosses Vertreiben der Kohlensäure die Alkalisalze und Erdsalze von einander getrennt werden. Es scheiden sich nämlich die in Wasser löslichen drei Natronsalze von den unlöslichen kohlen-sauren Erdsalzen.

Bei den salinischen findet dies durch Kochen nicht statt. Ich habe jedoch schon vor vielen Jahren (s. Rose's analytische Chemie. 3. Aufl. 1834. 2. Thl. S. 563) die Methode eingeführt, die salinischen Mineralwasser durch einen gewogenen Zusatz von reinem kohlen-sauren Natron in alkalische zu verwandeln. Alsdann ist der Gang der Analyse für beide vollkommen gleich.

Bevor wir in das Einzelne eingehen, will ich noch anführen, dass sämtliche Bestandtheile des Mineralwassers am besten auf Volum von Wasser und nicht auf Gewicht reducirt werden. Es erleichtert dies die Arbeit wesentlich. Ganze und halbe Litreflaschen und Pipetten wird jeder Chemiker jetzt sicher besitzen. Mit welcher Leichtigkeit man ein

ganzes oder halbes Litre Mineralwasser abmessen kann gegen eine Wägung, wird jeder mit diesen Arbeiten Vertraute gern zugeben. Da man ausserdem das specif. Gewicht des Wassers einmal bestimmt, so ist dadurch auch das absolute Gewicht gegeben. Die meisten Mineralwasser unterscheiden sich jedoch in ihrem specif. Gewichte nur sehr unbedeutend von destillirtem Wasser, so dass ein Cubikcentimeter und ein Gramm fast gleichbedeutend sind. Wären sie es jedoch auch nicht, sondern das Volum vom Gewicht so verschieden, wie ein Litre Meerwasser von einem Kilogramm Meerwasser, so bleibt die Volumbestimmung eine vollkommene und absolute Bestimmung einer messbaren Grösse. Zudem werden ja auch die Mineralwasser nur dem Volum nach genossen und niemals gewogen, wodurch auch dieser Grund nicht Platz greifen kann. Bei sehr concentrirten Flüssigkeiten, wie Mutterlaugen, mag die Gewichtsbestimmung beibehalten werden.

Man pflegt die Bestandtheile der Mineralwasser ziemlich allgemein auf 10000 Thle. Mineralwasser zu reduciren. Als solche Theile nehmen wir Cubikcentimeter und nicht Grammen, aus den eben entwickelten Gründen. Die Zahl 10000 hat sich als sehr bequem herausgestellt, weil dabei die Hauptbestandtheile, wie Kochsalz, kohlensaures und schwefelsaures Natron, kohlsaure Kalk, als ganze Zahlen auftreten, welche sich dem Gedächtniss leichter als Decimalen einprägen. Sonst hat man auch vielfach die Analysen in Granen im Pfunde ausgedrückt, und es sind sogar in Liebig's Handwörterbuch der Chemie alle Analysen in dieser Art aufgeführt. Wie unzweckmässig dieses Verfahren ist, geht schon daraus hervor, dass bei der Einführung des Zollpfundes zu 500 Grammen, wobei das Verhältniss des Granes zum Pfunde ein ganz anderes geworden ist, alle diese Analysen umgerechnet werden müssen, wenn sie nicht geradezu als falsch erscheinen sollen. Die auf 10000 Thle. berechneten Analysen behalten immer ihr richtiges Verständniss und beziehen die Gramme auf 20 Zollpfund. Um die auf das Pfund in Granen berechneten Analysen auf 10000 Thle. zu reduciren, damit sie mit andern Analysen vergleichbar werden, kann man sich der folgenden kleinen Tafel bedienen. Das Pfund zu 16 Unzen enthält $16 \times 480 = 7680$ Grane;

1 Gran ist also $\frac{1}{7680}$ Pfund. Nach dem Satze $\frac{1}{7680} = \frac{x}{10000}$ ist

$$x = \frac{10000}{7680} = 1,302.$$

Wir haben also:

Grane im Pfund.	Gramme in 10000 CC.
1	1,302
2	2,604
3	3,906
4	5,208
5	6,510
6	7,812
7	9,114
8	10,416
9	11,718

und umgekehrt für Liebhaber des alten Systems sind:

Gramme in 10000 CC.	Grane im Pfund.
1	0,768
2	1,536
3	2,304
4	3,072
5	3,840
6	4,608
7	5,376
8	6,144
9	6,912

Bestimmung der festen Bestandtheile.

1) Jede Analyse eines Mineralwassers enthält eine Bestimmung der Summe der festen Bestandtheile zur Controlle der nachherigen eigentlichen Analyse. Besitzt man eine Platinschale von ungefähr 100 Millim. Durchmesser, so dient diese am besten zu einer solchen Bestimmung. Man wägt die Platinschale genau, nachdem man sie eben aus der Chlorcalciumglocke herausgenommen hat. Die Wage muss vorher gleichschwebend gemacht sein. Das Gewicht der Schale notirt man im Kasten der Wage selbst. Man giebt nun mit einer 100 CC. Pipette dieses Maass von Wasser hinein. Fasst die Schale diese Menge nicht, so nimmt man nur 50 CC. zuerst, und fügt nachher, wenn diese Menge beinahe verdunstet

ist, noch einmal 50 CC. hinzu. Das Verdampfen des Wassers muss ohne Kochen und Spritzen geschehen. Am sichersten nimmt man gleich im Anfang ein Wasserbad, indem man die Platinschale auf den Rand eines passenden Gefässes setzt. Auch kann man eine entfernte kleine Weingeist- oder Gasflamme, ein Nürnberger Nachtlcht oder einen warmen Trockenraum dazu benutzen. Wenn die Masse trocken geworden ist, lässt man sie noch eine Zeit lang an demselben Orte stehen und erhitzt sie dann über einer Weingeistflamme etwas stärker, jedoch nicht zum Glühen. Wenn die Salzmasse noch feucht ist, entsteht leicht Verlust durch Spritzen.

Die heisse Schale setzt man unter die Chlorcalciumglocke, lässt sie abkühlen und wägt sie dann mit dem Inhalt genau aus. Durch Abzug der Schale erhält man den Inhalt in Grammen. Man macht gern diese Operation noch einmal, um aus der Uebereinstimmung der Zahlen einen Anhaltepunkt für die Zuverlässigkeit derselben zu erhalten.

Nach diesem Verfahren kann man aus 100 CC. Wasser die Summe der festen Bestandtheile mit grösserer Schärfe bestimmen, als man sonst bei viel grösseren Mengen Wasser im Stande war; denn erstlich kann man die schärfste analytische Wage anwenden und hat gar keine Verluste zu befürchten. Es ist ganz unmöglich, die in einer grösseren Porzellanschale eingeengten Stoffe in eine kleinere Schale ohne Verluste zu übertragen, da die kohlensauen Erden fest anhaften und durch ihre weisse Farbe nicht wahrgenommen werden, und ebenso unmöglich ist es, in einer Porzellanschale, deren Gewicht das des Inhaltes viele hundert Mal übersteigt, die Gewichtsbestimmung selbst vorzunehmen.

2) Den Inhalt der Platinschale von den 100 CC. Wasser benutzt man zur Bestimmung des kohlensauen Natrons. Man löst in destillirtem Wasser auf, bringt auf ein kleines Filtrum, und süsst das Filtrum mit destillirtem Wasser vollkommen aus. Das Filtrat fängt man in einer kleinen Porzellanschale auf, setzt reine Salzsäure bis zum Vorwalten hinzu, und dampft zur Trockenheit ab. Man erhitzt die trockene Salzmasse vorsichtig, ohne dass sie verknistert, über einer etwas entfernten Flamme. Man löst in destillirtem Wasser auf und prüft mit blauem Lakmuspapier, dass nicht die leiseste Spur freier Säure vorhanden ist. Man setzt nun einige Tropfen neutrales chromsaurer Kali hinzu und titirt den Chlorgehalt mit Zehent-Silberlösung (Bd. II, S. 15). Er entspricht dem kohlensauen Natron und Kochsalz zusammen.

3) Man pipettirt 100 CC. Wasser ab, setzt chromsaurer Kali hinzu und misst den Chlorgehalt mit Zehent-Silberlösung. Die verbrauchte Menge entspricht dem Kochsalzgehalte des Wassers. Zieht man die hier erhaltenen CC. Silberlösung von jenen in Nro. 2 erhaltenen ab, so bleiben die dem kohlensauen Natron entsprechenden Mengen übrig.
 1 CC. Zehent-Silberlösung = 0,005846 Grm. Kochsalz. (Nr. 117 der Tab.)
 1 „ „ „ „ = 0,0053 „ „ kohlensaures Natron. CC 00

Die in beiden Fällen zu verbrauchende Silberlösung soll nicht zu klein sein und 30 bis 40 CC. betragen. Entspricht sie dieser Bedingung nicht, so nimmt man von dem Mineralwasser 200 oder 300 CC. und trägt davon Rechnung.

4) Man misst 500 CC. Wasser ab, setzt freie Salzsäure hinzu, fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum und bestimmt den schwefelsauren Baryt in gewöhnlicher Weise nach Gewicht. Man berechnet auf wasserfreies schwefelsaures Natron.

In dieser Art sind die drei löslichen Salze mit grosser Schärfe bestimmt.

Es lassen sich noch andere Modificationen des Verfahrens ausführen, die ebenfalls zum Ziele führen.

a. Man kann 500 oder 1000 CC. Wasser stark eindampfen, dann filtriren, mit Lakmus versetzen und mit Normal-Salpetersäure das kohlen-saure Natron bestimmen, indem man tropfenweise zusetzt, bis die einfallenden Tropfen der Normalsäure nicht mehr erkannt werden können. Man fällt mit Baryt, wäscht den schwefelsauren Baryt mit heissem Wasser und etwas Salzsäure aus und bestimmt ihn nach Gewicht. Das Chlor bestimmt man direct mit einer frischen Probe.

b. Um alle drei Bestandtheile maassanalytisch zu bestimmen, verfährt man so:

Man dampft 500 CC. Wasser stark ein, filtrirt und wäscht aus. Der zum Kochen erhitzten Lösung setzt man eine gewogene Menge Chlorbaryum zu, so dass alle Alkalität der Lösung verschwindet und Baryt in kleinem Ueberschusse vorhanden ist. Man filtrirt und wäscht aus. Auf dem Filtrum bleibt schwefelsaurer Baryt und kohlen-saurer Baryt, dem kohlen-sauren Natron entsprechend. Man löst den kohlen-sauren Baryt in Salzsäure, bringt die Lösung zur Trockne und bestimmt den Chlorgehalt mit Zehent-Silberlösung = kohlen-saurem Natron.

Aus dem Filtrat fällt man den überschüssigen Baryt mit reinem und kohlen-saurem Ammoniak, wäscht aus, löst in Salzsäure auf, verdampft zur Trockne und bestimmt den Chlorgehalt mit Zehent-Silberlösung.

Wenn man nun noch eine der ganzen angewendeten Menge Chlorbaryum gleiche Menge mit Silberlösung titirt, und davon die beiden dem kohlen-sauren Natron und dem überschüssigen Baryt entsprechenden Mengen Silberlösung abzieht, so bleibt als Rest die dem schwefelsauren Natron entsprechende Silberlösung.

Sind die zu verwendenden Mengen Silberlösung zu gross, so fractionirt man mit der 300 CC. Flasche.

Man kann auch die beiden Mengen kohlen-sauren Baryts alkalimetrisch mit Normal-Salpetersäure bestimmen, jedoch weniger scharf als durch die Silbermethode.

Das Chlor wird aus einer neuen Menge Wasser bestimmt.

c. Wenn man kohlen-saures Natron mit Barytsalzen fällt, so verschwindet die Alkalität der Lösung. Bereitet man sich eine Zehent-

Chlorbaryumlösung, und bewirkt die Fällung im Kochen, so kann man diejenige Menge Chlorbaryumlösung bestimmen, welche nöthig ist, die mit rothem Lakmuspapier zu ermittelnde Alkalität der Lösung wegzunehmen. Sie berechnet sich einfach auf kohlen-saures Natron.

1 CC. Zehent-Chlorbaryumlösung = 0,0053 Grm. kohlen-saures Natron.

Handelt es sich darum, auf einer Reise zu ermitteln, ob eine Quelle einer genaueren Untersuchung werth sei, so kann man den Kochsalzgehalt direct mit Silberlösung, das kohlen-saure Natron aus einer etwas eingedampften und filtrirten Menge mit Normal-Salpetersäure bestimmen.

Die in Wasser unlöslichen Bestandtheile.

5) Man dampft 1000 CC. zur Trockne ab, löst in Wasser, filtrirt und wäscht aus. Man löst mit warmer Salzsäure auf dem Filtrum und wäscht aus. Das geglühte Filtrum giebt die Kieselerde.

6) Im Filtrat fällt man mit Ammoniak Eisenoxyd und Thonerde. Das Gewicht beider wird bestimmt. Man zerreibt etwas im Platintiegel und löst in diesem mit starker Salzsäure durch Wärme auf. Die Lösung setzt man auf Zink und bestimmt das Eisen mit Chamäleon. Man berechnet auf Eisenoxyd und zieht vom Gewichte beider ab. Es bleibt so die Thonerde.

7) Aus dem Filtrat vom Eisenoxyd und Thonerde fällt man den Kalk mit kleesaurem Ammoniak, wäscht ihn aus und bestimmt ihn mit Chamäleon.

8) Aus dem Filtrat von kleesaurem Kalk fällt man mit phosphorsaurem Natron die Bittererde, lässt über Nacht absetzen und bestimmt die phosphorsaure Bittererde nach Gewicht.

Salinische Mineralwasser.

1) Zur Bestimmung der Summen der Bestandtheile pipettirt man 100 CC. in die Platinschale, setzt 1 bis 2 Grm. trocknes, chemisch reines kohlen-saures Natron zu, so dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt, und notirt die zugesetzte Menge kohlen-sauren Natrons. Man dampft zur Trockne ab, ohne Umrühren und Spatel, und bestimmt das Gewicht des Restes, wenn er beim Siedepunkt des Wassers und nachher unter der Chlorcalciumglocke keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. Nach Abzug des kohlen-sauren Natrons erhält man das Gewicht der Bestandtheile rein. Das kohlen-saure Natron verwandelt das Chlormagnium und Chlorealcium in kohlen-saure Bittererde und Kalk, welche nicht hygroskopisch sind und auch bei der Erhitzung keine Salzsäure verlieren, wie das Chlormagnium thut.

2) Die Masse aus 1 löst man in destillirtem Wasser, filtrirt in eine 500 CC. Flasche, süsst vollständig aus, füllt bis an die Marke und bestimmt den Chlorgehalt in fractionirten Mengen, indem man 5 oder 10 CC. herauspipettirt. In diesen bestimmt man nach vorläufiger Ab-

stumpfung durch reine Salpetersäure das Chlor. Man erhält den ganzen Chlorgehalt.

Ebenso kann man eine frische Menge Wasser zu diesem Zwecke verwenden, weil die kohlensauen Erden nicht schaden. Man erhält so die Summe des Chlorgehaltes ebenfalls.

3) Wenn die salinischen Mineralwasser viel Chlorcalcium enthalten, so enthalten sie meistens wenig oder keine schwefelsaure Salze (Kreuznach), oder wenn sie Schwefelsäure und Bittererde enthalten, so enthalten sie meistens kein Chlorcalcium oder wenig davon. In beiden Fällen ist die Methode etwas verschieden.

Man kocht 1 Litre Wasser bis zum Niederfallen der kohlensauen Erden, filtrirt in die Litreflasche zurück, füllt bis zur Marke an und nimmt daraus 500 CC.

Im ersteren Falle fällt man sogleich mit kleesaurem Ammoniak und bestimmt den kleesauren Kalk durch Glühen und Wägen, oder durch Titriren mit Chamäleon. Im Filtrat fällt man die Bittererde mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak und bestimmt das Tripelsalz dem Gewichte nach. Das Kochsalz erhält man aus dem Verluste.

Oder wenn Bittersalz und kein Kalk vorhanden ist, fällt man die ersten 500 CC. sogleich mit phosphorsaurem Ammoniak und bestimmt ebenfalls dem Gewichte nach.

Die Schwefelsäure bestimmt man nach Gewicht aus einer frischen Portion Wasser durch Fälln mit Chlorbaryum in saurer Lösung und warm.

In beiden Fällen nimmt man die zweiten 500 CC. zur Natronbestimmung allein. Man fällt mit Barytwasser, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, wodurch zugleich Schwefelsäure und Bittererde (auch Kalk) entfernt werden. Man erwärmt mit kohlensaurem und reinem Ammoniak, filtrirt, verdünnt wieder zu 500 und verdampft davon 100 CC. in der Platinschale bis zum allmäligen Glühen ohne Verluste. Es bleibt das Kochsalz allein übrig.

4) Chlorkalium. Man erhitzt 1 Litre bis zum Niederfallen der Erdsalze, filtrirt in eine Porzellanschale, setzt etwas Chlorplatin zu und verdampft zur Trockne. Den salzigen Rückstand zieht man mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Chlorplatinkalium aus, welche alle schwefelsauren Salze aufnimmt und nur sein eigenes Salz zurücklässt. Das gewogene Chlorplatinkalium berechnet man auf Chlorkalium.

5) Die unlöslichen Bestandtheile werden wie bei den alkalischen Mineralwassern behandelt.

Analyse des Königsstuhler Mineralwassers bei Rhense.

In dem Winter 1857 auf 1858 war das Rheinbett so tief, dass ein neuer Mineralbrunnen ganz nahe bei dem berühmten Königsstuhle zu Rhense zu Tage trat. Es wurden zu seiner Analyse die eben ermittelten Methoden angewendet.

Die Reactionen ergaben freie Kohlensäure, Chlor, Schwefelsäure, kohlensaures Natron, Kalk, Bittererde, Eisen.

1) Summe der Bestandtheile:

	In 10000 CC.
1) 100 CC. = 0,282 Grm.	28,2 Grm.
2) 100 „ = 0,277 „	27,7 „
3) 500 „ = 1,4723 „	29,446 „

Mittel 28,44 Grm.

2) Chlorgehalt.

50 CC. Wasser direct mit $\frac{Ag}{10}$ 8,6 CC.

100 „ „ „ „ 17,1 „

Die letztere Angabe macht

$17,1 \times 0,005846 = 0,099966$ Grm. auf 100 CC.
oder 9,9966 Grm. auf 10000 CC.

3) Kohlensaures Natron.

Der trockne Rückstand von 100 CC. aus 1 wurde gelöst, filtrirt, mit Salzsäure zur Trockne gebracht, gelöst und mit Zehent-Silberlösung titirt. Es wurden verbraucht 30,3 CC. Zehent-Silberlösung. Davon kommen 17,1 CC. nach Nr. 2 auf Kochsalz, also 13,2 CC. auf kohlensaures Natron. Diese betragen $13,2 \times 0,0053 = 0,06996$ Grm. = 6,996 Grm. kohlensaures Natron in 10000 CC.

4) 500 CC. gaben 0,640 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,3888 Grm. schwefelsaures Natron oder

7,776 Grm. schwefelsaures Natron in 10000 CC.

Die löslichen Bestandtheile betragen demnach in 10000 CC. oder 10 Litre

Kohlensaures Natron . .	6,996 Grm.
Schwefelsaures Natron . .	7,776 „
Kochsalz	9,9966 „

zusammen 24,7686 Grm.

Zur Bestimmung von Kali war nicht Substanz genug vorhanden.

Die unlöslichen Bestandtheile wurden in gewöhnlicher Art analysirt. 500 CC. gaben

1) Kieselerde 0,001 Grm. oder 0,020 auf 10000 CC.

2) Das Eisenoxyd in Salzsäure gelöst, mit Zink reducirt, erforderte 1 CC. Chamäleon (0,25 Grm. Eisen = 66,8 CC. Chamäleon) = 0,0037 Grm. Eisen = 0,0053 Grm. Eisenoxyd, also 0,106 Grm. Eisenoxyd in 10000 CC.

3) Der geglühte klee-saure Kalk wog 0,125 Grm. = 2,5 Grm. kohlensaurer Kalk in 10000 CC.

4) Das Bittererdetripelsalz als pyrophosphorsaure Bittererde bestimmt, wog 0,060 Grm. Diese sind gleich 0,0218 Grm. reiner Bittererde oder

0,915 Grm. kohlensaurer Bittererde in 10000 CC.

Die Analyse hat also ergeben:

	In 10000 CC.
Kohlensaures Natron	6,996 Grm.
Schwefelsaures Natron	7,776 „
Kochsalz	9,996 „
Kohlensauen Kalk	2,500 „
Kohlensaure Bittererde	0,915 „
Eisenoxyd	0,106 „
Kieselerde	0,020 „
	<hr/>
	28,309. Grm.

Die Summe der Bestandtheile betrug 28,44 Grm. in 10000 CC.

100 CC. Königsstuhler Mineralwasser aus einer Pipette in Barytwasser gelassen, der kohlensaure Baryt ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und zur Trockne abgedampft, erforderte 121,4 CC. Zehent-Silberlösung = $121,4 \times 0,0022$ Grm. = 0,26708 Grm. Kohlensäure in 100 CC., oder 26,708 Grm. Gesamtkohlensäure in 10000 CC.

Die festen Bestandtheile nach obiger Analyse (Kalk, Bittererde, Natron) enthalten 4,483 Grm. gebundene Kohlensäure in 10000 CC.; und diese zu Bicarbonaten berechnet, nehmen das Doppelte oder 8,966 Grm. CO₂ auf; ziehen wir diese von 26,708 Grm. ab, so bleiben 17,742 Grm. Kohlensäure im freien Zustande; diese nehmen nach Rose's Tafel bei 0° C. und 760 Millim. Barometerstand ein Volum von 9021,45 CC. ein, oder 90,2145 Proc. vom Volum des Wassers.

Neunzehntes Kapitel.

A c k e r e r d e .

Die Analyse der Ackererde hat durch die neuere Richtung der Agriculturchemie eine hohe Wichtigkeit erlangt. Das Interesse, welches eine genaue Kenntniss der Zusammensetzung des Bodens erregt, ist meist praktischer Natur, und es muss deshalb auch eine praktische Lösung der Aufgabe angestrebt werden. Da die Ackererde nur ein mechanisches Aggregat sehr verschiedenartiger Stoffe ist, so kann eine selbst vollständige chemische Analyse keinen allein genügenden Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Fruchtbarkeit eines Bodens geben. Die Analyse würde nur die Gewichte der einzelnen chemischen Stoffe nachweisen, darüber aber vollkommen im Unklaren lassen, ob der Boden die gehörige Lockerheit und Durchdringlichkeit habe, ob die nachgewiesene Kieselerde als Sand oder in chemischer Verbindung vorhanden wäre, ob diese leicht oder schwer aufschliessbar wäre, ob die Humussäure die leicht oder schwer

oxydable Modification sei. Alle mechanischen Fragen berühren zunächst nicht unser Gebiet und werden weniger berücksichtigt.

Eine vollständige chemische Analyse einer Ackererde ist eine der schwierigsten chemischen Aufgaben. Sie umfasst Bestimmungen der verschiedensten Art. Wir haben in dem Boden unorganische und organische Bestandtheile. Die vollständige Analyse umfasst eine Wasserbestimmung, eine Verbrennungsanalyse, eine Stickstoffbestimmung, eine Kalibestimmung, eine Phosphorsäurebestimmung und eine vollständige Feldspath- oder Augitanalyse. Wollte man solche Anforderungen stellen, so würden die schwierigsten, Zeit und Mühe kostenden Arbeiten an die Erlangung eines Resultates von rein praktischem Werthe gewendet werden müssen. Es würde an Händen und Lust zu Arbeiten von solchem Umfange und solchem beschränkten Nutzen fehlen.

Glücklicherweise bedürfen wir einer solchen vollständigen Analyse nicht, um über den Werth eines Bodens ein Urtheil fällen zu können, sondern die möglichst genaue Bestimmung einzelner Bestandtheile dürfte im Allgemeinen hinreichen, dieses Ziel annähernd zu erreichen. Die hier vorzuschlagenden Wege beanspruchen nicht, allen Anforderungen zu entsprechen, sondern nur zu einer allgemein anwendbaren Formel der Analyse des Bodens den Weg anzubahnen. Sollten die verschiedenen Versuchsstationen Deutschlands und anderer Länder sich bewegen finden, irgend eine gegebene Vorlage zu einer solchen Analyse als Basis anzunehmen und, auf derselben verbessernd, erweiternd fortzuschreiten, so ist zu hoffen, dass bei gegenseitiger Nachgiebigkeit bald ein Verfahren als allgemein brauchbar werde anerkannt werden, welches sich aus den übereinstimmenden Zeugnissen der meisten und bewährtesten Chemiker als solches herausgestellt hat. Es ist ganz gleichgültig, ob man bei irgend einer Analyse, beispielsweise das Eisen, das Jod, das Mangan, nach der einen oder der andern Methode bestimmt habe, vorausgesetzt, dass beide gut seien. Bei der Analyse der Ackererde ist es ganz anders. Der Kalk, den man aus der Ackererde mit verdünnter Salpetersäure auszieht, ist eine ganz andere Menge, als jener, den man mit concentrirter Salzsäure auszieht. Es ist deshalb nothwendig, dass wenn die Resultate vergleichbar sein sollen, die Methoden der Bestimmung vollkommen gleich sein müssen. Aus diesem und keinem andern Grunde ist es wünschenswerth, dass zuletzt alle Analysen von Bodenarten nach einer bestimmten und vereinbarten Formel ausgeführt werden möchten.

Probeziehung.

Das erste, was eine solche Uebereinstimmung wünschenswerth macht, ist die Probeziehung selbst. Betrachtet man Ackererde genauer, so sieht man sogleich, dass sie kein homogener Körper ist, dass es also nicht gleichgültig ist, ob man dieses oder jenes Partikelchen zur Analyse wähle.

Um hier eine Durchschnittsprobe des ganzen Ackers zu erhalten, verfähre man in der folgenden Art.

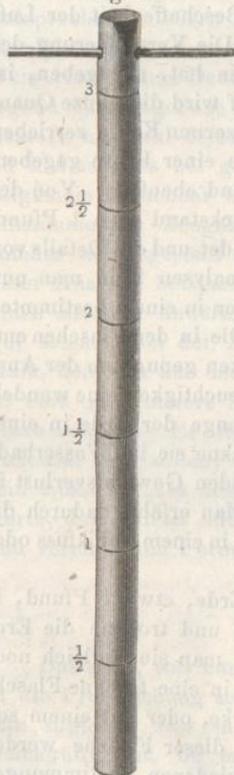
Man vereinigt zunächst die Probeziehung mit der Bestimmung der Dichtigkeit und des mittleren Feuchtigkeitsgrades des Bodens. Den ganzen Acker begehend, steche man mit einem Spaten alle drei oder vier Schritte eine gleiche Menge Erde in ein Hohlmaass, etwa einen Scheffel oder Cubikfuss, bis man endlich das Gefäss etwas überfüllt hat. Man stampfe nicht ein, sondern streife mit einem Lineal ab und wäge das Gefäss mit der Erde. Da man das Gewicht des Gefässes ein für allemal kennt, und auf dem Gefässe notirt hat, so weiss man sogleich auch das Gewicht der Erde, welches als Vergleichungspunkt für die Dichtigkeit der Erde gilt. Dabei ist natürlich von der Zeit des letzten Regens, der Jahreszeit des Versuches und der Natur des letztverflossenen Wetters Meldung zu thun. Man trocknet nun die Erde, auf reinen Tischen ausgebreitet, an freier Luft und wägt sie wieder, wobei man die Temperatur der Luft bemerkt. Der beobachtete Verlust an Feuchtigkeit wird in Procenten der Erde berechnet und ausgedrückt. Diese ganze Bestimmung macht auf keine grosse Genauigkeit Ansprüche, da der jeweilige Feuchtigkeitszustand des Bodens von der Beschaffenheit der Luft abhängig ist, auch nach der Tiefe zunehmend ist. Die Verminderung des Volums, welche durch das Trocknen stattgefunden hat, anzugeben, ist überflüssig, und auch schwer zu bestimmen. Hierauf wird die ganze Quantität mit den Händen zerbröckelt oder mit einer hölzernen Keule zerrieben und durch ein Sieb mit Maschen von der Grösse einer Erbse gegeben. Die gesiebte Erde wird gewogen und der Rückstand ebenfalls. Von der gesiebten Erde werden 2 Pfund, und von dem Rückstand etwa 1 Pfund, in trocknen gläsernen Flaschen verpackt, eingesendet und die Details von den früheren Wägungen beigelegt. Aus den Analysen kann man nun rückwärts auf den Gehalt an den gefundenen Stoffen in einem bestimmten Volum und Gewicht der Ackererde schliessen. Die in den Flaschen enthaltene lufttrockne Erdprobe ist nun noch nicht trocken genug, um der Analyse unterworfen zu werden, weil eben auch diese Feuchtigkeit eine wandelbare ist. Man wäge deshalb eine bestimmte Menge der Erde in einer Porzellan- oder Metallschale mit Deckel ab, trockne sie im Wasserbade vollends aus und bestimme den nun noch erfolgenden Gewichtsverlust in Procenten der gewogenen lufttrocknen Erde. Man erfährt dadurch die Menge der bei 100° C. getrockneten Erde, welche in einem Cubikfuss oder Scheffel Erde enthalten ist.

Man nehme nun eine beliebige Menge der Erde, etwa 1 Pfund, in eine Metallpfanne, setze diese in ein Wasserbad und trockne die Erde unter diesen Umständen vollständig aus, indem man sie zugleich noch feiner zerreibt. Die getrocknete Erde bringe man in eine trockne Flasche und verstopfe diese sogleich mit einem dichten Korke, oder mit einem solchen, welcher ein Chlorcalciumrohr trägt. Aus dieser Flasche werden die verschiedenen Mengen der Erde zu den verschiedenen Bestimmungen

genommen. Man schütte jedesmal eine kleine Menge in ein kleines Bechergläschen und wäge daraus die einzelnen Mengen zu 1, 5 oder 10 Grm. aus. Den Rest der Erde in dem Glase gebe man nicht in die Flasche zurück, sondern werfe ihn, als mit Feuchtigkeit behaftet, weg, da man reichlich von der trocknen Erde hat.

Oft ist eine Ackererde so mit Wurzeln durchzogen, dass die Menge derselben wohl Berücksichtigung verdient, z. B. nach dem Anbau von Luzerne, Esparsette, Rothklee u. s. w. Nach ihrer Verwesung haben diese Wurzeln in gewissem Grade zur Bereicherung des Bodens beigetragen, während sie auch in der Verwesung durch Kohlensäurebildung nützlich werden. Nach dem Sieben der getrockneten und zerriebenen Erde werden die Wurzelreste grösstentheils im Rückstand befindlich sein, und es ist wohl der Mühe werth, die Bestandtheile der Asche zu bestimmen. Wird dieser Wunsch ausgedrückt, so mag der Landwirth den Sieberückstand ganz einsenden. Es wird dann auf der chemischen Station die Trennung von den Steinen vorgenommen und die Wurzeln werden allein einer Untersuchung unterworfen. Die Probe einer Bodenart soll nur vor der Düngung genommen

Fig. 22.



Probezieher für Dammerde.

werden; also gedüngtes Land, sei es mit Stalldünger oder künstlichen Düngemitteln, Guano, Gyps etc., soll niemals zur Analyse genommen werden.

Interessant und wichtig zugleich ist es, anzugeben, welche Pflanzen auf dem zu untersuchenden Boden in den Jahren vorher bis zur Düngung des Ackers cultivirt wurden, welches Düngemittel und wieviel davon dem Boden zugetheilt war. Willkommen sind alle Angaben und Beobachtungen aus der landwirthschaftlichen Pflanzenkultur, z. B. welche Pflanzen am besten und welche gar nicht gedeihen, ob das Getreide leicht lagert; ferner Mittheilungen aus der Forstwirtschaft und über die geognostische Beschaffenheit der Gegend.

Um die zur Analyse dienende Menge Ackererde auf eine leichte Weise zu sammeln und auch zugleich eine Analyse des Untergrundes von beliebiger Tiefe machen zu können, bedient man sich eines cylindrischen blechernen Rohrs von 40^{mm} oder 1 1/2 Zoll Durchmesser. Dasselbe wird aus starkem Schwarzblech durch Nietten der Ränder, oder aus starkem Weissblech durch Löthen angefertigt. Eine Länge von 3 bis 4 Fuss wird in den meisten Fällen ausreichen. An einem Ende hat es zwei seitliche Löcher, durch welche man einen runden eisernen Stab lose hindurchschieben kann, um einen Angriff zum

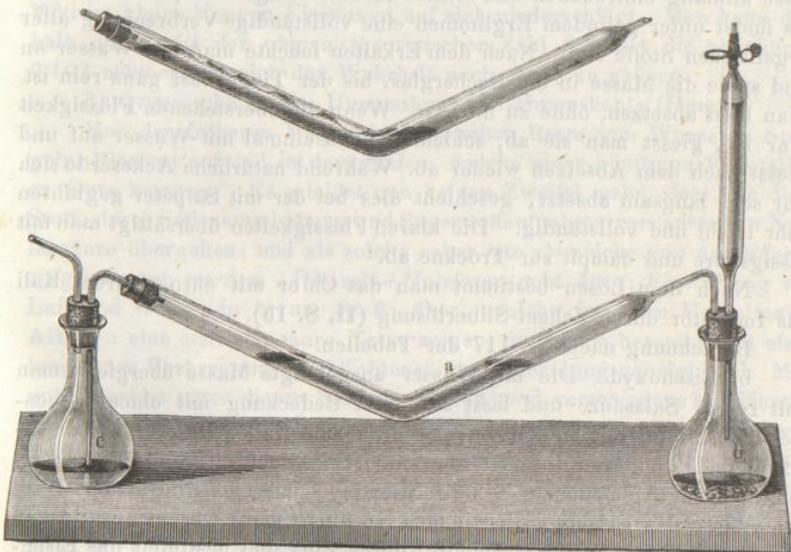
Drehen zu erhalten. Aussen bezeichnet man mit sichtbaren Marken die Länge von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ Fuss, oder von je 100^{mm} vom untern Ende an. Indem man mit diesem Rohre senkrecht in die Erde bohrt, bleibt ein cylindrisches Stück Erde darin stecken, welches man herausheben kann. Wenn man den quer durchgeschobenen Eisenstab herauszieht, so kann man von oben mit einem hölzernen Stocke die ausgehobene Erde ausstossen. Geht man nun noch einmal $\frac{1}{2}$ Fuss tiefer in dasselbe Loch, so sticht man Erde aus, welche $\frac{1}{2}$ Fuss tiefer in der Erde gesessen hat, und so weiter. Man kann dadurch mit Leichtigkeit den Untergrund bis zu 4 Fuss Tiefe ausheben. Wollte man ermitteln, ob einem Felde durch Tiefpflügen eine verjüngte Fruchtbarkeit gegeben werden könnte, so würde man an den verschiedenen Stellen des Ackers erst ein Loch von 3 oder $3\frac{1}{2}$ Fuss Tiefe bohren und nun noch $\frac{1}{2}$ Fuss Erde zur Analyse ausheben. Man kann demnach mit diesem Instrumente die Erde in jeder beliebigen Tiefe, ohne eine Grube zu machen, herausziehen. Sie wird in oben beschriebener Weise getrocknet, gesiebt und zur Analyse vorbereitet.

Bestimmung der einzelnen Bestandtheile.

1) Kohlensäurebestimmung.

Man wägt 5 oder 10 Grm. getrocknete Erde ab, bringt sie in die rechts befindliche Flasche des Apparates, nachdem man die mit dem

Fig. 23.



Kohlensäurebestimmung in der Dammerde.

Quetschhahn geschlossene Röhre mit einer nicht rauchenden, reinen Salzsäure gefüllt hat. Die Schenkelröhre und die Flasche zur Linken fülle man statt mit der im ersten Theile empfohlenen Flüssigkeit, Chlorbaryum-Ammoniak, mit einer filtrirten Lösung von Aetzbaryt in verdünntem Kali. Dieselbe verschluckt die Kohlensäure viel begieriger und giebt den vollständigen Niederschlag auch ohne zu kochen. Man lässt die Salzsäure auf die Erde fließen, treibt die Kohlensäure durch Erwärmen aus, filtrirt die Absorptionsflüssigkeit, indem man mit heissem Wasser auswäscht, bis keine alkalische Reaction mehr stattfindet. Den kohlen-sauren Baryt spritzt man noch nass vom Filtrum und titrirt ihn mit Normal-Salpetersäure und Kali. Die Berechnung geschieht nach Nr. 52 der Tabellen auf Kohlensäure und nach Nr. 28 auf kohlen-sauren Kalk. Es können auch die beiden unter Kohlensäurebestimmung beschriebenen Apparate zur Messung der Kohlensäure nach Volum angewendet werden.

2) Chlor, Eisenoxyd, Kalk, Bittererde.

Die Gegenwart von Humussäure trübt die meisten Fällungen. Aus diesem Grunde zerstört man bei einer Menge Ackererde die Humussäure und bestimmt in einer Reihenfolge die vier oben genannten Stoffe.

a. Chlor. Der Gehalt an Chlor, hier gleichbedeutend mit Kochsalz, kann nicht vollständig mit Wasser ausgezogen werden. Wollte man mit kohlen-saurem Natron behandeln, so würde man tiefgefärbte Flüssigkeiten erhalten, in denen nichts deutlich zu erkennen wäre.

Man wäge 10 Grm. Ackererde ab, bringe sie in einen Platintiegel, befeuchte sie mit einer concentrirten Lösung von reinem Kalisalpeter, lasse allmählig eintrocknen und erhitze auf der Weingeistlampe zum Glühen. Es findet unter gelindem Erglimmen eine vollständige Verbrennung aller organischen Stoffe statt. Nach dem Erkalten feuchte man mit Wasser an und spüle die Masse in ein Becherglas, bis der Tiegel fast ganz rein ist. Man lässt absetzen, ohne zu filtriren. Wenn die überstehende Flüssigkeit klar ist, giesst man sie ab, schlemmt noch einmal mit Wasser auf und giesst nach dem Absetzen wieder ab. Während natürliche Ackererde sich nur sehr langsam absetzt, geschieht dies bei der mit Salpeter geglühten sehr leicht und vollständig. Die klaren Flüssigkeiten übersättigt man mit Essigsäure und dampft zur Trockne ab.

Nach dem Lösen bestimmt man das Chlor mit chromsaurem Kali als Indicator durch Zehent-Silberlösung (II, S. 15).

Berechnung nach Nr. 117 der Tabellen.

b. Eisenoxyd. Die mit Wasser ausgelaugte Masse übergiesst man mit reiner Salzsäure und lässt sie unter Bedeckung mit einem concaven Glase längere Zeit kochen, so dass sich Kalk, Bittererde, Eisenoxyd und Thonerde lösen. Man filtrirt, wäscht aus und übersättigt schwach mit Ammoniak. Es fällt Eisenoxyd und Thonerde nieder. Will man bloss das Eisenoxyd bestimmen, so filtrirt man, wäscht aus, löst in Salzsäure, zersetzt das Eisenchlorid durch Zink und bestimmt das Eisenoxydul durch Chamäleon, dessen Titre gegen Eisendoppelsalz genommen

ist. Der siebente Theil des dem Chamäleon entsprechenden Eisendoppelsalzes ist metallisches Eisen, und dies mit $\frac{1}{7}$ multiplicirt giebt Eisenoxyd.

c) Kalk. Das Filtrat vom Eisenoxyd fällt man mit einem kleesauren Salze; den durch Absetzen und Filtration rein dargestellten kleesauren Kalk löst man in reiner Salpetersäure, und bestimmt die darin enthaltene Kleesäure mit Chamäleon (I, S. 186). Die Berechnung nach Nr. 27 der Tabellen ist minder bequem, wenn man Eisensalztitre hat. Man bedient sich deshalb der hier nachzutragenden Zahlen.

Eisensalz $\times 0,07143 =$ Kalk,

„ $\times 0,12755 =$ kohlen-saurer Kalk.

d) Bittererde. Das Filtrat vom kleesauren Kalk fällt man mit phosphorsaurem Natron, lässt über Nacht stehen, giesst erst ab, und wäscht dann auf einem Filtrum mit ammoniakhaltigem Wasser aus. Den Niederschlag löst man in Essigsäure vom Filtrum auf, filtrirt, wäscht aus fällt mit essigsauerm Eisenoxyd in kleinem Ueberschuss, bringt auf dasselbe Filtrum zurück und wäscht wiederum aus. Das phosphorsaure Eisenoxyd löst man in Salzsäure auf dem Filtrum, filtrirt in das metallische Zink und bestimmt das Eisenoxydul durch Chamäleon.

Eisendoppelsalz $\times 0,10204 =$ Bittererde.

Diese Methode ist zwar ein Umweg, allein da die Verbrennung des Filtrums mit dem phosphorsauren Bittererde-Ammoniak sehr leicht unverbrannte schwarze Kohle hinterlässt, so ist der Umweg gerechtfertigt. Das Resultat ist, wie bei der Verbrennung, leicht etwas zu hoch, weil das Filtrum kleine Mengen Eisenoxyd auf sich niederschlägt. Man kann deshalb auch statt der obigen theoretischen Zahl 0,10204 die abgekürzte 0,102 nehmen, um sich der Wahrheit noch etwas zu nähern.

3) Organische Reste, Humussäure und Humuskohle (Humin).

Von den früheren Vegetationen bleiben Reste von Wurzeln, Stengeln, Blättern auf und in dem Boden, welche einer künftigen Vegetation zu Gute kommen. Es erleidet nun keinen Zweifel mehr, dass alle diese Stoffe durch Selbstentmischung und Sauerstoffaufnahme von aussen in Kohlensäure übergehen, und als solche, aber nur als solche von der Pflanze aufgenommen werden. Die reine Holzfaser geht durch Einwirkung von Luft und Wasser in braune Stoffe über, welche in ihrem Verhalten zu Alkalien eine schwach saure Natur zeigen, und ganz besonders zu einer langsamen Verbrennung und Kohlensäureentwicklung geneigt sind. Man unterscheidet unter diesen braunen Stoffen zwei verschiedene Modificationen. Die erste ist löslich in einer verdünnten und warmen Lösung von kohlen-saurem Natron, und hat den Namen Humussäure, Huminsäure, Moder und Geinsäure erhalten. Die zweite Form ist nicht in kohlen-saurem, wohl aber in reinem Alkali unter Erwärmen löslich. Man hat diese Modification Humuskohle oder Humin genannt. Sie kommt vorzugsweise im Torfe und in der Braunkohle vor, und ist bei weitem nicht

so leicht und vollständig oxydirbar, wie die erstgenannte Humussäure. Man pflegte diese beiden Stoffe quantitativ durch ihr Verhalten zu kohlen-sauren und reinen Alkalien zu trennen. Erst kochte man die Erde mit kohlen-saurem Natron, filtrirte und fällte durch Versetzen mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction; denn kochte man den Rest mit ätzendem Alkali, filtrirte wieder und fällte in gleicher Weise mit Salzsäure. Die in beiden Fällen erzeugten Niederschläge sammelte man auf gewogenen Filtern, wusch aus, und bestimmte das Uebergewicht der Filtra. Diese Bestimmungen leiden an sehr grossen Unrichtigkeiten. Zuerst sind die angesäuerten Flüssigkeiten, aus denen die Humussäure und die Humuskohle gefällt wurden, niemals farblos, sondern immer gelb gefärbt, woraus man schon durch den Anblick wahrnimmt, dass man einen Theil des Stoffes ungewogen wegschüttet.

Es enthalten ferner die Niederschläge selbst unorganische Stoffe, die man erst durch Einäscherung bestimmen kann, da es ungerne wäre, sie in einem vorzugsweise als organische Substanz charakterisirten Körper ohne Weiteres mitzuwägen. Da aber alle diese Stoffe damit endigen, zuletzt freiwillig in Kohlensäure überzugehen, so schien es am zweckmässigsten, dieselben sogleich in Kohlensäure zu verwandeln und als solche zu bestimmen. Es liegt eine ungemein hohe Zweckmässigkeit in dem Umstande, dass die Verbindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff gasförmig ist. Denken wir uns, dass ein Baum in den Urwäldern von Brasilien oder Chiloe umstürzt und abstirbt, so würde die zu seinem Körper verwendete Substanz aus dem Capital der Natur ausscheiden, wenn seine Verwesungsproducte nicht flüchtig wären. Nach 25 Jahren liegt an jenem Platze ein kleiner Haufen Erde, die unorganischen Bestandtheile des Baumes, die organischen sind durch Vergasung als Kohlensäure und Ammoniak in die grosse Vorrathskammer der Natur, die Atmosphäre, zurückgetreten. Aus diesem Grunde ist es vollkommen gerechtfertigt, die organischen Bestandtheile des Bodens als unorganische Endproducte zu bestimmen, da die Pflanze nur unorganische Stoffe aufnimmt. Man hat den in der Erde enthaltenen Kohlenstoff durch eine Verbrennungsanalyse mit Kupferoxyd oder chlorsaurem Kali bestimmt, und scharfe Resultate erhalten. Wir verfahren auf einem etwas verschiedenen Wege. Da die meiste Ackererde kohlen-saure Erden enthält, so müssen wir wenigstens diese Kohlensäure, die bereits als anorganisch vorhanden ist, eliminiren oder ihrer Rechnung tragen.

Wenn man 10 Grm. trockne Erde mit 2 bis 3 Grm. doppelt chrom-saurem Kali innig mengt, das Gemenge in eine gewöhnliche Probir-röhre bringt und diese Probir-röhre mit einer Absorptionsröhre (Fig. 24) verbindet, so kann man durch stellenweises Erhitzen mit einer einfachen Weingeistflamme die ganze Menge der organischen Substanz in Kohlensäure überführen, ohne dass sich organische pyrogene Substanzen bilden. Damit die Absorptionsflüssigkeit nicht zurücksteigen und man auch nach geschehener Verbrennung die in der Verbrennungsröhre enthaltene

Kohlensäure durch die Kali-Barytflüssigkeit (Fig. 24) durchsaugen könne, ist in den Kork der Verbrennungsröhre eine zweite Röhre eingebracht, die

Fig. 24.



Absorptionsröhre für Kohlensäure.

aussen mit einem Kautschukrohr verbunden ist, welches durch einen messingenen Quetschhahn geschlossen ist. Ist die Verbrennung beendigt und fängt die Absorptionsflüssigkeit an zu steigen, so öffnet man den Quetschhahn und saugt Luft von der entgegengesetzten Seite durch den Apparat. Zuletzt bestimmt man den kohlensauren Baryt durch Filtration, Auswaschen und Titriren mit Normalsalpetersäure und Normalkali.

Die erhaltene Kohlensäure besteht nun aus der in der Erde in Gestalt kohlensauren Kalkes schon gebildet vorhandenen und jener aus der Verbrennung der organischen Substanz enthaltenen. Da man die erstere allein bestimmt hat, so erfährt man die zweite aus der Differenz.

Ein zweites Verfahren diese beiden Mengen getrennt zu bestimmen ist folgendes.

Man bestimmt die Kohlensäure der Erden durch einen Wägungsversuch mit dem Apparate (Fig. 25), indem man in die Kugel eine

Fig. 25.



Compendiöser Kohlensäure-apparat.

mit gleichen Theilen Wasser versetzte concentrirte Schwefelsäure bringt. Nachdem die fertig gebildete Kohlensäure ausgetrieben und gewogen ist, nimmt man dieselbe Flasche und benutzt sie als die rechter Hand befindliche des Apparates (Fig. 23). Ehe man sie damit verbindet, bringt man 2 bis 3 Grm. doppelt chromsaures Kali hinein und schüttelt um. Die rechts befindliche Glasröhre mit Quetschhahn ist leer. Durch blosses Erwärmen verwandelt die in Freiheit gesetzte Chromsäure die Humussäure in Kohlensäure, welche von dem Baryt-Kali absorbiert wird. Man saugt zuletzt Luft hindurch, indem man den Quetschhahn öffnet, und bestimmt die Kohlensäure in dem kohlensauren Baryt in mehrmals beschriebener Weise.

Durch mehrfach wiederholte Versuche ist die Richtigkeit der Analyse erwiesen worden.

1) 5 Grm. Ackererde durch Salzsäure zersetzt gaben eine Menge Kohlensäure, deren Maass als kohlensaurer Baryt = 7,6 CC. Normalsalpetersäure war.

2) Die mit Salzsäure behandelte Ackererde, mit 3 Grm. doppelt chromsaurem Kali und einer entsprechenden Menge Schwefelsäure destillirt, gab kohlen-sauren Baryt, welcher durch 7,9 CC. Normalsalpetersäure gemessen wurde.

3) 5 Grm. derselben Ackererde, mit 3 Grm. doppelt chromsaurem Kali gemengt und trocken in einer Probir-röhre erhitzt, gaben eine Menge Kohlensäure, deren Maass genau 15,4 CC. Normalsalpetersäure war.

Die beiden Mengen Kohlensäure aus 1 und 2 einzeln bestimmt waren gleich $7,9 \times 7,6 = 15,5$ CC. Normalsalpetersäure, und zusammen bestimmt = 15,4 CC. Normalsalpetersäure. Diese Uebereinstimmung ist höchst befriedigend.

Die Berechnung stellt sich in folgender Art.

Die 7,6 CC. Normalsalpetersäure aus 1) sind = 0,1672 Grm. Kohlensäure in 5 Grm. Erde = 3,344 Proc. Kohlensäure in Erdsalzen. Die 7,9 CC. Normalsalpetersäure aus 2) sind gleich 0,1738 Grm. Kohlensäure in 5 Grm. = 3,47 Proc. Kohlensäure als organische Substanz. Das Verhältniss der Kohlensäure zu dem organischen Stoffe, woraus sie entstanden, ist vor der Hand unbekannt, aber auch ganz gleichgültig, da die organische Substanz doch nur als Kohlensäure zur Wirkung kommen kann.

4) Ammoniak.

Das Ammoniak ist in der Ackererde theils fertig gebildet und von der porösen Substanz absorbirt enthalten, theils auch noch als unzersetzte organische Substanz, aus welcher durch Entmischung der ganze Stickstoffgehalt als Ammoniak frei werden muss. Es ist deshalb auch hier, wie bei der Kohlensäure, der Fall, dass man beide Mengen zugleich bestimmen kann, indem das Ammoniak diejenige Endform ist, in welcher der noch organisirte Stickstoff der Pflanze zu Theil werden kann. Selbst das bereits fertig gebildete Ammoniak kann durch blosser Erhitzung nicht alle ausgetrieben werden. Die Hitze steigt in den äusseren Theilen der Erde leicht bis zum Glühen, ehe alles Ammoniak aus dem Innern ausgetrieben ist, und das durch die glühenden Theilchen der Erde entweichende Ammoniak zerfällt in Wasserstoff und Stickstoff und entgeht dadurch der alkalimetrischen Bestimmung.

Will man das fertig gebildete Ammoniak allein bestimmen, so bedient man sich des Bd. I, Fig. 107 abgebildeten Apparates.

Man füllt die Röhre *d* mit mässig starkem Aetzkali, bringt 10 Grm. trockne Erde in die kleine Flasche rechts und dazu ein kleines Stückchen gelbes Wachs. Dies bewirkt, dass die Blasen der kochenden Flüssigkeit leichter brechen. Ohne dasselbe steigt die kochende humushaltige Flüssigkeit unvermeidlich über. Das erste Aufkochen muss man auch hier vorsichtig bewachen, bis alle absorbirt gewesene Luft sich losgerissen hat. In die weite Flasche bringt man 10 CC. Normalsalpetersäure. Zuletzt saugt man Luft. Wenn die Flüssigkeit zurücksteigen will, so

öffnet man den Quetschhahn von d , damit hier Luft eindringe. Man muss deshalb die Röhre d vorher vollkommen auslaufen lassen.

Will man die ganze Menge des in der Dammerde enthaltenen verbundenen Stickstoffs als Ammoniak bestimmen, so zerreibt man 10 Grm. Erde mit ebensoviel Natron-Kalk innig in einem Mörser, füllt sie rasch in eine kleine Verbrennungsröhre und entwickelt das Ammoniak in bekannter Art nach Varrentrapp und Will. Man fängt es in Salzsäure auf, verdampft zur Trockne und bestimmt das Chlor des Salmiaks mit chromsaurem Kali und Silberlösung.

5) Schwefelsäure.

10 Grm. Erde befeuchtet man mit einer concentrirten Lösung von Salpeter und kohlen-saurem Natron, trocknet sie ein und glüht sie im Platintiegel. Man weicht mit destillirtem Wasser auf, wäscht vollkommen aus, übersättigt schwach mit Salzsäure und dampft ziemlich stark ein. Man fällt mit Chlorstrontium (II, S. 125), zersetzt den gewaschenen schwefelsauren Strontian mit kohlen-saurem Natron und titrirt den gewaschenen kohlen-sauren Strontian mit Normalsalpetersäure und Kali. Man kann auch mit Baryt fällen und den gewaschenen schwefelsauren Baryt in gewöhnlicher Art durch Glühen und Wägen bestimmen.

Der Zusatz des Salpeters dient zur Verbrennung der organischen Bestandtheile. Ohne denselben brennt sich die Erde mit kohlen-saurem Natron schwarz.

6) Alkalien.

Man schliesst die Ackererde mit kohlen-saurem Baryt und Chlorbaryum im Platintiegel in starker Hitze auf, pulvert die geschmolzene Masse und fällt sie vollständig mit reinem und kohlen-saurem Ammoniak. Man filtrirt, dampft in einer Platinschale zur Trockne und vertreibt den Salmiak durch Glühen. In jedem Falle nimmt man jetzt eine Wägung der Schale mit Inhalt vor, um das Gewicht des Inhaltes zu erfahren. Es kommt nun hierin ganz allein auf den Kaligehalt an, da sich die Natronsalze als zur Vegetation ganz unwirksam gezeigt haben. Das sicherste bleibt, den Rest mit Chlorplatin und Weingeist zu fällen und das Chlorplatinkalium nach Gewicht zu bestimmen. Sonst kann man auch den ganzen Chlorgehalt mit Zehent-Silberlösung bestimmen und das Kali nach II, S. 60 berechnen. Man muss sich aber überzeugen, dass keine Bittererde im Rückstande ist, welche von kohlen-saurem Ammoniak nicht gefällt wird.

Zwanzigstes Kapitel.

Guano.

Zur Beurtheilung des Düngwerthes des Guanos genügt die Bestimmung der wesentlichsten Bestandtheile desselben, des Stickstoffs, der phosphorsauren Salze und des Kalis.

Zunächst hat man eine richtige Probe zu ziehen. Enthält der Guano Steine, Holzspäne und dergl., so scheidet man dieselben aus einer grösseren Menge durch ein etwas grobes Sieb und bestimmt die Steine dem Gewichte nach. Aus der durchgeseihten Masse, nachdem sie richtig gemengt ist, nimmt man eine grössere Probe, die man feiner pulvert, und aus diesem Pulver die zu untersuchenden Mengen. Die Feuchtigkeit bestimmt man, indem man eine gewogene Menge (2 bis 4 Grm.) in einem flachen Porzellanschälchen ausgebreitet über Chlorcalcium stehen lässt oder im Wasserbade austrocknet.

Den Gehalt an feuerbeständigen Substanzen ermittelt man durch eine Glühung im offenen Platintiegel und Wägung des Restes. Guter Guano enthält bis zu 35 Proc. feuerbeständige Stoffe. Aus diesem geglühten Reste bestimmt man auch die unorganischen Bestandtheile, nämlich Phosphorsäure, Kali, Kalk, Schwefelsäure, und was man sonst noch darin sucht.

Beim Auflösen des Restes in Säuren darf kein starkes Brausen erfolgen, in welchem Falle der Guano mit Kalksteinpulver verfälscht wäre. Wäre dies der Fall, so könnte man den kohlen sauren Kalk durch Normalsalpetersäure und Kali bestimmen. Ist das Aufbrausen nur gering, so rührt es von der gewöhnlich vorhandenen kleinen Menge kohlen sauren Kalkes her, dessen Bestimmung kein Interesse hat. Die fast weisse Asche löst man in Salzsäure auf und filtrirt. Durch Ammoniak fällt sich ganz weisser phosphorsaurer Kalk, den man am sichersten durch Filtriren, Auswaschen und Glühen bestimmt. Man erhält sein Gewicht ohne alle Berechnung. Bei den Unvollkommenheiten der bisherigen maassanalytischen Bestimmungen der Phosphorsäure dürfte diese Methode hier als die sicherste zuerst genannt werden. Maassanalytisch löst man den geglühten Rückstand in erwärmter Salpetersäure, filtrirt, setzt essigsäures Natron zu und fällt mit Eisenchlorid oder Eisenoxyd-Ammoniak-Alaun zu einem kleinen Ueberschusse des Fällungsmittels. Man filtrirt ab, wäscht aus und bestimmt die Phosphorsäure des in Säure gelösten Niederschlages durch Titriren des mit Zink reducirten Eisenoxyds (I, S. 218).

Der Stickstoffgehalt ist in zweierlei Form im Guano enthalten: 1) als Ammoniaksalz, 2) als unzersetzte organische Substanz (Harnsäure). Das Ammoniak bestimmt man durch Destillation mit Aetzkali in dem in den Nachträgen zum 1. Theil, S. 349 beschriebenen Apparate, indem man eine gemessene Menge Normalsalpetersäure vorlegt und den nicht gesättigten Rest mit Normalkali zurücktitirt.

Schärfer bestimmt man das Ammoniak, wenn man es mit reiner Salzsäure auffängt, die im Ueberschusse vorhanden, aber nicht gemessen sein muss, die Flüssigkeit zur Trockne abdampft und den gebildeten Salmiak durch Titiren mit chromsaurem Kali und Zehent-Silberlösung bestimmt.

Den ganzen Stickstoffgehalt findet man, indem man den Guano mit Natronkalk in einer Röhre nach Varrentrapp und Will erhitzt, das Ammoniak mit Salzsäure auffängt und, wie oben, mit Silber bestimmt. Durch Abziehen des aus dem vorigen Versuche bekannten Ammoniaks erhält man den Stickstoff, der in organischen Verbindungen enthalten ist. Gewöhnlich bestimmt man nur das Ammoniak allein.

Die Schwefelsäure kann aus dem unveränderten Guano durch reines kohlensaures Natron ausgezogen werden. Aus der filtrirten Lösung kann man nach Uebersättigung mit Salzsäure die Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällen und nach dem Gewichte bestimmen, oder man bestimmt sie maassanalytisch durch die im ersten Theile S. 90 beschriebene Restmethode, indem phosphorsaure Salze in die Natronlösung nicht eingehen können.

Der Kaligehalt kann durch Glühen des feuerbeständigen Rückstandes mit Chlorbaryum, Auflösen in kohlensaurem Ammoniak, Abdampfen zur Trockne und Glühen in einer Platinschale, dann mit Chlorplatin als Chlorplatinkalium gefällt und dem Gewichte nach bestimmt werden.

Bei Untersuchung von menschlichen Excrementen und den daraus fabrikmässig dargestellten Düngerpräparaten, welche unter dem Namen Pudrette, Urat, Urinat etc. im Handel vorkommen und welche sehr stark Verfälschungen ausgesetzt sind, kommt es immer auf eine Bestimmung der Phosphorsäure und des Ammoniaks an, wozu bereits genügende Anleitung gegeben ist. Wären die Dünger zu besonderen Zwecken, wie zum Weinbau, empfohlen, so muss jedenfalls eine Bestimmung des Kalis hineingezogen werden.

Einundzwanzigstes Kapitel.

Braunstein.

Die insbesondere zu praktischen Zwecken dienlichste Methode zur Bestimmung des Manganhyperoxyds ist bereits im ersten Theile S. 179 beschrieben worden.

Die durch einen längeren Gebrauch der Methode bewährten Maassregeln sind die folgenden.

Es kommt sehr darauf an, dass das schwefelsaure Eisenoxyd-Ammoniak die genau richtige Stärke habe. Man prüft dies durch Vergleichen des Titres mit reinem Eisen oder reiner Kleesäure.

$\frac{1}{7}$ oder 0,143 Grm. metallisches Eisen in destillirter verdünnter Schwefelsäure gelöst muss ebensoviel Chamäleon verbrauchen, als 1 Grm. des Eisendoppelsalzes. Wenn zur Bereitung dieses Salzes nicht ganz reine Materialien angewendet wurden und Bittererde oder Kali darin enthalten ist, so ist es zu schwach. Da es unveränderlich ist, so kann man es demnach gebrauchen, wenn man eine entsprechend grössere Menge anwendet. Wäre z. B. 0,143 Eisen = 25 CC. Chamäleon und 1 Grm. Doppelsalz nur = 24,6 CC., so müsste man statt 7 Grm. des Doppelsalzes $\frac{7 \cdot 25}{24,6}$ oder 7,113 Grm. abwägen, weil $7,113 \times 24,6$ ebenso viel ist als 7.25. Als Titre gilt dann die vom metallischen Eisen abgeleitete Zahl, oder wenn man von dem Doppelsalze statt 1 Grm. $\frac{1 \cdot 25}{24,6} = 1,016$ Grm. abwägt. Diese Vorsichtsmaassregel gilt natürlich nur für ein in seiner Zusammensetzung nicht ganz richtiges Salz.

Da die Kleesäure sehr leicht ganz rein darzustellen ist, so kann man auch den Titre nach abgewogener Kleesäure nehmen.

392 Eisendoppelsalz ist = 63 Kleesäure, folglich ist 1 Grm. Eisendoppelsalz = $\frac{63}{392} = 0,1607$ Grm. Kleesäure. Wägt man also diese Zahl oder 0,161 Grm. Kleesäure ab, so giebt auch diese den Titre für 1 Grm. reines Eisendoppelsalz.

Die Analyse mit Eisensalz hat dadurch einen grossen Vorzug, dass man sogleich starke Salzsäure anwenden kann, wodurch das Eisenoxyd in Lösung übergeht. Bei der im ersten Theile beschriebenen Analyse mit Normalkleesäure löst sich das Eisenoxyd nicht auf und trübt durch seine Farbe das Auftreten der Chamäleonreaction. Es ist deshalb dabei in vielen Fällen, insbesondere bei schwachen Braunsteinsorten, eine Filtration nöthig.

Durch Anwendung trockner krystallisirter Kleesäure kann man die

Braunsteinanalyse auch damit sehr scharf ausführen. Man muss die Menge des Braunsteins so abwägen, dass 1 Grm. Kleesäure 100 Proc. Manganhyperoxyd vorstellt. Nach den Atomgewichten von 43,57 für MnO_2 und 63 für krystallisirte Kleesäure kommt auf 1 Grm. Kleesäure $\frac{43,57 \cdot 1}{63}$

= 0,691 Grm. Braunstein.

Wägt man also 0,691 Grm. Braunstein ab, so sind 0,7 Grm. Kleesäure = 70 Proc. Manganhyperoxyd. Da die Menge des Braunsteins etwas sehr klein ist, so kann man auch von beiden Körpern die doppelte oder dreifache Menge nehmen und das Resultat dann mit 2 oder 3 dividiren. Die Resultate sind übereinstimmend. So wurden nach der Eisenanalyse auf 1,111 Grm. Braunstein und 8 Grm. Eisensalz rückwärts 25 CC. Chamäleon gebraucht, von welchen 68,8 CC. = 1 Grm. Doppelsalz oder = 0,161 Grm. Kleesäure waren.

Diese 25 CC. Chamäleon sind = $\frac{25}{68,8}$ 0,363 Grm. Eisensalz, diese von 8 abgezogen lassen 7,637 Grm. Eisensalz = 76,37 Proc. MnO_2 .

Nach der Kleesäureanalyse wurden 0,691 Grm. Braunstein mit 0,8 Grm. Kleesäure und Schwefelsäure und Salzsäure zersetzt und dagegen 17,6 CC. Chamäleon gebraucht. Da 0,1 Grm. Kleesäure = 42,7 CC. Chamäleon ist, so sind 17,6 CC. = 0,0412 Grm. Kleesäure; und diese von 0,8 Grm. abgezogen lassen 0,7588 = 75,88 Proc. MnO_2 . Die Differenz gegen die obige Analyse beträgt 0,49 Grm. oder beinahe $\frac{1}{2}$ Proc.

Die Analyse mit Eisendoppelsalz geht rascher.

Wenn es darauf ankommt, noch einige Bestandtheile des Braunsteins zu ermitteln, so kann man sich folgender Methoden bedienen.

1) Eisenoxydgehalt.

Man löst eine gewogene Menge Braunstein, 1 bis 2 Grm., mit starker reiner Salzsäure in der Wärme auf, indem man das Chlorgas entweichen lässt. Die Flüssigkeit muss jede grünliche Farbe verloren und die gelbe des Eisenchlorids angenommen haben. Man reducirt die Flüssigkeit, auch ohne Filtration, mit Zink und bestimmt das Eisen in bekannter Art mit Chamäleon.

2) Kohlensaurer Kalk.

Man zieht mit Salpetersäure unter Erwärmen aus, fällt das Eisenoxyd, von dem eine sehr kleine Menge gelöst wird, mit Ammoniak, dann den Kalk mit kleeaurem Ammoniak. Eine Filtration ist hier nicht erforderlich, da das Eisenoxyd bei der nachherigen Bestimmung der Kleesäure durch Chamäleon nicht wirkt. Nach dem Absetzen des kleeauren Kalkes in der Wärme süsst man einige Male durch Abgiessen aus, bis alles gelöste Kleesäuresalz entfernt ist, und bestimmt die Kleesäure mit Chamäleon. Bd. I, S. 186.

Wenn man den Titre des Chamäleon mit Eisendoppelsalz genommen hat, so sind noch die Coefficienten nachzutragen. Es ist

$$\text{Eisendoppelsalz} \times 0,07143 = \text{Kalk,}$$

$$,, \quad \times 0,12755 = \text{kohlensaurer Kalk.}$$

Die Bestimmung des Braunsteinwerthes geschieht immer nach dem imaginären Gehalte an reinem Hyperoxyd, während doch von diesem selten in den käuflichen Braunsteinen enthalten ist. Einen hundert-procentischen Braunstein habe ich weder gesehen noch darstellen können. Die schönsten krystallisirten Pyrolusite von Giessen gaben Fresenius und Will nur höchstens 96,8 Proc. Manganhyperoxyd.

Reines Manganchlorür mit unterchlorigsauerm Natron bis zur Bildung von Uebermangansäure behandelt gab ein schwarzes Pulver, welches allgemein als Manganhyperoxyd angesehen wird.

1,111 Grm. davon bis 120° C. erhitzt, wurden mit 10,5 Grm. Eisendoppelsalz behandelt, und auf den Rest noch so viel Chamäleon verbraucht, dass dieses = 2,564 Grm. Eisensalz war. Der Gehalt an MnO_2 ist also nur 10,5 — 2,564 = 7,936 Grm. Eisensalz = 79,36 Proc. MnO_2 .

Es ist demnach dies Pulver nur ein Hydrat des Hyperoxydes, welches jedoch mit keinem der bekannten stimmt. Es wurde deshalb mit unterchlorigsauerm Natron ein neues Präparat dargestellt. Von diesem wurden 7,81 Grm. lufttrocken abgewogen und dann ferner erhitzt. Dies Pulver verlor bei

180° C.	0,116 Grm.
240	0,160
300	0,240

Durch ferneres Erhitzen, wozu das Thermometer nicht mehr anzuwenden war

0,260
0,340
0,410
0,460
0,470
0,470 = 6,017 Proc. Wasser.

Dies Präparat war also das von Rammelsberg beschriebene drittelgewässerte Manganhyperoxyd ($3 MnO_2 = HO$), welches 6,38 bis 6,24 Proc. enthält. Von diesem Pulver wurde 1 Grm. mit 20 CC. Normalkleesäure und Schwefelsäure zersetzt und nachher dagegen 15,8 CC. Chamäleon gebraucht (Titre 85 CC. Chamäleon = 10 CC. Normalkleesäure). Obige

15,8 CC. Chamäleon sind also = $\frac{15,8 \cdot 10}{85} = 1,858$ CC. Normalkleesäure und diese von 20 CC. abgezogen lassen 18,142 CC. Normalkleesäure.

Eine Wiederholung desselben Versuches gab 18,177 CC. Normalkleesäure, im Mittel 18,159 CC. Diese mit 0,008 multiplicirt gaben 0,145272 Grm. = 14,527 Proc. freien Sauerstoff.

$\frac{1}{2}$ Grm. des Hyperoxydes mit Salzsäure zur Trockne gebracht, in destillirtem Wasser gelöst, zu 250 CC. verdünnt und davon 50 CC. mit Zehent-Silberlösung gemessen, erforderten 23,8 CC. Zehent-Silberlösung, im Ganzen also fünfmal soviel oder 119 CC., und diese mit 0,002757 multiplicirt gaben 0,328 Grm. Manganmetall, also in einem ganzen Gramme

Hyperoxyd 0,656 Grm. = 65,6 Proc. Manganmetall. Diese 65,6 Proc. Manganmetall nehmen zu Manganoxydul 19 Proc. Sauerstoff auf. Das Pulver bestand also aus Manganmetall 65,6	
zu Oxydul gebundenem Sauerstoff	19
freiem Sauerstoff	14,527
Zusammen	99,127

statt 100 Proc.

Ich hatte die Absicht, ein reines Manganhyperoxyd als Ausgangspunkt zur Mangananalyse vorzuschlagen, indem man alsdann von dem nur sehr unsicher bekannten Atomgewicht des Mangans für diese Arbeit befreit gewesen wäre. Es zeigte sich jedoch, dass es fast ganz unmöglich ist, ein richtiges Manganhyperoxyd darzustellen, indem es einerseits Wasser zurückbehalten kann, andererseits schon einen Theil seines Sauerstoffs verloren haben konnte. Wenigstens giebt es keine Methode, diesen Stoff leicht und zuverlässig darstellen zu können.

Um zu bestimmen, ob ein Hyperoxyd gleiche Mengen freien und gebundenen Sauerstoffs enthält, darf das Atomgewicht des Metalles eigentlich gar nicht mitspielen; dazu giebt es ein sehr schönes Mittel, wobei Hyperoxyd weder absolut trocken noch überhaupt gewogen zu werden braucht.

Wenn man ein Hyperoxyd von der Formel RO_2 mit Salzsäure destillirt, so geht 1 Atom Chlor über und 1 Atom bleibt bei dem Metalle zurück.

Man leite das übergehende Chlor in Jodkalium und messe das ausgeschiedene Jod mit zehent-unterschwefligsaurem Natron.

Das Pflagma im Kölbchen giesst man in eine Porzellanschale aus, verdampft zur Trockne und bestimmt das Chlor mit Zehent-Silberlösung und chromsaurem Kali. Beide Mengen Flüssigkeiten müssen einander vollkommen gleich sein. In jedem Falle geben sie genau das Verhältniss des freien und gebundenen Sauerstoffs an.

Wir müssen also bei der Braunsteinanalyse wieder auf einen bekannten, leicht darzustellenden Körper zurückgehen.

Die Manganoxyde sind bekanntlich folgende:

- 1) Manganoxydul . . $MnO = 35,57.$
- 1) Manganoxyd . . . $Mn_2O_3 = 79,14.$
- 3) Manganoxydoxydul $Mn_3O_4 = 114,71.$
- 5) Manganhyperoxyd . $MnO_2 = 43,57.$

Da bei der Behandlung der drei letzten Oxyde durch Eisenoxydsalze immer das Manganoxydul entsteht, so müssen diese je nach ihrem freien Sauerstoffgehalt verschiedene Mengen Eisendoppelsalz oxydiren können. Freien Sauerstoff in Manganoxyden nannten wir denjenigen, der mit Salzsäure in Chlor übergeführt werden kann oder, was dasselbe ist, der mehr als eine gleiche Anzahl Atome Manganmetall in einer Verbindung enthält. Man sieht, dass die drei letzten obiger Oxyde auf 1 Atom

ganz gleichviel Eisensalz oxydiren können, indem in jeder Verbindung ein Atom Sauerstoff mehr als Mangan enthalten ist, nur ist dies beim Hyperoxyd mit 43,57 Theilen, bei dem Oxyd-Oxydul mit 114,71 Theilen der Fall. Um aus dem verbrauchten Eisensalz die Zusammensetzung des Oxydes berechnen zu können, muss man aus anderweitigen Erscheinungen die Natur der Formel ermittelt haben, oder man muss zwei Analysen machen. Es ist nämlich bekannt, dass alle höheren Manganoxyde durch heftiges Glühen in die Verbindung Oxyd-Oxydul, Mn_2O_3 , übergehen. Hat man ein Oxyd durch Glühen in diese Verbindung verwandelt, so kann man durch dessen Analyse mit Eisendoppelsalz den Mangan Gehalt finden, und wenn man das unveränderte Erz mit Eisensalz analysirt, so erhält man seinen freien Sauerstoff. In allen Fällen nehmen 2 Atome oder 392 Theile Eisendoppelsalz 1 Atom Sauerstoff auf; es ist also:

$$392 \text{ Eisendoppelsalz} = \text{irgend einem Manganoxyde,}$$

$$\text{woraus Eisendoppelsalz} = \underline{\text{Manganoxyd.}}$$

392

Wir erhalten also unter allen Umständen den Factor für das Eisendoppelsalz, wenn wir das Atomgewicht des betreffenden Oxydes durch 2 Atome Eisendoppelsalz dividiren. Es ist also:

$$\text{Eisendoppelsalz} \times 0,2019 = Mn_2O_3$$

$$,, \quad \times 0,2926 = Mn_3O_4$$

$$,, \quad \times 0,111 = MnO_2.$$

Mit diesen Zahlen können wir die Manganoxyde berechnen, wenn wir ihre Natur kennen. Da dies aber nicht der Fall ist, so müssen wir obige zwei Analysen anstellen. Der Factor für das Eisensalz, um den freien Sauerstoff zu erhalten, ist $\frac{8}{392} = 0,0204$, und da in dem Oxyd-oxydul drei Atome Manganmetall = 82,71 enthalten sind, so ist der Factor für das Metall $\frac{82,71}{392} = 0,211$.

Mit diesen beiden Factoren kann man jede Mangansauerstoffverbindung vollständig analysiren. Man wägt 1 Gramm der Verbindung ab und bestimmt ihren Werth mit Eisendoppelsalz in der bekannten Weise. Das zur Reduction verwendete Doppelsalz mit 0,0204 multiplicirt giebt den freien Sauerstoff. Eine gleiche Menge der Verbindung glüht man heftig im Platintiegel, so stark es eine doppelt ziehende Flamme bewirken kann, und bestimmt ihren Werth in gleicher Art mit Eisendoppelsalz. Seine Menge mit 0,211 multiplicirt giebt das Manganmetall. Diesem legt man erst durch Berechnung die äquivalente Menge von einem Atom Sauerstoff zu, und dann noch den gefundenen freien Sauerstoff. Wenn beide Mengen Sauerstoff gleich sind, so hätte man reines Manganhyperoxyd.

Die Anwendung der Silberlösung zur Bestimmung des Metalles aus seinem Chlorgehalte als Chlorür ist nicht zulässig, weil der natürliche Braunstein auch noch andere Oxyde (Kalk, Eisenoxyd) enthält.

Zweihundzwanzigstes Kapitel.

Chlordestillationsanalyse.

Wenn starke Salzsäure mit Hyperoxyden und anderen leicht Sauerstoff abgebenden Substanzen erhitzt wird, so entwickelt sich eine dem activen Sauerstoff entsprechende Menge Chlor. Durch maassanalytische Bestimmung dieses Chlors erhält man eine sehr scharfe Analyse des destillirten Körpers. Bekanntlich hat sich Bunsen dieser Methode bedient, um eine Reihe von Körpern mit einer bis dahin noch nicht erreichten Genauigkeit zu analysiren. Die Ausführung dieser Operation ist jedoch nicht ganz leicht, indem man auch durch sehr lange fortgesetztes Kochen nicht alles Chlor austreiben kann. Wenn man beim Oeffnen des Apparates Chlor riecht, so ist die Analyse verdorben. Da Bunsen eine genaue Beschreibung seines Verfahrens und Apparates nicht giebt, so dürfte die Arbeit Manchem misslingen, welcher sie zum ersten Male mit einem nicht ganz guten Apparate macht.

Zum Auffangen des Chlors wird Jodkalium in Lösung vorgeschlagen. Ein Versuch, kohlen-saures Natron oder Boraxlösung vorzuschlagen, gab ganz fehlerhafte, viel zu schwache Resultate.

Es ist eine Hauptsache, dass das Destillationsgefäss klein sei. Zur vollständigen Ueberführung des Chlors muss man gegen Ende der Operation einen Strom Luft durch das Destillationsgefäss in die Auffangflasche saugen oder blasen können, wodurch allein das Chlor, welches in den Leitungsröhren sitzt, vollkommen übergeführt wird. Fig. 26 giebt eine Ansicht des Apparates. Das Destillationsgefäss besteht aus einer etwas weiten Probir-röhre, an welche seitlich nicht weit vom untern Ende eine dünne Glasröhre angeblasen ist. Die Probir-röhre ist an der Mündung so weit ausgezogen, dass man eben einen pulverigen Körper hineinbringen kann. Da alle Korke an den Stellen, welche das Chlor passirt, zu vermeiden sind, so nimmt man eine Leitungsröhre, welche so weit ist, als der Hals des Destillationsgefässes. Beide Enden stossen in einer Kautschukröhre dicht aneinander, so dass nur ein sehr schmaler Ring von Kautschuk vom Chlorgas berührt werden kann. Die Leitungsröhre geht bis dicht an die Jodkaliumlösung in der Auffangflasche, braucht aber nicht einzutauchen, wodurch jede Gefahr des Rücksteigens vermieden ist. Auch schlägt sich beim Zurücktreten der Flüssigkeit in die Leitungsröhre in dieser festes Jod nieder,

Fig. 26.



Chlordestillation.
Mohr's Titirbuch. II. Abthlg.

was nachher nicht leicht daraus entfernt werden kann. Die aufgesetzte Glasröhre ist mit Glassplittern gefüllt, durch welche man die Jodkaliumlösung eingiesst. Der Kork der weiten Flasche ist an seiner untern Fläche mit geschmolzenem Paraffin getränkt.

Die Operation führt sich nun in folgender Weise aus. Man giesst in die Absorptionsflasche eine genügende Menge Jodkaliumlösung durch die Glassplitterröhre ein. Den gewogenen Körper trägt man durch ein trichterförmig ausgebogenes Glasröhrchen (Fig. 27), welches tief in die Destillationsröhre hineingeht, in diese ein. Um sicher zu sein, dass kein Pulver in dem Trichter hängen bleibe, erwärmt man diesen vorher leicht, wodurch er abtrocknet. Dann giesst man durch eine andere Trichter- röhre Salzsäure nach und befestigt sogleich das Entwicklungsgefäss an der Leitungsröhre. Man erhitzt nun mit einer kleinen Flamme die Sub-

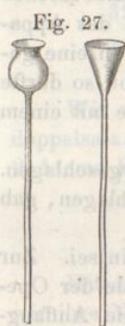


Fig. 27.

stanz, wodurch die Chlorentwicklung bald anhebt. Salzsäure bildet mit pulverigen Stoffen, wie z. B. Braunstein, Blasen, welche hochsteigen und erst im obern Theile der Röhre platzen. Steigen die Blasen zu stark, so entfernt man die Flamme. Nach einiger Zeit hört das Steigen der Blasen auf und man kann die Flüssigkeit in lebhaftes Kochen bringen. Es gelingt jedoch schwierig, alles Chlor in die Vorlage überzutreiben, weil die Wasserdämpfe sich zu früh verdichten, um die ganze Leitungsröhre auszufüllen. Sobald die Flüssigkeit in der Entwicklungsröhre eine Zeit lang gekocht hat, saugt man an der Spitze der Glassplitter- röhre an und öffnet den Quetschhahn der seitlichen Röhre am Entwicklungsgefäss durch Druck. Es wird alsdann alles Gas im Entwicklungsgefässe und der Leitungsröhre durch Luft verdrängt und in die Auffangflasche geführt. Man hat ein sehr sicheres Zeichen, ob sich noch Chlor entwickelt, an dem Erscheinen eines graphitartigen Häut- chens von Jod auf der Jodkaliumflüssigkeit dicht unter der Leitungsröhre. Indem man dies durch Umrütteln wieder vermischt, und von Neuem kocht und Luft ansaugt, ersieht man an dem Ausbleiben dieses Häut- chens, dass die Operation ganz vollendet ist. Man schüttelt die Flasche etwas um und lässt sie eine Weile stehen, während man den Quetschhahn auf der seitlichen Röhre durch ein Holzkeilchen offen hält. Nach dem Oeffnen spritzt man die Glassplitter, in denen sich häufig keine Spur von Jod befindet, mit destillirtem Wasser aus, ebenso das untere Ende der Lei- tungsröhre, und bestimmt das freigewordene Jod durch zehent-unterschwe- fligsäures Natron. Erst gegen Ende, wenn schon der grösste Theil der Jodfarbe verschwunden ist, fügt man etwas klare Stärkelösung hinzu. Wenn man von den Körpern $\frac{1}{100}$ Atom abgewogen hat, so sind die ver- brauchten Cubikcentimeter der unterschweflignatronlösung ge- radezu Procente der Substanz. Im Apparate findet trotz vollständiger Verschluckung des Chlors kein Druck statt.

Eingussröhre.

Dreiundzwanzigstes Kapitel.

H a r n a n a l y s e.

Die meisten der quantitativen Bestimmung fähigen Bestandtheile des Harns können maassanalytisch bestimmt werden. Es giebt Fälle, wo man nur einen Bestandtheil zu bestimmen wünscht (das Kochsalz bei Nervenfiebern), meistens werden die drei Bestandtheile: Kochsalz, Harnstoff und Phosphorsäure bestimmt. In einzelnen Fällen werden noch einige andere Bestandtheile bestimmt. Die Menge des gelassenen Harns wird ausschliesslich nur nach Volum gemessen, indem man sich dazu graduirter Cylinder bedient, die nöthigenfalls mehrmals ausgeleert werden. Aus diesem Grunde werden die Bestandtheile auch nur auf Volum reducirt, weil man den Vortheil hat, die einzelnen Mengen Harn geradezu aus einer Bürette auslaufen lassen zu können, und die Gewichtsbestimmung eines einzelnen Körpers, auf das ganze gelassene Volum reducirt, sogleich die ganze ausgeschiedene Menge eines einzelnen Körpers für den Tag oder die gelassene Menge Harn ergibt. Da das Ansaugen des Harns in Pipetten etwas Unangenehmes hat, so bedient man sich zum Messen einer in der Etagère stehenden Bürette von 50 bis 60 CC. Inhalt, in fünftel Cubikcentimeter getheilt.

Der zur Analyse bestimmte Harn wird zweckmässig vor dem Versuche filtrirt, weil die auch in jedem gesunden Harn befindlichen Epithelialzellen die Erscheinungen trüben und spätere Filtrationen erschweren. Man habe also mit dem filtrirten Harn eine Bürette gefüllt und gehe zur Analyse über.

1) Kochsalzbestimmung.

Wenn man den Chlorgehalt des Kochsalzes im Harn direct durch Zehent-Silberlösung unter Zusatz von neutralem chromsauren Kali als Indicator bestimmen will, so bemerkt man gegen Ende der Operation nicht jenes plötzliche Eintreten der rothen Färbung, wie bei reinen Salzen, sondern die Farbe geht durch zunehmendes Gelb so allmählig in die röthliche über, dass zwei Beobachter um namhafte Volumtheile der Maassflüssigkeit von einander abweichen. Directe Versuche mit reiner Kochsalzlösung unter Zusatz von phosphorsaurem Natron und dann von Harnstoff zeigten, dass diese beiden Bestandtheile des Harns nicht die Ursache der abweichenden Erscheinung sind. Es scheint ziemlich festzustehen, dass die Extractiv- und Farbestoffe des Harns, über deren Natur man so wenig weiss, die Veranlassung zu der erwähnten Erscheinung geben.

Der Farbestoff des Harns lässt sich durch keines der bekannten Entfärbungsmittel, wie Kohle, Thonerde, Kalkmilch, entfernen, und es müsste

ein Verfahren gesucht werden, denselben auf eine leichte Weise zu zerstören. Es geschieht dies am leichtesten durch Eindampfen und Erhitzen mit Salpeter.

Wenn man 5,85 Cubikcentimeter Harn aus einer getheilten Pipette abfliessen lässt, und darin durch eine zuverlässige Methode durch Zehent-Silberlösung das Chlor bestimmt, so sind die Cubikcentimeter der verwendeten Silberlösung durch 10 dividirt Procente Kochsalz im Harn, und zwar in Grammen auf 100 CC. bezogen. Die Zahl 5,85 CC. ist nämlich der zehnte Theil des Atomgewichtes des Kochsalzes, und nach dem Systeme der Titirmethode wird die Substanz immer im Gewichte des zu suchenden Körpers angewendet.

Man lässt aus einer in Zehntel CC. getheilten Pipette die 5,85 CC. Harn in eine Platinschale ablaufen, und setzt 1 Grm. chlorfreien Salpeter hinzu, dampft die kleine Menge rasch zur Trockne ab, und erhitzt bei allmählig gesteigerter Hitze, bis die Kohle sich oxydirt und der Rest ein geschmolzenes farbloses Salz darstellt. Wenn man langsam arbeitet, so findet gar keine Lichterscheinung statt. Eine Platinschale verdient den Vorzug vor einem Tiegel, weil in letzterem die Masse zu hoch liegt und leicht kleine Verpuffungen eintreten. Eine Silberschale würde auch anwendbar sein, sogar eine eiserne; eine Porzellanschale lässt sich nicht leicht zu der nöthigen Hitze bringen. Die Menge des zugesetzten Salpeters ist bei weitem grösser, als zur Verbrennung der Kohle nöthig ist, da schon 0,2 Grm. Salpeter hinreichen. Allein je richtiger das Atomverhältniss genommen wird, desto heftiger ist die Deflagration, so dass der überschüssige Salpeter nur zur Mässigung der Hitze hinzugefügt wird. Die Salzmasse löst man in wenig Wasser. Sie bedarf keiner Filtration. Da durch die Zersetzung des Salpeters kohlenensaures Kali entsteht, die Titrirung des Chlors am deutlichsten aber in einer neutralen Flüssigkeit auftritt, so sättigt man dies kohlen saure Alkali durch Hinzufügen von salpetersaurem Kalk, wodurch kohlen saurer Kalk gefällt wird, der in der Flüssigkeit bleiben kann. Man setzt zwei Tropfen chromsaure Kalilösung hinzu, und bestimmt den Chlorgehalt in bekannter Weise.

Ein und derselbe Harn zeigte nach diesem Verfahren einen Chlorgehalt, welcher durch die Zahlen 11,8; 11,9; 11,85 gemessen wurde, also einen Kochsalzgehalt von 1,18 1,19 1,185 Procent, während der natürliche Harn 1,31 und 1,28 Proc. Kochsalz zeigte. Man ersieht hieraus die Grösse des Fehlers, den man ohne die Zerstörung der Farbstoffe begeht.

2) Harnstoffbestimmung.

a) Ohne Correction.

Man lässt 10 CC. Harn aus der Bürette in ein Becherglas ausfliessen, bringt sie unter die Bürette mit der empirischen salpetersauren Quecksilberoxydlösung (II, S. 96) und lässt so lange davon hinzu, bis eine kleine auf ein Uhrglas gegossene Menge Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlen saurem Natron eine gelbliche Färbung erzeugt. Dies tritt erst nach einiger Zeit ein, weshalb man das Uhrglas, ohne durch

Rütteln zu mischen, eine Zeit lang ruhig hinstellt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung durch 10 dividirt geben die Procente Harnstoff.

b) Mit Correction.

Die Gegenwart von Kochsalz und Phosphorsäure macht einen kleinen Fehler, weil diese Stoffe ebenfalls mit der Quecksilberoxydlösung in Wechselwirkung treten. Man muss deshalb diese beiden Stoffe vor der Harnstoffbestimmung entfernen.

Man mische 50 CC. Harn, den man aus der Bürette ausfliessen lässt, mit 50 CC. Barytwasser, schüttele um und filtrire. Von dem Filtrat nehme man 20 CC. = 10 CC. Harn, stumpfe das freie Barythydrat mit einigen Tropfen Salpetersäure ab und versetze sie mit soviel Zehent-Silberlösung, wie aus der vorher ausgeführten Kochsalzbestimmung zur vollständigen Fällung des Kochsalzes nöthig ist. Man weiss, wie viel Silberlösung man auf 5,85 CC. Harn verbraucht hat, und berechnet die Menge für 10 CC. Harn durch eine Proportion. Diese Flüssigkeit braucht man nicht zu filtriren, sondern bringt sie mit dem Chlorsilber unter die Quecksilberbürette und bestimmt den Harnstoff in der bekannten Weise. Da kohlen-saures Natron nicht auf Chlorsilber wirkt, so ist dessen Anwesenheit nicht schädlich.

Der Unterschied beider Analysen ist häufig sehr unbedeutend.

Chlorsilber wird von Barythydrat in gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, wohl aber bei Gegenwart von Harnsäure. Wenn man 10 CC. Kochsalzlösung mit 10 CC. Silberlösung zersetzt, was genau aufgeht, und fügt Barytwasser hinzu, so bleibt das Gemenge weiss. Fügt man jetzt Harnsäure hinzu, so schwärzt es sich sehr bald von metallischem Silber und das Filtrat enthält wieder Chlor. Die Harnsäure, als sauerstoffbegieriger Körper, veranlasst diese Zersetzung, gerade wie Chlorsilberlösung und kohlen-saures Natron sich allein nicht zersetzen, wohl aber wenn Traubenzucker dazu kommt. Aus diesem Grunde wurde oben das Abstumpfen des Barythydrates empfohlen.

3) Phosphorsäure.

a. Durch Fällung und Auswaschung.

Man lässt 18,2 CC. Harn aus der Bürette fliessen und versetzt sie mit soviel einer Flüssigkeit, die aus viel freier Essigsäure, Eisenalaun (oder Eisenchlorid) und essigsauerm Natron zusammengesetzt ist (II, S. 87), bis das Gemenge eine entschieden röthliche Farbe hat, schüttelt tüchtig um und giesst sogleich auf ein bereits zurechtgemachtes und mit Wasser befeuchtetes Sternfilter. Man süsst nun ununterbrochen aus, zuletzt mit warmem Wasser. Wenn das Filtrat keinen Eisenoxydgehalt mit Blutlaugensalz zeigt, lässt man ablaufen und übergiesst das Filtrum mit Salzsäure und warmem Wasser. Das phosphorsaure Eisenoxyd löst sich leicht auf und wird mit Wasser vollkommen ausgewaschen. Die salzsaure Lösung bringt man in einer Flasche auf amalgamirtes Zink und lässt das Eisenoxyd zu Oxydul reduciren. Man giesst die reducirte

Flüssigkeit in eine weite Flasche, verdünnt sie stark mit Wasser bis zu 700 bis 800 CC. und misst das Eisenoxydul mit Chamäleon. Man muss hierbei immer umschwenken, und das erste nicht augenblicklich beim Schütteln verschwindende Roth für das Ende der Operation halten. Man reducirt die gebrauchten CC. auf Eisendoppelsalz.

Die Gramme von diesem Salze sind ohne Weiteres Procente der Phosphorsäure. Da nämlich das Eisendoppelsalz mit 0,182 (I, S. 218) multiplicirt, Phosphorsäure giebt, so muss es hundertmal 0,182 oder 18,2 mal genommen, auch 100 Phosphorsäure geben, folglich jeder Theil des Eisensalzes 1 Proc. Phosphorsäure sein. Man hat also 18,2 CC. Harn abzumessen, die man ebenfalls aus der Bürette auslässt.

Hätte man eine andere Menge Harn, z. B. 50 oder 100 CC., genommen, so würde man das verbrauchte Chamäleon auf Eisendoppelsalz reduciren und dieses Gewicht mit 0,182 multipliciren, um den Gehalt in 50 oder 100 CC. Harn zu erhalten.

Wendet man nichtamalgamirtes Zink an, so entsteht durch die reichliche Auflösung von Zink viel Schaum, von den organischen aus dem Harn mit niedergerissenen Stoffen. Das amalgamirte Zink verhindert dies fast ganz, bewirkt aber die Zersetzung etwas langsamer. Da man jedoch die Reductionsflasche nicht zu beobachten braucht, so geht dadurch keine Zeit verloren.

Die mit niedergerissenen organischen Stoffe wirken nicht augenblicklich auf das Chamäleon, sondern erst nach einiger Zeit. Ich habe mich durch Versuche überzeugt, dass gleiche Mengen Harn, in derselben Art gefällt und ausgewaschen, gleichviel Chamäleon gebrauchten, wenn das phosphorsaure Eisenoxyd erst geglüht und dann gelöst und reducirt wurde, oder wenn es ohne Weiteres vom Filter hinweg gelöst wurde.

b. Aus der Bürette.

Man lässt eine bestimmte Menge Harn ausfliessen, z. B. 20 oder 30 CC. Man bringt ihn unter die mit empirischer Eisenoxydflüssigkeit (II, S. 83 und 87) gefüllte Bürette, lässt davon hinzuziessen, bis nach jeweiligem Schütteln ein Tropfen dieser Flüssigkeit, auf ein Filtrirpapier gebracht, ein darunter liegendes, mit Blutlaugensalzlösung befeuchtetes Papier schwach blau färbt. Jeder CC. der empirischen Eisenoxydflüssigkeit ist gleich 0,007136 Grm. Phosphorsäure. Man multiplicirt die verbrauchten CC. mit dieser Zahl und berechnet das Product auf 100 Grm. Obgleich diese Bestimmung schneller ausgeführt ist, so ist sie doch nicht so sicher auszuführen, als die erste. Man ist bei zwei hintereinander mit derselben Flüssigkeit genommenen Proben oft unsicher über Ja und Nein.

4) Kalk. Man misst 100 CC. filtrirten Harn ab, versetzt ihn mit kleesaurem Ammoniak, lässt absetzen, bringt auf ein kleines Filtrum und wäscht regelmässig aus. Den Niederschlag übergiesst man mit warmer, reiner Salpetersäure, filtrirt und bestimmt die Kleesäure mit Chamäleon

(I, S. 186). Die gebrauchten CC. Chamäleon reducirt man nach dem Tagesitire auf Eisensalz.

Eisensalz $\times 0,07143 =$ Kalk,

„ $\times 0,12755 =$ kohlenaurer Kalk.

Man hat also das auf Eisensalz reducirt Chamäleon mit 0,07143 zu multipliciren, um Kalk zu erhalten.

5) Schwefelsäure.

Die Maassanalyse bietet hier noch keine Vortheile dar. Man messe 100 CC. Harn ab, übersättige mit Salzsäure, fälle mit Chlorbaryum, lasse absetzen, filtrire, wasche aus, trockne, glühe und wäge den Rückstand im Platintiegel.

Schwefelsaurer Baryt $\times 0,343 =$ wasserleere Schwefelsäure.

6) Eisen.

Man dampfe 100 CC. Harn ein und verbrenne den Rest in einem Platintiegel unter Zuwerfen von salpetersaurem Ammoniak, die geglühte Masse ziehe man mit Salzsäure kochend aus, bringe die Lösung (filtrirt oder nicht) auf Zink und bestimme das Eisen mit Chamäleon. $\frac{1}{7}$ des Eisendoppelsalzes ist Eisen, dies mit 10 multiplicirt und mit 7 dividirt giebt Eisenoxyd.

7) Harnsäure.

Man versetze 300 CC. Harn mit 5 CC. englischer Schwefelsäure, lasse einen oder einige Tage möglichst kalt stehen, giesse die Flüssigkeit sanft vom Niederschlage ab, füge etwas kaltes Wasser hinzu und giesse nochmals ab. Den Niederschlag löse man in wenig warmem Kali, verdünne, setze viel Schwefelsäure zu und bestimme die Harnsäure mit Chamäleon. Dieses wird auf Eisendoppelsalz reducirt und dessen Gewicht mit 0,19 multiplicirt giebt Harnsäure (I, S. 365).

8) Freie Säure.

Man messe 100 CC. Harn ab, bringe sie unter die Bürette mit Normalkali, lasse dies tropfenweise einfließen und prüfe durch Streifen mit einem Glasstabe oder einer Federfahne über violettes Lakmuspapier, bis dieses leicht gebläuet wird. Die Zahlen sind unter gleichen Verhältnissen vergleichbar. Da man die Natur der freien Säure nicht kennt, so kann man das Normalkali nicht auf eine bestimmte Säure berechnen (I, S. 127).

9) Ammoniak.

Die Bestimmung des Ammoniaks im Harn bietet wegen der gleichzeitigen Gegenwart von Harnstoff, welcher durch die Einwirkung der zersetzenden Alkalien selbst zersetzt wird, eine eigene Schwierigkeit. Der Harnstoff wird von ätzenden Alkalien in der Wärme leicht zersetzt, aber nicht in der Kälte, während die Ammoniaksalze schon in der Kälte vollständig zersetzt werden. Nach der Methode von Schlössing wird der Harn mit etwas Aetzkali gemischt, mit einer flachen Schale, welche eine gemessene Menge einer normalen Säure enthält, zugleich unter eine dicht schliessende Glasglocke gestellt und längere Zeit darunter stehen gelassen. Es verdunstet hier das Ammoniak aus dem Harn und wird von der Säure

absorbirt. Diese sättigt sich zum Theil. Man bestimmt den nicht gesättigten Theil der Säure mit Normalkali und findet so den gesättigten durch Abzug, welcher das Aequivalent des Ammoniaks ist. 1 CC. Normalsäure = 0,017 Grm. Ammoniak. Die grösste Schwierigkeit besteht darin, dass man nicht wissen kann, ob die Zersetzung und Absorption durch die Säure vollständig vor sich gegangen ist. Hebt man die Glocke auf, so ist der Versuch unterbrochen und kann nicht weiter fortgesetzt werden. Erwärmen darf man den Teller der Glocke auch nicht, weil sonst Ammoniak austritt. Ja schon der wechselnde Barometerstand und die Temperatur des Apparates können dasselbe bewirken.

Ein Vorschlag zur schnelleren Beendigung der Operation bestände darin, durch den mit einem kleinen Ueberschuss von Aetzkali versetzten Harn einen Strom atmosphärischer Luft zu saugen, um diese Luft durch einen Absorptionsapparat mit normaler Salz- oder Salpetersäure zu absorbiren. Den Harn dürfte man auch bis 30 oder 40° R. erwärmen. Die gemessene vorgeschlagene Säure rückwärts gemessen gäbe die Menge der durch das Ammoniak gesättigten Säure.

Bei unserer Betrachtung der eigenthümlichen Zersetzung des Harnstoffs und der Ammoniaksalze gelang es, eine directere und viel einfachere Bestimmung des Ammoniaks aufzustellen.

Wenn Ammoniaksalze mit fixen Alkalien zersetzt werden, so geht die Säure an das Kali und das Ammoniak entweicht im Kochen. Wenn die ausbrechenden Wasserdämpfe keinen Ammoniakgehalt mehr durch geröthetes Lakmuspapier zu erkennen geben, ist die Zersetzung vollendet und das zugesetzte Kali hat ebensoviele an Alkalität verloren, als dem entwichenen Ammoniak entsprach. Wird Harnstoff durch Kochen mit Aetzkali zersetzt, so entweicht ebenfalls Ammoniak, aber das Kali bleibt als kohlen-saures Kali zurück und hat nichts an seiner Alkalität eingebüsst. Es ist also ganz gleichgültig, ob bei der Destillation des Harns mit Aetzkali der Harnstoff zersetzt wird oder nicht. Wir messen nicht die Alkalität des entweichenden Ammoniaks, welche zum Theil dem Harnstoff zukommt, sondern nur die übrigbleibende Alkalität des titrirten Kalis. Die Operation führt sich in der folgenden Art aus.

100 CC. Harn werden mit Aetzkali und Betupfen von violettem Lakmuspapier nach Nr. 8 des vorliegenden Artikels genau gesättigt. Man bringt den Harn in eine Kochflasche, welche das 5fache dieses Volums Inhalt haben muss, setzt 10 CC. Normalkali zu und bringt ihn vorsichtig zum Kochen. Anfänglich ist der Harn besonders geneigt zum Blasenwerfen und Uebersteigen. Ist diese Periode vorbei, so kocht er ruhig, ohne überzusteigen. Es entwickeln sich ammoniakalische Wasserdämpfe, welche man durch eine in einem Stopfen sitzende ausgezogene Glasröhre entweichen lässt. Sobald die Dämpfe nicht mehr ammoniakalisch reagiren, lässt man etwas erkalten und giesst den noch warmen Harn in ein hohes Becherglas, bringt dies unter eine Bürette mit Normalsalpetersäure und stumpft das noch freie Kali ab. Man prüft wegen der Farbe des Harns durch Bestreichen

eines violetten Lakmuspapiers. Sobald dies keine Veränderung mehr zeigt, ist die Messung beendigt. Man zieht die gebrauchten CC. Normalsalpetersäure von den 10 CC. Normalkali ab, und berechnet den Rest auf Ammoniak.

1 CC. Normalkali = 0,017 Grm. Ammoniak.

Versuch. 100 CC. Harn erforderten zur Sättigung der freien Säure 0,6 CC. Normalkali. Es wurden nun noch 10 CC. Normalkali zugefügt und der Harn damit abgekocht. Zur Sättigung des überschüssigen Kalis wurden verbraucht 3,5 CC. Normalsalpetersäure. Es waren also 6,5 CC. davon gesättigt. Diese mit 0,017 multiplicirt geben 0,1105 Proc. Ammoniak.

Eine Wiederholung derselben Analyse mit demselben Harn, wobei sehr lange gekocht wurde, gab 3,4 CC. Normalsalpetersäure zur Sättigung des nicht abgestumpften Kalis. Es kamen also 6,6 CC. Normalkali zur Berechnung = 0,1122 Proc. Ammoniak.

Diese Methode ist leichter auszuführen, als die von Schlössing; man kann die Beendigung der Zersetzung an einem sicheren Zeichen erkennen und dieselbe beliebig herbeiführen.

10) Freie Kohlensäure.

Man erhitzt eine gemessene Menge Harn in einer Kochflasche und saugt mittelst eines Aspirators einen Strom atmosphärischer Luft, der durch eine Glaubersalkkröhre gegangen ist, durch den stark erwärmten Harn und dann durch Barytwasser in eine Knieröhre.

Der gefällte kohlensaure Baryt wird mit heissem Wasser ausgewaschen und alkalimetrisch mit Normalsalpetersäure (I, S. 72) gemessen, oder in Salzsäure gelöst zur Trockne gebracht, und das Chlor mit Silber bestimmt (II, S. 62). Setzt man dem Harne einige Tropfen Essigsäure zu, dass er sauer reagirt, so wird alle Kohlensäure ausgetrieben.

11) Kali und Natron.

Eine gemessene Menge Harn wird mit Barytwasser vollkommen präcipitirt, dann mit kohlensaurem Ammoniak versetzt und jetzt filtrirt. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und unter Zusatz von salpetersaurem Ammoniak geglüht. Der Rückstand wird kochend mit Salzsäure ausgezogen, filtrirt, zur scharfen Trockne verdampft und in einer Platin- oder Porzellanschale das Gewicht der Chlormetalle bestimmt. Man löst in destillirtem Wasser auf, setzt einige Tropfen chromsaures Kali hinzu und bestimmt durch $\frac{N}{10}$ Silberlösung das Chlor, was man am Eintreten der röthlichen Färbung erkennt. Aus dem Chlorgehalt und der Summe der beiden Chlormetalle bestimmt man nach II, S. 60 das Kali und Natron. Die etwa übrig gebliebene köhlige Masse kann man im Tiegel noch einmal glühen, um sie einzuäschern, was jetzt viel leichter geschieht, um zu sehen, ob noch feuerbeständige Reste vorhanden sind.

Durch das Barytwasser wurde Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kalk, Bit-tererde und Eisenoxyd gefällt, durch das kohlensaure Ammoniak der über-

schüssige Baryt. Es konnten also im Filtrat nur die Salze der fixen Alkalien und des Ammoniaks vorhanden sein mit den organischen Stoffen, welche durch die spätere Glühung zerstört wurden.

12) Harnzucker.

Man vermischt gleiche Volume Harn und dünne Kalkmilch und filtrirt. Vom Filtrat erhitzt man 20 bis 40 CC. mit einer überschüssigen Menge einer alkalischen weinsteinsäuren Kupferlösung im Wasserbade, bis sich das Kupferoxydul vollkommen abgeschieden hat. Die überstehende Flüssigkeit muss noch von Kupfersalz grün gefärbt sein. Man bringt die Flüssigkeit auf ein Filtrum und süsst rasch mit heissem Wasser aus. Den Niederschlag spritzt man mit einem kräftigen Strahl grösstentheils in eine weithalsige Flasche und wäscht das Filtrum mit Salzsäure und Wasser aus. Die übrige Menge des Kupferoxyduls bringt man ebenfalls mit Salzsäure, allenfalls unter Zusatz von etwas Kochsalz, wenn sich nicht alles lösen sollte, in Lösung und titrirt das Ganze mit Chamäleon. Ist der Niederschlag sehr bedeutend, so macht man die Lösung in einer 300 CC. Flasche, füllt bis an die Marke an, schüttelt um und nimmt 100 CC. davon heraus, die man mit viel Wasser verdünnt mit Chamäleon misst. Die 3fache Menge des verbrauchten Chamäleons gab dessen ganze Menge, welche nach dem Tagestitre auf Eisendoppelsalz reducirt wurde. Dieses mit 0,114 (I, S. 205) multiplicirt, giebt den Harnzucker, den man auf 100 CC. Harn berechnet.

13) Jod.

Wollte man aus wissenschaftlichem Interesse den aus Arzneien oder Bädern oder Einreibungen in den Harn übergegangenen Jodgehalt erfahren, so muss das Jod erst ausgeschieden werden. Am besten destillirt man den Harn mit viel Eisenchlorid und sammelt das Destillat vorsichtig auf. Das Jod ist im freien Zustande darin enthalten. Man bestimmt seine Menge chlorometrisch mit arsenigsäurem Natron, entweder indem man eine gemessene überschüssige Menge davon hinzubringt, und nach Zusatz von frischer Stärkelösung mit titrirter Jodlösung rückwärts geht (I, S. 320); oder man löst das Jod mit Jodkalium, bläuet mit wenig Stärkelösung, setzt etwas doppelt-kohlensaures Natron zu und fügt nun bis zum Verschwinden der blauen Farbe zehent-arsenigsäures Natron hinzu.

$$1 \text{ CC. } \frac{N}{10} \text{ arsenigsäures Natron } 0,012688 \text{ Grm. Jod.}$$

In gleicher letztbeschriebener Art kann man sich des zehent-unterschwefligsauren Natrons bedienen (I, S. 385).

14) Summe der fixen Bestandtheile.

100 CC. Harn werden in einer Platinschale zur Trockne gebracht und geglüht, und die Einäscherung durch hinzugeworfenes reines salpetersäures Ammoniak, bis die Masse vollkommen weiss ist, vollendet. Nach dem Erkalten der Schale unter einer Chlorcalciumglocke bestimmt man das Gewicht der Schale sammt dem Inhalt. Durch Abziehen des Gewichtes der Schale erhält man den Rückstand sogleich in Procenten.

15) Specificisches Gewicht.

Auf einer guten Wage bringt man ein leeres Glas von genügendem Inhalt ins Gleichgewicht, das Glas links, das Gleichgewicht rechts. Man lässt nun die mit Harn bis an die Marke gefüllte 100 CC. Pipette in das leere Glas auslaufen und bestimmt das Gewicht in Grammen. Das Komma um zwei Stellen links gerückt, giebt das specificische Gewicht.

Man kann natürlich auch jede andere gute Pipette anwenden. Eine gute empfindliche Spindel mit dünner Senkröhre und dickem Körper giebt am einfachsten eine genügend scharfe Angabe.

16) Harnsedimente.

a. Freie Harnsäure.

Das Bestimmen des Gewichtes eines solchen Sedimentes ist misslich. Man bestimmt am einfachsten die Harnsäure selbst. Man löst den Niederschlag in wenig heissem Aetzkali, verdünnt bis zu 300 CC., nimmt 50 oder 100 CC. heraus, versetzt sie mit viel Wasser und überschüssiger Schwefelsäure und bestimmt die Harnsäure mit Chamäleon (I, S. 365).

b. Enthält dieser Niederschlag saures harnsaures Natron, so reagirt seine Asche alkalisch. Man trennt das Sediment durch Abgiessen der Flüssigkeit, glüht und verwandelt in Asche. Diese löst man in Wasser, filtrirt, wenn sich die Lösung nicht klar abgiessen lässt und bestimmt die Alkalität mit Normalsalpetersäure und Kali.

c. Kleesaurer Kalk.

Wenn das Sediment sich in verdünntem Aetzkali nicht löst, so ist es keine Harnsäure. Nach dem Auswaschen giesst man reine Salpetersäure hinzu, löst, verdünnt mit Wasser und bestimmt die Kleesäure mit Chamäleon (I, S. 185). Aus einem andern Theile stellt man durch Glühen kohlen-sauren Kalk dar, befeuchtet ihn mit Wasser und prüft, ob er alkalisch reagirt. Im Falle dies stattfindet, zieht man ihn mit Wasser aus und bestimmt den Rest wie kohlen-sauren Kalk mit Normalsalpetersäure und Kali (I, S. 77).

d. Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Wenn man die Natur des Salzes durch Reactionen erkannt hat, genügt es, die Phosphorsäure desselben zu bestimmen. Man löst in Salzsäure, setzt essigsäures Natron und Eisenchlorid (oder Eisenalaun) zu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint, filtrirt, süsst aus, löst in Salzsäure, reducirt mit Zink und bestimmt das Eisenoxydul durch Chamäleon, wie unter Nr. 3 dieses Kapitels.

e. Phosphorsaurer Kalk.

Man kann beide Theile bestimmen. Man löst den Niederschlag in Salzsäure, verdünnt zu 300 CC. und schüttelt um. Man nimmt 150 CC. davon und bestimmt in jeder Hälfte einen Bestandtheil.

Die Phosphorsäure bestimmt man wie soeben unter d.

Den Kalk bestimmt man, indem man mit kleesaurem Ammoniak und Ammoniak versetzt, den kleesauren Kalk absetzen lässt, und mit Chamäleon die Kleesäure bestimmt (I, S. 186 und in diesem Kapitel unter Nr. 4).

f. Harnsaurer Ammoniak.

Das Ammoniak kann man durch eine Destillation mit Aetzkali, Auf- fangen des Destillats in einer gemessenen Menge Normalsalpetersäure (I, S. 349) und Rückwärtsbestimmen der noch nicht gesättigten Salpeter- säure bestimmen; die Harnsäure in der der Destillation unterworfenen Flüssigkeit durch Verdünnen, Uebersättigen mit Schwefelsäure und Be- stimmen der Harnsäure mit Chamäleon (I, S. 365 und dieses Kapitel Nr. 7).

Es mögen hier noch einige specielle Versuche und analytische Be- lege folgen.

5,85 CC. Harn mit Zehent-Silberlösung und chromsaurem Kali und Zehent-Kochsalzlösung gemessen, erforderten

- | | | | | |
|----|-----------------------|---|-------|-------------------|
| 1) | 16,3 CC. Silberlösung | = | 1,63 | Procent Kochsalz. |
| 2) | 16,25 „ „ | = | 1,625 | „ „ |
| 3) | 16,3 „ „ | = | 1,63 | „ „ |

Ein anderer Harn gebrauchte auf 5,85 CC. die folgenden Mengen Silberlösung: 1) 8,9, 2) 8,9, 3) 8,93, 4) 8,92, 5) 8,9 CC. = 0,89 Proc. Kochsalz.

10 CC. Harn a. ohne Correction mit empirischer Quecksilberlösung auf Harnstoff geprüft, erforderten

- | | | | | |
|----|---------------------------|---|------|--------------------|
| 1) | 32,6 CC Quecksilberlösung | = | 3,26 | Procent Harnstoff. |
| 2) | 32,7 „ „ | = | 3,27 | „ „ |

b. Mit Correction.

50 CC. Harn und 50 CC. Barytwasser wurden gemischt und filtrirt. Aus dem Filtrat wurden 20 CC. genommen und mit 30 CC. Silberlösung versetzt, dann mit Quecksilberoxydlösung gemessen:

- | | | | | |
|----|--------------|---|------|--------------------|
| 1) | 29,4 CC. HgO | = | 2,94 | Procent Harnstoff. |
| 2) | 29,4 „ „ | = | 2,94 | „ „ |

Ohne Correction wurde der Harnstoff als $0,32 = \frac{1}{3}$ Proc. zu hoch bestimmt.

Zwei gleiche Mengen Harn wurden mit saurem essigsäuren Natron und Eisenoxyd gefällt, beide zugleich nebeneinander mit gleichviel Wasser ausgewaschen.

Das eine Filtrum wurde mit Salzsäure ausgezogen, sogleich mit Zink reducirt und das Eisenoxydul mit Chamäleon gemessen. Es wurden 12,2 CC. Chamäleon verbraucht. Das andere Filtrum wurde geglüht, in Salzsäure gelöst, mit Zink reducirt und ebenfalls mit Chamäleon ge- messen.

Es wurden 12,2 CC. Chamäleon davon gebraucht. Es war also in beiden Fällen gleichviel Chamäleon gebraucht worden. An einem andern Tage wurde bei 50 CC. Harn von dem geglühten Filtrum 13,2 CC., von dem ungeglühten 13,3 CC. Chamäleon (Titre: 20) ver- braucht = 0,24024 Proc. Phosphorsäure.

50 CC. Harn mit essigsäurem Eisenoxyd gefällt, ausgewaschen und das reducirt phosphorsaure Eisenoxyd mit Chamäleon gemessen, dessen

Titre: 1 Grm. Eisensalz = 20 CC. war, erforderten 19,6 CC. davon = 0,98 Grm. Eisensalz. Diese mit 0,182 (I, S. 218) multiplicirt geben 0,17836 Grm. Phosphorsäure in 50 CC. Harn, also 0,35672 Proc. Phosphorsäure.

18,2 CC. Harn ebenso behandelt erforderten 7,5 CC. Chamäleon = 0,375 Grm. Eisensalz = 0,375 Proc. Phosphorsäure.

Vierundzwanzigstes Kapitel.

Gerbsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure.

In Dingler's polytechnischem Journal (Bd. 148, S. 209) ist aus den Comptes rendus Monier's Methode, die oben genannten drei Säuren durch Chamäleon zu bestimmen, mitgetheilt. Ich hatte die beiden ersten Säuren in gleicher Art zu bestimmen versucht, wegen der Unsicherheit der Zahlen aber die ganze Sache reponirt. Da jetzt derselbe Gegenstand von anderer Seite in die Wissenschaft eingeführt ist, und überhaupt für diese drei Säuren auch keine andere Bestimmungsmethoden existiren, so will ich aus meinen Notizen das Bezügliche mittheilen.

Die drei genannten Säuren in stark saurer Lösung zerstören die Farbe des Chamäleons in gleicher Weise. Anfänglich verschwindet das Chamäleon äusserst schnell und es tritt eine gelbe Farbe auf, welche beweist, dass sich secundäre Zersetzungsproducte bilden, und dass nicht diese Säuren sogleich zu Kohlensäure und Wasser oxydirt werden. Bei weiterem Zusatz von Chamäleon verschwindet die gelbe Farbe vollständig und die Flüssigkeit wird wasserhell, dagegen tritt die Entfärbung immer langsamer ein, so dass man gegen Ende sehr unsicher ist, ob die Farbe stehen bleibt oder nicht, weil sie überhaupt so spät verschwindet, dass sie mit der freiwilligen Entfärbung verdünnter Chamäleonlösungen fast zusammenfällt. Diese Unsicherheit in der Beurtheilung des Endes der Operation hatte mich veranlasst, die Methode nicht im Abschnitt „Chamäleon“ aufzunehmen. Es kommt noch hinzu, dass wenn man die langsam sich entfärbenden Flüssigkeiten längere Zeit in der Ruhe stehen lässt, so haben sie sämmtlich die Eigenschaft erlangt, die ersten Zusätze Chamäleon wieder augenblicklich zu entfärben. Man sieht daraus, dass auch in der entfärbten Flüssigkeit fortschreitende chemische Veränderungen stattfinden.

Wenn man nun diese Zahlen, einschliesslich ihrer Unsicherheit, die aber durch den Mangel aller anderen Bestimmungsmethoden einigermaassen durchzusehen ist, erhalten hat, so giebt es zwei Methoden, sich derselben zur Erlangung des analytischen Resultates zu bedienen. Entweder man macht sich titrirte Flüssigkeiten der reinen Säuren, etwa

1 Grm. zu 100 CC. gelöst, und nimmt davon 10 CC. heraus, um den Titre des Chamäleons auf dieselbe Säure zu stellen, oder man bestimmt den Titre des Chamäleons mit Eisendoppelsalz und reducirt die verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon auf dieses Salz, aus welchem man durch einen mit reinen Stoffen ermittelten Factor das Gewicht der in Rede stehenden Säure bestimmt.

Die erste Methode, welche Monier angewendet hat, ist mit dem Uebelstande behaftet, dass man jedesmal frische Titresubstanzen abwägen muss, weil dieselben in Lösung nicht haltbar sind. Es ist deshalb der Eisensalztitre vorgezogen worden.

Es wurden von den drei Säuren jedesmal 0,1 Grm. abgewogen und diese mit einem Chamäleon autitriert, von welchem der Titre war: 1 Grm. Eisensalz = 22,6 CC.

0,1 Grm. Gerbsäure	= 66,2 CC. Chamäleon	= 2,93 Grm. Eisensalz,
0,1 „ Gallussäure	= 84 „ „	= 3,7168 „ „
0,1 „ Pyrogallussäure	= 108,8 „ „	= 4,814 „ „

Der auf Eisensalz reducirte Factor wird erhalten, wenn man 0,1 Grm. durch die Gramme des Eisensalzes dividirt. Es ist demnach:

Eisensalz	× 0,03413	= Gerbsäure,
„	× 0,0269	= Gallussäure,
„	× 0,02077	= Pyrogallussäure.

Dass hier die drei Säuren mit derselben Substanz, Chamäleon, bestimmt werden, ist kein Vorwurf, denn Chamäleon bestimmt niemals die Natur einer Substanz, sondern nur ihre Menge, wenn ihre Natur bekannt ist. Es muss also immer durch anderweitige Versuche ermittelt sein, welche Substanz vorhanden ist.

Monier giebt an, dass Gallus- und Pyrogallussäure durch Chamäleon in Kohlensäure und Wasser wie Kleesäure verwandelt wurden, dagegen bei Gerbsäure entstand ein noch unbekanntes Zwischenproduct. Die Arbeit enthielt übrigens keine einzige Thatsache zur Unterstützung dieser Angabe, im Gegentheil spricht das schon oben erwähnte lange Nachbleichen dagegen. Wir können jedoch aus den obigen Thatsachen die Frage näher beleuchten.

Wenn die Formel der Gerbsäure $C_{18}H_8O_{12} = 212$ ist, so würde nach dem Versuche 1 At. Tannin (212) = 5863,4 Grm. Eisensalz sein; und da 2 At. Eisensalz (= 392) 1 At. Sauerstoff aufnehmen, so nehmen die 5863,4 Grm. Eisensalz $\frac{5863,4}{392} = 14,6$ At. Sauerstoff auf.

Die Formel $C_{18}H_8O_{12}$ fordert aber 32 At. Sauerstoff, nämlich 36 At. auf die 18 At. Kohlenstoff, 8 auf die 8 At. Wasserstoff, zusammen 44 At., von denen die bereits vorhandenen 12 At. abgehen, so dass 32 At. übrig bleiben. Die aufgenommene Menge Sauerstoff ist also noch nicht die Hälfte der der Formel entsprechenden Menge.

Die Formel der Gallussäure, $C_7H_3O_5 + HO = 94$, erfordert 12 At.

Sauerstoff, während die auf Eisendoppelsalz reducirte Menge Chamäleon nur 9,66 At. beträgt.

Ebenso entspricht die auf die Pyrogallussäure, ($C_6H_3O_3 = 63$), verbrauchte Menge Sauerstoff nur 6,79 At., während die Formel 12 At. verlangt.

Man ersieht daraus, dass Moniers Behauptung jedes Grundes entbehrt, und dass alle drei Säuren nur auf Zwischenstufen der Oxydation stehen bleiben, woraus sich die Unsicherheit in der Ableitung des Chamäleons erklärt. Bei der Kleesäure geht die Entfärbung gegen Ende immer rascher, weil das Zurückbleibende immer reine Kleesäure ist, und die oxydirte als Gas entweicht. Je mehr Sauerstoff aber ein Körper bereits aufgenommen hat, desto schwieriger geschieht eine fernere Aufnahme, wie auch bei Chlor im Chloral.

Von diesen Bestimmungen ist jene der Gerbsäure von grösserer Bedeutung, als die der beiden anderen Säuren. Man zieht die Substanzen (10 Grm.) mit kochendem Wasser, welches angesäuert ist, aus, filtrirt in eine 500 CC. Flasche, füllt bis zur Marke an und titrirt 100 CC. daraus mit Chamäleon aus.

Fünfundzwanzigstes Kapitel.

Opium, Morphinum.

Die Versuche, das Morphinum, als den wichtigsten Bestandtheil des Opiums, der Bürette zu unterwerfen, haben kein befriedigendes Resultat gegeben. Die desfallsigen Versuche sind von Kieffer angestellt und in den Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. 103, S. 271) mitgetheilt. Ich habe dieselben wiederholt, und zum Theil sehr abweichende Resultate erhalten.

Bei dem Morphinum sind es zwei Eigenschaften gewesen, auf welche sich die einzuschlagenden Methoden gründen sollten: seine Alkalität und seine Zerstorbarkeit durch oxydirende Körper.

Die Alkalität des Morphiums ist so schwach und sein Atomgewicht so hoch, dass von dieser Eigenschaft kein wesentlicher Nutzen gezogen werden konnte. Nach der Formel würde 1 CC. Normalsäure 0,303 Grm. krystallisirtes Morphinum vorstellen, und ein ganzes Gramm Morphinum würde nur 3,3 CC. Normalsäure darstellen. Bei einem dieserhalb angestellten Versuche wurde 0,1 Grm. Morphinum in 10 CC. Normalsäure gelöst und dagegen 9,7 CC. Normalkali gebraucht, wonach 0,1 Grm. krystallisirtes Morphinum = 0,3 CC. Normalsäure ist. Ebenso wurde 1 Grm. Morphinum in 10 CC. Normalkleesäure gelöst, und 6,8 CC. Normalkali dagegen gebraucht, wonach 1 Grm. Morphinum = 3,2 CC. Normalsäure zu stehen käme, was mit der Voraussetzung ziemlich stimmte.

Es wäre aber dann die Morphiumbestimmung von allen alkalimetrischen Proben die am wenigsten genaue, weil das Atomgewicht das höchste ist. Uebrigens sieht man den Farbenwechsel mit kohlenstofffreiem Alkali ganz deutlich, und es wäre mit sehr fein getheilten und engen Büretten ein ziemlicher Grad von Genauigkeit zu erreichen.

Einem andern Gedanken, das Morphium in seinen neutralen Salzen durch seine Wirkung auf Kupferoxyd-Ammoniak zu bestimmen, hat Kieffer keine weitere Folge gegeben, indem, wenn einmal das Morphium als ein reines Salz oder als solches rein dargestellt ist, seiner Wägung auch kein Hinderniss entgegensteht.

Eine andere Reihe von Methoden, das Morphium zu bestimmen, gründet sich auf dessen Oxydirbarkeit durch Sauerstoff abgebende Körper. Das Morphium entfärbt in saurer Lösung die Chamäleonlösung, anfangs rasch, gegen Ende immer langsamer, so dass man die Vollendung der Zersetzung gar nicht mehr beurtheilen kann.

Jodsäure als jodsaures Kali und Schwefelsäure wird von Morphium mit Ausscheidung von Jod zersetzt. Man kann jedoch das Jod mit keinem der bekannten Mittel bestimmen, weil alle reducirenden Körper auch aus dem überschüssigen jodsauren Kali Jod ausscheiden. Nebenbei gesagt ist ein Gemenge von jodsaurem Kali, Schwefelsäure und Stärkelösung das empfindlichste Reagenz für alle reducirenden Wirkungen, indem schweflige Säure, unterschweflige Säure, sogar Salzsäure damit die blaue Jodstärkereaction hervorbringen.

Ein Agens, womit Kieffer eine Reihe von Versuchen anstellte, ist das Ferridcyankalium. Auch dieses Salz wird vom Morphium in seiner alkalischen Lösung zersetzt, und Kieffer glaubte zu finden, dass sich gleiche Atome beider Körper zersetzen und dass die Wirkung augenblicklich wäre. Wenn sich dieses bestätigte, so war darin eine Bestimmung des Morphioms durch Restanalyse gegeben, indem das Ferridcyankalium sehr leicht durch Jodkalium und Zinkvitriol in eine äquivalente Menge Jod übergeführt und dieses durch Stärke und unterschwefligsaures Natron bestimmt werden konnte. Meine Versuche gaben kein günstiges Resultat. Der Anfang der Zersetzung ist zwar augenblicklich, so dass man bald gebildetes Ferrocyankalium nachweisen kann, allein das Ende hängt von der Menge des zugesetzten Ferridcyankaliums, der Zeit und Erwärmung ab. Vor allen Dingen mussten gleiche Mengen Morphium mit ungleicher Behandlung doch gleiche Resultate geben, wenn die Methode eine Zukunft haben sollte. Es wurde deshalb 1 Grm. krystallisirtes Morphium in verdünnter Kalilösung gelöst, dann mit Zehent-Ferridcyankaliumlösung (32,933 Grm. im Litre) versetzt, schwach mit Salzsäure übersättigt, Jodkalium und Zinkvitriol (oder auch Jodzink allein) zugesetzt und dann das freigewordene Jod mit einer $\frac{2}{10}$ normal-unterschwefligsauren Natronlösung (24,8 Grm. im Litre, s. I, S. 383), welches der Ferridcyankaliumlösung an Volum äquivalent ist, bestimmt. Wurden die Cubikcentimeter unterschwefligsaure Natronlösung von den Cubik-

centimetern der Ferridecyaniumlösung abgezogen, so erhielt man die Menge der durch das Morphinum zersetzten Lösung des letzteren Salzes. Für 10 CC. obiger Morphinumlösung, welche genau 0,1 Grm. Morphinum enthält, wurden die Zahlen 3,7; 4,5; 5,7 und bei Erwärmung sogar 13,1 und 15,3 erhalten. Gleich nach dem Zusatz des Ferridecyaniums konnte man durch Jodzink und Stärke die Gegenwart dieses Salzes selbst bei kleinen Zusätzen nachweisen; durch Stehenlassen oder Erwärmen verschwand die Reaction wieder. Nimmt man den Ueberschuss des Ferridecyaniums zu gross, so leidet die Genauigkeit schon darunter, dass es eine Restanalyse ist, und dennoch werden die Resultate nicht gleich, was die erste Bedingung der Richtigkeit wäre. Es müsste deshalb die Wirkung des Ferridecyaniums auf Morphinum als unsicher aufgegeben werden.

Da sich der Salzsäuregehalt des salzsauren Morphiums sehr scharf durch Silberlösung bestimmen lässt, so wurde noch ein Versuch angestellt, durch Bestimmung des Chlors die Menge des Morphiums zu finden.

0,3 Grm. reines salzsaures Morphinum erforderte bis zur Erscheinung der rothen Farbe des chromsauren Silberoxyds genau 8 CC. Zehent-Silberlösung. Diese sind $= 8 \times 0,003646 = 0,029168$ Grm. Salzsäure, und dies macht nach der Proportion:

$0,3 : 0,029168 = 100 : 9,722$ Proc. Salzsäure im salzsauren Morphinum.

Die Formel $C_{34}H_{19}NO_6 + ClH + 6 Aq = 375,46$, giebt $\frac{36,46 : 100}{375,46} = 9,73$ Proc. Salzsäure, was mit der gefundenen Zahl sehr gut stimmt.

Es wurde nun 0,1 Grm. Morphinum in verdünnter Salzsäure gelöst und in einer Porzellanschale bei milder Ofenwärme zur Trockne gebracht. Es blieb ein firnissartiger fester Körper zurück. Bei seiner Lösung in destillirtem Wasser zeigte er eine etwas saure Reaction. Es wurden ihm einige Tropfen einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron zugesetzt, und mit chromsaurem Kali und Zehent-Silberlösung das Chlor gefällt. Es wurden gerade 5 CC. gebraucht.

0,2 Grm. Morphinum in gleicher Art behandelt erforderten 9 CC. Zehent-Silberlösung. Man ersieht daraus, dass die Resultate bei Weitem nicht so genau mit einander stimmen, als es die sehr scharfe Silbermethode zulässt. Der Grund davon liegt darin, dass es nicht thunlich, das Morphinum durch Abdampfen in den Zustand des neutralen Salzes überzuführen. Die ungleiche Menge dabei bleibender Salzsäure hängt von der angewendeten Wärme ab. Auch geben die Zahlen ein zu starkes Resultat.

Nach der Formel $C_{34}H_{19}NO_6 + 2 Aq = 303$ entspricht jedes Cubikcentimeter Zehent-Silberlösung einem zehntausendstel Atom oder 0,0303 Grm. krystallisirtem Morphinum. Der erste Versuch giebt 0,1515 Grm. Morphinum statt 0,1 Grm., der zweite 0,2727 Grm. statt 0,2 Grm. Die deutlich saure Reaction des Rückstandes erklärt dies zur

Genüge. Hätten die Zahlen unter sich gestimmt, so hätte sich ein empirisches Verhältniss feststellen lassen. Da aber dies so wenig, als das richtige atomistische Verhältniss eintraf, so musste die Sache fallen gelassen und bis auf bessere Zeiten zurückgelegt werden.

Sechszwanzigstes Kapitel.

Eisenvitriol mit Kupfervitriol.

1) Man oxydirt das Eisen durch Kochen mit Salpetersäure und fällt mit überschüssigem Ammoniak. Filtration. Man löst das Eisenoxyd vom Filtrum mit warmer verdünnter Salpetersäure, und fällt noch einmal mit überschüssigem Ammoniak. Die beiden Filtrate vereinigt man und bestimmt das Kupfer mit Cyankalium (II, S. 91). Das Eisen bestimmt man aus einer neuen Portion des Salzes, indem man dann die Behandlung mit Zink entbehren kann.

2) Man fällt das Kupfer mit Zink und wägt das getrocknete Pulver; im Filtrate bestimmt man das Eisen durch Chamäleon.

Siebenundzwanzigstes Kapitel.

Schwefeleisen.

Einfach-Schwefeleisen löst sich in Salzsäure zu Eisenchlorür unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Ist dem Einfach-Schwefeleisen metallisches Eisen beigemischt, so enthält das entwickelte Gas neben Schwefelwasserstoff reinen Wasserstoff. Ist Doppelt-Schwefeleisen vorhanden, so bleibt dasselbe als schwarzer Rückstand ungelöst zurück. Auf diese Thatsachen gründet sich die maassanalytische Bestimmung der beiden Bestandtheile des Schwefeleisens, und zwar wird das Schwefeleisen in Salzsäure gelöst, und das Gas durch gemessene Mengen von Jodlösung hindurchgeleitet; der Ueberschuss der Jodlösung wird durch zehent-unterschwefligsaures Natron bestimmt. Das gebildete Eisenchlorür wird mit Chamäleon gemessen.

Das Schwefeleisen (0,5 Grm.) wird im Stahlmörser möglichst verkleinert und in ein etwas grösseres Proberöhrchen gebracht, welches durch einen Kork mit enger Gasleitungsröhre geschlossen ist. Man giesst eine überschüssige Menge starker Salzsäure hinzu, verstopft augenblicklich und führt die Entwicklungsröhre in das vorbereitete Gemenge von Jodlö-

sung mit etwas Stärkelösung. Sehr zweckmässig kann man sich des im ersten Theile S. 313 beschriebenen Apparates bedienen. Die Vorlagflasche enthält etwa zur Hälfte ihres Volums ausgekochtes destillirtes Wasser, 100 CC. Zehent-Jodlösung und etwas filtrirte Stärkelösung. Während der Entwicklung des Gases trübt sich die Jodlösung von ausgeschiedenem Schwefel. Sie muss aber immer noch blau bleiben. Sollte sie sich ganz entfärben, so giebt man mit einer Pipette noch 10 CC. Zehent-Jodlösung durch die Glassplitterröhre hinzu. Zuletzt wird die Entwicklung durch Kochen befördert, welches durch Dampfbildung zugleich alles Schwefelwasserstoffgas austreibt. Am besten wird die Wirkung des Verfahrens aus einem wirklichen Versuche erhellen.

0,5 Grm. Gahn'sches Schwefeleisen wurde in der beschriebenen Art behandelt. Die Eisenoxydullösung zu 300 CC. verdünnt und 100 CC. herausgenommen, erforderten 40,8 CC. Chamäleon; im Ganzen also 122,4 CC. Von dieser Chamäleonlösung wurden 33,8 CC. verbraucht, um 0,1 Grm. eben gelösten Eisendraht zu oxydiren. Die 122,4 CC.

entsprechen also $\frac{122,4 \times 0,1}{33,8} = 0,3621$ Grm. = 72,42 Proc. metallischem Eisen.

In die Entwicklungsflasche waren 90,63 CC. Zehent-Jodlösung gekommen, und nach geschehener Zersetzung 9,6 CC. zehent-unterschwefligsaures Natron verbraucht worden. Der Schwefel ist also durch 81,03 CC. Zehent-Jodlösung gemessen; diese geben (mit 0,0016 multiplicirt) 0,129648 Grm. 25,93 Proc. Schwefel, und wir hätten demnach gefunden:

Schwefel	25,93
Eisen	72,42
	<hr/>
	98,35
Fremde Stoffe	1,65
	<hr/>
	100

Das vorliegende Schwefeleisen enthält also weit weniger als 1 Atom Schwefel (36,36 Proc.) und freies Eisen, welches auch mit der Thatsache, dass das entwickelte Gas immer viel freies Wasserstoffgas enthielt, übereinstimmt. Ein anderes käufliches Schwefeleisen vom Harz zeigte 27,16 Proc. Schwefel und 69,76 Proc. Eisen, hatte also ebenfalls einen Ueberschuss von Eisen. Wenn das Schwefeleisen mehr als 1 Atom Schwefel, also eine gewisse Menge Doppelt-Schwefeleisen enthält, so bleibt derselbe in Säuren ungelöst zurück. Man bestimmt dann den löslichen Theil, wie oben, sondert den ungelösten auf einem Asbestpfropf in einer Glasröhre ab, und bringt nachher den ganzen Asbestpfropf mit seinem Inhalt in Salpetersäure, worin sich der Schwefel zu Schwefelsäure löst und durch Barytsalze bestimmt werden kann, der Eisengehalt aber in gewöhnlicher Weise durch Chamäleon bestimmt wird.

Achtundzwanzigstes Kapitel.

Kupfervitriol und Zinkvitriol nebst freier Salzsäure.

Galvanische Flüssigkeiten.

Die freie Säure bestimmt man nach Kieffer mit normalschwefelsaurem Kupferoxyd - Ammoniak (I, S. 354). Das Kupfer fällt man mit Zink und bestimmt es dem Gewichte nach.

Aus einer neuen schwach sauren Portion fällt man das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, vertreibt den freien Schwefelwasserstoff und bestimmt das Zink mit Ferridcyankalium (II, S. 124) oder mit Schwefelnatrium und Nitroprussid (II, S. 122).

Neunundzwanzigstes Kapitel.

Kupfervitriol, Zinkvitriol und Eisenvitriol.

Man löse 3 Grm. zu 300 CC. und verwende jedesmal 100 CC. Den Eisengehalt kann man direct mit Chamäleon bestimmen.

Den Kupfergehalt durch Fällen mit Zink und Wägen.

In der dritten Portion fällt man das Kupfer durch Schwefelwasserstoff und filtrirt. Aus dem Filtrat lässt man den Schwefelwasserstoff verreiben und oxydirt das Eisen mit unterchlorigsaurem Natron. Dann fällt man mit überschüssigem Ammoniak. Das Zink ist im Filtrat. Der Niederschlag ist nicht ganz zinkfrei. Man löst ihn noch einmal in Salzsäure und fällt wieder durch Ammoniak. Die beiden ammoniakalischen Zinklösungen werden vereinigt am besten mit Schwefelnatrium und Nitroprussidnatrium austitirt.

Dreissigstes Kapitel.

Kupfererze und Kupferindustrieproducte.

a) Oxydische Erze.

Rothkupfererz, Malachit, phosphorsaures Kupferoxyd.

Sie werden meistens leicht in Salpetersäure oder Salzsäure gelöst, mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, filtrirt, und das Kupfer in der blauen Lösung am leichtesten durch Cyankalium (II, S. 91) bestimmt.

b) Geschwefelte Erze.

Kupferkies ($\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$ in Procenten: 34,55 Kupfer; 30,54 Eisen; 34,91 Schwefel), Buntkupfererz ($3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$), Kupferglas (Cu_2S), Kupferstein.

Bestimmung des Kupfers allein.

Es kommt zuerst auf die Aufschliessung und Lösung der Erze an. Sie werden in sehr fein gepulvertem Zustande in einer kleinen Porzellanschale mit Salzsäure und Salpetersäure erhitzt, bis keine Einwirkung mehr stattfindet, dann wird die Flüssigkeit vorsichtig abgegossen. In der Schale bleibt Schwefel mit etwas Kupfererz leicht zurück. Man brennt den Schwefel ab und röstet die kleine Menge des Kupfererzes in der Schale selbst. Nach dem Erkalten giesst man nochmals Königswasser auf und erhitzt, wobei sich alles bis auf die Gangart vollkommen löst. Man vereinigt die beiden Lösungen. Der Fall, dass kein Eisen in der Lösung wäre, ist gegen den umgekehrten so selten, dass er kaum beachtet werden muss. Man würde nach a) verfahren. In den meisten Fällen ist Eisen vorhanden, und wird dasselbe durch die Behandlung mit Königswasser vollständig in Oxyd oder Chlorid verwandelt. Es kommt nun darauf an, beide zu trennen. Bekanntlich enthält das mit Ammoniak aus einer eisenoxydhaltigen Flüssigkeit gefällte Eisenoxyd immer ansehnliche Mengen Kupferoxyd, welche durch Ammoniak nicht ausgezogen werden können. Auf der andern Seite ist die Fällung mit Ammoniak so ungemein bequem und fördernd, dass es der Mühe lohnte, zu versuchen, ob sich nicht das Kupfer dennoch vollständig davon trennen lasse. Dies geschieht durch die folgende Modification der Fällung. Man giesst die kupferhaltige Flüssigkeit unter Umrühren in ein Gemenge von reinem und kohlen-saurem Ammoniak, während man sonst umgekehrt zu fällen pflegte. Es ist wie immer Ammoniak in einem Ueberschuss vorhanden, welcher die Entstehung einer Verbindung, worin das Kupferoxyd die Basis ist, sehr verhindert. Man filtrirt sogleich ab. Der Niederschlag ist nicht ganz kupferfrei, aber viel reiner als bei dem früheren Verfahren. Nach dem Aussüssen des Eisenoxyds übergiesst man es auf dem Filtrum mit warmer, verdünnter Salzsäure, worin es sich leicht löst. Diese Lösung fällt man noch einmal durch Ammoniak und bringt auf dasselbe ein Filtrum. Die Flüssigkeit läuft hellblau ab und enthält alles Kupferoxyd. Das zum zweitenmal gefällte Eisenoxyd in Salzsäure gelöst, schied mit Schwefelwasserstoffwasser reinen Schwefel ohne alle Färbung ab.

Beide ammoniakalische Kupferlösungen werden vereinigt, und mit Cyankalium nach II, S. 91 das Kupfer bestimmt.

1 Grm. Kupferkies wurde nach der vorbeschriebenen Methode behandelt. Das erste blaue Filtrat erfordert 65,5 CC. Cyankaliumlösung. Der Niederschlag wurde nochmals in Säure gelöst, und wieder mit Ammoniak gefällt.

Die zweite blaue Lösung erforderte 4,5 CC., beide zusammen 70 CC. 0,1 Grm. reines Kupfer in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak

übersättigt, erforderte 20,3 CC. derselben Cyankaliumlösung. Obige 70 CC. Cyankaliumlösung durch 20,3 dividirt sind gleich 0,3448 Grm. = 34,48 Proc. Kupfer.

Die Formel des Kupferkieses erfordert 34,55 Proc. Zugleich ersieht man, dass der zweiten Fällung allein $\frac{4,5}{20,3} = 0,022$ Grm. = 2,2 Proc.

Kupfer entsprechen, die ohne sie der Analyse entgangen wären.

Um das Eisen zu bestimmen, löst man den Niederschlag von Eisenoxyd in Salzsäure und bringt die ausgewaschene Flüssigkeit auf Zink, worauf man mit Chamäleon bestimmt. Kupferkies gab in zwei Analysen 29,83 und 30 Proc. Die Formel fordert 30,54 Proc. Eisen.

Eine andere sehr einfache Methode der Bestimmung des Kupfers besteht in der Ausscheidung desselben aus der salzsauren Lösung durch Zink und Wägung des metallischen Kupfers. Aus der überstehenden Flüssigkeit kann ohne Weiteres das Eisen durch Chamäleon bestimmt werden. Da die Kupferbestimmung keine maassanalytische ist, so kann sie hier übergangen werden. Eine genaue Beschreibung des Verfahrens findet sich in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 96, S. 215.

Der Kupferkies kann auch im feingepulverten Zustande durch Schmelzen mit 10 bis 20 Theilen sauren schwefelsauren Kalis aufgeschlossen werden. Der Schwefel entweicht als solcher und verbrennt mit blauer Flamme am Rande des Tiegels.

Einunddreissigstes Kapitel.

Kupfer und Zink.

Messing, Tombak, Similor.

Zur Trennung und maassanalytischen Behandlung dieser beiden Metalle lassen sich mehre Methoden anwenden.

Will man das Kupfer allein bestimmen, so verfährt man nach der folgenden Art.

Die gewogene Legirung löst man in einer zu bedeckenden Porzellanschale in Salzsäure, der man in kleinen Mengen Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung zufügt. Man dampft sogleich ab, um die Salpetersäure zu zerstören. Aus der gelösten Kupfer- und Zinkchloridlösung fällt man das Kupfer mit reinem Zink und kann das metallisch ausgeschiedene Kupfer gewaschen und getrocknet wägen, in welchem Falle es keine maassanalytische Methode wäre; oder man löst das noch nasse Kupfer in Eisenchlorid und bestimmt das gebildete Eisenchlorür nach Fleitmann (I, S. 363).

Erste Methode.

Will man das Zink auch bestimmen, so fällt man das Kupfer aus der salzsauren etwas angesäuerten Lösung in einem schief liegenden etwas weiten Probirröhrchen durch Eisendraht unter gelinder Erwärmung, wozu längere Zeit (4 bis 5 Stunden) nothwendig ist. Das pulverige Kupfer kann man wie oben wägen oder messen.

In dem Filtrat oxydirt man das Eisen durch Erhitzen mit Salzsäure und hinzugeworfenem chloresäuren Kali, bis ein kleiner Krystall von kohlen-saurem Natron eine rein eisenoxydgelbe und keine schwarze Fällung von Eisenoxyd-Oxydul mehr erzeugt. Man stumpft nun die freie Säure mit kohlen-saurem Natron ab, bis die ersten Flocken von Eisenoxyd ungelöst bleiben, setzt essigsäures Natron zu und fällt das Eisenoxyd durch Kochen. Im Filtrat bestimmt man das Zink jodometrisch durch Ferri-cyankalium, Jodkalium und unterschwefligsaures Natron.

Beleganalyse. 0,572 Grm. Messingdraht wurden so behandelt. Das gefällte Kupfer in Eisenchlorid gelöst, zu 300 CC. verdünnt, davon 100 CC. herausgenommen, erforderten 33,8 CC., im Ganzen 101,4 CC. Chamäleon (Titre: 1 Grm. Eisendoppelsalz = 20,4 CC. Chamäleon). Diese 101,4 CC. Chamäleon entsprechen 4,9705 Grm. Eisendoppelsalz = 0,401661 Grm. Kupfer = 70,25 Proc. Die Zinklösung verlangte 17,8 CC. $\frac{2}{10}$ N. unterschwefligsaure Natronlösung = 0,173711 Grm. Zink = 30,38 Proc.

Bei einer Wiederholung, wobei nur das Zink bestimmt wurde, kamen auf 0,5336 Grm. Messing 16,9 CC. $\frac{2}{10}$ unterschwefligsaures Natron = 0,16492 Grm. = 29,79 Proc. Zink, das mit dem obigen Kupfergehalt giebt 100,04 Proc. Messing.

Zweite Methode.

Man löst die Legirung in Salpetersäure, setzt weinsteinsaures Kali und Aetzkali hinzu, löst wieder vollständig und reducirt das Kupfer durch Traubenzucker zu Oxydul.

Dieses wird ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak gefällt und gelöst und dann mit Cyankalium bestimmt. Das Zink kann aus dem Filtrate nicht durch Schwefelnatrium gefällt werden. Vielleicht durch Uebersättigen mit Säure und dann jodometrisch; doch liegen hierüber keine Versuche vor.

Dritte Methode.

Man trennt die beiden in saurer salzsaurer Lösung befindlichen Metalle durch Schwefelwasserstoff und Filtration. Das Schwefelkupfer wird warm in starker Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt und durch Cyankalium bestimmt. Die Zinklösung wird nach Verdunstung des Schwefelwasserstoffs jodometrisch behandelt.

Beleganalyse. 0,39917 Grm. Messing, durch Brechung von 1,1975 Grm. Messing im 300 CC. Glase erhalten, so behandelt, forderten,

als die ammoniakalische Lösung des Kupfers ebenfalls zu 300 CC. verdünnt war, für

100 CC. 40 CC. Cyankaliumlösung

100 „ 40,4 „ „

Der Titre war 0,1 Grm. Kupfer = 43,4 CC. Cyankaliumlösung. Das Mittel obiger Zahlen, 40,2, giebt im Ganzen 120,6 CC. Cyankaliumlösung = 0,278 Grm. Kupfer = 69,64 Proc. Es sind also erhalten:

Zink 30,38

Kupfer 69,64

100,02

Zweiunddreissigstes Kapitel.

Zinn und Kupfer.

Bronze, Kanonengut, Glockenmetall.

Man oxydire die Legirung mit starker Salpetersäure, dampfe die meiste überschüssige Salpetersäure ab, löse in Wasser und filtrire.

Das Filtrat fälle und löse man mit Ammoniak und bestimme den Kupfergehalt mit Cyankalium (II, S. 91).

Da es für Zinn kein passendes maassanalytisches Verfahren giebt, so trockne man den Niederschlag von Zinnsäure, glühe, verbrenne das Filtrum und wäge. Jedes andere Verfahren würde weitläufiger sein, weil man die Zinnsäure erst wieder in Lösung bringen müsste.

Dreiunddreissigstes Kapitel.

Zinn und Blei.

Arbeitszinn, Schnellloth.

Für beide Metalle giebt es keine gute maassanalytische Methoden.

Nach der Lösung in Salpetersäure und Eindampfung würde man das Zinn als Zinnsäure erhalten, welche geglüht und gewogen wird. Das Blei fällt man mit verdünnter Schwefelsäure, dampft bis zu einem kleinen Volum ein und filtrirt ab, indem man mit etwas Weingeist nachwäscht. Man hat nun die Wahl, das schwefelsaure Bleioxyd getrocknet zu wägen oder mit kohlensaurem Ammoniak zu zersetzen und alkalimetrisch mit Normalsalpetersäure und Normalkali zu bestimmen. Die Gewichtsanalyse scheint vorzuziehen.

Vierunddreissigstes Kapitel.

Metallisches Zink.

Die Untersuchung des metallischen Zinks hat ein besonderes Interesse für den analytischen Chemiker, welcher sich desselben bedient, um Eisenoxydsalze zu Oxydul zu reduciren und um Kupfer im metallischen Zustande zu fällen. Es interessirt ihn deshalb zumeist der Gehalt des Zinks an Eisen und der in Salzsäure unlösliche Rückstand.

Zur Untersuchung des Zinks darf man keine zu kleine Menge dieses Metalles anwenden, weil seine Verunreinigungen nur sehr wenig betragen, und deshalb bei kleinen Mengen kaum nachzuweisen sind.

Man wäge 5 oder 10 Grm. des Metalles genau ab, und löse es in reiner Salzsäure oder destillirter Schwefelsäure. Gemeine Schwefelsäure ist nicht anzuwenden, weil ihr Gehalt an Eisen sich zu dem des Zinks addiren würde. Um den Sauerstoff der Luft abzuhalten, lässt man das entweichende Wasserstoffgas durch eine Glasröhre in Wasser streichen. Es füllt sich deshalb das Glas, worin die Lösung stattfindet, bald mit Wasserstoffgas an, und jede Oxydation des Eisenoxyduls nach geschehener Lösung ist vermieden. Sobald alle Entwicklung von Gas aufgehört hat, öffnet man das Glas, füllt es mit angekochtem Wasser an und lässt absetzen. Die ausgeschiedenen Metalltheilchen setzen sich leicht und rasch zu Boden. Man giesst in ein reines Glas ab, spült noch einigemal unter Absetzenlassen ab, und vereinigt die abgegossenen Flüssigkeiten. Nun fügt man Chamäleon aus einer sehr engen Pipette hinzu, bis rothe Färbung eintritt. Hat man keine Pipette, welche 100stel CC. ablesen lässt, so bereitet man sich durch Verdünnung ein sehr schwaches Chamäleon, und bestimmt den Werth eines Tropfens, indem man genau 1 oder 2 CC. abtröpfeln lässt und die Zahl der Tropfen bemerkt. Man erhält dann den Werth eines Tropfens in Brüchen des Cubikcentimeters. Zugleich bestimmt man den chemischen Werth des Chamäleons, indem man den Titre in gewöhnlicher Art nimmt, durch Eintröpfeln in die Lösung von 1 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak.

Beim Eintröpfeln bis zum Rothwerden der Flüssigkeit muss man den letzten Tropfen abzählen. Gesetzt, man hätte 12 Tropfen Chamäleon verbraucht, so sind nur 11 anzurechnen; diese werden mit dem bekannten Werthe eines Tropfens multiplicirt und geben die CC. Chamäleon, diese wieder mit dem Tagestitre des Chamäleons dividirt geben die Menge des Eisendoppelsalzes, und dieses durch 7 dividirt giebt den Werth an metallischem Eisen.

Um nun auch die Menge und annähernd die Zusammensetzung des Rückstandes zu erfahren, giesst man den kleinen Metallschwamm in ein leichtes Porzellantiegelchen, zieht das Wasser mit einer Pipette sorgfältig

ab, lässt die letzten Tropfen durch Filtrirpapier aufsaugen und trocknet den Tiegel sammt Inhalt an einem warmen Orte. Man lässt ihn über Chlorcalcium erkalten, setzt ihn rechts auf die Wage und bringt ihn mit Messingfeile ins Gleichgewicht. Jetzt nimmt man den Metallrückstand heraus, indem man ihn loskratzt und auf ein Uhrglas schüttet, möglichst ohne Verlust. Den Tiegel reinigt man mit reinem Leinen, setzt ihn auf die Wage und bestimmt seinen Gewichtsverlust durch Auflegen der kleinen Gewichte. Man erfährt so den Werth des Gewichtes direct und durch doppelte Wägung.

Auf den Metallrest giesst man einige Tropfen reiner Salpetersäure. Etwaige Anwesenheit von Kupfer bemerkt man durch eine bläuliche Farbe, Zinn durch Bildung eines weissen Niederschlages. Man erhitzt gelinde bis zur Trockne. Dann weicht man mit destillirtem Wasser auf, und giesst sorgfältig von dem Absatze ab.

Die abgessene Flüssigkeit enthält das Blei als neutrales salpetersaures Blei. Man setzt neutrales chromsaures Kali hinzu, bis die überstehende Flüssigkeit deutlich gelb erscheint. Der Absatz ist chromsaures Bleioxyd, einer der unlöslichsten Niederschläge, welche es giebt. Man lässt klar absetzen, giesst ab, wiederholt dies einigemal, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist. Nun wiegt man 0,5 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak ab, fügt es zu dem Niederschlage, setzt etwas Salzsäure zu und schüttelt fleissig um. Nach wenigen Augenblicken ist vollkommene Entfärbung, meistens auch Lösung eingetreten. Man verdünnt mit Wasser und titrirt den Rest des Eisensalzes mit Chamäleon.

Aus dem Tagestitre des Chamäleons weiss man den Werth von 0,5 Grm. Eisensalz in Chamäleon. Zieht man die eben verbrauchte Menge von dem Tagestitre ab, so erhält man als Rest die CC. Chamäleon, welche dem chromsauren Blei entsprechen.

Da 2 At. Chromsäure 3 At. Sauerstoff abgeben, diese aber 6 At. Eisendoppelsalz oxydiren, so sind 3 At. Eisendoppelsalz = 1 At. Chromsäure = 1 At. Bleioxyd oder Blei.

Demnach sind 3×196 oder 588 Eisensalz = 103,57 Blei, also Eisensalz $\times 0,17614$ = metallisches Blei.

Zur Prüfung der Methode wurde folgende Analyse gemacht.

5 Grm. Zinkmännchen von Stolberg wurden in reiner Salzsäure gelöst. Ein Rückstand war nicht sichtbar, also auch nicht zu wägen. Die Lösung wurde mit einem verdünnten Chamäleon aus einer Pipette titrirt, an welcher 100stel CC. abzulesen waren. Es wurden genau 0,9 CC. Chamäleon verbraucht.

Titre: 0,1 Grm. Eisensalz = 5,8 CC. Chamäleon. Danach sind 0,9 CC.

= $\frac{0,9 \times 0,1}{5,8} = 0,01551$ Grm. Eisensalz, und da der siebente Theil

von diesem Salze Eisen ist, gleich 0,00221 Grm. Eisen, welche in 5 Grm. Zink enthalten waren. Dies macht 0,0442 Proc.

5 Grm. Zink von der Sternerhütte bei Linz am Rhein, in destillirter verdünnter Schwefelsäure gelöst, erforderten 2,5 CC. Chamäleon

(Titre: 0,2 Grm. Eisensalz = 11,35 CC. Chamäleon); danach sind die 2,5 CC. Chamäleon = 0,044 Grm. Eisensalz = 0,0063 Eisen in 5 Grm. Zink = 0,126 Proc.

Der im Porzellantiegel getrocknete Metallschwamm wog 0,107 Grm. = 2,14 Proc. Er wurde in Salpetersäure gelöst, zur Trockne abgedampft, wo sich eine reichliche Krystallisation von salpetersaurem Bleioxyd zeigte. Dieses in warmem destillirten Wasser gelöst gab mit chromsaurem Kali eine reichliche Fällung von hochgelbem chromsauren Bleioxyd. Es wurde ausgewaschen, mit Salzsäure versetzt und Eisensalz aus einem tarirten Gefässe hinzugefügt. Es waren 2,882 Grm. Eisensalz zugegeben worden. Zur Messung des überschüssigen Eisensalzes wurde soviel Chamäleon verbraucht, dass es nach dem Tagestitre 2,6145 Grm. Eisensalz repräsentirte. Das vom chromsauren Bleioxyd oxydirte Eisensalz betrug also $2,882 - 2,6145 = 0,2675$ Grm., und dieses mit 0,1761 multiplicirt giebt 0,047 Grm. Blei = 0,94 Proc.

Es enthält also dieses Zink beinahe 1 Proc. Blei.

Fünfunddreissigstes Kapitel.

Zinkerze.

1) Galmei.

Das feine Pulver des Galmeis, von dem man 1 bis 2 Grm. abwägt, wird in Salzsäure durch Wärme gelöst und durch Zutropfen von Salpetersäure das Eisen in Oxyd verwandelt. Man sättigt mit kohlensaurem Natron, bis die ersten Flocken Eisenoxyd erscheinen, setzt essigsames Natron zu, und fällt das Eisenoxyd durch Kochen. Im Filtrate wird das Zink durch Ferridecyanalium (II, S. 124) und unterschwefligsaures Natron bestimmt.

Gerösteter Galmei wird in gleicher Art behandelt.

1 Grm. gerösteter Galmei vom Altenberg bei Aachen wurde so behandelt und erforderte $53,2 \text{ CC. } \frac{N}{10}$ unterschwefligsaures Natron. Diese dreimal genommen geben 159,6 CC., und diese mit 0,003253 multiplicirt geben 0,51917 Grm. metallisches Zink = 51,917 Proc. Die Gewichtsanalyse gab 52,12 Proc.

Nach Abscheidung des Eisens durch essigsames Natron kann man auch das Filtrat mit Ammoniak übersättigen und mit Schwefelnatrium und Nitroprussidnatrium das Zink bestimmen (II, S. 122).

Das Eisen kann man durch Wiederauflösen des Oxyds in Salzsäure und Behandeln mit Zink und Chamäleon bestimmen.

Ist der Galmei sehr manganhaltig, so löst man ihn in mässig star-

ker Salpetersäure und verdampft zur Trockne. Aus dem feingeriebenen Rückstande zieht man mit Ammoniak und kohlen saurem Ammoniak das Zink vollständig aus, und bestimmt mit Schwefelnatrium und Nitroprussidnatrium; oder nach Uebersättigen mit Essigsäure mit Ferridcyankalium, Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron.

Aus dem Rückstande auf dem Filtrum kann man nach Bedürfniss das Eisen und Mangan bestimmen.

Die Analytiker der Zinkhütten bedienen sich seltener der systematischen, sondern der empirischen Flüssigkeiten. Diese enthält im Litre 10 Grm., im Cubikcentimeter 0,010 Grm. Zink.

Eine solche Lösung erhält man, wenn man von reinen Stoffen 10 Grm. metallisches Zink, oder 12,459 Grm. Zinkoxyd, oder 44,122 Grm. krystallisirten Zinkvitriol, oder 68,134 Grm. schwefelsaures Zinkoxydkali zum Litre löst. Diejenigen, welche die Nitroprussidmethode vorziehen, übersättigen ihre Lösung vor dem Ausfüllen der Titreflasche stark mit Ammoniak bis zur vollständigen Klärung; diejenigen, welche die Ferridcyanmethode vorziehen, werden am besten das Zinkdoppelsalz anwenden.

2) Blende oder Schwefelzink.

Die Blende läst sich im gepulverten Zustande leicht aufschliessen. Mit Salzsäure entwickelt sie Schwefelwasserstoff. Am besten löst man mit Salzsäure und $\frac{1}{3}$ Salpetersäure auf, von welchen Säuren man nicht zu viel zusetzt. Die Lösung enthält das immer vorhandene Eisen als Oxyd.

Man fällt das Eisen mit kohlen saurem Natron bis zur Abstumpfung der freien Säure und Kochen mit essigsäurem Natron; im Filtrat bestimmt man das Zink wie oben.

Man kann auch das Eisenoxyd in der Kälte mit geschlämmter Kreide oder reinem kohlen sauren Kalk fällen und filtriren.

Mit Bleiglanzgehalt.

Nicht selten ist die Blende sehr bleihaltig, oder richtiger mit Bleiglanz durchsetzt, so dass man mechanisch nicht trennen kann. Zur Bestimmung des Zinks muss das Blei abgeschieden werden.

Man sättigt die Lösung in Salz- und Salpetersäure mit kohlen saurem Natron, bis die ersten Eisenoxydflocken erscheinen, dann setzt man reichlich von einer Lösung von schwefelsaurem Kali oder Natron zu und filtrirt nach einiger Zeit. Die durchgelaufene Flüssigkeit versetzt man mit essigsäurem Natron, kocht, filtrirt und bestimmt das Zink wie oben.

Will man Eisen und Blei bestimmen, so muss man erst die Blendelösung filtriren, und dann mit Glaubersalzlösung fällen. Man erhält das schwefelsaure Bleioxyd allein, welches man dem Gewichte nach bestimmt. Aus dem Filtrat fällt man das Eisenoxyd mit kohlen saurem und essigsäurem Natron und Kochen. Das ausgewaschene Eisenoxyd vom Filtrum

mit warmer verdünnter Salzsäure gelöst, ausgewaschen und auf Zink gestellt, giebt mit Chamäleon den Eisengehalt.

Im Filtrate vom Eisenoxyd bestimme man das Zink wie oben.

Ist Kupfer vorhanden, so kann man es aus einer neuen Probe durch Zink fällen und nach Gewicht bestimmen.

Geröstete Blende, welche immer einen Theil unzersetzte enthält, kann man auf beide Gehalte analysiren. Man zieht mit starker Essigsäure alles Zinkoxyd aus und bestimmt es mit Ferridcyankalium. Den Rückstand behandelt man wie frische Blende und bestimmt seinen Zinkgehalt allein.

Zinkoxyd kann nicht vom Eisenoxyd durch einmalige Fällung mit Ueberschuss von Ammoniak getrennt werden. Das Eisenoxyd hält Zinkoxyd zurück. Wenn man aber das Eisenoxyd noch einmal in Salzsäure löst und mit Ueberschuss von Ammoniak fällt, so bleibt das Zinkoxyd gelöst.

Die Methode von Schmidt, aus dem geglühten Galmei das Zinkoxyd allein durch ein Gemenge von reinem und kohlsaurem Ammoniak auszuziehen, ist nicht zuverlässig. Die Cohäsion des geglühten Oxyds tritt der schwachen Affinität des flüchtigen Ammoniaks entgegen. Aus den sehr lange behandelten Erzpulvern konnte mit Salzsäure in den meisten Fällen noch Zinkoxyd ausgezogen werden. Man hat kein richtiges Zeichen der vollständigen Ausziehung. Ein anderes Verfahren zur blossen Bestimmung des Zinks ist folgendes:

Man schliesst das Zinkerz mit reiner verdünnter Salpetersäure auf, verdampft zur Trockne und erhitzt stark. Aus dem Reste zieht man mit Essigsäure das Zinkoxyd aus. Ist Blei vorhanden, so setzt man vor dem Trockenwerden etwas schwefelsaures Natron oder Schwefelsäure zu. Eisenoxyd und Mangan kommen in einen Zustand, der ihre Lösung in Essigsäure verhindert.

Sechsendreissigstes Kapitel.

Argentan.

Im Argentan oder Neusilber sind drei Metalle mit einander verbunden, nämlich Kupfer, Zink und Nickel, welche sich sehr schwierig von einander trennen lassen. Ihre Oxyde sind isomorph, indem sie in gewissen Doppelsalzen mit schwefelsaurem Ammoniak und Kali ohne Veränderung der Krystallform sich vertreten können. Die vollkommensten Trennungen geschehen durch das ungleiche Verhalten zu Schwefelwasserstoff. Kupfer wird aus einer schwach sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer vollständig gefällt, Nickel und Zink nicht aus der mineralsauren Lösung. Dagegen wird Zink aus der essigsäuren Lösung durch

Schwefelwasserstoff als Schwefelzink gefällt, während Nickel nicht gefällt wird. Man sollte danach glauben, dass die Trennung dieser drei Metalle keine Schwierigkeit hätte; in der Wirklichkeit zeigt sich aber, dass die Trennung von Zink und Nickel aus der essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig ist, und dass sich etwas Nickel als Schwefelnickel mitfällt (Rose's ausführliches Handbuch der anal. Chem. II, S. 984). Jedoch geschieht dies nicht immer, sondern wenn man sehr lange Schwefelwasserstoff einleitet. Unter Zugrundelegung dieser That-sachen würde sich die Analyse des Argentans so gestalten: Man löst das Argentan in Salzsäure unter tropfenweisem Zusatze von Salpetersäure auf, indem man Sorge trägt, von letzterer Säure nicht zu viel zuzusetzen, verdünnt mit Wasser und fällt das Kupfer durch Schütteln mit Schwefelwasserstoffgas. Das ausgewaschene Schwefelkupfer bestimmt man auf eine beliebige Weise als Oxyd, oder nach Lösung und Fällung durch Zink als metallisches Kupfer.

Zu dem nach Schwefelwasserstoff riechenden Filtrate setzt man essigsaures Natron, um die freie Säure in Essigsäure zu verwandeln, und fährt mit Einleiten von Schwefelwasserstoff fort, bis das Zink gefällt ist. Man filtrirt vom Schwefelzink ab, welches man nun selbst weiter bestimmt.

Aus dem Filtrate kann man nach Verflüchtigung des Schwefelwasserstoffs das Nickeloxyd durch Aetzkali fällen, auswaschen und im ge-glühten Zustande wägen. Diese Methoden sind jedoch nur die gewöhn-lichen gewichtsanalytischen, und es ist dadurch für die Technik nichts gewonnen, welche auf leichtere Weise und mit geringerem Zeitverlust analytische Resultate zu erhalten benöthigt ist. Herr Hermann Maste in Iserlohn hat sich vielfach damit beschäftigt, die Methoden der Maassanalyse auf die Zersetzung des Neusilbers anzuwenden, und hierbei manche schätzenswerthe Beobachtungen gemacht, deren Resultate zum Theil auch negativer Natur sind. Er fand zunächst, dass wenn man Zink und Nickel beide durch Schwefelwasserstoff zu Schwefelmetallen fällt, diese sich nicht durch verdünnte Salzsäure von einander trennen lassen, was man aus ihrem Verhalten einzeln hätte vermuthen können.

Er fand ferner, dass wenn man die gefällten Oxyde in Cyankalium löst, durch Schwefelnatrium allerdings ein Niederschlag von Schwefelzink entsteht, dass aber bei Weitem nicht alles Zink auf diesem Wege gefällt wird. Ebenso wenig gelang die von Wöhler vorgeschlagene Methode, die Oxyde in Cyanwasserstoffsäure zu lösen und das Zink mit Schwefelnatrium oder Schwefelkalium zu fällen. Wenn man das Filtrat vom Schwefelzink erhitzt, so trübt es sich von Neuem und lässt nochmals Schwefelzink von körniger Consistenz fällen. Man ist der vollständigen Fällung des Zinks gar nicht sicher. Ebenso fand er, dass das mit unter-chlororigsaurem Natron niedergeschlagene schwarze Nickeloxyd in seiner Zusammensetzung schwankend ist, und deshalb oxydometrisch mit Eisen-doppelsalz gemessen unrichtige Resultate giebt.

Um nun die einzelnen Methoden auf die Richtigkeit ihrer Resultate

zu prüfen, analysirte er ein Argentan auf gewichtsanalytischem Wege, und verglich nun mit diesen Resultaten die durch die anzuwendenden Maassmethoden erhaltenen Resultate. Es wurden demnach 2,016 Grm. Argentan abgewogen, in Salpetersäure gelöst, woraus sich kein Zinnoxid abschied, darauf mit Schwefelsäure behufs der Bestimmung des Bleies zur Trockne eingedampft, wieder gelöst, filtrirt, das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt, und nach dem Filtriren und Aussüssen mit Schwefelwasserstoff aus der essigsauen Lösung das Zink ausgeschieden und in üblicher Weise die Oxyde gefällt, gegläht und gewogen. Es wurden erhalten:

	Procent
Kupfer 1,2356 Grm.	61,29
Zink 0,5333 „	26,45
Nickel 0,2537 „	12,58
Blei 0,0072 „	0,35

2,0298 Grm. statt 2,016; 100,67 statt 100.

Nun wurden zur Titiranalyse 4,008 Grm. desselben Argentans gelöst, und die Lösung zu 300 CC. verdünnt und dann folgendermaassen verfahren:

1. Aus 50 CC. wurde das Kupfer mittelst Eisendrahts gefällt, getrocknet und gewogen; es ergab sich 0,4035 Grm. statt 0,409 Grm.
2. Aus 50 CC. durch Zink das Kupfer gefällt gab 0,418 Grm. statt 0,409 Grm.
3. Aus 50 CC. mit Schwefelwasserstoff das Kupfer gefällt, und nachher aus der essigsauen Lösung das Zink mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelzink aus essigsauem Natron bestimmt gab 0,107 Grm. Zink statt 0,176 Grm.
4. 50 CC. wurden mit unterchlorigsaurem Natron und Aetzkali gefällt, und das Nickeloxyd mit Eisendoppelsalz gemessen. Es ergab sich 0,067 Grm. Nickel statt 0,084 Grm.

Eine Wiederholung derselben Analyse gab ebenso schlecht stimmende Zahlen, weshalb diese Methoden aufgegeben wurden. Dies bewog Hr. Maste, über ein anderes Verfahren nachzusinnen, und er fiel auf die constante Verbindung von Kleesäure und Nickeloxyd, welche bei Abwesenheit freier Mineralsäuren nicht nur in Wasser, sondern auch in freier Kleesäure und Essigsäure ganz unlöslich ist. Leider verhalten sich Kupfer- und Zinkoxyd ganz ähnlich zu Kleesäure wie das Nickeloxyd, weshalb man auch die Kleesäure nicht dazu gebrauchen kann, das Nickel von den beiden anderen Metallen zu trennen, sondern nur um zu bestimmen, wenn bereits die anderen Metalle getrennt sind. Es muss deshalb das Kupfer zuerst aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff und das Zink aus der essigsauen Lösung ebenfalls durch Schwefelwasserstoff getrennt sein. Um aber die grosse Menge freier Mineralsäure, welche durch die Lösung des Argentans ins Spiel kam, zu entfernen, wurden Nickel und Zink kochend durch kohlenaures Natron gefällt, ausgewaschen und dann in

Essigsäure gelöst, worin sich die kohlen-sauren Salze leicht lösen. Aus der essigsäuren Lösung wird das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt, und aus dem Filtrat vom Schwefelzink, nachdem es etwas eingedampft ist, das Nickeloxyd durch freie Kleesäure gefällt. Da das kleesaure Nickeloxyd mit kleesauren Alkalien lösliche Doppelverbindungen einzugehen scheint, so hat man kleesaure Salze zur Fällung zu vermeiden. Im ersten Augenblicke des Zusatzes der Kleesäure bemerkt man keine Fällung, allein nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und es setzt sich ein hellgrünes Pulver ab. Erwärmung und Umschütteln befördern den Absatz. Die grüne Farbe der Flüssigkeit wird immer heller, indem sie an den Niederschlag übertritt, und endlich ist die Flüssigkeit ganz farblos. Es ist zweckmässig, längere Zeit unter öfterem Umschütteln stehen zu lassen. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist ganz frei von Nickel, indem sie mit Schwefelammonium gar keine Färbung giebt. Der Niederschlag ist dicht und lässt sich leicht durch ein Filtrum trennen. Im Aussüßwasser ist er ganz unlöslich. Man spritzt ihn vom Filtrum herunter in ein Becherglas, setzt etwas Salzsäure zu, erwärmt bis zu 40° R. (50° C.) und bestimmt die Kleesäure mit Chamäleon. Die Cohäsion des kleesauren Nickeloxyds ist so gross, dass es sich selbst in Mineralsäuren sehr wenig löst, und dass deshalb auch das Chamäleon nur allmählig auf die Kleesäure wirken kann, wie nämlich das Salz nach der Zerstörung der gelösten Kleesäure selbst zur Lösung gelangt. Die Titrirung der Kleesäure im kleesauren Nickeloxyd geht entschieden langsamer, als die des kleesauren Kalkes. Maste fand die Resultate sehr genau, indem der Niederschlag von gleichem Volum Normalkleesäure- und Normalnickellösung eben so viel Chamäleon erforderte, als die Normalkleesäure für sich allein.

Obschon dies eine maassanalytische Bestimmung des Nickels ist, so ist damit für die Technik doch nicht viel gewonnen, weil das Austitriren des kleesauren Nickeloxyduls so viel Zeit wegnimmt und in seiner Erscheinung nicht sehr klar ist, da die Flüssigkeit noch trübe von Niederschlag und zugleich roth von Chamäleon sein kann.

Man könnte vielleicht eben so rasch das ausgewaschene kleesaure Nickeloxyd durch Glühen im offenen Platintiegel in Oxydul verwandeln und dann dem Gewichte nach bestimmen. Somit müsste es noch ferneren Versuchen vorbehalten bleiben, bei der Analyse des Argentans eine leichte und sichere Methode zu entdecken.

Siebenunddreissigstes Kapitel.

Chlorsilber.

Man zersetzt das Chlorsilber mit reinem Zink, filtrirt und wäscht aus. Im Filtrate stumpft man die freie Säure mit reinem kohlensaurem Natron ab, bis die ersten Flocken kohlen-sauren Zinkoxyds bleibend niederfallen. Man setzt chromsaures Kali zu und bestimmt den Chlor-gehalt mit Zehent-Silberlösung.

Das metallische Silber kann man wägen, oder man löst es in Salpe-tersäure, dampft zur Trockne ab, und bestimmt das Silber mit Zehent-Kochsalzlösung, chromsaures Kali und zuletzt mit Zehent-Silberlösung.

Achtunddreissigstes Kapitel.

C h r o m e i s e n s t e i n .

Dieses Mineral, welches der Rohstoff zu den im Handel vorkom-menden chromsauren Salzen ist, kann leicht auf seinen Gehalt an Chrom und Eisen geprüft werden. Zunächst bedarf es einer äusserst feinen Pulver-i-sirung, welche im Achatmörser geschehen muss, ehe man mit der Auf-schliessung vorgeht. Diese findet im Platin- oder Silbertiegel statt. Im Platintiegel wendet man kohlen-saures Natron, im Silbertiegel Aetzkali oder Natron an. Nach beiden Weisen kann man das Mineral vollständig aufschliessen. Was durch das Aetzkali an chemischer Kraft geleistet wird, kann im Platintiegel durch die höhere Temperatur ersetzt werden. Das Chrom geht als Chromsäure in Lösung. Die Chromsäure wird nach I, S. 239 am leichtesten durch das Eisendoppelsalz bestimmt. Man über-sättigt die filtrirte, verdünnte und erkaltete Lösung des chromsauren Kalis mit Schwefelsäure, und wirft aus einem tarirten und mit Eisendoppelsalz gefüllten Gefässe mit einem Löffelchen kleine Mengen dieses Salzes in die saure chromsaure Lösung, bis die Farbe durch viele Abstufungen von Gelb, Braun und Grünlichbraun in reines Smaragdgrün übergegan-gen ist. Man bestimmt nun auf der Wage durch zugelegte Gewichte die Menge des verbrauchten Doppelsalzes. Da es aber jedenfalls in einem kleinen Ueberschuss angewendet worden, so bestimmt man diesen durch Chamäleon. Die verbrauchten CC. durch den Tagestitre dividirt geben das überschüssige Eisensalz, welches, von der angewendeten Menge abge-zogen, das zur Reduction der Chromsäure gebrauchte giebt. Dieses mit

0,0659 multiplicirt giebt Chromoxyd, als welches das Chrom im Chromeisenstein enthalten ist.

Das auf dem Filtrum übriggebliebene Eisenoxyd löst man kochend in starker und reiner Salzsäure, indem man das Filtrum auf dem Trichter mit der erhitzten Salzsäure übergiesst, und das Filtrat allenfalls, unter Zuziehung eines zweiten Untersetzglases, nochmals erwärmt aufgiesst, bis sich alles auf dem Filtrum gelöst hat, was überhaupt löslich ist. Häufig bleibt etwas unaufgeschlossenes Pulver von Chromeisenstein übrig. Nach Einäscherung des Filters kann man dieses Pulver rein erhalten, im Achatmörser frisch zerreiben und einer neuen Aufschliessung unterwerfen.

Das abfiltrirte Eisenchlorid nach Aussüssung des Filters wird auf Zink gegossen, zu Chlorür reducirt und dies mit Chamäleon bestimmt. Die verbrauchten CC. Chamäleon werden nach dem Tagestitre aufschwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak reducirt, und dies mit 0,1836 multiplicirt giebt Eisenoxydul in Grammen, als welches das Eisen im Chromeisenstein enthalten ist.

Neununddreissigstes Kapitel.

M a g n e t e i s e n .

1 Grm. sehr feines Pulver wird in einer weiten Probirröhre mit starker reiner Salzsäure übergossen, und sogleich durch einige Körnchen doppelt-kohlensaures Natron die atmosphärische Luft entfernt. Man setzt sogleich eine gebogene Glasröhre auf, welche mit dem andern Ende in reines Wasser taucht. Das Gemenge wird mit einer kleinen Flamme erwärmt, indem die Probirröhre schief in einem Retortenhalter befestigt ist. Zuletzt erhitzt man bis zum Kochen, wodurch sich alles in Salzsäure Lösliche vollständig auflöst. Man zieht die Flamme zurück und lässt das vorgelegte Wasser zurücksteigen, wodurch die Flüssigkeit ohne Luftzutritt verdünnt und abgekühlt wird. Man giesst die Lösung in viel reines Wasser, setzt etwas Schwefelsäure zu und bestimmt den Eisenoxydulgehalt mit Chamäleon in bekannter Weise.

Eine gleiche Menge Magneteisensteinpulver wird in derselben Röhre in Salzsäure gelöst, wobei der Zusatz von doppelt-kohlensaurem Natron wegbleiben kann. Nach vollständiger Lösung lässt man das Wasser zurücktreten, giebt die Flüssigkeit auf reines Zink, lässt das Eisenoxyd zu Oxydul reduciren und bestimmt nun den ganzen Eisengehalt.

Beispiel. 1 Grm. Magneteisenpulver wurde in Salzsäure gelöst und mit Chamäleon gemessen. Es wurden gebraucht 28,2 CC. (Titre:

1 Grm. Eisensalz = 15,2 CC). Diese 28,2 CC. Chamäleon sind also

$$= \frac{28,2}{15,2} = 1,8552 \text{ Grm. Eisensalz und darin ist } \frac{1,8552}{7} = 0,265 \text{ Grm.}$$

Eisen = 0,3407 Grm. Eisenoxydul = 34,07 Proc.

1 Grm. Magneteisenstein wurde in Salzsäure gelöst, mit Zink reducirt und mit Chamäleon gemessen. Es wurden verbraucht 76,8 CC. vom selben Titre.

Hiervon gehen ab obige 28,2 CC. vom Oxydul, es bleiben also
 48,6 CC. auf Oxyd zu berechnen. $\frac{48,6}{15,2}$ sind = 3,197 Grm. Eisensalz,

davon der siebente Theil oder 0,4567 Grm. sind das Eisen des Oxydes. Da 28 Eisen = 40 Eisenoxyd sind, so stellen diese 0,4567 Grm. Eisen 0,65242 Grm. Eisenoxyd vor = 65,242 Proc.

Wir haben also 34,07 Proc. Eisenoxydul.

65,242 „ „

Summa 99,312 Proc. Eisenoxydul.

Diese Analyse stimmt am meisten mit der Formel $5 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3 + 6 \text{ Fe O}$, welche 64,92 Proc. Eisenoxyd verlangt. Die Formel $\text{Fe}_2 \text{ O}_3 + \text{Fe O}$ verlangt 68,965 Proc. Oxyd und 31,034 Proc. Oxydul.

Die Hüttenmänner wollen nur den ganzen Gehalt an Eisen wissen. Dazu dient die obige Zahl 76,8 CC. Chamäleon bei dem durch Zink reducirten Erz. Diese durch 15,2 dividirt geben 5,052 Grm. Eisensalz, und davon $\frac{1}{7}$ ist gleich 0,7217 Grm. 72,17 Proc. metallischem Eisen.

Vierzigstes Kapitel.

Spatheisenstein.

Das feine Pulver wird in Salzsäure gelöst unter Vertreibung der Luft aus dem Glase und dann sogleich mit Chamäleon gemessen. Reine Spatheisensteine gaben, mit Zink behandelt, dieselbe Zahl, wie ohne dies.

Es kann noch Mangan, Kalk und Bittererde darin enthalten sein, deren Bestimmung verlangt wird.

Man oxydirt die salzsaure Lösung unter Erwärmung mit tropfenweise zugesetzter Salpetersäure und kocht das Stickoxydgas ab. Man verdünnt etwas und setzt kohlen-saures Natron zu, bis das erste Eisenoxyd gefällt wird. Nun setzt man essig-saures Natron zu und fällt das Eisenoxyd durch Kochen.

Filtration. Aus dem Eisenoxyd auf dem Filtrum kann man durch Lösen in Salzsäure und Behandeln mit Zink auch das Eisen bestimmen.

Das Filtrat versetzt man mit unterchlorigsaurem Natron, vermischt und lässt bedeckt 24 Stunden stehen, wodurch das Mangan als Oxydhydrat gefällt wird. Dieses kann man mit Eisendoppelsalz und Chamäleon bestimmen.

Aus dem Filtrate vom Manganoxydhydrat kann man den Kalk durch Kleesäure fällen und mit Chamäleon bestimmen, aus dem Filtrate vom kleesauren Kalk die Bittererde mit phosphorsaurem Ammoniak fällen und nach Gewicht bestimmen, oder man löst in Essigsäure, fällt mit essigsaurem Natron und Eisenalaun, filtrirt von phosphorsaurem Eisenoxyd ab, wäscht aus, löst dieses in Salzsäure und reducirt mit Zink. Das Eisen wird mit Chamäleon bestimmt und nach I, S. 218 berechnet.

Einundvierzigstes Kapitel.

A l a u n e r d e.

Die Alaunerde ist ein erdiges Gemenge von fein vertheiltem Schwefelkies, Thon und Braunkohle.

Man pulverisirt die zu untersuchende Probe, trocknet sie im Wasserbade oder im Sandbade bei 110° C., bringt die Substanz in ein weithalbiges, mit gut schliessendem Stopfen versehenes Glas, aus welchem man die einzelnen Proben abwägt.

1) Bestimmung des Schwefels.

Man vermischt 1 Grm. Alaunerde mit 5 bis 6 Grm. eines Gemenges von gleichen Atomen reinen kohlen-sauren Kalis und Natrons (etwa 4 Thle. kohlen-saures Kali und 3 Thle. kohlen-saures Natron) und 1 Grm. chlorsauren Kalis; dieses Gemenge erhitzt man in einem Platintiegel, bis es mit merkbarem Zischen (Kohle) anfängt, zersetzt zu werden. Man vermindert das Feuer, bis dies vorüber ist, hebt den Deckel ab und giebt in das schwärzliche Gemenge kleine Mengen chlorsaures Kali, bis die Masse eine rothbraune Farbe angenommen hat. Die Masse schäumt etwas auf, spritzt aber nicht. Gegen Ende giebt man starkes Feuer, damit alles ruhig fliesse. Der Tiegel sammt Inhalt wird in heissem destillirten Wasser gelöst, filtrirt und vollkommen ausgesüsst. Nun wird die Bestimmung der Schwefelsäure durch gemessene Mengen Normal-Chlorbariumlösung (I, S. 90) vorgenommen, nachdem man das kohlen-saure Alkali eben mit reiner Salzsäure übersättigt hat. Es wird dann vollständig mit kohlen-saurem Ammoniak gefällt, filtrirt und der kohlen-saure Baryt auf dem Filtrum mit Normalsalpetersäure (I, S. 71) bestimmt.

Die CC. Normal-Chlorbariumlösung, weniger die CC. Normal-

Salpetersäure, mit 0,016 ($= \frac{1}{1000}$ Atom Schwefel) multiplicirt, geben den Schwefel in Grammen, der in 1 Grm. Alaunerde enthalten ist.

2) Eisenbestimmung.

Das Filtrum aus der vorigen Operation, welches das Eisenoxyd von 1 Grm. Alaunerde enthält, wird getrocknet, im Platintiegel zu Asche verbrannt und dann im Tiegel in starker reiner Salzsäure das Eisenoxyd gelöst. Das Eisenchlorid wird mit Zink (I, S. 157) behandelt und mit Chamäleon gemessen, welches auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak titrirt ist (I, S. 160 und 161).

3) Thonerdebestimmung. Mit der Eisenbestimmung vereinigt.

Man fällt die salzsaure Eisenlösung aus der vorigen Operation zuerst mit Ammoniak, wäscht aus, glüht und bestimmt das Gewicht von Eisenoxyd und Thonerde zusammen. Nun löst man die geglühte Masse in starker Salzsäure und bestimmt das Eisen allein mit Zink und Chamäleon und zieht das Eisenoxyd von dem Gesammtgewicht ab, wodurch man die Thonerde erhält. Oder man bestimmt die Thonerde allein, nach C. Mohr: Man verwandelt das Eisenchlorid in concentrirter Lösung durch Zusatz von Jodkalium in Oxydul, übersättigt dann mit Aetzkali und Cyankaliumlösung, wodurch das Eisen in Blutlaugensalz übergeht. Ammoniak fällt dann nur die Thonerde allein.

4) Die organischen Bestandtheile.

Eine organische Analyse ist bei diesem Körper kaum indicirt. Es genügt, wenn man die Summe der organischen Stoffe, die Braunkohle sind, bis auf ein Procent genau weiss.

Man wäge einige Grammen Alaunerde ab, bringe sie in einen Platintiegel und erhitze, bis keine Flamme oder Rauch mehr zwischen dem Deckel herausdringt. Nun lässt man einen sehr schwachen Strom Sauerstoffgas durch die Spitze eines Löthrohrs, welches mit dem Mundende durch eine Kautschukröhre mit dem Gasometer in Verbindung steht und mit der Spitze durch ein Loch eines aufgesetzten Deckels von Eisenblech geht, hineinströmen. Der Tiegel wird lebhaft glühend. Wenn es bei äusserer Erhitzung und gelindem Sauerstoffstrom nicht stärker glüht, als in der Flamme selbst, so ist die Verbrennung beendigt. Es wird sehr wenig Sauerstoff verzehrt. Nach dem Erkalten bestimmt man den Gewichtsverlust. Derselbe ist jedoch zu gross, weil der Schwefel verbrannt ist und an dessen Stelle weniger Sauerstoff getreten ist.

Den Schwefelgehalt kennt man aus der Analyse und ebenso den Eisengehalt. Man berechnet, wie viel das vorhandene Eisen Sauerstoff aufnimmt, um in Oxyd überzugehen; diesen zieht man vom Schwefel ab, und den Rest zieht man vom Glühverlust im Sauerstoff ab. Der letzte Rest giebt die organische Substanz.

Zweiundvierzigstes Kapitel.

Schwefel.

Die Bestimmung des Schwefels in festen Schwefelmetallen geschieht am besten durch Ueberführen desselben in Schwefelsäure und Bestimmung der entstandenen Schwefelsäure. Zur Oxydation des Schwefels dient am besten chlorsaures Kali in Verbindung mit kohlen-saurem Kali und Natron. Die Oxydation durch Salpeter giebt fast immer um 2 bis 3 Proc. zu hohe Resultate, weil die Gegenwart der Salpetersäure in dem unzersetzten Salpeter eine Fällung von salpetersaurem Baryt auf dem schwefelsauren veranlasst. Es wird dadurch mehr Baryt gefällt, als der Schwefelsäure entspricht; da die Bestimmung der Schwefelsäure auf maassanalytischem Wege eine Restmethode ist, so wird zu wenig Barytlösung abgezogen, also zuviel in Anrechnung gebracht. Man macht ein Gemenge von 1,5 Thl. reinem kohlen-sauren Kali, 1 Thl. kohlen-saurem Natron und 2 Thln. chlorsaurem Kali. Mit diesem Gemenge mischt man das sehr fein gepulverte Schwefelmetall in einem Platintiegel und schmilzt bei aufgesetztem Deckel und langsam zunehmender Hitze, bis die Masse ruhig fliesst. Nach Bedürfniss kann man eine kleine Menge chlorsaures Kali nachwerfen. Der aussen gereinigte Tiegel wird in einer Porzellanschale mit gutem Ausguss mit destillirtem Wasser zusammengebracht und das Salzgemenge durch Erwärmen gelöst, dann filtrirt und ausgewaschen. Das Filtrat enthält schwefelsaures Alkali mit kohlen-saurem gemischt. Man übersättigt schwach mit Salzsäure, fällt dann die Schwefelsäure mit bestimmten und überschüssigen Mengen von Normal-Chlorbariumlösung, dann nach einigem Erwärmen vollends mit kohlen-saurem Ammoniak und filtrirt. Der kohlen-saure Baryt im Niederschlag wird mit Normal-Salpetersäure bestimmt und nach I, S. 90 ff. berechnet.

Die Schwefelbestimmung gelingt ganz gut, wenn die Aufschliessung gelingt. Dies ist aber nicht immer der Fall. Es mögen hier noch einige specielle Anwendungen Platz finden.

1) Bleiglanz.

0,5 Grm. Bleiglanz mit 2 Grm. Alkalimischung und 1 Grm. chlorsaurem Kali eingeschmolzen und noch etwas chlorsaures Kali nachgegeben. Das ausgeschiedene Bleioxyd hatte die Farbe der Mennige.

Zum Filtrat 10 CC. Normal-Chlorbariumlösung, dann mit kohlen-saurem Ammoniak ausgefällt. Der kohlen-saure Baryt sättigte

1) 5,5 CC. Normalsalpetersäure,

2) 5,7 „ „

Im ersten Falle entsprechen dem Schwefel $10 - 5,5 = 4,5$ CC.

Normal-Chlorbariumlösung. Diese mit 0,016 multiplicirt geben 0,072 Grm. = 14,4 Proc. Schwefel.

Im zweiten Falle kommen $10 - 4,7 = 4,3$ CC. Normal-Chlorbariumlösung zur Anwendung. $4,3 \times 0,016 = 0,0688$ Grm. = 13,76 Proc. Schwefel. Die Formel verlangt 13,38 Proc. Schwefel.

2) Eisenkies und Kupferkies lassen sich nicht in dieser Art aufschliessen, wahrscheinlich weil die Oxyde dieser Metalle in Alkalien unlöslich sind. Der Schwefel muss auf nassem Wege mit starker Salpetersäure oxydirt werden. 0,5 Grm. Eisenkies in dieser Art behandelt erhielt 20 CC. Normal-Chlorbariumlösung. Der kohlen saure Baryt zeigte sich = 3,5 CC. Normalsalpetersäure. Der Schwefel ist also = $20 - 3,5 = 16,5$ CC. Normal-Chlorbariumlösung. $16,5 \times 0,016 = 0,264$ Grm. = 52,8 Proc. Schwefel. Die Formel FeS_2 verlangt 53,34 Proc.

Dreiundvierzigstes Kapitel.

Anwendung der Titrimethode in der Pharmacie.

Eine sehr ausgedehnte Anwendung kann die Titrimethode in der Pharmacie finden, indem man durch sehr leichte und sichere Verfahrensarten den Gehalt vieler Arzneimittel an ihren wirksamen Bestandtheilen ermitteln kann, was sonst nur mittelst sehr zeitraubender Gewichtsanalysen möglich war. Nicht nur, dass der Apotheker beim Ankaufe von Rohwaaren, Säuren, Alkalien, Salzen sich der Stärke seiner Waare versichern kann, auch die von ihm selbst gefertigten Arzneimittel kann er auf ihren gleichbleibenden Gehalt prüfen. Wir wollen nur die wichtigsten Anwendungen aufführen und dabei der alphabetischen Ordnung der preussischen Pharmacopoe folgen. Wir nehmen an, dass man sich der Grammgewichte und der nach Cubikcentimetern getheilten Büretten bediene. Zunächst kommen die Säuren.

Acetum concentratum soll nach Angabe der Pharmacopoe 25 Proc. wasserleere Essigsäure enthalten. Wenn man 5,1 Grm. *Acetum concentratum* abwägt, so geben die bis zur blauen Färbung der Lakmüstinctur verbrauchten Cubikcentimeter Normalkali direct die Procente an wasserleerer Essigsäure. Wägt man 6 Grm. ab, so erhält man die Procente an Essigsäurehydrat. Da das specifische Gewicht des *Acetum concentratum* 1,04 ist, so sind $\frac{5,1}{1,04}$ oder 4,9 CC. gleich 5,1 Grm. Man kann also, statt 5,1 Grm. abzuwägen, in einer engen Pipette 4,9 CC. *Acetum concentratum* ablaufen lassen.

Wenn die Essigsäure Salzsäure enthält, so sättigt man sie mit reinem

kohlensauren Natron und bestimmt den Salzsäuregehalt durch chromsaures Kali und Zehent-Silberlösung. Diese Verunreinigung ist nicht unmöglich, wenn das kohlensaure Natron, woraus das essigsäure bereitet wurde, Kochsalz enthielt.

Acetum crudum. Die Stärke des rohen Essigs steht nach der unzweckmässigen Prüfung mit *Kali carbonicum* nicht recht fest. Wägt man 1 Grm. *Kali carbonicum* ab, so müssen 16 CC. Essig die blaue Farbe der Lakmüstinctur in der zum Kochen erhitzten Flüssigkeit in Zwiebelroth verwandeln. Muss man mehr als 16 CC. nehmen, so ist der Essig zu schwach.

Acidum aceticum soll 84 bis 85 Proc. wasserleere Essigsäure enthalten. Es müssen also 5,1 Grm., oder, da das specifische Gewicht 1,06 ist, $\frac{5,1}{1,06} = 4,81$ CC. dieser Essigsäure 84 bis 85 CC. Normalkali sättigen. Man wird finden, dass es fast nicht möglich ist, dieser Bedingung zu entsprechen.

Acidum hydrochloratum purum und *crudum* können sehr scharf durch Normalkali gemessen werden (I, S. 84).

Acidum hydrocyanatum wird auf seinen Gehalt sehr scharf nach II, S. 2 bestimmt.

Acidum nitricum purum, fumans und *crudum* können sehr scharf durch Normal-Kalilösung gemessen werden.

Das Atomgewicht der wasserleeren Salpetersäure ist 54. Es müssen also 5,4 Grm. abgewogen oder $\frac{5,4}{1,2} = 4,5$ CC. abgemessen werden und diese bei reiner Salpetersäure 27,6 CC. Normalkali sättigen.

Rohe und rauchende Salpetersäure verdünnt man mit warmem destillirten Wasser bis zum Farblosen und misst alsdann ihre Stärke mit Normalkali. Um das Volum von 5,4 Grm. der Säure zu erhalten, dividirt man 5,4 durch das specifische Gewicht der Säure.

Um den Chlorgehalt der käuflichen rohen Salpetersäure zu bestimmen, sättigt man mit reinem kohlensauren Natron oder mit doppelt kohlensaurem Natron und bestimmt das Chlor mit Zehent-Silberlösung in bekannter Weise.

Acidum pyrolignosum crudum und *rectificatum* werden durch Antupfen von rothem Lakmuspapier geprüft (I, S. 96).

Acidum phosphoricum kann nicht durch Sättigung geprüft werden, da seine neutralen Salze alkalisch reagiren. Auch würde ein Gehalt von Salpetersäure dabei mit gemessen werden.

Acidum sulphuricum, verdünnt und concentrirt, kann sehr scharf mit Normalkali bestimmt werden. Von der reinen rectificirten Säure müssen 4 Grm. 81 CC. Normalkali sättigen. Bei der öligen Consistenz dieser Säure ist das Messen vom Volum nicht zulässig.

Aether aceticus kann nach I, S. 129 auf seinen wirklichen Gehalt an Aether geprüft werden.

Ammoniacum carbonicum kann auf seine ganze Zusammensetzung untersucht werden. Den Gehalt an Ammoniak bestimmt man mit Normalsäure, die Kohlensäure bestimmt man durch Fällen mit Chlorbarium und Aetzammoniak, indem man den ausgewaschenen kohlensauren Baryt alkalimetrisch mit Normalsalpetersäure und Normalkali bestimmt.

Aqua Amygdalarum amararum auf Blausäure nach II, S. 5.

Aqua Calcariae nach I, S. 79.

Calcaria hypochlorosa nach I, S. 322.

Cuprum sulphuricum venale. Sein Gehalt an Eisenvitriol kann mit Chamäleon entdeckt und bestimmt werden.

Ferrum. Alle Eisenpräparate können mit grosser Leichtigkeit auf ihren Gehalt an Eisen geprüft werden. Diejenigen, welche organische Körper enthalten, wie *Extr. Ferri pomatum*, *Ferro-Kali tartaricum*, *Ferrum aceticum*, können mit Salpeter geglüht, dann in Salzsäure unter Kochen gelöst, mit Zink reducirt und der Eisengehalt bestimmt werden.

Ueber den Eisengehalt dieser Präparate existiren fast gar keine Angaben, weil man die Mühe der Analyse scheute. Diejenigen Präparate, welche nur Eisenoxydul enthalten sollen, wie *Ferrum sulphuricum*, *Ferrum chloratum*, können ohne Weiteres in saurer Lösung mit Chamäleon ausgemessen werden. Wenn sie mit Zink digerirt mehr Chamäleon zerstören, so haben sie auch Oxyd enthalten.

Diejenigen, welche nur Oxyd enthalten sollen, wie *Ferrum sesquichloratum*, dürfen für sich allein kein Chamäleon entfärben. Thun sie es dennoch, so entdeckt und bestimmt man einen Oxydulgehalt durch Chamäleon. Mit Zink digerirt geben sie den ganzen Eisengehalt. Diejenigen Präparate, welche beide Oxyde enthalten dürfen, wie *Ferrum hydricum*, *Ferrum phosphoricum*, geben allein in saurer Lösung den Oxydulgehalt, und nach vorheriger Behandlung mit Zink den ganzen Eisengehalt.

Iodum. Beim Ankauf von Jod kann man dessen Gehalt an reiner Substanz mit arsenigsaurem Natron (nach I, S. 320) oder mit unterschwefligsaurem Natron nach I, Nachtrag S. 385, bestimmen.

Kali aceticum. Sein Chlorgehalt lässt sich durch Silberlösung bestimmen.

Kali carbonicum crudum und *depuratum* werden zweckmässig auf ihre Stärke alkalimetrisch geprüft.

Im *Kali chloricum* lässt sich der Gehalt an Chlorkalium mit Zehent-Silberlösung bestimmen.

Kali hydricum fusum kann auf seinen Gehalt an ätzendem Kali durch Normalsäure, an kohlensaurem Kali durch Fällen mit Chlorbarium und Bestimmen des ausgewaschenen kohlensauren Baryts mit Normalsalpetersäure, an Chlorkalium durch Sättigen mit Salpetersäure und Titriren mit Zehent-Silberlösung geprüft werden.

Ebenso *Liquor Kali hydrici* und *Liquor Natri hydrici*.

Im *Kali nitricum* kann der Gehalt an Chlornatrium mit Zehent-Silberlösung bestimmt werden.

Liquor Ammoniaci carbonici und *caustici* werden mit Normalsäure gemessen.

Liquor Chlori kann mit arsenigsäurem Natron (nach I, S. 315) sehr genau ermittelt werden.

Im *Natrum nitricum* und *sulphuricum* kann der Chlorgehalt mit Zehent-Silberlösung leicht bestimmt werden.

Spiritus Ammoniaci caustici Dzondii kann auf seinen Ammoniakgehalt mit Normalsäure untersucht werden.

In den Fruchtsaftsyrupen kann der Gehalt an gebildetem Traubenzucker durch alkalische Kupferlösung erkannt und bestimmt werden.

Tartarus crudus und *depuratus* kann auf seinen Gehalt an reinem Weinstein mit Normalkali untersucht werden.

Tinctura Iodi kann durch unterschwefligsaures Natron sehr genau auf seinen Jodgehalt geprüft werden.

Viele dieser Prüfungen können ohne Zeitverlust bei Revisionen vorgenommen werden, wobei sie nicht mehr Zeit kosten als eine Bestimmung des specifischen Gewichtes, und eine ungleich tiefere Bedeutung haben. So unterliegt z. B. die Jodtinctur bei der Revision gar keiner Prüfung, während ihre Titrirung auf den Jodgehalt in wenigen Augenblicken vollendet sein kann. Bei *Liquor Ammoniaci caustici* ist die übliche Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht befriedigend, da man durch Weingeistzusatz das gleiche specifische Gewicht bei weit geringerem Ammoniakgehalt erreichen kann. Eine alkalimetrische Prüfung giebt ein vollkommen richtiges Maass der Stärke.

Endlich ist auch noch zu bemerken, dass die Apotheker an vielen Orten, in kleineren Städten, die chemischen und wissenschaftlichen Rathgeber sind, und dass ihnen bei entsprechender Ausbildung die Analysen von Braunstein, Eisenerzen, Soda und Potasche gern übertragen werden. Zu den absolut nöthigen Apparaten gehört eine Litreflasche, zwei Quetschhahnbüretten, eine Chamäleonbürette, eine in 10tel CC. getheilte Pipette von 10 bis 12 CC. Inhalt. Bei etwas besserer Ausstattung würde ein Mischcylinder, eine 300 CC. und eine 100 CC. Flasche hinzutreten. Mit diesen wenigen Apparaten lassen sich alle Arbeiten der Maassanalyse ausführen. In der That haben auch schon viele Apotheker sich in diesen Arbeiten ausgebildet, und neben dem Vortheil für die bessere Ausübung der Pharmacie noch erheblichen Gewinn an wissenschaftlichen Untersuchungen geerntet.

Vierundvierzigstes Kapitel.

Bier, Wein.

Bei Untersuchung des Bieres werden allgemein nur zwei Bestimmungen nach Zahlen gemacht, nämlich des Alkoholgehaltes und des Malzextractes. Die Bestimmung des Alkohols geschieht allgemein durch Destillation und Bestimmung des Alkohols im Destillate nach dem specifischen Gewichte, und jene des Malzextractes geschah entweder durch Verdampfen des Bieres und Bestimmung des trocknen Rückstandes, oder durch Bestimmung des specifischen Gewichts des abgekochten und auf gleiches Volum und Temperatur gebrachten Bieres, wo dann der einem jeden specifischen Gewichte entsprechende Procentgehalt an Malzextract selbst durch eine Abdampfungsanalyse ermittelt war. Alle dazu nöthigen Daten und Tafeln finden sich in der trefflichen Abhandlung über diesen Gegenstand in Otto's Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe und rühren grösstentheils vom Hrn. Professor Balling in Prag her. Es sind demnach die Destillation und die Abdampfung eigentlich die Fundamentalversuche, auf welchen die neueren Proben, namentlich die saccharometrische und die hallymetrische, beruhen. Man will nämlich den Alkoholgehalt durch eine Vergleichung des specifischen Gewichtes des unveränderten Bieres und des durch Kochen entgeisteten und auf dasselbe Volum zurückgeführten Bieres bestimmen, indem man schliesst, dass das frische Bier um eben so viel specifisch leichter als das dephlegmirte sein müsste, als ein alkoholhaltiges Wasser von demselben Alkoholgehalt des Bieres leichter ist, als reines Wasser. Hierzu bemerkt Otto, dass diese Methode der Bestimmung in ihren Prämissen nicht völlig richtig, also auch im Resultate nicht völlig genau sei. In jedem Falle ist diese Methode eine Unterstellung oder *petitio principii*, und will man ihre Richtigkeit prüfen, so bleibt nichts übrig, als auf Destillation und Eindampfung zurückzugehen.

Es scheint nun unter allen Umständen wünschenswerther, sich an die Fundamentalversuche selbst halten zu können, als an davon auf irgend welchem Wege abgeleitete Schlüsse und Tabellen.

Einen andern Grund kann man für das neue Verfahren doch nicht angeben, als leichtere Ausführbarkeit. Was die Sicherheit der Resultate anbelangt, so verhält es sich doch zur Destillationsmethode, wie das Radbarometer zum Heberbarometer. Die Destillation ist darum so missliebig geworden, weil das unvermeidliche Uebersteigen des Bieres diese Arbeit zur langweiligsten machte. Nachdem es mir gelungen ist, jedes noch so fermenthaltige Bier ohne Schwierigkeit einer raschen Destillation zu unterwerfen, schien es mir zweckgemäss, die Alkoholbestimmung wieder auf diese Grundlage zurückzuführen und dabei ein Verfahren zu ermitteln, welches nach Art einer Formel mit der leichtesten Mühe das sicherste Resultat erzielte. Ich schlage deshalb, an Stelle des in Otto's genanntem

Werke, 4. Aufl., S. 138 beschriebenen speciellen Verfahren das hiernach zu beschreibende vor.

Von Apparaten ist nothwendig eine gute Wage zu 150 Grm. und Grammgewichte und die bekannten gläsernen Röhrendestillirgeräthschaften. Die Anwendung von Grangewichten kann ich nur missbilligen, weil sie meistens sehr ungenau sind, in jedem Falle aber die Ablesung und Addition der verschiedenen Stücke eine ganz überflüssige Mühe ist, die leicht einen Fehler herbeiführen kann. Wer sich mit Nürnberger Apothekergewichten behilft, möge lieber das Analysiren ganz bleiben lassen.

Vor Allem kommt es darauf an, ein sehr genaues 100 Grm. Gläschen zu haben; es muss einen langen und engen Hals haben und die Marke der 100 Grm. muss an den engen Theil des Halses kommen.

Dieses Gläschen wird in der folgenden Art graduirt. Man trocknet es aus und stellt es mit dem 100 Grm. Stück auf die rechte Seite der vorher gleichschwebenden Wage und macht sich ein Gegengewicht, welches so schwer ist, als das 100 Grm. Glas mit dem 100 Grm. Gewicht. Das Gegengewicht ist am besten ein Glas mit Glasstopfen, welches mit Schrot und zuletzt mit Rauschgold ins Gleichgewicht gebracht wird. Um den Stopfen unveränderlich zu befestigen, erwärmt man den Hals des Gläschens und setzt den Glasstopfen kalt in den erwärmten Hals. Durch Zusammenziehen des Halses wird der Stopfen festgeklemmt, und kann nicht durch Zufall lose werden.

Man nehme nun das 100 Grm. Gewicht von der Wage und giesse destillirtes Wasser von 14° R. in das Glas, indem man gegen Ende mit einer feinen Pipette oder einem eingetauchten Glasstabe einzelne Tropfen herausnimmt, bis das Gleichgewicht aufs Schärfste hergestellt ist. An die Stelle, wo der unterste Punkt mit der concaven Wasserfläche steht, mache man eine scharfe und zarte Marke, sei es mit einem Diamant oder mit einer neuen scharfen dreikantigen Feile. Man erhält so als Einheit des specifischen Gewichtes das absolute Gewicht von 100 Grm. Wasser bei 14° R. und zwar gerade von denselben 100 Grm., die man besitzt, da es wohl nicht so scharf zutreffen möchte, wenn man ein 100 Grm. Glas aus einer und einen Gewichtssatz aus einer andern Handlung beziehen wollte.

Dieses 100 Grm. Glas dient nun sowohl zum Abmessen der Flüssigkeiten, als zur Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Specielles Verfahren.

1) Alkoholbestimmung.

Man messe zweimal das 100 Grm. Gläschen bis an die Marke voll Bier, giesse jedesmal den Inhalt in eine Kochflasche von ungefähr 12 bis 16 Unzen Inhalt, spüle jedesmal das Fläschchen nach, bringe in die Kochflasche einige Unzen trocknes Chlorcalcium und eine Messerspitze voll Tannin. Da das Aufschäumen des Biers von seinem Klebergehalt herrührt, so wird es ganz vermieden, wenn man den Kleber in eine unlös-

liche Verbindung bringt. Dies geschieht durch das Tannin. Es entsteht sogleich ein reichlicher Niederschlag, der sich übrigens auch durch Kochen nicht absetzt und durch jedes Filter läuft. Man kann auch Galläpfelpulver anwenden, doch ist seine Wirkung nicht so sicher und plötzlich.

Man legt das 100 Grm. Gläschen als Vorlage vor und destillirt 100 CC., d. h. bis an die Marke ab. Diese 100 CC. Destillat enthalten den ganzen Alkoholgehalt, wovon ich mich durch Versuche überzeugt habe, indem der Nachlauf nach den 100 CC. krystallisirte Chromsäure mit gelber Farbe löste, ohne selbst beim Erhitzen die kleinste Menge davon zu zersetzen. Nachdem die Temperatur des Destillats genau auf 14^o R. gebracht ist, setzt man das aussen trockne 100 Grm. Glas auf die Wage und legt Gewichte rechter Hand zu, bis Gleichgewicht eintritt. Die zugelegten Gewichte wiegt das Destillat weniger als die 100 Grm., welche auf der Wage gelegen hatten. Kann man bis Milligramm auswägen, so erhält man das specifische Gewicht mit 5 Decimalstellen, wovon 4 zuverlässig sind. Das erhaltene specifische Gewicht verwandelt man nach der Tabelle (Otto, a. a. O. S. 221) in Alkoholprocente nach Gewicht. Alkoholvolumprocente haben in wissenschaftlicher Untersuchung keinen Sinn und sind nur für Branntweimbrenner in der Welt. Es wäre sehr zu wünschen, wenn alle Volumaraeometer und -Tabellen vollkommen aufgegeben würden, da die Wirkung des Weingeistes zum Verbrennen, zur Aether- oder Essigbereitung doch nur von seinem Gewichtsgehalt an Alkohol abhängig ist. Es würde dann auch das confuseste Kapitel der Physik, die Araeometrie des Weingeistes, einfacher werden.

Wenn durch Destillation aller Weingeist übergetrieben und verdichtet ist, so ist diese Art der Bestimmung seines Gehaltes durch das specifische Gewicht die schärfste, welche existirt, und zugleich die einfachste. Es ist genau dieselbe, welcher sich Gilpin zur Aufstellung seiner Alkoholtafeln bedient hat. Dass man aber den Alkohol alle gewinne, kann man durch bekannte Verfahrensarten erreichen. Das Kühlrohr muss mit einer langen Spitze in das auffangende 100 CC. Glas gehen, und die Oeffnung durch einen um die Glasröhre gehenden Kork mit einer dünnen Längskerbe, um die Luft herauszulassen, geschlossen sein. Luftdichter Schluss der Theile des Apparates und gute Abkühlung liegen in eines Jeden Macht.

2) Malzextract.

An dieser Bestimmung habe ich nichts zu ändern gefunden. Die wirkliche Austrocknung ist eine sehr unsichere und langweilige Arbeit. Sie könnte wohl sicherer werden, wenn man dem syrupartigen Rückstand eine gewogene Menge grobkörnigen Sandes zufügte und mit einem gewogenen Spatel umrührte. So wie aber die Sache jetzt liegt, ist es leichter und eben so sicher, sich der Balling'schen Tafel (Otto, a. a. O. S. 133) über specifisches Gewicht und Malzextractgehalt des ausgekochten und auf sein ursprüngliches Volum gebrachten Bieres zu bedienen.

Die Ausführung findet dann in folgender Art statt:

Man messe 100 CC. Bier in der Flasche ab, giesse sie in ein Porzellanschälchen, erhitzte dies, bis etwa ein Drittheil oder die Hälfte des Bieres verdampft ist, bringe die Lösung wieder in die 100 CC. Flasche, spüle die Schale mit destillirtem Wasser nach, welches das verdampfte ersetzen muss, und bringe so den letzten Rest des in der Schale befindlichen Extractes in die 100 CC. Flasche. Nachdem man diese auf 14° R. abgekühlt und strichvoll gemacht hat, bestimmt man das specifische Gewicht, indem man die Gewichte links legt, während rechts die gefüllte Flasche steht. Die hinzugelegten Gewichte zu den 100 Grm. addirt geben das specifische Gewicht mit der grössten Schärfe. Vor einem Saccharometer mit Spindel hat diese Bestimmung den Vorzug einer grössern Schärfe, absoluter Sicherheit und dass man mit viel weniger Flüssigkeit zu arbeiten hat, als wenn man eine Spindel schwimmen lassen muss.

Endlich kann man auch den Gehalt der Biere an Stärkezucker durch weinsaures Kupferoxydkali nach I, S. 205 volumetrisch bestimmen.

Fünfundvierzigstes Kapitel.

Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper mit der Pipette.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes eines festen Körpers

Fig. 28.



Specifisches Gewicht fester Körper.

bedarf man zweier Zahlen, nämlich das Gewicht des festen Körpers selbst, und das Gewicht eines gleichgrossen Volums Wasser. Offenbar würde der Bedingung auch genügt sein, wenn man das Volum des Wassers in Cubikcentimetern kennte, weil dies mit dem Gewichte in einem bekannten Zusammenhange steht. Der feste Körper, von dem wir vorläufig annehmen wollen, dass er in destillirtem Wasser untersinke, wird in Grammen ausgewogen. Man nehme ein Becherglas (Fig. 28) mit geschliffenem Rand und setze es mit etwas Klebwachs auf einen festen, horizontal stehenden Tisch. Ueber den Rand des Glases lege man ein gerades Brettchen von Holz, an dem unten ein in eine Spitze auslaufender Messingdraht oder Messingblech befestigt ist. Diese Spitze schwärzt man,

bedarf man zweier Zahlen, nämlich das Gewicht des festen Körpers selbst, und das Gewicht eines gleichgrossen Volums Wasser. Offenbar würde der Bedingung auch genügt sein, wenn man das Volum des Wassers in Cubikcentimetern kennte, weil dies mit dem Gewichte in einem bekannten Zusammenhange steht. Der feste Körper, von dem wir vorläufig annehmen wollen, dass er in destillirtem Wasser untersinke, wird in Grammen ausgewogen. Man nehme ein Becherglas (Fig. 28) mit geschliffenem Rand und setze es mit etwas Klebwachs auf einen festen, horizontal stehenden Tisch. Ueber den Rand des Glases lege man ein gerades Brettchen von Holz, an dem unten ein in eine Spitze auslaufender Messingdraht oder Messingblech befestigt ist. Diese Spitze schwärzt man,

indem man sie mit Chlorplatin einreibt und dann leicht mit Talg befettet. Man giesse nun Wasser, gleichgültig, ob destillirt oder nicht, in das Glas und lasse zuletzt aus einer Pipette ganz langsam Wasser in das Glas einlaufen, bis die Wasserfläche den schwarzen Stift eben berührt. Man kann dies mit einer wunderbaren Schärfe thun; denn indem sich der helle Himmel auf der Oberfläche des Wassers spiegelt, erscheinen gegen diesen weissen Untergrund die schwarze Spitze und ihr im Wasser gespiegeltes Bild sehr scharf, so dass man den kleinsten Zwischenraum, der durch die Spiegelung doppelt so gross erscheint, wahrnimmt. Im Augenblick, wo das steigende Wasser die schwarze Spitze berührt, ist die glatte Oberfläche des Wassers gestört. Man hebt den Index ab und versenkt nun den gewogenen Körper in das Wasser, saugt mit einer leeren, aber eben befeuchteten und ausgelaufenen Pipette so viel Wasser aus, dass wenn man den Index wieder aufsetzt die Oberfläche des Wassers denselben nicht berührt. Nun lässt man aus der Pipette Wasser tropfenweise einfließen, bis wieder Berührung des Index stattfindet. Das in der Pipette zurückgebliebene Wasser ist nothwendig dem Volum des Körpers gleich. Man liest es einfach nach Cubikcentimetern und Zehntel oder Hundertstel derselben ab. Dividirt man die Anzahl der CC. Wasser in das Gewicht des Körpers, so hat man das specifische Gewicht bei der Temperatur der Graduierung der Pipette.

Ein massiver Glasstopfen wog 44,64 Grm. Das von ihm beim Untersinken über die Mire erhobene Wasser betrug 10 CC. und dann noch in fünf Versuchen 8,4, 8,35, 8,4, 8,4, 8,4 CC., also in der Mehrzahl 18,4 CC. Das specifische Gewicht durch Messung ist $\frac{44,64}{18,4} = 2,426$, durch Wägung 2,434.

Man kann auch das hydrostatische Problem, dass ein schwimmender Körper so viel Wasser verdrängt, als er selbst wiegt, leicht beweisen. Man verfährt in derselben Art wie eben, nur dass man den Körper schwimmen lässt und den Index mehr an der Seite einsetzt.

Eine Glasflasche wog in der Luft 89,34 Grm. Das in der Pipette zurückbleibende Wasser, als sie schwamm, betrug 89,1 CC. Ein Porzellantiegel wog 44,3 Grm. Als er schwimmen gelassen wurde, blieben in der Pipette

1) 44,4 CC. Wasser

2) 44,41 „ „

zurück, also das Problem vollkommen bewahrheitet.

Dass man das Volum von festen Körpern, etwa Edelsteinen, Goldstufen und andern Dingen ohne Wage bestimmen könne, ist schon aus dem Obigen klar.

Da die Natur der Flüssigkeit, worin untergetaucht wird, keinen Einfluss auf diese Maassbestimmung hat, so kann man auch Weingeist statt Wasser anwenden und das specifische Gewicht einer Menge Salze bestimmen, die in Wasser löslich sind. Man hat hier keine Correction für den Weingeist zu machen, weil die Pipette für Wasser graduirt ist.

Sechsendvierzigstes Kapitel.

Erdmann's Schwimmer.

Professor Erdmann hat zur sichern Beobachtung des Standes der Flüssigkeiten in den Büretten einen Schwimmer angegeben, welcher eine wesentliche Verbesserung ist. Es ist gleichsam ein kleines Araeometer, welches nur eine zirkelförmige Marke in der Mitte des weiten Theiles

Fig. 29.

Erdmann's
Schwimmer.

der Spindel hat. Eine wesentliche Bedingung besteht darin, dass der Schwimmer ganz vertical schwimmt, also seinen Schwerpunkt in der geometrischen Verticalaxe hat. Diese kleinen Spindelchen sind nicht ganz leicht anzufertigen. Zunächst muss man eine Glasröhre wählen, die bei vollkommener Rundung überall gleiche Wandstärke, im Ganzen aber dünne Wände hat. Man zieht sie vor der Lampe unter beständigem Drehen in eine längliche Spitze aus, und bläst ein kleines Kügelchen daran; dann zieht man das obere Ende ebenfalls in eine lange Spitze aus. Der Schwimmer wird nun mit Quecksilber beschwert, bis er zum engen Theile des obern Halses in Wasser oder einer beliebigen Titrirflüssigkeit, z. B. Normalsalpetersäure, einsinkt. Da die Titrirflüssigkeiten alle sehr verdünnt sind, so kann man die Ajustirung in gewöhnlichem Wasser vornehmen. Man erwärmt den Körper des Schwimmers über einer Flamme und taucht dann die Spitze in Quecksilber. Beim Abkühlen steigt das Quecksilber in den Schwimmer. Man setzt den gefüllten Schwimmer in Wasser, um seine Eintauchung zu beobachten. Nach dem Erhitzen lässt man entweder noch mehr Quecksilber hinein oder schüttelt einiges heraus, wobei man zu beachten hat, dass kein Wasser zu dem noch offenen Ende hineinlaufe. Dasselbe beschlägt nämlich die innere Seite des Schwimmers und lässt den Strich nicht in der Runde erkennen. Wenn man dem auf dem Wasser sitzenden Schwimmer an der Spitze eine Drehung giebt, so erkennt man, ob er gerade schwimmt, oder ob er schlägt. Im letztern Falle ist er nicht zu gebrauchen. Nach gehöriger Belastung mit Quecksilber schmilzt man das obere Ende zu, nachdem man durch Erwärmung etwas Luft ausgetrieben hat, und biegt das Ende zu einem Ringelchen. Die Eintauchung bis an den dünnen Theil des Halses ist nothwendig, um jede Capillarität zwischen Schwimmer und Bürette zu beseitigen. Der freie Zwischenraum zwischen dem Körper des Schwimmers und der Bürette kann 1 Millimeter betragen. Man hat nun noch den Kreisstrich anzubringen. Auch dieser muss senk-

recht auf der Verticalachse stehen. Man spannt den Schwimmer in einen gebohrten Kork, der in der Spindel der Drehbank steckt, und das freie Ende mit Tuch geschützt in das conische Loch des Reitnagels an der Drehbank. Beim Herumdrehen der Spindel der Drehbank sieht man, ob der Schwimmer central läuft, was in jedem Falle erreicht werden muss. Man hält nun den Diamant, der in einem Charnier beweglich ist, an den Schwimmer, während man denselben mit der Spindel der Drehbank herumdreht. Der Strich muss äusserst zart sein. Beim Gebrauch lässt man den Schwimmer ein für allemal in der für ihn bestimmten Bürette. Beim Ablesen beachtet man gar nicht den Stand der Flüssigkeit, sondern nur die ringförmige Marke. Die Bürette steht auf 0, wenn der Ring bei 0 steht, in welchem Falle die Flüssigkeit noch ziemlich über 0 steht. Da dies für alle Lagen des Schwimmers gleich bleibt, so ist die Ablesung richtig. Die Schwimmer sind mit Sicherheit nur bei sehr calibrischen Büretten zu gebrauchen; sind die Büretten conisch, so stimmen seine Anzeigen in dem engen und weiten Theile der Röhre nicht mit den directen Ablesungen ohne Schwimmer. Bei engen Röhren ist er entbehrlich, bei weiten leistet er aber wesentliche Dienste.



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
112, a.	Zinkoxyd	0,04053	0,08106	0,12159
112, b.	Bittererde	0,02	0,04	0,06
112, c.	$\frac{1}{3}$ At. Thonerde	0,0196	0,0392	0,0588
112, d.	$\frac{1}{3}$ At. kryst. Alaun	0,1818	0,3636	0,5454
112, e.	$\frac{1}{2}$ At. Antimon	0,006016	0,012032	0,018048
112, f.	$\frac{1}{2}$ At. Antimonoxyd	0,007216	0,014432	0,021648
112, g.	$\frac{1}{2}$ At. Cyan	0,0013	0,0026	0,0039
112, h.	$\frac{1}{2}$ At. Cyankalium	0,0032555	0,0065110	0,0097605
112, i.	$\frac{1}{6}$ At. Jod	0,0021146	0,0042292	0,0063438
112, k.	2 At. unterschwefl. Säure	0,0096	0,0192	0,0288
112, l.	2 At. unterschwefls. Natron	0,0248	0,0496	0,0744
112, m.	1 At. Jod	0,012688	0,025376	0,038064
112, n.	1 At. Jodkalium	0,16599	0,33198	0,49797
112, o.	Chlor	0,003546	0,007092	0,010638
112, p.	2 At. Kupfer	0,006336	0,012672	0,019008
112, q.	2 At. Kupferoxyd	0,007936	0,015872	0,023808
113	2 At. Cyan	0,0052	0,0104	0,0156
114	2 At. Cyanwasserstoffsäure	0,0054	0,0108	0,0162
115	2 At. Cyankalium	0,013022	0,026044	0,039066
116	Chlorkalium	0,007457	0,014914	0,022371
117	Chlornatrium	0,005846	0,011692	0,017538
118	Chlorammonium	0,005346	0,010692	0,016038
119	Chlorsilber	0,01435	0,02870	0,04305
120	Silber	0,0108	0,0216	0,0324
121	Quecksilberoxydul	0,0208	0,0416	0,0624
122	Wasserleere Schwefelsäure	0,004	0,008	0,012
123	Schwefelsäurehydrat	0,0049	0,0098	0,0147
124	Schwefelsaures Kali	0,008711	0,017422	0,026133
125	Schwefelsaures Natron	0,0071	0,0142	0,0213
126	Blei	0,010357	0,020714	0,031071
127	Bleioxyd	0,011157	0,022314	0,033471
128	2 At. Jod	0,025376	0,050752	0,076128

Probeflüssigkeit. Die neben der Substanz stehenden Zahlen bedeuten die Gramme der Cubikcentimetern Probeflüssigkeit in derselben Verticalcolonne entsprechen.

4	5	6	7	8	9
0,16212	0,20268	0,24318	0,28371	0,32424	0,36477
0,08	0,10	0,12	0,14	0,16	0,18
0,0784	0,0980	0,1176	0,1372	0,1568	0,1764
0,6272	0,7090	0,7908	0,8726	0,9544	1,0362
0,024064	0,030080	0,036096	0,042112	0,048128	0,054144
0,028864	0,036080	0,043296	0,050512	0,057728	0,064944
0,0052	0,0065	0,0078	0,0091	0,0104	0,0117
0,0130220	0,0162775	0,0195330	0,0227885	0,0260440	0,0292995
0,0084584	0,0105730	0,0126876	0,0148022	0,0169168	0,0190314
0,0384	0,0480	0,0516	0,0672	0,0768	0,0864
0,0992	0,1240	0,1488	0,1736	0,1984	0,2232
0,050752	0,063440	0,076128	0,088816	0,101504	0,114192
0,66396	0,88995	0,99594	1,16193	1,32792	1,49391
0,014184	0,017730	0,021276	0,024822	0,028368	0,031914
0,025344	0,031686	0,038016	0,044352	0,050688	0,057024
0,031744	0,039680	0,047616	0,055552	0,063488	0,071424
0,0208	0,0260	0,0312	0,0364	0,0416	0,0468
0,0216	0,0270	0,0324	0,0378	0,0432	0,0486
0,052088	0,065110	0,078132	0,091154	0,104176	0,117198
0,029828	0,037285	0,044742	0,052199	0,059656	0,067113
0,023384	0,029230	0,035076	0,040922	0,046768	0,052614
0,021384	0,026730	0,032076	0,037422	0,042768	0,048114
0,05740	0,07175	0,07610	0,10045	0,11480	0,11915
0,0432	0,0540	0,0648	0,0756	0,0864	0,0972
0,0832	0,1040	0,1248	0,1456	0,1664	0,1872
0,016	0,020	0,024	0,028	0,032	0,036
0,0196	0,0245	0,0294	0,0343	0,0392	0,0441
0,034844	0,043555	0,052266	0,060977	0,069688	0,078399
0,0284	0,0355	0,0476	0,0497	0,0568	0,0639
0,041428	0,051785	0,062142	0,072499	0,082856	0,093213
0,044628	0,055785	0,066942	0,078099	0,089256	0,100413
0,101504	0,126880	0,152256	0,177632	0,203008	0,228384

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
129	2 At. Jodkalium	0,033198	0,066396	0,099594
130	Phosphorsäure	0,007136	0,014272	0,021408
131	Kupfer	0,003168	0,006336	0,009504
132	Kupferoxyd	0,003968	0,007936	0,011904
133	Schwefelwasserstoff	0,0017	0,0034	0,0051

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 Graduirung der Röhren und Flaschen aus, welche im Zusammenhange stehen. Zugleich gelang es mir, eine Theilmachine 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 dahier 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 ergiebt sich aus dem Werke.

Die Pipetten sind entweder auf Abstrich geaicht, oder zwischen zwei Strichen am oberen und unteren Halse der Pipette. Die nach Abstrich geaichten tragen die Zahl der Cubikcentimeter an dem oberen Striche; die zwischen zwei Strichen geaichten tragen am obern Striche Null, am untern die Zahl der Cubikcentimeter.

Dr. Mohr.

Thlr. Sgr.

- 1) Quetschhahnbüretten, vollständig montirt in 5tel CC.
- | | | |
|--|---|--------------------------------|
| getheilt, bis zu 60 CC. | 1 | 10 |
| Dieselben von 60 bis 69 CC. getheilt | 1 | 12 ¹ / ₂ |
| Dieselben von 70 bis 79 CC. | 1 | 15 |
| Dieselben von 80 bis 89 CC. | 1 | 17 ¹ / ₂ |
| Dieselben von 90 bis 99 CC. | 1 | 20 |
| Dieselben von 100 bis 109 CC. | 2 | — |
| Dieselben von 110 bis 130 CC. | 2 | 5 |
| Dieselben bis 35 CC. in 10tel CC. | 1 | 10 |
| Dieselben über 35 CC. Preis, je nach Grösse. | | |
- 2) Quetschhahnbüretten zum Ab- und Zufließen mit 2 Quetschhähnen (Thl. I, S. 245) zu 60 bis 70 CC. in 5tel CC. getheilt
- | | | |
|-----|---|----|
| | 2 | 10 |
| bis | 2 | 20 |
- 3) Chamäleon- oder Fussbüretten mit Holzfuss, Blaserohr oder Blasekugel, innerem Ausflussrohr durch Kork befestigt,
- | | | |
|---------------------------------------|---|----|
| bis zu 35 CC. | 1 | 20 |
| von 35 bis 60 CC. | 2 | — |
| über 60 CC., je nach Grösse | 2 | 5 |
| bis | 2 | 10 |
- 4) Handpipetten zu 10 CC. in 10 CC. getheilt
- | | | |
|--|---|-------------------------------|
| | — | 15 |
| Dieselben zu 4 bis 20 CC. in 5tel oder 10tel CC. von | — | 7 ¹ / ₂ |
| bis | — | 20 |
| Dieselben zu 1 CC. in 100stel CC. | — | 15 |
- 5) Vollpipetten zum freien Ausfluss oder zwischen zwei Strichen, mit langer Eintauchröhre, 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 mit Kreisstrich im Halse, nach Beschaffenheit des Glases, nach Theil I, S. 37 gefertigt
- | | | |
|--|---|----|
| | — | 20 |
| bis | 1 | — |
| 500 CC. Flaschen mit Strich im Halse | — | 20 |
| 300 CC. | — | 15 |
| 250 CC. | — | 15 |
| 200 CC. | — | 15 |
| 100 CC. | — | 10 |
- 8) Mischcylinder (Thl. I, S. 40) mit Glasstopfen, 1000 bis 1100 CC. fassend, in 10 CC. getheilt
- | | | |
|--|---|---|
| | 2 | — |
|--|---|---|

	Thlr.	Sgr.
9) Etagèren mit Porzellanfuss, eiserner Stange	2	15
Etagère zu Pipetten (I, S. 28) mit Holzfuss	1	15
10) Schwefelsäuresauger mit Kautschukröhre (Thl. I, S. 149) —		10
11) Quetschhähne von Messing oder neue Form von Horn und Cautschuk pro Stück	—	4
12) Kohlensäure-Verschluckungsröhren	—	4
13) Säure-Nachfliessröhre, das Glas	—	6
montirt mit Quetschhahn	—	10
14) Vollständige Titrirapparate:		
1) Etagère mit Porzellantiegel	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
7) 1 Pipette zu 10 bis 12 CC. in 10tel CC. getheilt	—	15
	20	10
15) Detonationsröhren mit zwei Platindrähten, im aufrecht stehenden Zustande graduirt, in 5tel CC. getheilt, 100 bis 160 CC.	2	—
		3

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.

Verpackung besonders, per vollständige Apparate, 1 Thlr.

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 . . .	{ $\frac{1}{1000}$ Atom von jedem Alkali }	" "	—	10
2) Normalätzkali . . .	{ $\frac{1}{1000}$ Atom von jeder Säure }	" "	—	10
3) Normalsalpetersäure .	{ $\frac{1}{1000}$ Atom von jeder Erde }	" "	—	10
4) Normalschwefelsäure .	{ $\frac{1}{1000}$ Atom von jedem Alkali }	" "	—	10
5) Normal-schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak (nach Kieffer)	{ $\frac{1}{1000}$ Atom einer jeden Säure }	" "	—	10
6) Chamäleonlösung . . .	(ohne Titre, stark)	" "	—	15
7) Jodlösung	(auf Nr. 8 gestellt)	" "	—	10
8) Zehent-Arseniklösung	{ $\frac{1}{10000}$ Atom Sauerstoff, Chlor, Jod etc. }	" "	—	10
9) Zehent-Chromlösung .	{ $\frac{1}{10000}$ Atom Sauerstoff, Chlor, Jod etc. }	" "	—	10
10) Zehent-Kochsalzlösung	(= $\frac{1}{10000}$ At. Silber)	" "	—	10
11) Zehent-Silberlösung .	{ = $\frac{1}{10000}$ At. Chlor, Brom }	" "	1	15
12) Zehent-Kupfervitriollösung	{ = $\frac{2}{10000}$ At. Cyan }	" "	—	10
13) Zehent-salpetersaure Quecksilberoxydlösung	{ = $\frac{1}{10000}$ Atom Kochsalz }	" "	—	15
14) Zehent-Kaliumeisencyanidlösung	{ zur Zink- und Quecksilberbestimmung nach Kieffer }	" "	—	20
15) Zehent-salpetersaure Bleioxydlösung	{ $\frac{1}{10000}$ Atom Schwefelsäure }	" "	—	10
16) Zehent-schwefelsaure Kalilösung	{ $\frac{1}{10000}$ Atom Bleioxyd }	" "	—	10
17) Zehent-Sublimatlösung	$\frac{2}{10000}$ At. Jod	" "	—	10
18) Essigsäure Eisenoxydlösung	{ $\frac{1}{10000}$ Atom Phosphorsäure }	" "	—	15
19) a. Empirische ammoniakalische Kupferlösung, 10 Grm. Kupfer im Litre	{ 0,010 Grm. Kupfer }	" "	—	15
b) Alkalische Kupferlösung zu Traubenzuckerbestim.	" "	" "	1	—
20) Salpetersaure Quecksilberoxydlösung	{ 0,010 Grm. Harnstoff }	" "	—	20
21) Zehent-unterschweflige Natronlösung	{ $\frac{1}{10000}$ Atom Jod }	" "	—	10

	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 trockenes Jod (nach dem Handelspreise schwankend)	6	—
28) Krystallisirtes Eisenchlorid mit 12 At. Aq., frei von Salpetersäure und Oxydul	1	—
29) Krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniak	—	15
30) Chamäleonmasse	1	15
31) Reines salpetersaures Silberoxyd	24	—
32) Reiner Harnstoff, 1 Loth = $\frac{1}{30}$ Pfd.	1	—
33) Unterschweifigsäures Natron	1 Pfd.	— 15
34) Kaliumeisencyanid	3	—
35) Kaliumeisencyanür (reines Blutlaugensalz)	1	—
36) Rhodankalium (Schwefelcyankalium), 1 Loth = $\frac{1}{30}$ Pfd.	—	15
37) Gallussäure	1 Pfd.	5 —
38) Molybdänsäure, reine	6	—
39) Jodkalium (nach dem Handelspreise schwankend)	4	15
40) Pikrinsalpetersäure, 1 Loth = $\frac{1}{30}$ Pfd.	—	25
41) Reiner gefällter kohlenaurer Kalk	1 Pfd.	— 20
42) Reines geschmolzenes chromsaures Bleioxyd	1	15
43) Paraffin	6	—
44) Krystallisirtes Chlorbaryum	—	10
45) Reines Chlornatrium	—	10
46) Reiner Kupfervitriol	—	12
47) Reines Quecksilberoxyd	2	10
48) Salpetersaures Bleioxyd	—	20
49) Chlorstrontium	—	12
50) Reiner Traubenzucker	—	15
51) Alle anderen Stoffe und Flüssigkeiten zur Maassanalyse billigst.		

Chemische Fabrik von
Friedrich Nienhaus & Comp.
bei Coblenz.

Alphabetisches Register.

A.

- Ablezen I. 10.
Ab- und Zufluss-Bürette I. 245.
Acidimetrie I. 82; 354.
— Vergleichung der Parallelmethode
II. 104.
Ackererde II. 191.
Alaunerde II. 244.
Alkalimetrie I. 35.
— Vergleichung II. 101.
Ammoniak I. 61.
— Bestimmung durch Silber II. 57.
— gebundenes I. 66; 347.
Angewandter Theil II. 136.
Antimonoxyd, Bestimmung mit Jodlösung
I. 371.
Apatit II. 156.
Argentan II. 237.
Arsenige Säure, Bestimmung mit Jodlö-
sung I. 295.
— — Bestimmung nach Kessler I. 371.
Arsenigsäures Natron I. 284, 288.
Atomgewichte I. 48.
Augit II. 158.
- ### B.
- Baryt I. 71.
Betupfungsanalysen I. 134.
Bier II. 251.
Bittererde I. 80.
— Bestimmung nach Kieffer I. 357.
Blei, alkalimetrisch bestimmt II. 111.
— Bestimmung mit Chamäleon I. 197.
— Bestimmung durch Schwefelsäure II.
79.

- Blei, Bestimmung durch Schwefelnatrium
II. 80.
— Vergleichung der Methoden II. 106.
Bleihyperoxyd I. 282.
Blende II. 236.
Blutlaugensalz, Bestimmung mit Chamä-
leon I. 210.
Borax, alkalimetrisches Mittel II. 102.
Braunsteinanalyse I. 161; II. 204.
Brom, Bestimmung mit arseniger Säure
und Jod I. 318.
Bronze II. 232.
Bunsen's Methode I. 243.
Bürette I. 2.
Bürettenschwimmer II. 256.

C.

- Chamäleon minerale I. 138.
— Bereitung I. 142.
— Aufbewahrung I. 148.
— Titrestellung I. 143.
Ceroxyd, Bestimmung mit arseniger Säure
und Jod I. 331.
Chlor, Bestimmung mit arseniger Säure
I. 315.
— Bestimmung mit Eisen I. 241.
— Fällung mit Silber II. 10.
— Bestimmung durch unterschwefligsau-
res Natron I. 385.
— Bestimmung durch salpeters. Queck-
silberoxyd II. 18.
— Brom, Bestimmung mit Zinn und
Chromsäure I. 279.
— Brom, Jod, Trennung II. 26.
— Vergleichung der Methoden II. 132.
Chlordestillationsanalyse II. 209.
Chlorometrie I. 284.

- Chlorsäure, Bestimmung mit arseniger Säure und Jod I. 326.
 — Bestimmung durch Eisen I. 238.
 — Bestimmung mit Zinn und Chromsäure I. 281.
 — Vergleichung der Methoden II. 128.
 Chlorsilber II. 241.
 Citronensäure I. 100.
 Chromeisenstein II. 241.
 Chromsäure, Bestimmung mit arseniger Säure und Jod I. 311.
 — Bestimmung durch Eisen I. 239.
 — Bestimmung mit Zinn I. 267.
 — Vergleichung der Methoden II. 128.
 Chromsaurer Silberoxyd, Löslichkeit II. 25.
 Cubikcentimeter I. 30.
 Cyan, Bestimmung mit Silber II. 2.
 — Bestimmung mit Kupfer II. 8.
 — Bestimmung durch Jodlösung I. 374.
 — Vergleichung der Methoden II. 133.

D.

- Dolomit II. 153.
 Doppeltchromsaurer Kali I. 251.

E.

- Eisenanalyse I. 151.
 Eisenvitriol und Kupfervitriol II. 226.
 Erden, alkalische I. 68.
 Erdmann's Schwimmer II. 256.
 Essigäther I. 129.
 Essigsäure I. 94; 362.
 Etagère I. 8.
 Exsiccator I. 45.

F.

- Fällungsanalysen II. 1.
 Ferridcyankalium I. 213.
 — Bestimmung mit Jodkalium u. schwefeliger Säure I. 276.
 — Bestimmung durch unterschwefligsaures Natron II. 119.
 — Vergleichung der Methoden II. 118.
 Ferrocyankalium I. 210.

G.

- Gallussäure II. 221.
 Galmei II. 235.
 Galvanische Flüssigkeiten II. 128.
 Gaswasser II. 151.
 Gay-Lussac's Bürette I. 13.
 Gerbsäure II. 221.
 Glockengut II. 232.
 Gmelin's Salz I. 213.

- Gold, Bestimmung durch Kleesäure und Chamäleon I. 233.
 Gramme I. 30.
 Guano II. 202.
 Gusseisen II. 179.
 Gyps II. 157.

H.

- Halten der Pipetten I. 26.
 Harnanalyse II. 211.
 Harnsäure, Bestimmung durch Chamäleon I. 365.
 Harnstoff II. 96.
 Holzäsche II. 137.
 — ausgelagte II. 140.
 Hornblende II. 158.

I.

- Indigo I. 189.
 Jod, Bestimmung mit arseniger Säure I. 320.
 — Bestimmung mit Zinn und Chromlösung I. 280.
 — durch Oxydation bestimmt I. 377.
 — Bestimmung durch Palladium II. 31.
 — Bestimmung durch unterschwefligsaures Natron I. 385.
 — Vergleichung der Methoden II. 131.
 Jodlösung I. 291.
 Jodkalium, Bestimmung durch Sublimat II. 81.
 Jod- und Bromsäure, Bestimmung mit Zinn und Chromsäure I. 282.

K.

- Kali I. 50.
 — kohlen-saures, Bestimmung durch Silber II. 57.
 Kalk I. 77.
 — Bestimmung mit Chamäleon I. 186.
 Kanonengut II. 232.
 Kleesäure, als Grundlage der Alkalimetrie I. 35.
 — Bestimmung I. 101.
 — Bestimmung mit Chamäleon I. 185.
 Kleesalz I. 101.
 Knochen II. 156.
 Kochsalz, rohes II. 154.
 Kochsalzlösung II. 39.
 — concentrirte II. 17.
 Kobaltoxyd, Bestimmung mit arseniger Säure und Jod I. 330.
 Kobalthyperoxyd I. 282.
 Kohlensäure I. 102.
 — alkalimetrische Bestimmung I. 350.
 — in der Atmosphäre II. 159.
 — in ausgeathmeter Luft II. 165.

Kohlensäure, Bestimmung als Volum II. 172.
 — Bestimmung durch Silber II. 57.
 — Vergleichung der Methoden II. 104.

Kupfer, Bestimmung mit Chamäleon I. 200.
 — Bestimmung mit Jodkalium und schwefeliger Säure I. 277.

— Bestimmung durch Zink und Chamäleon II. 120.

— Bestimmung durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron I. 387.

— Bestimmung mit Cyankalium II. 91.

— Bestimmung mit Schwefelnatrium II. 93.

— Bestimmung durch metallisches Eisen und Chamäleon I. 203.

— Bestimmung nach Fleitmann I. 363.

— Vergleichung der Methoden II. 112.

— und Zink II. 230.

— und Zinn II. 232.

Kupfererze und Industrieproducte II. 228.

Kupfervitriol, Zinkvitriol und Eisenvitriol II. 228.

L.

Lackmustincturglas I. 44.

Litre I. 30; 344.

M.

Maassflaschen I. 29.

Magneteisen II. 242.

Manganhyperoxyd I. 282.

— Vergleichung der Methoden II. 105.

Manganoxyd, Bestimmung mit arseniger Säure und Jod I. 327.

Mesotyp II. 158.

Messing II. 230.

Meter I. 30.

Methoden, verschiedene Arten I. 132.

Metrisches Maass- und Gewichtssystem I. 29.

Mineralwasser, Analyse II. 182.

Mischcylinder I. 40.

Mischflasche I. 41.

Molybdänsäure, Bestimmung II. 134.

Morphium II. 223.

N.

Natrolith II. 158.

Natron I. 56.

Neusilber II. 237.

Nickelhyperoxyd I. 282.

Nickeloxyd, Bestimmung mit arseniger Säure und Jod I. 330.

Nitroprussidnatrium als Indicator II. 122.

Normalnatronlösung I. 38; 345.

Normalsäure I. 37; 344.

O.

Opium II. 223.

Oxydationsanalysen I. 135.

Ozon I. 332.

P.

Parallelmethoden II. 101.

Pfannenstein II. 153.

Pflanzenpigmente I. 43; 347.

Pharmacie, Anwendung der Titrimethode II. 247.

Phosphorsäure I. 218.

— Bestimmung durch essigsäures Eisenoxyd II. 83.

— Vergleichung der Methoden II. 116.

Phosphorit II. 156.

Pinkus, Methode zur Bestimmung der Kohlensäure II. 176.

Pipetten I. 20.

Potasche, Analyse II. 142.

Probenehmen des Silbers II. 43.

Pyrogallussäure II. 221.

Q.

Quecksilber I. 241.

— Bestimmung mit Zinn und Chromsäure I. 273.

— Vergleichung der Methoden II. 130.

Quecksilberoxyd, Bestimmung durch Kochsalzlösung II. 65.

Quecksilberoxydul, Bestimmung durch Kochsalz und Silber II. 62.

Quetschhahn I. 4.

Quetschhahn-Bürette I. 2.

R.

Reductionsanalysen I. 135.

Respirometer II. 167.

Rohe Soda II. 148.

Röhrenkühler I. 65.

Roths Blutlaugensalz I. 213.

S.

Salmiak I. 61.

Salpeter II. 155.

Salpetersäure I. 86; 353.

— Bestimmung mit Eisen und Chamäleon I. 215.

Salpetersäure, Bestimmung als Ammoniak II. 110.
 — Vergleichung der Methoden II. 114.
 Silzsäure I. 84.
 Säure im Harn I. 127.
 Sauerstoff, absorbirter I. 235.
 Schalenarrtirung II. 44.
 Schmelze II. 148.
 Schnellloth II. 232.
 Schwefel, Bestimmung II. 246.
 Schwefeleisen II. 226.
 Schweflige Säure, Bestimmung mit Chromlösung I. 272.
 — — Bestimmung mit arseniger Säure und Jod I. 298.
 Schwefelsäure, freie I. 87.
 — gebundene I. 90.
 Schwefelsäure, nach Schwarz I. 237.
 — Bestimmung durch Blei II. 75.
 — Vergleichung der Methoden II. 175.
 Schwefelsäureflasche I. 149, 170.
 Schwefelwasserstoff, Bestimmung mit arseniger Säure und Jod I. 301.
 — Bestimmung durch Eisenchlorid und Chamäleon I. 229.
 — Bestimmung mit Silber II. 95.
 — Vergleichung der Methoden II. 134.
 Silber, Darstellung des reinen II. 37.
 — Bestimmung durch Kochsalz II. 32.
 Similor II. 230.
 Soda, Analyse II. 144.
 Spatheisenstein II. 242.
 Specificisches Gewicht fester Körper mit der Pipette bestimmt II. 254.
 Stabeisen II. 179.
 Stahl II. 179.
 Stickstoff, Bestimmung durch Silber II. 57.
 Streng's Methode I. 250, 368.
 Strontian I. 76.
 Sulfatanalyse II. 181.
 Sulhydrometrie I. 284.

T.

Thonerde, alkalimetrische Bestimmung I. 358.
 Titre I. 1.
 Titrimethode, Begriff I. 1.
 Tomback II. 230.
 Traubenzucker, I. 205.

U.

Uebermangansaures Kali I. 138.
 Untermangansaure, Bestimmung mit Klee-säure I. 195.
 Unterchlorigsaure Salze, Bestimmung mit arseniger Säure und Jod I. 322.
 Unterschweiflige Säure durch Jodlösung bestimmt I. 383.
 Unterschweifligsaures Natron I. 382.
 Urprüfung von Normalsäure u. Kali I. 346.

V.

Vergleichung der Parallelmethoden II. 101.

W.

Wägeschiffchen I. 165.
 Wasserglas als alkalimetrisches Mittel II. 102.
 Wein II. 251.
 Weinsäure I. 97.
 Weinstein I. 98.

Z.

Zink, Bestimmung durch Schwefelnatrium II. 93.
 — Bestimmung durch Eisenchlorid und Chamäleon I. 231.
 — Bestimmung durch Schwefelnatrium II. 122.
 — Bestimmung durch unterschweifligsaures Natron II. 124.
 — Bestimmung durch Kaliumeisencyanür II. 70.
 — metallisches II. 233.
 — Vergleichung der Methoden II. 122.
 Zinkblende II. 236.
 Zinkerze II. 235.
 Zinkoxyd I. 81.
 — Bestimmung nach Kieffer I. 357.
 Zinn, Bestimmung mit chromsaurem Kali I. 264.
 — Bestimmung mit Jod I. 308.
 — Vergleichung der Methoden II. 129.
 Zinnchlorürlösung I. 252.
 Zinn und Blei II. 232.
 Zinn und Kupfer II. 232.

Zusätze und Verbesserungen.

Erster Theil.

Seite 40, Zeile 1	von unten;	statt 910,1	lies: 908,36
" " " 2	" " "	" 89,9	" 91,64
" " " 3	" " "	" 11	" 11,73
" " " 4	" " "	" 116,5	" 116,27
" " " 6	" " "	" 11	" 11,73
" " " 7	" " "	" 116,5	" 116,27
" 51 " 6	" " "	" 2,3085	" 2,2035
" 100 " 1	" " "	" 2,001	" 2,003
" " " 3	" " "	" 0,069	" 0,070
" " " 3	" " "	" 1,9872	" 2,016
" " " 7	" " "	" $C_4H_4O_4$	" $C_4H_4O_4$
" " " 7	" " "	" HO	" $1\frac{1}{3}HO$
" " " 7	" " "	" 69	" 70
" " " 7	" " "	" 6,9	" 7,0
" " " 7	" " "	" 0,069	" 0,070
" " " 9	" " "	" $C_4H_4O_4$	" $C_4H_2O_4$
" " " 9	" " "	" 60	" 58
" " " 9	" " "	" 6	" 5,8
" " " 9	" " "	" 0,060	" 0,058
" 134 " 15	oben;	" Chromoxydul	lies: Chromoxyd.
" 177 " 7	unten;	" Eisenanalyse	lies: Analyse mit Eisen.
" 217	im Columnentitel, statt	Phosphorsäure,	lies: Salpetersäure.
" 218	Zeile 1 von unten; statt	Zersetzung	lies: Zusammensetzung.
" 219 " 20	oben;	das Eisen	lies: die Phosphorsäure.
" 230 " 19	" "	Procent	lies: CC.
" 231 " 10	" "	76)	lies: 79).
" 243 " 10	" "	Titre	lies: Litre.
" 249 " 6	" "	setzt	" sättigt.
" 257 " 19	unten;	dasselbe	lies: derselbe.
" 257 " 20	" "	streiche:	desselben.
" 272 " 9 und 10	von unten; statt	Normalnatron	lies: Chamäleon.
" 300 " 20	von unten; statt	300	lies: 3 CC.
" 332 " 8	" "	nach bestimmenden	lies: Mengen.
" 372 " 2	oben	statt dann	lies: davon.

Zweiter Theil.

Seite 32, vor Zeile 11	von unten setze: 120).		
" 71	Zeile 3 von oben; statt Kaliumeisencyanür	lies: Kaliumeisencyanid.	
" 90	" 21 " " "	Verbindung	lies: Verbindungen.

