

Fünfter Abschnitt.

Zusammenstellung und Vergleichung der Parallel-Methoden.

Der specielle Theil des Werkes umfasst die bis jetzt mit Erfolg angewendeten Einzelmethode 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 Einzelmethode 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 Lakmustinctur 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 hellzweibelrothe 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 Fällen genommen wurde. Nimmt man einen grossen Ueberschuss von kleesaurem Ammoniak, so ist die Trübung durch Schwefelwasserstoff noch stärker. Diese Löslichkeit ergiebt 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 ballt, 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 niedergegrissen, ja sogar von leicht geglüheter 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 kleesaure 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 kohlen-saurem und reinem Ammoniak gefällt, das kohlen-saure 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 kohlen-saures 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 Decanation von der überstehenden Flüssigkeit getrennt. Der Niederschlag wurde jetzt in dem Glase, worin er gefällt war, mit kohlen-saurem 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 kohlen-saure 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 Röhrrchen abgewogene salpetersaure Salz, welches nicht mehr als 0,2 Grm. Salpetersäure enthalten darf, sammt dem Röhrrchen 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 $5,1 \text{ CC.} = 0,19992$ 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 maassanalytische 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 salpetersaurem Bleioxyd zu fällen. Es wurde eine solche Lösung aus 16,557 Grm. salpetersaurem 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 Reagens 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 Austitrirung 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

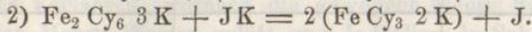
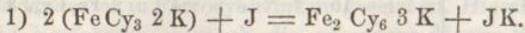
- 1) Reduction zu Ferrocyankalium und Bestimmung dieses Salzes durch Chamäleon (I, S. 213).
- 2) Zersetzung mit Jodkalium und Bestimmung des ausgeschiedenen Jods mit Zinnchlorür oder unterschwefligsaurem Natron (I, S. 276, 280 und 385).
- 3) Nach Liesching *) durch Fünffach-Schwefelarsennatrium. Man 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 Ferrocyanium neben freiem Jod bestehen. Durch Erwärmen geht die Zersetzung nach der entgegengesetzten Formel vor sich. Eine in der Kälte mit Jod gesättigte Ferrocyaniumlösung 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_2 , 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_2 , 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 ₂ 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 kohlensaures 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 kohlensaurem 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.

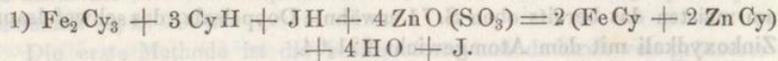
Die Sichtbarkeit der Reaction nimmt natürlich mit stärkerer Verdünnung ab.

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.

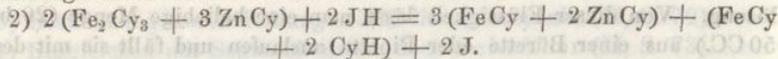
Man müsste nämlich bestimmen, wie viel CC. Schwefelnatrium nothwendig wären, um in 100 oder 200 CC. reinem Wasser dieselbe schwache Reaction hervorzubringen, und müsste diese Menge sowohl von der Titrestellung nach ihrem Verhältniss, als auch nachher von der Probe für jede 100 CC. Flüssigkeit in Abzug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

Unterchlorigsäure 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 Chamäleontlüssigkeit 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.