

## 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 Einzelmethode, sowie ihre Vergleichung; wohingegen der praktische Theil die Anwendung der Einzelmethode 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 gröberen 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 kohlenäurefreiem 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 kohlen-sauerm 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 kohlen-saures Kali, indem man mit 0,006911 multiplicirt, so ergeben sich 0,0698 Grm. = 6,98 Proc. kohlen-saures 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. kohlen-sauerm Kalk entsprechend. Diese mit 0,0050 multiplicirt geben 0,4895 Grm. = 48,95 Proc. kohlen-sauren 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 kohlensaurem 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 kohlen-sauren Natron ist.

Die reine alkalimetrische Bestimmung geschieht in den Fabriken fast allgemein durch Normalschwefelsäure, die man auf eine titrirte Lösung von reinem kohlen-saurem Natron stellt. Das dazu verwendete kohlen-saure Natron stellt man sich am leichtesten aus einem doppelt kohlen-sauren 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 Normalsäure nicht mehr durch eine lichtere Färbung zu erkennen vermag.

Die zu prüfende Soda wird zu 5,3 Grm. abgewogen, wo dann jeder Cubikcentimeter Normalsäure 1 Proc. reines kohlen-saures Natron anzeigt. Besitzt man gute, in fünfteil Cubikcentimeter getheilte, Büretten, so wägt man auch 2,65 Grm. Soda ab, und jeder Cubikcentimeter Normalsäure 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 kohlen-saures 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 kohlen-saures Natron übergegangen war.

### Sechstes Kapitel.

## G a s w a s s e r.

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 austitirt, 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 kohlensauren 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 kohlensaures 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 Löthrohres 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 kohlensaurigen 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 Manganoxycle ( $Mn_3O_4$ \*) 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 <sup>mm</sup> .	Cubikcentimeter Zehent-Silber- lösung.	Cubikcentimeter Kohlensäure bei 0°C. u. 760 <sup>mm</sup> .
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

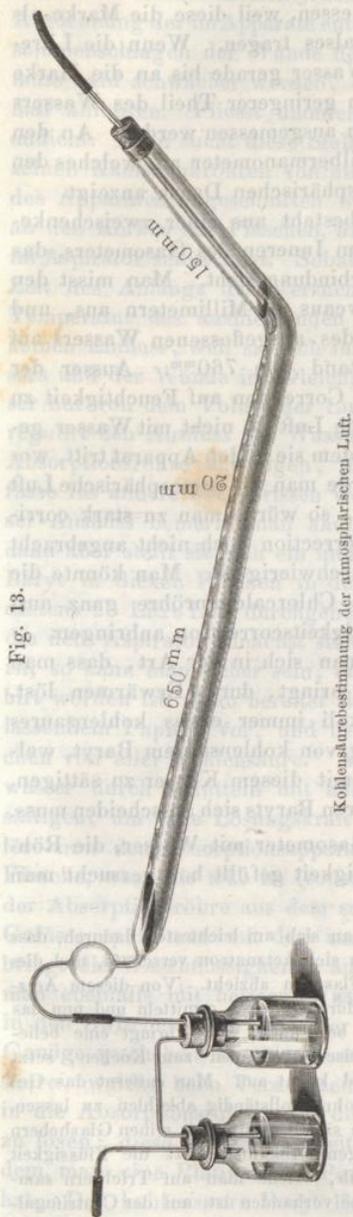


Fig. 13.

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 zweischenkeligen 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<sup>mm</sup>. 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.  $0^{\circ}$  Cent. und  $760^{\text{mm}}$  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  $0^{\circ}$  Cent. und  $760^{\text{mm}}$  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  $\text{CO}_2$  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  $736^{\text{mm}}$ ; 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<sup>mm</sup> corrigirt sind =  $\frac{40294 \cdot 736}{760} = 39021$  CC.

Diese von 14,4<sup>o</sup> Cent. auf 0<sup>o</sup> 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 CO<sub>2</sub> 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.

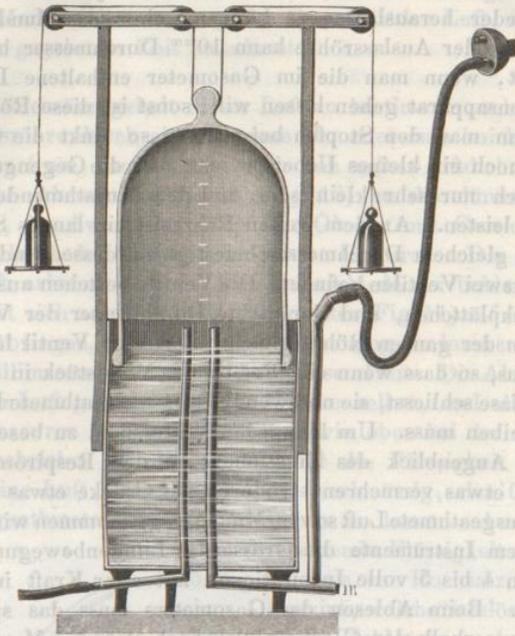
#### b) In ausgeathmeter Luft.

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 abgeben 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<sup>mm</sup> sein, und ihre Höhe 400 bis 450<sup>mm</sup>. 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<sup>mm</sup> 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<sup>mm</sup> 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 ungewein 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  $19^{\circ}$  Cent. bei 752 Millim. Barometerstand. Corrigiren wir die 970 CC. von  $19^{\circ}$  C. auf  $0^{\circ}$  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  $897 : 30,65 = 100 : 3,42$ .

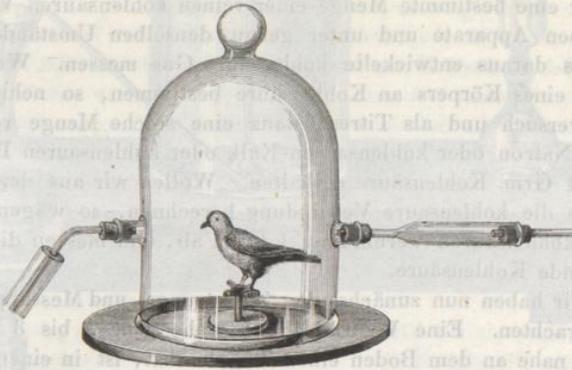
Die ausgeathmete Luft enthielt also 3,42 Proc. kohlen-saures Gas.

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<sup>mm</sup> Bar. und 20<sup>o</sup> 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.

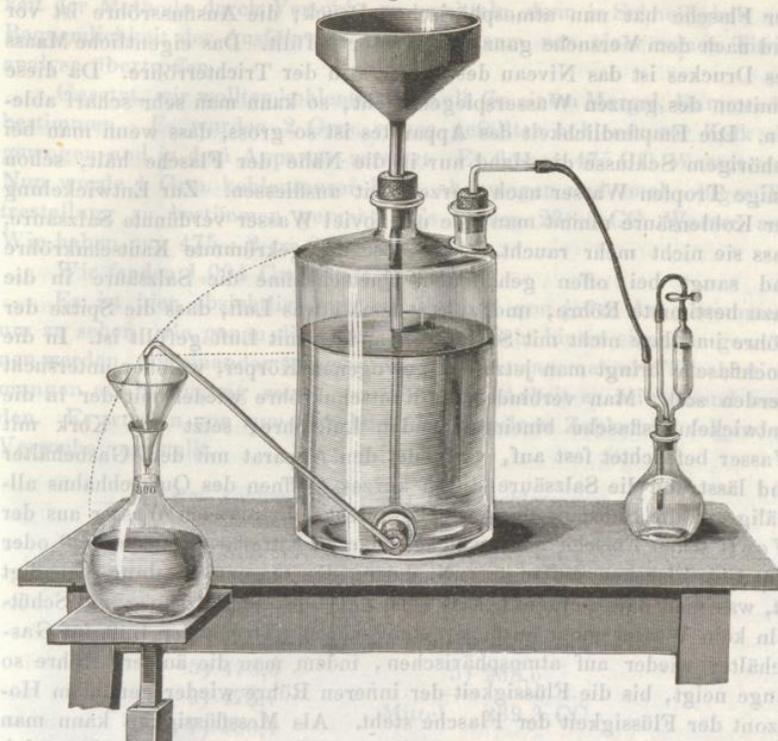
Bestimmung der Kohlensäure und kohlensaurer Salze aus dem Gasvolum.

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<sup>mm</sup> 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.  $\text{CO}_2$  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 CC. : 0,44 Grm.  $\text{CO}_2$  = 187 CC. : x Grm.  $\text{CO}_2$ .

woraus  $x = \frac{187 \cdot 0,44}{242} = 0,34$  Grm.  $\text{CO}_2$  = 34 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  $1140^{\text{mm}}$ . Ziehen wir davon  $760^{\text{mm}}$  ab, so bleiben  $380^{\text{mm}}$  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  $359^{\text{mm}}$ , also im Mittel auf  $358^{\text{mm}}$ . Das Thermometer zeigte  $20,3^{\circ}\text{C}$ . und das Barometer  $763^{\text{mm}}$ . 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  $0^{\circ}\text{C}$ . und  $760^{\text{mm}}$  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  $763^{\text{mm}}$  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  $763^{\text{mm}}$  von  $1147^{\text{mm}}$  ab, so bleiben Ueberdruck  $386^{\text{mm}}$ , während der Versuch  $358^{\text{mm}}$  gegeben hat. Es fehlen also  $28^{\text{mm}}$ , die auf Rechnung der Absorption kommen.

In ganz gleicher Art fehlten bei 1 Grm. kohlen-saurem Kalk  $71^{\text{mm}}$  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 Chlorcalcium, 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 kohlensauren 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 kohlensauren 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 chromsaures Kali hinzu und titrirt den Chlorgehalt mit Zehent-Silberlösung (Bd. II, S. 15). Er entspricht dem kohlensauren Natron und Kochsalz zusammen.

3) Man pipettirt 100 CC. Wasser ab, setzt chromsaures 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 kohlensauren 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 kohlensaurer Baryt, dem kohlensauren Natron entsprechend. Man löst den kohlensauren Baryt in Salzsäure, bringt die Lösung zur Trockne und bestimmt den Chlorgehalt mit Zehent-Silberlösung = kohlensaurem Natron.

Aus dem Filtrat fällt man den überschüssigen Baryt mit reinem und kohlensaurem 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 kohlensauren 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 kohlensauren 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 kohlensaures 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.  $\text{CO}_2$  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  $0^\circ \text{C}$ . 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.

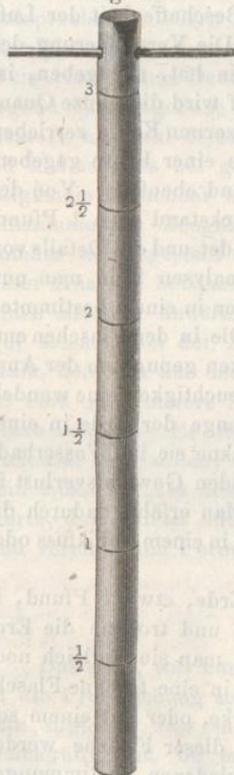
Man vereinigt zunächst die Probeziehung mit der Bestimmung der Dichtigkeit und des mittleren Feuchtigkeitsgrades des Bodens. Den ganzen Acker begehend, steche man mit einem Spaten alle drei oder vier Schritte eine gleiche Menge Erde in ein Hohlmaass, etwa einen Scheffel oder Cubikfuss, bis man endlich 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<sup>mm</sup> 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

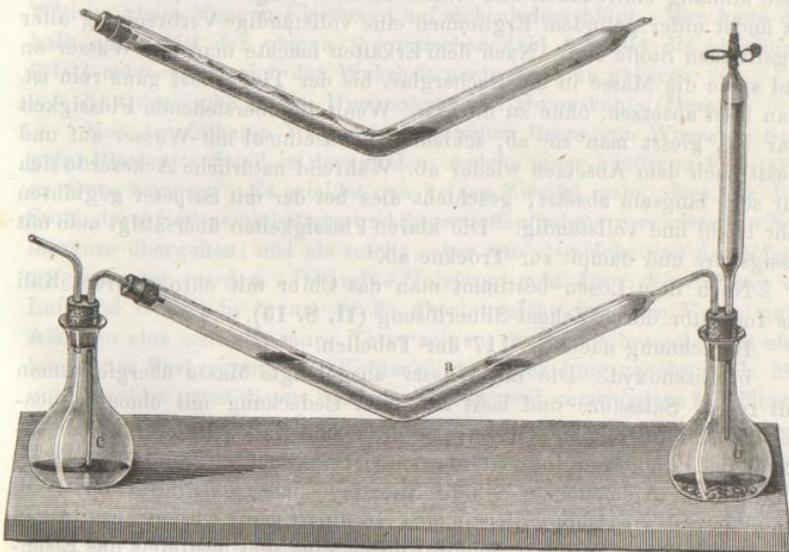
Drehen zu erhalten. Aussen bezeichnet man mit sichtbaren Marken die Länge von  $\frac{1}{2}$  zu  $\frac{1}{2}$  Fuss, oder von je  $100^{\text{mm}}$  vom untern Ende an. Indem man mit diesem Rohre senkrecht in die Erde bohrt, bleibt ein cylindrisches Stück Erde darin stecken, welches man herausheben 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 kohlensauren 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 kohlensauren 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 kohlensaurem 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 klee-sauren Salze; den durch Absetzen und Filtration rein dargestellten klee-sauren 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,

„  $\times 0,12755 =$  kohlensaurer Kalk.

d) Bittererde. Das Filtrat vom klee-sauren 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 kohlensaurem Natron, und hat den Namen Humussäure, Huminsäure, Moder und Geinsäure erhalten. Die zweite Form ist nicht in kohlensaurem, 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 Salz-säure bis zur schwach sauren Reaction; denn kochte man den Rest mit ätzendem Alkali, filtrirte wieder und fällte in gleicher Weise mit Salz-säure. 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 ungereimt 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 Kohlen-säure 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 kohlensaurem 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 kohlensaurem Natron und titrirt den gewaschenen kohlensauren 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 kohlensaurem Natron schwarz.

#### 6) Alkalien.

Man schliesst die Ackererde mit kohlensaurem Baryt und Chlorbaryum im Platintiegel in starker Hitze auf, pulvert die geschmolzene Masse und fällt sie vollständig mit reinem und kohlensaurem 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 kohlensaurem 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 unterchlorigsaurem 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 unterchlorigsaurem 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  $\text{RO}_2$  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 . .  $\text{Mn O} = 35,57.$
- 1) Manganoxyd . . .  $\text{Mn}_2 \text{O}_3 = 79,14.$
- 3) Manganoxydoxydul  $\text{Mn}_3 \text{O}_4 = 114,71.$
- 5) Manganhyperoxyd .  $\text{Mn O}_2 = 43,57.$

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:

$$\begin{aligned} \text{Eisendoppelsalz} &\times 0,2019 = Mn_2O_3 \\ \text{,,} &\times 0,2926 = Mn_3O_4 \\ \text{,,} &\times 0,111 = MnO_2. \end{aligned}$$

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

Fig. 26.



Chlordestillation.

Mohr's Titirbuch. II. Abthlg.

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,

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-

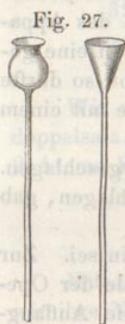


Fig. 27.

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 Glassplitterröhre 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 reducirte 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 kohlen saure 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 kohlen saurem 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 kohlen saure 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 kohlelsauren 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 kohlelsauren 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 essigsaures 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. Harnsaures 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 essigsauren 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 essigsaurem 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 beigemengt, 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 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), 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 Salpetersalzsäure, 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 abgossenen 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  $3 \times 196$  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 kohlenurem 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 kohlenurem Natron bis zur Abstumpfung der freien Säure und Kochen mit essigsurem Natron; im Filtrat bestimmt man das Zink wie oben.

Man kann auch das Eisenoxyd in der Kälte mit geschlämmter Kreide oder reinem kohlenurem 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 kohlenurem 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 essigsurem 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 kohlenurem und essigsurem 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 mineralischen Lösung. Dagegen wird Zink aus der essigsauren 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 Schwefel- natrium 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, geglüht 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  $40^{\circ}$  R. ( $50^{\circ}$  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-ter-säure, 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 Pulveris-irung, 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 weithalfiges, 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 chloresures 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. chloresaurem Kali. Mit diesem Gemenge mischt man das sehr fein gepulverte Schwefel-metall in einem Platintiegel und schmilzt bei aufgesetztem Deckel und langsam zunehmender Hitze, bis die Masse ruhig fliesst. Nach Bedürfniss kann man eine kleine Menge chloresures 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. chloresaurem Kali eingeschmolzen und noch etwas chloresures 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  $\text{FeS}_2$  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 Grammengewichte 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 herührt, 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  $14^{\circ}$  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  $14^{\circ}$  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.

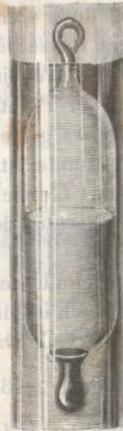
Da die Natur der Flüssigkeit, worin untergetaucht wird, keinen Einfluss auf diese Maassbestimmung hat, so kann man auch Weingeist statt Wasser anwenden und das specifische Gewicht einer Menge Salze bestimmen, die in Wasser löslich sind. Man hat hier keine Correction für den Weingeist zu machen, weil 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 Adjustirung 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.