

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

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

Fünftes Capitel.

S i l b e r .

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

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

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

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

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

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

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

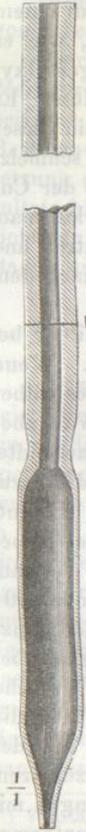
Dies ist das Verfahren, wenn man einen Silbergehalt, der vorher nicht annähernd bekannt ist, in einer einzigen Operation bestimmen will. Die Bürette fasst 100 CC., ist 550 bis 600 Millimeter in der Theilung lang, 16 bis 17 Millimeter weit und hält 5tel CC. direct aufgetragen. $\frac{1}{5}$ CC. ist =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

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

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

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

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



1 CC. Pipette.

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

Technische Bestimmung des Silbers.

(Münzen, Werksilber, Barren.)

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

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

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

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

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

Darstellung des reinen Silbers.

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

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

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

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

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

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

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

Die Kochsalzlösung.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Diese Gründe sind folgende:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$600 : 1000 = 1 : x$$

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

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

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

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

Das Probenehmen.

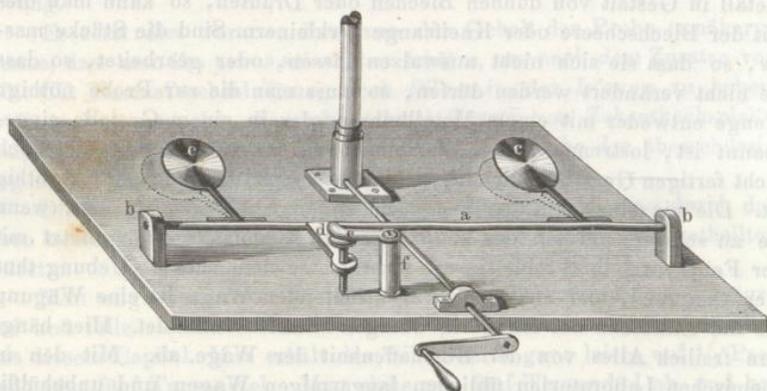
Da es sich immer von metallischen Gemengen von Silber und anderen Metallen, meistens Kupfer, handelt, so müssen die richtigen Mengen der Probe auf mechanischem Wege dargestellt werden. Ist das Metall in Gestalt von dünnen Blechen oder Drähten, so kann man dies mit der Blechscheere oder Kneifzange verkleinern.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

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

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

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

Fig. 4.



Neue Schalenarretirung an der Wage.

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

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

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

Auflösung der Silberprobe.

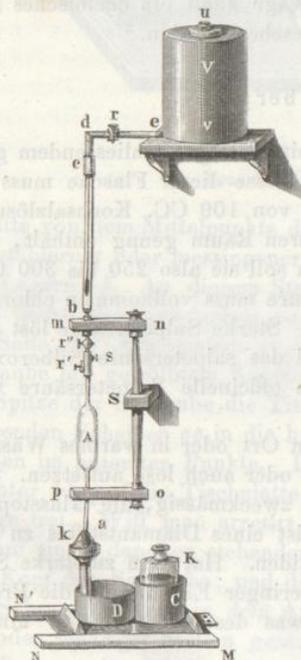
Man bringt die gewogene Probe in eine mit gut schliessendem gläsernen Stopfen versehene Flasche. Die Grösse dieser Flasche muss so gewählt sein, dass sie bei einem Inhalt von 100 CC. Kochsalzlösung und 10 bis 15 CC. Salpetersäure noch leeren Raum genug enthält, um wirksam schütteln zu können. Im Ganzen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

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

Hinzulassen der constanten Menge Kochsalzlösung.

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

Fig. 5.



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

Fig. 6.



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

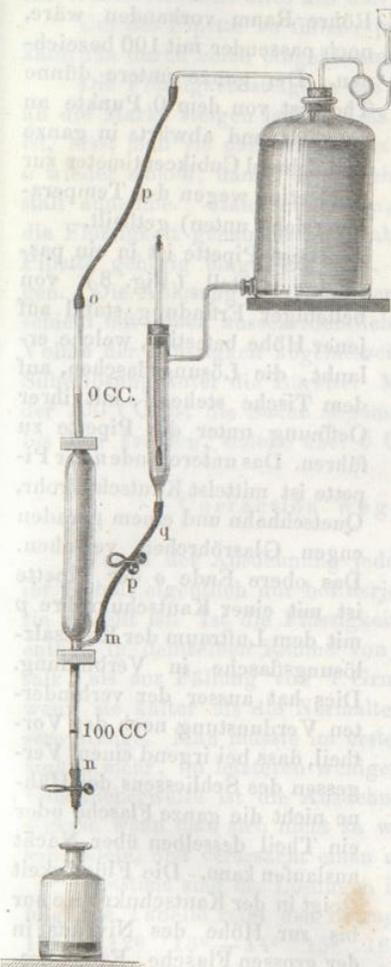
meter, und an derselben ist bei *b* die Pipette *A* befestigt, welche bis an eine Marke im oberen engeren Theile 100 CC. fasst. Die metallene Fassung, wodurch die Pipette mit der Glasröhre verbunden ist, trägt zwei Hähne *r'* und *r''* (Fig. 6). Der Probirer verschliesst die Oeffnung *a* der Pipette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

Fig. 7.

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

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

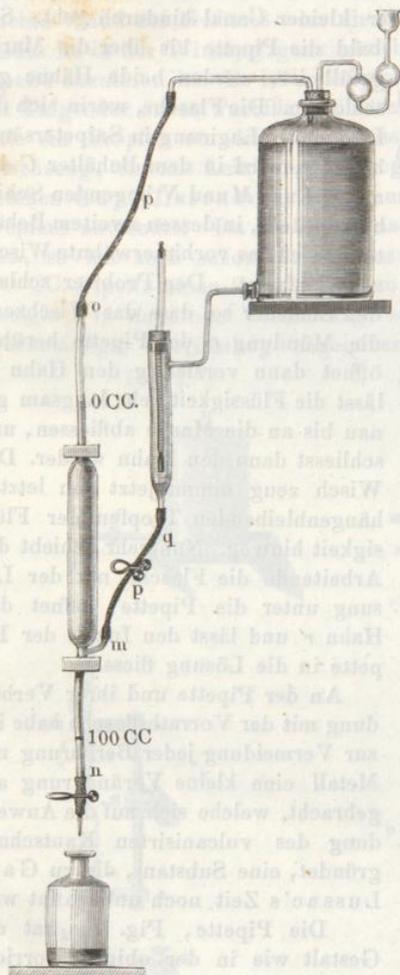
Die Pipette, Fig. 7, hat die Gestalt wie in der obigen Vorrichtung, nur ist ihr an dem unteren Ende des dicken Theiles eine kleine nach oben gebogene Glasröhre *m* angeschmolzen, durch welche der Ein-



Ab- und Zulaufpipette für 100 CC. Kochsalzlös.

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

Fig. 8.



Ab- und Zulaufpipette zur 100 CC. Kochsalzlösung.

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

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

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

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

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

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

Correction wegen der Temperatur.

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

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

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

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

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

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

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

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

Auflösung, Abklärung und Vollendung der Probe.

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

Fig. 9.

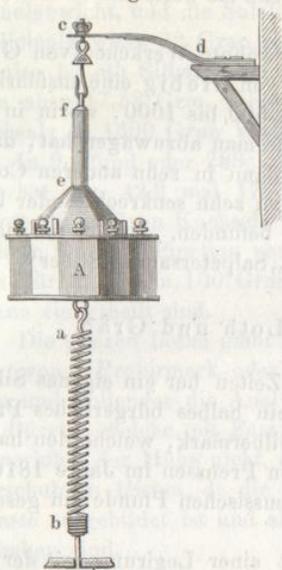


Wärmevorrichtung.

in heisses Wasser setzt.

Wenn die Auflösung erfolgt ist, bläst man jede Flasche mit einem Blasebalge aus, lässt die 100 CC. Kochsalzlösung aus der Bürette einfließen, verstöpselt sie, und stellt sie in einen anderen mit Abtheilungen versehenen Träger *A* (Fig. 10), welcher in einer Stahlfeder *cd* aufgehängt und unten an der Spirale *ab* befestigt ist. Man schüttelt dann die Flaschen tüchtig einige Minuten lang, den Träger *A* bei dem Griffe *ef* fassend.

Fig. 10.



Schüttelvorrichtung von Gay-Lussac.

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

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

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

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

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

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

Silbergewicht in Mark, Loth und Grän.

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

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

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

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

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

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

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

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

Probeanalysen.

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

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

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

Dies giebt die Gehalte:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Sechstes Capitel.

Ammoniak, Kali, Natron, kohlen-saures Ammoniak, kohlen-saures Kali, kohlen-saures Natron, kohlen-saurer Kalk, kohlen-saurer Baryt, Kohlensäure, Stickstoff etc., sämmtlich durch Silber zu bestimmen.

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

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