

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

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

Zehntes Capitel.

S c h w e f e l s ä u r e .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2) 5,7 „ = 0,49652 „ „ „

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Elftes Capitel.

Bleioxyd.

a) Mit schwefelsaurem Kali.

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

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

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