



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

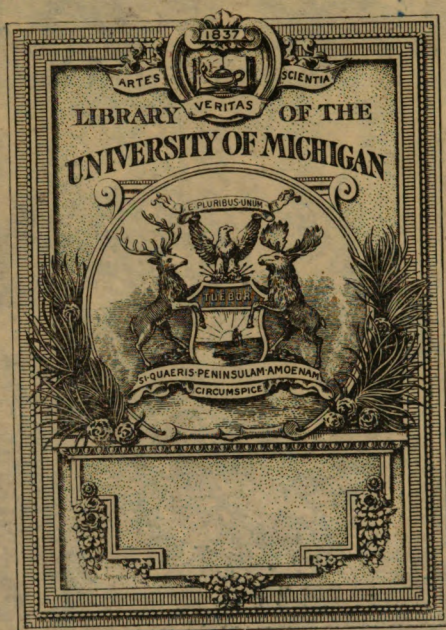
Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>





QI

Z46

12271

ZEITSCHRIFT

FÜR

ANALYTISCHE CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

D^r C. REMIGIUS FRESENIUS,

GEN. BOEPFATHS, DIRECTOR DES CHEMISCHEN LABORATORIUMS UND DER PHARMACEUTISCHEN
LEHRANSTALT ZU WIESBADEN, PROFESSOR DER CHEMIE, PHYSIK UND TECHNOLOGIE
AM LANDWIRTSCHAFTLICHEN INSTITUT DASELBST.

ACHTER JAHRGANG.

MIT SECHSUNDZWANZIG HOLZSCHNITTEN UND FÜNF TAFELN.

WIESBADEN.

C. W. KREIDEL'S VERLAG.

1869.

Inhaltsverzeichniss.

I. Original-Abhandlungen.

	Seite.
Bauer, Dr. K. L. Ueber die Reduction feiner Gewichtssätze	390
Bauer, Dr. K. L. Die Zusammensetzung der Luft in verschiedenen Höhen	397
Classen, Dr. Alexander. Ueber die Fällung und Bestimmung des Mangans durch Anwendung von Schwefelammonium	370
Cossa, Prof. Dr. Alfonso. Ueber die Bestimmung des Kalks und seine Trennung von der Magnesia bei der Analyse der Dolomite	141
Cossa, Prof. Dr. Alfonso. Löslichkeit des kohlensauren Kalks in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser	145
Darmstadt, Math. Analyse des Ferromanganese	114
Fresenius, R. Ueber die Analyse der Weichbleie oder raffinirten Bleie	148
Fresenius, R. Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen	401
Galetti, Mauricio. Abänderung der Methoden zur volumetrischen Bestimmung des in Erzen enthaltenen Kupfers und Zinks mit einer Normallösung von Ferrocyankalium	135
Gerlach, Dr. G. Th. Sammlung der specifischen Gewichte von wässrigen Lösungen	245
Gintl, Dr. Wilh. Fried. Modification des Piknometers	122
Hinrichs, Gustav. Zur Analyse der Steinkohlen	132
Hinrichs, Gustav. Zur Beobachtung der Flammenreactionen. (Brief-Mittheilung)	134
Hinrichs, Gustav. Eine einfache Schwefelwasserstoff-Reagentienflasche	400
Jicinsky, Ferd. Taschenapparat für die Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas	56
Kämmerer, Herm. Zur Erkennung u. Charakteristik d. Citronensäure	298
Kissel, Ed. Vergleichende Untersuchungen über die gewichts- und maassanalytischen Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung vermittelt Fällung als phosphorsaure Ammon-Magnesia	164
Kissel, Ed. Löslichkeit des Weinstein in wässrigen und alkoholischen Flüssigkeiten, Prüfung der Berthelot-Fleurieu'schen Methode zur Bestimmung des Weinstein und der Weinsäure im Wein	409
Kissel, Ed. Bestimmung der Essigsäure im Wein	416
Kubel, W. Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia	125
Lenssen, Ernst. Zur Kenntniss des sogenannten salpetersauren Eisens des Handels	321
Luck, Dr. E. Ueber das Verhalten der dampfförmigen salpetrigen Säure und Untersalpetersäure gegen durchfallendes Licht	402
Luck, Dr. E. Absorptionsspectrum von Mangansuperchlorid	405
Luck, Dr. E. Ueber das Verhalten der Unterchlorsäure gegen Brucin und seine Salze, und den Werth der Brucinreaction zur Nachweisung kleiner Mengen von Salpetersäure	406
Mansfeld'sche Ober-Berg- und Hütten-Direction in Eisleben. Ueber Bestimmung des Kupfergehaltes aus Schiefen nach prämiirten Methoden	1
Methode von Dr. Steinbeck	8
Methode von C. Luckow	23
Mohr, Dr. Friedr. Aufbewahrung von Zinnchlorürlösung, Schwefelwasserstoffwasser etc.	113

	Seite.
Mohr, Dr. Friedr. Die Reciprokenmethode zur Berechnung der Atomformeln, insbesondere von Silicaten	308
Mohr, Dr. Friedr. Zur Mineralwasseranalyse	309
Mohr, Dr. Friedr. Ueber Wagners chlorometrisches Verfahren	311
Mohr, Dr. Friedr. Zur Braunsteinanalyse	314
Muck, Dr. F. Verwerthung molybdänsäurehaltiger Flüssigkeiten von Phosphorsäurebestimmungen	377
Prior, Eugen. Ueber die Zusammensetzung der Mangancarbonate	428
Reichardt, E. Ueber die Trennung des Uranoxydes v. d. Phosphorsäure	116
Reichardt, E. Ueber die Bestimmung der organischen Substanz und der Salpetersäure im Brunnenwasser etc.	118
Romei, J. Anwendung des phenylsauren Kalis zur Entdeckung sehr kleiner Mengen von Wasser im Aether	390
Schmidt, Dr. Werner. Ueber d. Veränderung d. Albuminate durch Wasser	180
Schönn, Dr. Nachweis des Schwefels durch Kalium oder Natrium	51
Schönn, Dr. Nachweis des Schwefels in organischen Verbindungen vermittelt Kaliums oder Natriums	52
Schönn, Dr. Nachweis des Phosphors in anorganischen Verbindungen mittelst Magnesiums	53
Schönn, Dr. Nachweis des Phosphors in organischen Verbindungen vermittelt Magnesiums	55
Schönn, Dr. Concentrirte Schwefelsäure als Reagens auf Molybdänsäure	379
Schönn, Dr. Aufschliessung vermittelt Natriums oder Kaliums	380
Schönn, Dr. Verhalten des Natriums und Magnesiums zu schwefelhaltigen Stoffen, insbesondere Flüssigkeiten	398
Seelhorst, Dr. G. Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff etc.	149
Seelhorst, Dr. G. Ueber einige eigenthümliche Erscheinungen, welche die Wasserstoffflamme zeigt. (Briefliche Mittheilung)	140
Sestini, Fausto und Zavatti, Antonio. Directe Bestimmung der Baldriansäure in den baldriansauren Salzen	388
Souchay, Aug. Ueber die Eigenschaft der amorphen Kieselerde aus der Luft hygroskopische Feuchtigkeit aufzunehmen	423
Struve, Heinr. Ueber d. Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd in d. Luft	315
Trommsdorff, Dr. Hugo, Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers	330
Ullgren, Clemens. Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff-, Wasserstoff- und Kohlensäuregas	43
Ullgren, Dr. Clemens. Eine modificirte Form des Fresenius-Will'schen Apparates zur Bestimmung von Kohlensäure	46
Ullgren, Clemens. Wasserbad für mehrere kleine Abdampfschalen, mit nur einer einfachen Gaslampe erwärmt	47
Winkler, Dr. Cl. Zur Bestimmung des Urans	387
Wittstein, G. C. Ueber die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwassern mittelst Jodlösung	48

II. Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen. Apparate und Reagentien. Von W. Casselmann.

Neue Methode der Spectralanalyse (E. Becquerel)	58
Verhütung des Stossens beim Kochen von Flüssigkeiten (H. Hager)	61
Phosphor als Reagens auf Metalle (Werner Schmid)	61
Nitroprussidnatrium, ein Reagens auf Alkalinität (L. Filhol)	62
Ein sehr empfindliches Reagenspapier auf freies Ammoniak (A. Selle sen.)	68

	Seite.
Ueber die Reinigung der Oxalsäure durch Sublimation (Fr. Stolba)	63
Reduction des Chlorsilbers (Gräger)	64
Neuer Gasbrenner (Berthelot)	65
Ueber das Auswaschen der Niederschläge (R. Bunsen)	174
Ueber Filter (Charles E. Avery)	192
Ueber die Anwendung des Principes der Aräometrie bei der quantitativen chemischen Analyse (W. Gintl)	193
Ueber Abänderungen an verschiedenen Gaslampen (A. Bauer, Wiesnegg, v. Schrötter, Leopolder, J. Donny)	198
Ueber die Einwirkung kochender Lösungen auf Glas- und Porcellangefässe (A. Emmerling)	434
Neue Gaslampe (Thomas)	443
Schlössing's Löthrohr (Debray, Wiesnegg)	443
Ueber einen einfachen Apparat zur Bestimmung der bei Analysen von natürlichen Wassern vorkommenden Gase (E. Frankland)	445
Zur Aufstellung von Eudiometern (P. Holland)	447
Selbstthätiger Apparat zum continuirlichen Filtriren und Auswaschen von Niederschlägen (Henry B. Brady)	448
Anwendung von Eisendraht (F. Stolba)	448
Verwendung durchlöcherter Platintiegel (A. Vogel, R. Schmitt)	449
Darstellung reiner Salzsäure (P. W. Hofmann)	449
Ein ausserordentl. empfindliches Reagens auf Alkalien (R. Böttger)	449
Bereitung des Ultramarinpapiers (W. Stein)	450
II. Chemische Analyse anorganischer Körper. Von W. Casselmann.	
Ueber den Nachweis des Ozons in der Atmosphäre (D. Huizinga)	66
Reactionen auf Blausäure (Schönbein)	67
Löslichk. d. Kieselfluorkaliums in verdünnter Salzsäure (F. Stolba)	69
Ueber die Fähigkeit der Kieselsäure, sich mit Phosphorsäure zu verbinden (W. Skey)	70
Reactionen des Thalliums und quantitative Bestimmung desselben (Carstanjen)	70
Ueber eine jodometrische Bestimmung der Chromsäure (K. Zulkowsky)	74
Spectrum des Berylliums (G. Klatzo)	202
Trennung des Zinks vom Kupfer (G. C. Wittstein)	202
Zur Trennung des Indiums vom Eisen (R. E. Meyer)	203
Zur Bestimmung des Wismuthoxyds (H. Salkowski)	205
Reagens für Kobaltsalze (Tyro)	207
Zur Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen durch Phosphor (A. Comaille)	451
Zur Analyse der Luft (Th. Poleck)	451
Zur Bestimmung der Salpetersäure (Ph. Holland)	452
Ueber die Nachweisung von Chlor neben grossen Mengen von Jod (B. Dietzell)	453
Reaction der Chlorsäure (R. Böttger)	455
Zur Auffindung von Jodkalium im Bromkalium (Lambert, — G. C. Wittstein, — W. Lindner)	455
Indirecte Methode, um im käuflichen Bromkalium die Gegenwart von Chlor zu erkennen (E. Baudrimont)	455
Ueber die volumetrische Bestimmung des Jods in der Jodsäure, der Ueberjodsäure und den Salzen beider (C. Rammelsberg)	456
Zur Prüfung auf Lithion (St. D. Poole)	456
Ueber die Trennung der Magnesia vom Kalk (H. Oeffinger, — H. Schwarz)	456
Zur Trennung des Nickels vom Eisen (G. Werther)	459

	Seite.
Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Zinks (A. Renard, — F. Reindel)	459
Zur Trennung des Indiums vom Eisen (R. Böttger)	461
Zur Bestimmung d. Kupfers (H. Schwarz, — F. Field, — A. Rümpler. — E. Ulrici)	462
Ueber eine Abänder. d. Silberprobe auf nassem Wege (J. S. Stas)	466
Ueber die Nachweisung des Chroms bei der Analyse (C. Husson)	467
Jargonium, ein neues Element (A. H. Church, — H. C. Sorby, — D. Forbes)	467
 III. Chemische Analyse organischer Körper. Von C. Neubauer.	
1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.	
Molybdänsäure als Reagens auf Morphin (Almén)	77
Verhalten des Strychnins zu Schwefelammonium (A. W. Hofmann)	78
Ueber die Farbenreactionen des Anilins, des Pseudotoluidins und des Toluidins (Rosenstiehl)	78
Auffindung des Pikotoxins im Bier (Köhler)	80
Ueber das Wasserstoffsuperoxyd als Mittel, die fermentartige Beschaffenheit organischer Materien zu erkennen (Schönbein)	81
Reagens auf freie Säure (E. Smith)	208
Ueber die Reduction des Kupferoxydes zu metallischem Kupfer mittelst Invertzuckers (A. Comaille)	208
Prüfung des Glycerins auf Verunreinigung mit Zucker und Dextrin (A. Vogel)	209
Ermittlung fremder Bitterstoffe im Biere (Levin Enders)	210
Unterscheidung des Morphins und Papaverins (Hofmann und C. Schroff)	471
Prüfung des Santonins auf Strychnin (Hager)	472
Prüfung einer weingeistigen Flüssigkeit auf ihre Abstammung	472
Prüfung des Chloroforms auf Alkohol (A. Blachez, A. Vogel)	472
 2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.	
a. Elementaranalyse.	
Zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper (E. Calberla)	83
Ueber Bestimmung von Dampfdichten in der Barometerleere (A. W. Hofmann)	83
b. Bestimmung näherer Bestandtheile.	
Opium- und Chinaproben (Prof. Schneider)	85
Ueber die Bestimmung der im Traubenmost enthaltenen gesammten Säuremenge (L. Pasteur)	86
Ueber den Einfluss der Deckgläschen für Beobachtungsröhren der optischen Zuckerbestimmung (C. Scheibler)	211
Bestimmung des Maischextractes für Malz und die Getreidearten (C. Zulkowsky)	212
Prüfung der ungemalzten Getreidearten (C. Zulkowsky)	214
Ueber ein einfaches Verfahren, den procentischen Wassergehalt der verschiedenen Stärkemehlsorten zu bestimmen (C. Scheibler)	473
Bestimmung des Alkaloidgehaltes in der Atropa Belladonna und Datura stramonium (N. Günther)	476
Neue Bestimmungsmethode des Alkaloidgehaltes in den Chinarinden (Hager)	477
Bestimmung der Weinsäure als weinsaurer Kalk (J. F. Martenson)	478
Bestimmung der Cellulose (W. Henneberg)	479

VI. Specielle analytische Methoden. Von W. Casselmann u. C. Neubauer.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezüglich. Von W. Casselmann.	
Zur Bestimmung des Kalis bei technischen Analysen (James Chalmers u. Robert R. Tatlock — E. T. Teschemacher u. J. Denham Smith)	88
Bestimmung von kohlensauern Salzen in Wassern (Chevalet)	91
Ueber die Bestimmung der Kohlensäure in den Bicarbonaten der natürlichen Wasser (A. Barthélemy — Ch. Lory).	91
Ueber die Einwirkung von Salzlösungen auf Mineralien (Ferrel)	95
Ueber die Bestimmung von Salpetersäure in Trinkwassern (E. I. Chapman)	216
Ueber die Anfindung des Nickels und Kobalts in Erzen (v. Kobell)	217
Neue Methode der Silberprobe mittelst Sauerstoffgases (A. Christomanos)	219
Ueber die Werthbestimmung des Indigs (G. Leuchs, P. Bolley)	222
Ueber die Verbrennung der Steinkohle (A. Scheurer-Kestner u. Ch. Meunier)	480
Eine analytische Unterscheidung der verschiedenen Kohlsorten (M. Berthelot)	481
Zur raschen Bestimmung von freiem Sauerstoff (P. Hart — A. Scheurer-Kestner)	482
Ueber die quantitative Bestimmung der Nebenbestandtheile der atmosphärischen Luft (H. Reinsch)	483
Ueber die Analyse von Trinkwassern:	
Allgemeines (E. Frankland u. H. E. Armstrong)	485
Prüfung auf organische Substanzen (J. A. Wanklyn, E. T. Chapman u. M. Smith — E. Frankland u. H. E. Armstrong, — Schacht, — F. Schulze, — R. A. Smith, — F. Bellamy)	486
Bestimmung der Salpetersäure u. d. salpetrigen Säure (E. Frankland u. H. E. Armstrong, — Sidney W. Rich)	496
Zur Bestimmung des Ammoniaks (E. Frankland u. H. E. Armstrong)	498
Ueber die Bestimmung der Alkalien im Brunnen- beziehungsweise im Trinkwasser (Gräber)	499
Trockenapparat zur Bestimmung des Wassergehaltes in Füllmasse (C. Stammer)	500
Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure in Pflanzenaschen, Düngern und Bodenarten (Th. Schlösing)	500
Reagens zur sicheren Nachweisung der Arsenik-Kupferfarben (C. Puscher)	503
Ueber die Prüfung des Brechweinsteins auf Arsen (Chr. Rump, Stromeyer)	503
Ueber die Prüfung des käuflichen Jods auf seine Reinheit (A. Bobierre)	505
Ueber die Bestimmung des Kalis im Salpeter (Bolley, Gladisz u. Balo)	505
Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen, Stabeisen u. Stahl (Boussingault)	506
Zur Bestimmung des Phosphors im Gusseisen (V. Tantin)	508
Zur Analyse der Meteoriten (F. Pisani)	508
Prüfung der Blutlaugensalzschnmelze (E. Meyer)	508
Zur Braunsteinprüf. (E. F. Teschemacher u. J. Denham Smith)	509

	Seite.
Zur quantitativen Bestimmung unverseiften, neutralen Fettes in der Seife (Perutz)	510
Zur Werthbestimmung der Seifen (Fr. Schulze)	511
Ermittelung des Wassergehaltes wässeriger Glycerin-Lösungen (T. Schweikert)	512
Zur Alkoholometrie (F. Schulze)	513
Ueber ein neues Alkoholometer (Berquier u. Limousin)	513
Verfahren zur Erkennung der Verfälschungen des Reismehles (A. D. v. Bastelaer)	513
Prüfung der Chocolate (H. Renisch)	514
2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche analytische Methoden. Von C. Neubauer.	
Ueber das Aufsuchen des Ammoniaks in thierischen Flüssigkeiten und über das Verhalten desselben in einigen seiner Verbindungen (Brücke)	97
Prüfung des Harns auf Gallenstoffe (L. E. Maréchal)	99
Nachweisung des Chloroforms im Urin (L. E. Maréchal)	99
Ueber die Bestimmung des Kreatinins im diabetischen Harn (Winogradoff — Gaeltgens)	100
Auffindung der Gallensäuren im Harn (Dragendorff)	102
Ueber die Wirkung des Ammoniaks, des Arsen- und Antimonwasserstoffs auf die Blutpigmente (Koschlakoff u. S. Bogomoloff)	228
Ueber die quantitative Bestimmung des Jods im Harn (H. Struve)	230
Auffindung des überchlorsauren Kalis im Urin (Rabuteau)	233
Zur Blutanalyse (Gust. Jüdel, — Hoppe-Seyler)	514
Ueber die Anwendung der Spectralanalyse zur Diagnose der Gelbsucht (H. Fudakowski)	516
Prüfung des Urins auf Milchsäure (Moers u. Muck)	520
Ueber die Eiweissstoffe des Harns (C. Gerhardt)	520
Quantitative Bestimmung des oxalsauren Kalks im Harn (O. Schultzen)	521
Quantitative Bestimmung des Albumins im Urin etc. (Méhu)	522
3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche analytische Methoden. Von C. Neubauer.	
Beiträge für den gerichtlich-chemischen Nachweis des Morphins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben (Th. Kauzmann)	103
Ueber den Nachweis des Cantharidins (A. Husemann)	106
Ueber die Beschaffenheit des Blutes nach einer Vergiftung mit Blausäure (L. A. Buchner)	108
Ueber den Nachweis der Blausäure im Blute mittelst Wasserstoffs-superoxyds (D. Huizinga)	233
Ueber den gerichtlich-chemischen Nachweis des Strychnins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben (G. A. Masing)	234
Ueber den gerichtlich-chemischen Nachweis des Veratrins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben (G. A. Masing)	238
Gerichtlich-chemischer Nachweis von Morphin und Narcotin (Dragendorff)	240
V. Atomgewichte der Elemente.	
Atomgewicht des Lanthans (H. Zsciesche)	110
Atomgewicht des Berylliums (G. Klatzo)	523
Atomgewicht des Ceriums (Ch. Wolf)	525
Atomgewicht des Molybdäns (H. Debray)	526

Ueber Bestimmung des Kupfergehalts aus Schiefern nach prämiirten Methoden.

Mitgetheilt

von der **Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hütten-Direction**
in **Eisleben**.

Bekanntlich gewinnt die Mansfeld'sche Kupferschiefer bauende Gewerkschaft Kupfer und Silber aus sogenannten Kupferschiefern, einem bituminösen, Schwefelmetalle führenden Mergel. Das Kupferschieferflötz besteht aus einzelnen Lagen, deren Metallgehalt auf kurze Distanzen zuweilen grossem Wechsel unterworfen ist, so zwar, dass manchmal nur 2 bis $2\frac{1}{2}$ Zoll; aber auch 68 und mehr Zoll von ihnen, welche unter der Bezeichnung Lochen, feine Lette, grobe Lette, Kammshale, Kopf, Noberge, Dachberge etc. auftreten, schmelzwürdig sind.

Bei so geringer, durchschnittlich auf etwa 4 Zoll anzuschlagender Mächtigkeit der gültigen Flötlagen und bei der Nothwendigkeit für die gegenwärtige Kupferproduction jährlich circa $2\frac{1}{2}$ Millionen Centner zu gewinnen, sind die Abbaue von grosser Ausdehnung und es ist für den Betrieb von ausserordentlicher Wichtigkeit schnell zu erfahren, ob die in Abbau befindlichen Flötzparthie'n, resp. welche von ihnen, schmelzwürdig sind, um zu verhindern, dass nicht einzelne Lagen ohne ausreichenden Metallgehalt auf die Hütten gefahren und verschmolzen werden, andererseits schmelzwürdige Lagen unter das taube Gestein gerathen und verloren sind.

Kenntniss über den Wechsel in der Metallführung war nur zu erlangen, wenn man ein Probirverfahren ermittelte, welches gestattet, dass in jedem Monat von allen Abbaupunkten genommene Proben auf ihren Kupfergehalt schnell und mit genügender Genauigkeit untersucht werden können. War ein solches Verfahren ermittelt, dann handelet es sich nur noch um die mechanischen Einrichtungen zur schnellen und

billigen Zerkleinerung der genommenen Proben (z. Z. 300 bis 400 Stück monatlich) bis zur Staubform für die Durchschnittsprobe. Die Aufgabe, binnen wenigen Tagen im Stande zu sein aus den Resultaten verfügen zu können, ob die untersuchten Flötzlagen zum Verhütten kommen dürfen oder nicht, war dann gelöst.

Bekannt ist, dass es eine grosse Menge Methoden gibt, den Kupfergehalt quantitativ zu bestimmen, aber eben so bekannt ist es auch, dass nur wenige zum technischen Gebrauche sich eignen, dass den einfachen die nothwendige Genauigkeit, den genauen aber die Einfachheit fehlt.

Wünschenswerth war zugleich, dass die Kupferprobe von Personen, an welche man nicht hohe Ansprüche machen darf, wie solche mehrfach als Probirgehilfen thätig sind ohne Chemie oder Probirkunst studirt zu haben, erlernt und ausgeführt werden kann.

Im gewerkschaftlichen Laboratorium zu Eisleben war in den letzten Jahren für die geringhaltigeren Erze und Schiefer die Kupferbestimmungsmethode nach H. Rose, für die reicheren Roh- und Spursteine etc. die schwedische Probe in Anwendung. Beide Methoden wurden mit ausserordentlicher Sorgfalt ausgeführt und genügten in der Hand sorgfältig arbeitender und geschickter Personen zwar vollständig, erforderten aber für eine so grosse Anzahl Proben viel Zeit, Raum, Kräfte und Apparate. Bekanntlich bestehen die Operationen der Rose'schen Methode im Aufschliessen des Erzes mittelst Königswassers unter Zusatz von Schwefelsäure, Eindampfen und Erhitzen bis zur Trockne, Abscheidung des Kupfers durch Schwefelwasserstoffgas als Schwefelkupfer und Wiegen des in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas ausgeglühten Halb-Schwefelkupfers.

So genau diese Probe ist, muss man doch sicher sein, dass in der Lösung keine durch Schwefelwassertoff fällbaren, in einer Atmosphäre von Wasserstoff zurückbleibenden, Metalle vorhanden sind. Diess ist in den Mansfeldischen Schiefen nur in ganz geringem Maasse der Fall; es scheint jedoch als wenn der Kupfergehalt in einzelnen Fällen durch geringe Mengen Molybdän etwas zu gross gefunden würde. Uebrigens sei hier an die Schwierigkeit der Trennung grösserer Mengen Kupfer vom Zink (in Messing- und Tombackproben) durch Schwefelwasserstoffgas und an die Nothwendigkeit gut auszuwaschen erinnert.

Was die schwedische Probe betrifft, so ist dieselbe wegen der vielen dabei vorkommenden Operationen und der schwierigen Ausführung unbequem. Zwar lassen die Resultate, wenn alle Bedingungen erfüllt werden, nichts zu wünschen übrig, die Laboranten müssen sich aber

lange üben, ehe sie die Probe gründlich lernen, und dann noch Bürgschaft für stete Sorgfalt bieten. Der Schwerpunkt liegt in der Operation der Ausfällung des Kupfers. Sie muss bei einer gewissen Temperatur geschehen, die Solution darf weder zu heiss, noch zu kalt sein, damit das Kupfer sich nicht zu fest an das Eisen ansetzt; nothwendig ist ferner das rechte Maass von Säure, so dass ein grosser Ueberschuss nicht zu viel Eisen löst, die Ausfällung vollkommen und nicht zu stürmisch ist, aber auch kein basisches Eisensalz dem Kupfer sich beimeengt. Besonders wichtig ist den Zeitpunkt zu treffen, wenn das Kupfer ausgefällt ist, um sogleich das Eisen aus der Flüssigkeit zu entfernen und die noch saure Solution vom Kupfer abzugiessen. Auch darf die Lösung, aus welcher das Kupfer auszufällen ist, kein zu grosses, aber auch kein zu kleines Volum einnehmen. Die Ausführung dieser Operationen, abgesehen von den anderen, welche ebenfalls, wenn brauchbare Resultate erzielt werden sollen, mit der grössten Sorgfalt geschehen müssen, erfordert viel Uebung, Erfahrung, grosse Geduld und Aufmerksamkeit. Bei der Fällung von 4 bis 6 Proben, welche man gleichzeitig auszuführen im Stande ist, namentlich gegen das Ende derselben, darf man den Blick nicht wegwenden.

Unter solchen Verhältnissen lag, wie bereits erwähnt, der Wunsch nahe ein einfacheres, auch von Nichtchemikern bald zu erlernendes und ohne viele und schwierig zu executirende Vorsichtsmaassregeln durchführbares Verfahren das Kupfer zu bestimmen, kennen zu lernen, welches weniger aufreibend und der Gesundheit des Laboranten nicht schädlich ist. Zunächst war das Streben auf Abwerfung der Rose'schen Probe gerichtet, weil die grösste Anzahl Proben in Schiefern von mittlerem und geringem Metallgehalt besteht. Erst in zweiter Linie stand der Ersatz der schwedischen Probe durch eine andere für in weit geringerer Anzahl vorkommende reichhaltigere Substanzen.

Die Mansfeldische gewerkschaftliche Ober- Berg- und Hütten-Direction in Eisleben erliess daher unter dem 6. Mai 1867 in 4 wissenschaftlichen Zeitschriften nachstehende öffentliche

B e k a n n t m a c h u n g .

- 1) Auf Entdeckung einer Kupferprobe für die Ermittlung des Metallgehaltes in den Mansfeldischen Schiefern wird ein Preis von 300 Thlr. gesetzt, wenn dieselbe folgenden Bedingungen genügt:
 - a) Sie muss in 5 bis 6 Stunden erledigt werden können, einschliesslich aller Nebenarbeiten.
 - b) Eine Person muss täglich mindestens 18 solcher Proben

sicher und ohne übertriebene Anstrengung auszuführen im Stande sein.

- c) Die zulässigen Differenzen der Probe müssen sich in den nachstehenden Grenzen halten:

bei Minern von

1	Pfd.	Kupfer	pro	Ctr.,	pro	Fuder	60	Pfd.	=	10%	=	6	Pfd.
2	"	"	"	"	"	"	120	"	=	6%	=	7,2	"
3	"	"	"	"	"	"	180	"	=	5%	=	9	"
4	"	"	"	"	"	"	240	"	=	5%	=	12	"
5	"	"	"	"	"	"	300	"	=	4%	=	12	"
6	"	"	"	"	"	"	360	"	=	4%	=	14,4	"
													u. s. f. 4%

- 2) Preisbewerbungen mit den gehörig motivirten Vorschlägen sind bis zum letzten December 1867 bei der Direction einzureichen.

Dieselbe wird bis zum 30. Juni 1868 entscheiden, ob unter den etwa eingehenden Vorschlägen einer vorhanden ist, welcher den gestellten Bedingungen genügt.

Ist diess der Fall, so wird der Preis sofort gezahlt.

Sollten mehrere Vorschläge sich finden, die den Bedingungen genügen, so wird der zuerst eingegangene mit 200 Thaler, der nächstfolgende mit 100 Thlr. prämiirt. Sollten endlich gar keine Methoden entdeckt werden, welche den gestellten Anforderungen entsprechen, so ist Absicht die qu. 300 Thlr. mit je 100 Thlr. an diejenigen zu vertheilen, welche die besten Erörterungen über das bezügliche Probirverfahren eingereicht haben.

Die Feststellung dieser 3 besten Arbeiten erfolgt durch die Direction.

Hervorzuheben ist aus dem Wortlaut dieser Bekanntmachung und aus späteren Antworten auf verschiedene briefliche Anfragen folgendes:

dass eine technische Probe, d. h. eine von Gehülfen leicht ausführbare, innerhalb festgestellter zulässiger Differenzen liegende verlangt wurde,

dass unter Nebenarbeiten nicht das Herstellen des feinen Probepulvers, das Heizen der Oefen, das Reinigen der Zimmer, Geräthschaften und Utensilien etc., welche Arbeiten besonders verrichtet werden, zu verstehen war,

dass das Verfahren selbst nicht neu zu sein brauche, vielmehr aus Combination bekannter Methoden bestehen könne,

dass sich die Direction vollkommene Freiheit der Entscheidung über die Anwendbarkeit und Brauchbarkeit des Verfahrens vorbehalte, natürlich auch auf Einfachheit und Billigkeit desselben einen besondern Werth legen müsse.

Im Ganzen haben sich an der Concurrenz 16 Personen betheiligt und ihre Vorschläge schriftlich eingereicht. Von diesen Vorschlägen basirten 6 auf Titrirung mit Cyankalium oder Schwefelnatrium unter verschiedenen Modificationen,

- 1 auf Titrirung frei gewordenen Jods mit unterschwefligsaurem Natron,
- 1 auf Titriren mit Jodlösung,
- 1 auf Titriren mit Chamäleon,
- 1 auf Titriren mit xanthogensaurem Kali,
- 1 auf Trocknen und Wiegen des gefällten, schwammigen Kupfers, resp. Bestimmung als Oxyd,
- 2 auf Trocknen und Wiegen ausgefällten Schwefelkupfers, resp. Glühen in Wasserstoffgas,
- 2 auf dem sogenannten trocknen Wege und zwar entweder als Kupfer mit Antimon abgetrieben, oder als Cu_3As .
- 1 auf der Electrolyse.

Zur näheren Prüfung dieser Vorschläge, insbesondere zur Feststellung darüber, welche von denselben am meisten für die in Betracht kommenden technischen Zwecke weiter zu verfolgen sein würden, erschien es nothwendig eine Commission von wissenschaftlich gebildeten und im Probiren der Mansfeldischen Schiefer praktisch erfahrenen Männern zu bestimmen, welche in keiner Weise bei den eingegangenen Mittheilungen in irgend einer Weise persönlich betheiligt waren. Zu dieser Kommission wurden die Herren Hüttenmeister Heine, Hoffmann und Dr. Boettger gewählt.

Der letztgenannte Herr ist jedoch durch später eingetretene Krankheit verhindert worden, an den bezüglichlichen Erörterungen durchweg Theil zu nehmen.

Die Ergebnisse dieser Prüfung, welche Seitens der Mansfeldischen Ober-Berg- und Hütten-Direction als sachgemäss und richtig anerkannt worden sind, waren zunächst, dass von der Concurrenz diejenigen Vorschläge ausgeschlossen werden mussten, welche verlangten:

- a) zu viele Operationen, die Verzögerungen im Gefolge hatten und die vorgeschriebene Anzahl Proben in bestimmter Zeit gar nicht, oder nur mit übermässiger Anstrengung, also nicht täglich, erreichbar machten;

- b) Anwendung von wechselnden Mengen zu probirender Substanz, je nach grösserem oder geringerem Kupfergehalte, eine Forderung, die deshalb unerfüllbar ist, weil man die Haltigkeit des Schieferpulvers durch den Blick nicht zu taxiren vermag;
- c) ein Abrösten der Schiefer unter Anwendung von theuren Zersetzungsmitteln für das Bitumen, z. B. chlorsaures Kali;
- d) die Zersetzung und Auflösung der Substanz unter Anwendung von heftige Reactionen erzeugenden, resp. explodirenden Stoffen, wie Chamäleon, krystallisirtes übermangansaures Kali, chlorsaures Kali etc.;
- e) die Bewirkung des Aufschlusses grösserer, 5 Grm. und mehr betragender, Portionen durch Schwefelsäure bis zur trocknen Salzmasse unter Austreibung anderer Säuren — nicht zulässig für gewisse Titirmethoden;
- f) die Anwendung von unterschwefligsaurem Natron und von Schwefelwasserstoffgas zur Abscheidung des Kupfers aus den Solutionen, wegen der schädlichen Einwirkung der schwefligen Säure beziehentlich des Schwefelwasserstoffgases auf die Gesundheit der Laboranten bei der grossen Menge der Proben, welche täglich bewältigt werden müssen;
- g) die Trennung des Kupfers von den Erden, dem Eisenoxyd und anderen Metalloxyden durch Ammoniak allein oder bei Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, Weinsäure etc., deshalb, weil in dem gefällten Eisenoxyd und der Thonerde, je nach deren Mengen, grössere oder geringere Parthien Kupferoryd mit niedergerissen werden und sich der Bestimmung entziehen, andererseits Metalloxyde, wie Zink-, Nickel- und Kobaltoxyd mit in Lösung gehen, welche die Genauigkeit der Kupferbestimmung alteriren, auch dann noch wenn die zeitraubende Auflösung des Niederschlags eintritt und die Fällung mit Ammoniak wiederholt wird;
- h) die Bestimmung des Kupfers als abgeschiedener Kupferschlamm oder als Schwefelkupfer unter Trocknung und Wiegen auf gewogenem Filter;
- i) die Beschreitung des trockenen Weges auch dann, wenn die Resultate — was sehr schwer erreichbar ist — genügten, besonders wegen der Kostspieligkeit des Verfahrens durch den Consum von Brennmaterial, Tuten, Scherben, Flüssen, durch die Nothwendigkeit hoher Essen, oft zu reparirender Oefen,

abgesehen von grosser Anstrengung der Laboranten bei Feuerarbeiten;

k) grosse Intelligenz der Laboranten;

l) die Stellung von Hilfsarbeitern.

Konnten und mussten nach dem Vorstehenden verschiedene Concurrenten ausscheiden, so blieben doch noch mehrere in vieler Beziehung ausgezeichnete und schätzbare Abhandlungen speciellerer Prüfung vorbehalten, Methoden empfehlend, welche entweder den Vorzug grosser Kürze oder der besonderen Genauigkeit zu haben schienen. Durch vorgenommene eingehende und zahlreiche Versuche mit ganzen Reihen Schieferproben, deren Gehalt mit grösster Penibilität ermittelt, den Betheiligten aber unbekannt geblieben war, gelangte man zu der Ueberzeugung, dass von Titrimethoden nur diejenigen Beachtung verdienen, welche das Kupfer aus der ursprünglichen Lösung rein abgeschieden in neue Lösung zum Titriren bringen, und dass dadurch erst die Titrimethode mit Cyankalium die geeignete Anwendung findet.

Die Erfahrungen von v. Liebig, Fresenius, Fleck, Mohr und Anderen waren hier sehr wohl bekannt und sind der Controle unterworfen worden.

Nachdem eine grosse Anzahl von Belegen gesammelt und der Beweis geliefert war, dass das vom Herrn Dr. Steinbeck schon am 22. Juli 1867 beschriebene und eingereichte Verfahren — dem auch die Priorität zugestanden werden musste, weil dessen Abhandlung die zuerst eingegangene war — allen Anforderungen der Preisaufgabe genügte, konnte wegen Zuerkennung des Preises kein Zweifel obwalten.

Als Concurrent neben dem Herrn Dr. Steinbeck trat als letzter Bewerber um den Preis Herr C. Luckow, Chemiker der Köln-Mindener Eisenbahn-Gesellschaft in Deutz auf, dessen Abhandlung kurz vor Ablauf des Einreichungstermins, am 31. Dec. 1867, einging. Sein Verfahren beruht auf der Bestimmung des Kupfers als Metall durch den galvanischen Strom. Er umgeht manche lästige und zeitraubende Operationen, wie Fällen, Filtriren, Auswaschen, Trocknen, Glühen etc. Die erste Notiz gab dieser Bewerber in Dingler's polytechnischem Journal Bd. 177, S. 296. Damals arbeitete er mit schwefelsauren Solutionen, aus welchen das Kupfer erst nach langer Zeit gefällt wurde. Seine Behauptung ging dahin, dass, wenn mit freier Salpetersäure von bestimmter Stärke in den Lösungen gearbeitet würde, diese neue, noch unbekannte Abänderung die Fällung bedeutend abkürze.

Die Einfachheit, Billigkeit und Eleganz des Luckow'schen Ver-

fahrens, welches die Beendigung einer grossen Anzahl Proben, die vorzugsweise von der Zahl der Batterien abhing, während 24 Stunden in Aussicht stellte, veranlasste eine grosse Reihe von Versuchen, die deshalb viel Zeit beanspruchten, weil anfangs nur mit einer Batterie gearbeitet wurde, und störende, das Resultat beeinträchtigende Erscheinungen vorkamen.

Nach Beseitigung der Störungen, welche weiter unten näher bezeichnet werden sollen, wo die Vorzüge der Electrolyse Ausdruck finden und die Bedingungen des Gelingens namhaft gemacht werden, kam man zu dem Entschlusse auch diese Probe in die Technik einzuführen und längere Zeit neben dem Steinbeck'schen Verfahren auszuüben.

Die Verwaltungs- Organe der Mansfeld'schen Gewerkschaft hielten deshalb für angemessen auch dem Herrn Luckow ein Honorar zu gewähren.

Den ausgesetzten Preis konnte man ihm deshalb nicht zusprechen, weil die eine Bedingung, Beendigung der Einzelprobe binnen 5 bis 6 Stunden, nicht für alle Schiefer, namentlich nicht für die kupferreicheren, zu erfüllen war, wenngleich diess sehr häufig geschah und die Anzahl der binnen 10 Stunden zu erledigenden Bestimmungen nur von der Zahl der aufzustellenden Batterien abhing, die sogar ohne Aufsicht über Nacht arbeiten und dann die Zahl der Proben binnen 24 Stunden verdoppeln.

Indem man sich streng an den Wortlaut der Bekanntmachung hielt, prämiirte man das Verfahren des Herrn Dr. Steinbeck und honorirte ausserdem den Herrn Luckow für eine Methode, welche hoffentlich eine grosse Zukunft hat, und verbessert und ergänzt eine grosse Lücke in der Probirkunst für Kupfererze auszufüllen bestimmt scheint.

Beschreibung und Erläuterung des Kupferbestimmungsverfahrens aus Mansfelder Schiefern, nach Herrn Dr. Steinbeck.

Das qu. Kupferbestimmungsverfahren, welches sich streng an die in dem Concurrenzausschreiben für Mansfeldische Kupferschiefer gestellten Bedingungen hält, zerfällt in drei wesentlich von einander verschiedene Operationen:

- I. die Extraction,
- II. die Abscheidung,
- III. die Bestimmung des Kupfers.

Die nachstehende Beschreibung dieses Verfahrens wird dieser Ein-

theilung folgen und gleichzeitig kritische Bemerkungen über die zur Erreichung des nämlichen Zweckes von anderen Chemikern gemachten Vorschläge enthalten.

I. Die Extraction des Kupfers.

Ein Probircentner = 5 Gramm gepulverter Schiefer wird ohne Rücksicht auf Art der Schieferlage, geringen oder hohen Kupfergehalt, ungebraunt in einem Stehkolben mit 40—50 CC. roher Salzsäure von 1,16 spec. Gewicht übergossen, wobei die kohlen-sauren Erden unter Entbindung von Kohlensäure in Chlorverbindungen umgesetzt werden.

Alsdann fügt man 6 CC. einer Normalsalpetersäure (bereitet aus gleichen Raumtheilen Wassers und reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht) bei allen Schieferen der oberen und unteren (Eis-lebener und Hettstedter) Reviere, seien es grobe Lette, feine Lette, Kammschale oder Kopf, hinzu; bei allen bitumenfreien Erzen, wie Dachberge und Noberge, welche leicht durch die Farbe der Stücke wie des Pulvers zu erkennen sind, übrigens auch als solche etikettirt werden, darf nur 1 Cubik-Centimeter jener Normalsalpetersäure angewendet werden. Mulmschiefer und Sanderze aus dem Sangerhäuser Revier muss man wegen hohen Bitumen-, resp. Schwefelgehalts zuvor brennen und dann mit Salzsäure und gleichfalls nur 1 CC. Normalsalpetersäure versetzen.

Die so beschickten Proben werden darauf $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Sandbade bei gelinder Wärme digerirt, was zur vollständigen Lösung des an Schwefel gebundenen Kupfers erforderlich ist, und nur zuletzt 10 bis 15 Minuten lebhaft gekocht, wonach alles Kupfer mit den im Schiefer vorkommenden Metallen: Eisen, Blei, Zink, Nickel, Kobalt und Mangan als Chlorid sich in Lösung befindet.

Der schwarze bituminöse Rückstand des Schiefers, aus Sand und Kieselthon bestehend, ist meist frei von Kupfer. Zahlreiche Untersuchungen desselben haben bewiesen, dass oft keine Spur, zuweilen höchstens 0,01 bis 0,03 Proc. Kupfer noch ungelöst geblieben waren.

Die Extraction des Kupfers erweist sich nach dieser Vorschrift selbst bei den höchsten Kupfergehalten des Schiefers (12 bis 14 %) als vollständig und erfüllt zugleich die für die spätere Abscheidung des Kupfers höchst wichtige Bedingung, dass in der Metallsolution keine Spur von Salpetersäure oder niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs gegenwärtig bleibt.

Anderweitige, die Extraction des Kupfers betreffende Vorschläge.

Ueberblickt man die von verschiedenen Seiten gemachten anderweitigen Vorschläge behufs Extraction des Kupfers, so ist — wenn der Hauptzweck des Concurrenzausschreibens nicht aus dem Auge verloren wird: ein möglichst einfaches, nur eingeschulten Arbeitern anzuvertrauendes Verfahren anzugeben — gegen dieselben Folgendes anzuführen:

- a) Der Vorschlag nur 1 Grm. Substanz von grösster Feinheit des Pulvers nach vorausgegangener Trocknung desselben einzuwiegen, muss für eine technische Probe, mit welcher täglich viel geleistet werden soll, als zu umständlich und unpraktisch bezeichnet werden; dasselbe gilt von den mehrseitig gestellten Bedingungen, von Schiefeln mit hohem, mittlerem und geringem Kupfergehalt schwankende Quantitäten einzuwiegen, was deshalb unerfüllbar ist, weil der Probirer dem schwarzen Schieferpulver a priori nicht anzusehen vermag, zu welcher Klasse der Gehalte dasselbe zu zählen ist.
- b) Behufs Oxydirung der Metalle und Zerstörung des Bitumens, welche letztere eigentlich nur nothwendig wird, wenn man zur Trennung des Bleis von allen anderen Metallen Schwefelsäure bei der Extraction anwendet, wurde übermangansaures Kali in fester Form empfohlen. Die Ausführung der betreffenden Operation ist umständlich, nicht ohne Gefahr und erfordert daher grosse Vorsicht und routinirte Arbeiter. — Wenn auch die für den gleichen Zweck empfohlene Anwendung von Schmelzgemischen mit chloresaurom Kali weniger Vorsicht fordert, so verursachen doch die Operationen des Mischens Schmelzens und Lösens der Schmelze in Säure viel Arbeit und der Aufwand von Porzellan-Schmelztiegeln ist so erheblich, dass man ein solches Aufschliessen vom praktischen Standpunkte nicht empfehlen kann. Erfordert der Gang der Untersuchung unbedingt die Zerstörung des Bitumens, so ist das Wegbrennen desselben das einfachste. Kann es ganz unterbleiben, wie es bei dem vorstehenden Extractionsverfahren und einigen anderen Vorschlägen gestattet ist, so ist damit unter allen Umständen eine Operation gespart, worauf bei täglicher hoher Leistung Werth zu legen ist.

II. Abscheidung des Kupfers.

Die nur freie Salzsäure und Chloride der Metalle und Erden enthaltende Solution (wie sie die Extraction nach I. ergibt) wird von dem unlöslich gebliebenen Rückstande durch Filtration in ein bedecktes Becherglas von ca. 400 CC. Fassungsraum getrennt, in welchem sich auf einem Platinblechstreifen ein Zinkstäbchen von etwa $\frac{1}{2}$ Loth Gewicht befindet. Das Zink muss möglichst bleifrei sein, ein Gehalt von 0,1 bis 0,3% Blei im Zink schadet indessen nicht.

Die metallische Ausfällung des Kupfers beginnt schon während der Filtration und vollzieht sich in Folge des galvanischen Gegensatzes zwischen Platin und Zink und wegen vollständiger Abwesenheit von Salpetersäure in der concentrirten warmen Solution leicht und schnell, so dass nach $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Stunde vom Beginn der Filtration keine Spur Kupfer mehr in Lösung ist, wovon man sich leicht durch Prüfung der sämmtlichen Eisen, Zink, Mangan, Nickel und Kobalt enthaltenden Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser überzeugen kann.

Das gefällte Kupfer bedeckt theils das Platinblech, theils schwimmt es schwammartig zusammengeballt in der Flüssigkeit umher und ist bei einem eventuellen Bleigehalt des Schiefers und des zur Fällung verwendeten Zinks von gleichfalls metallisch ausgefällten, resp. zurückgelassenen geringen Bleimengen begleitet.

Nachdem das überschüssige metallische Zink entfernt ist (Ueberschuss muss natürlich stets vorhanden sein), wird der Metallschlamm durch wiederholten Aufguss von klarem Brunnenwasser und Abgiessen des Waschwassers in eine Porzellanschale, in der sich abgeschlämmte Metalltheile ansammeln und später der Hauptmasse zufügen lassen, ausgewaschen, womit die Abscheidung des Kupfers beendet ist.

Ueber anderweitige Vorschläge zur Abscheidung des Kupfers ist hier Folgendes zu bemerken:

- a) Von mehreren Seiten wurde die Anwendung des kaustischen und kohlen-sauren Ammoniaks empfohlen, welche durch Einfachheit und Kürze das Ziel am leichtesten erreichbar erscheinen liess. Allein die Unvollkommenheit der Ueberführung des Kupferoxydes aus einer sauren, stets bedeutend Eisen und Thonerde haltigen Lösung in die entstehende tiefblau gefärbte ammoniakalische Kupferlösung ist wegen Rückhalt des gefällten Eisenoxydes etc. an Kupferoxyd eine allgemein bekannte Thatsache.

In Folge dessen wurde von einigen der betreffenden Seiten erneute Lösung des kupferhaltigen Eisenoxydniederschlags und wiederholte Fällung mit Ammoniak vorgeschlagen, wodurch die Arbeit sehr vermehrt und trotzdem bei besonders eisenreichen Schiefen keine genügende Trennung des Kupfers vom Eisen erreicht wird. Auch ist nicht zu übersehen, dass durch Ammoniak neben Kupferoxyd zugleich Zinkoxyd (besonders zinkhaltig sind die Schiefer der Hettstedter Reviere), ingleichen Nickel und Kobalt in Lösung gehen, deren Gegenwart die spätere Bestimmung des Kupfers sehr beeinflussen.

Um der Unvollkommenheit dieses Abscheidungsmodus zu begegnen, wurde von anderer Seite der Vorschlag gemacht, dass die

später mit einer sehr scharfen Bestimmungsmethode festgestellten Kupfergehalte einer Correction durch Rechnung unterworfen werden sollten, indem durch ausgedehnte Untersuchungen zuvor festgestellt werden sollte, welche Quantitäten Kupfer durch die Ammoniakabscheidung der Bestimmung entgingen. Da jedoch der Rückhalt an Kupferoxyd beim Eisenoxyd vom geringeren oder höheren Eisen- wie Kupfergehalt abhängt, auch die Quantität des kautischen und kohlen-sauren Ammoniaks nicht ohne Einfluss ist, so konnte ein solches Aus-hülfsmittel als unsicher und unstatthaft nur von der Hand gewiesen werden.

Fast man die hier angedeuteten Umstände zusammen, so muss die Ammoniakabscheidung als die unvollkommenste und ungenaueste bezeichnet werden; eine Thatsache, von der man seit Jahren im Eis-lebener Laboratorium eingehende Kenntniss hat, und die sich neuerdings gelegentlich der Abnahme einer Kupferbestimmungsmethode vollkommen bestätigt hat.

Alle diejenigen Concurrenzarbeiten, welche von diesem Abscheidungsmodus Gebrauch machen, mochten sie im Uebrigen bei der Bestimmung des Kupfers noch so scharfe, neue und elegante Titrimethoden anwenden, konnten folgerecht nicht zum Ziele führen, weil die Prämissen, von denen jene Vorschläge ausgingen, an den verschiedensten Schiefersorten längst als falsch erkannt waren.

- b) Andererseits wurde die Anwendung von unterschwefligsaurem Natron zur Abscheidung des Kupfers als Kupfersulfür aus der heissen Lösung empfohlen. Bei Ausführung dieser Operation entwickeln sich jedoch so reichliche Quantitäten von schwefliger Säure, dass der allgemeine Gebrauch dieses Fällungsmittels bei einer grossen Anzahl täglich auszuführender Proben für den Arbeitenden grosse Belästigung im Gefolge hat.

Dieses schon seit Jahren im Eislebener Laboratorium angewendete Fällungsreagens hat nicht nur diese belästigende Seite zur Genüge kennen gelehrt, sondern auch die Unvollständigkeit der Kupferfällung bei Anwendung grösserer Mengen des Fällungsmittels (besonders bei Fällung des Kupfers aus salzsaurer Lösung), worauf auch schon H. Rose in seinem neuesten Handbuche der quantitativen analytischen Chemie pag. 174, aufmerksam macht.

- c) Die ebenfalls vorgeschlagene Anwendung des Schwefelwasserstoffgases zur Abscheidung des Kupfers ist bei täglich mehrstündiger Arbeit mit demselben aus Gesundheitsrücksichten zu umgehen, auch wenn, wie hier, ein grosser Fresenius'scher Apparat mit 10 Fällungshähnen in einem besonderen, gelüfteten Locale zur Disposition steht.

III. Bestimmung des Kupfers.

Das im Becherglase befindliche, theils am Platinblech haftende,

theils schwammartige, ausgewaschene Kupfer wird mit 8 CC. der Normalsalpetersäure übergossen und bei gelinder Erwärmung zu salpetersaurem Kupferoxyd gelöst, dem bei eventuellem Bleigehalt des Schiefers resp. des zur Fällung verwendeten Zinks eine geringe Menge salpetersaures Bleioxyd beigemengt ist. — Bei reichen Schiefen, von über 6 Proc. Kupfergehalt, welche leicht an dem grossen Quantum metallischen Kupfers zu erkennen sind, wird die doppelte Quantität Normalsalpetersäure, also 16 CC., zur Lösung des Metallschwammes genommen.

Diese Kupferlösung wird nun nach vollständig erfolgtem Erkalten unmittelbar vor dem Austitriren mit Cyankaliumlösung mit 10 CC. einer Normalammoniaklösung versetzt (bereitet aus 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Aetzammoniak von 0,93 spec. Gew.). Ist bei Schiefen von über 6 Proc. doppelte Quantität Normalsalpetersäure angewendet, so wird die salpetersaure Kupferlösung durch Verdünnen bis auf 100 CC. und Abziehen von 50 CC. mit der Pipette halbiert und jede Hälfte für sich mit 10 CC. Normalammoniak versetzt und austitriert. Dieser Fall kommt im Allgemeinen nur selten vor, da Schiefer von über 6 Proc. an und für sich selten sind und weil vorzugsweise solche Schiefer zur Untersuchung gelangen, welche auf der Grenze der Schmelzwürdigkeit stehen.

Die tiefblaue Lösung von Kupferoxydammoniak enthält neben freiem Ammoniak nur ein Ammoniaksalz, und zwar salpetersaures Ammoniak; bei vorhandenem Blei findet sich in derselben weissliches Bleioxydhydrat ausgeschieden, dessen Gegenwart die maassanalytische Bestimmung des Kupfers mittelst einer ihrem Wirkungswerthe nach bekannten Lösung von Cyankalium in keiner Weise alterirt, (cfr. die am Schluss folgenden Specialia der Cyankaliummethode).

Die Maassflüssigkeit des Cyankaliums ist so gestellt, dass 1 CC. derselben 0,005 Grm. Kupfer anzeigt. Da nun zu jeder Probe ein Probircentner = 5 Grm. Substanz eingewogen ist, so entspricht 1 CC. der Titirflüssigkeit nach der Proportion

$$5 : 0,005 = 100 : X$$

$$X = 0,1 \text{ Proc. Kupfer}$$

und aus der Anzahl der bis zum vollständigen Verschwinden der blauen Farbe verbrauchten Cubikcentimeter Cyankaliumlösung resultirt durch Multiplication mit 0,1 sofort der Procentgehalt des Schiefers.

Wo, wie hier, täglich eine grosse Anzahl Proben gemacht werden, ist von Veränderung der Titirflüssigkeit kaum die Rede; man verbraucht davon ansehnliche Quantitäten und kommt sonach häufig in die Lage, neue Cyankaliumlösung bereiten zu müssen. Selbstver-

ständig ist, dass man allwöchentlich die Titirflüssigkeit controlirt und eine Correctur durch Multiplication mit dem gefundenen Coëfficienten vornimmt, wenn sich der Titer geändert hat. Bekannt ist übrigens, dass sich Veränderungen erst nach Verlauf einiger Wochen einstellen.

Nach diesem Verfahren werden, ohne dem Arbeitenden volle Beschäftigung zu geben, binnen 4 Stunden 6 Proben ausgeführt und bei einer täglichen Arbeitszeit von $7\frac{1}{2}$ Stunden 20 Proben in zwei Abtheilungen à 10 Stück, deren Resultate nach eingehender und wiederholter Prüfung den im Concurrnzschriften gestellten Forderungen vollkommen entsprechen.

Vorschläge Anderer.

Behufs Bestimmung des Kupfers waren anderweitige Vorschläge gemacht, die im Folgenden besprochen werden sollen:

- a) Titriren mit Cyankalium in einer ammoniakalischen Kupferlösung, herrührend von der Abscheidung des Kupfers vom Eisen mittelst kaustischen und kohlensauren Ammoniaks

Abgesehen von der Unvollkommenheit dieser Abscheidung, worüber bereits Näheres angegeben ist, hat diese Art der Anwendung der Cyankaliummethode bei eingehender Prüfung nur höchst unsichere und ungenaue Resultate ergeben, weil wechselnde Mengen Zink, Nickel und Kobalt neben zwei Ammoniaksalzen (kohlensaurem Ammoniak und grossen Mengen Salmiak) in der zu titrirenden Flüssigkeit vorhanden sind, unter welchen Umständen die Bestimmung mit Cyankalium ganz unanwendbar ist.

- b) Gegen die Schärfe der jodometrischen Bestimmung des Kupfers unter Erfüllung gewisser Cautelen durch Anwendung zweier Titirflüssigkeiten, Jodkalium und Zinnchlorür, sind keine Bedenken hervorzuheben, dagegen ist aber die leichte Oxydirbarkeit und dadurch bedingte Veränderlichkeit des Titors der Zinnchlorürlösung, ferner die Anwendung zweier Lösungen mit täglich zu controlirendem Titer keine Empfehlung für die Praxis der Ausführung. Es werden täglich andere, und weil bei jeder Probe wiederkehrend, lästige Rechnungen nöthig, so dass diese Bestimmungsart, mag sie noch so scharf sein, nicht concurriren kann mit der Anwendung nur einer Titirflüssigkeit, welche sich, wie es bei der Cyankaliumlösung der Fall, erst nach 14 Tagen und dann auch nur sehr unmerklich verändert.
- c) Es ist ferner vorgeschlagen, das Kupfer mittelst xanthogensauren Kalis titrimetrisch als Fällungsanalyse zu bestimmen.

Ein Hauptübelstand dieser Bestimmung ist zunächst der, dass sie eine vorhergehende annähernde Kupferbestimmung erfordert, um die Fällungsanalyse sicherer ausführen zu können. Dieses Erforderniss ist bei hoher täglicher Leistung schwer zu erfüllen. Die wiederholten Schüttelungen und Beobachtungen beim Zusatz verdünnter Titrirflüssigkeit in die geklärte Solution, event. das Zurücktitriren mit Kupferlösung, machen ausserdem diesen Titrirmodus wie jede derartige Fällungsanalyse ohne Indicator sehr zeitraubend, so dass bei richtiger Würdigung aller dieser Umstände, die praktische Ausführung einer Bestimmung mit diesem neuen Modus von der Hand eines nur eingeschulten Arbeiters grosse Schwierigkeiten bietet.

Specialia über die Cyankaliummethode mit Bezug auf vorstehendes Verfahren.

Die von Parkes vorgeschlagene, im Mining Journal 1851 veröffentlichte Methode, das Kupfer in ammoniakalischer Lösung mit Cyankalium volumetrisch zu bestimmen, beruht auf der Bildung von farblosem Kupfercyanürkalium in der tiefblau gefärbten Kupferoxyd-ammoniaklösung, deren vollständige Entfärbung das Ende der Zersetzung anzeigt.

Mit Unrecht wird diese Kupferbestimmungsmethode in deutschen Lehrbüchern als von Carl Mohr herrührend angegeben. Der letztere veröffentlichte im Jahre 1855 in den Annalen der Chemie und Pharmacie, Band 94, pag. 198 eine Abhandlung, welche die
„volumetrische Bestimmung der Blausäure und der Cyanalkalimetalle“

zum Gegenstand hat und die Umkehrung der Parkes'schen Kupferbestimmungsmethode ist.

Diese bekannte Methode ist von vielen Seiten eingehend geprüft, namentlich hat Liebig nachgewiesen, dass die Gleichmässigkeit der stattfindenden Zersetzung von der Menge und Concentration des freien Ammoniaks abhängt.

Ingleichen haben Fresenius und Fleck nachgewiesen, dass auch die Gegenwart verschiedener neutraler Ammoniaksalze die Resultate in geringem Grade beeinflussen, so dass die anfänglich allgemein angewendete Methode gewissen Beschränkungen unterworfen werden musste. Aus allen Untersuchungen der Vorgenannten resultirte aber, dass nur dann die Cyankaliummethode zuverlässig ist, wenn die Nebenumstände, d. h. die Qualität und Quantität der Ammoniaksalze und des freien

Ammoniak bei der Werthbestimmung einer Cyankaliumlösung (Titerbestimmung) annähernd dieselben sind wie bei der Kupferbestimmung.

Von dieser Erfahrung und Hauptbedingung ausgehend, unterzog Herr Dr. Steinbeck die Cyankaliummethode einer eingehenden Prüfung in der speciellen Richtung, welche die Verhältnisse des vorstehend beschriebenen Verfahrens darboten.

Da nur eine Säure, Salpetersäure, und kaustisches Ammoniak bei der qu. Bestimmung des Kupfers, also nur ein Ammoniaksalz, salpetersaures Ammoniak, zugegen sind, ferner das Kupfer in Folge des Extractionsmodus nicht immer bleifrei ist, so erstreckte sich diese Prüfung vorzugsweise auf den Einfluss, den die Anwesenheit verschiedener Mengen

- 1) salpetersauren Ammoniaks,
- 2) kaustischen Ammoniaks,
- 3) des Bleioxyds

in der zu bestimmenden Kupferlösung auszuüben vermögen.

Zu allen diesen Versuchen wurde als Urmaass eine Kupferlösung angewendet, welche wie folgt bereitet wurde:

Galvanisch gefälltes Kupfer wurde zuerst ausgeglüht, um alle etwa vorhandenen organischen Stoffe zu zerstören, und dann mit verdünnter Salpetersäure blank gebeizt. Von diesem so präparirten Kupfer wurde auf der analytischen Wage ein Stück von genau 5 Grm. Gewicht abgewogen, im Literkolben in 266,6 CC. Normalsalpetersäure gelöst und die Lösung nach erfolgtem Erkalten bis zur Marke, also auf 1000 CC., mit Wasser verdünnt, so dass:

30 CC. dieser Kupferlösung, welches Quantum stets zur Werthbestimmung ein und derselben Cyankaliumlösung unter den verschiedensten Umständen angewendet wurde,

0,150 Grm. chemisch reines Kupfer enthalten, genau so viel, wie ein Schiefer von mittlerem Gehalt, mit 3 Proc. Kupfer, beim Einwiegen von 1 Probircentner = 5 Grm. Substanz. Das zum Auflösen der 5 Grm. Kupfer gewählte Quantum Normalsalpetersäure von 266,6 CC. war so normirt, damit in 30 CC. der Kupferlösung 8 CC. der Normalsalpetersäure vertreten sind, welches Quantum nach Vorschrift zur Lösung des aus 1 Probircentner Schiefer ausgebrachten Kupfers angewendet wird.

ad 1 und 2.

Welchen Einfluss doppelte Mengen von freiem und salpetersaurem Ammoniak bei gleicher Kupfermenge auf den Wirkungswerth einer ver-

dünnten Cyankaliumlösung auszuüben vermögen, erhellt aus folgenden Thatsachen:

- a) 30 CC. Normalkupferlösung mit genau 0,150 Grm. Kupfer werden mit 10 CC. Normalammoniak alkalisch gemacht und erfordern bis zur Entfärbung 29,8 CC. Cyankaliumlösung.

Bei einer Wiederholung des Versuchs erforderten 30 CC. derselben Kupferlösung bis zur

Entfärbung 29,9 CC.

Mittel beider Versuche 29,85 CC.

- b) Wenn man dagegen dasselbe Quantum von 30 CC. Kupferlösung noch mit 8 CC. Normalsalpetersäure versetzt, und dann statt 10 auch 20 CC. Normalammoniak anwendet, so dass das Quantum freien und salpetersauren Ammoniaks gerade noch einmal so gross ist als bei den Werthbestimmungen ad a, so sind von derselben Cyankaliumlösung bis zur Entfärbung 30,3 CC. erforderlich.

Bei einer Wiederholung des Versuchs mit genau denselben Quantitäten Kupfer-, Ammoniak-

und Salpetersäure-Flüssigkeiten wurden . . . 30,4 CC.

Cyankaliumlösung verbraucht.

im Mittel beider Versuche also 30,35 CC.

Man ersieht, dass nach den Versuchen ad a 29,85 CC. verbraucht wurden, ad b 30,35 CC. bei gleicher Kupfermenge, aber doppelter Quantität freien und salpetersauren Ammoniaks, so dass der Mehrverbrauch von nur

$$30,35 - 29,85 = 0,5 \text{ CC.}$$

den Einfluss dieser doppelten Quantitäten ausdrückt.

Träte ein solcher Mehrverbrauch an Cyankaliumlösung bei einer Schieferuntersuchung wirklich einmal auf, so würde derselbe immer erst 0,05 Proc. Kupfer anzeigen.

Wenn aber die Gegenwart so bedeutend von einander abweichender Quantitäten von freiem und salpetersaurem Ammoniak nur einen so geringfügigen Einfluss auf den Wirkungswerth der Cyankaliumlösung hervorzubringen vermag, so ist es klar, dass das Abmessen sowohl der 8 CC. Normalsalpetersäure zur Lösung des schwammartigen Kupfers als wie der 10 CC. Normalammoniak, um die erhaltene Kupferlösung alkalisch zu machen, nicht difficiler Art ist und geringe Abweichungen

von 0,1 oder 0,5 CC. von den vorgeschriebenen Quantitäten für das technische Resultat von gar keinem Einfluss sind.

Es soll ferner nicht übersehen werden, dass absolut gleiche Quantitäten Kupferoxydammoniak, freies und salpetersaures Ammoniak, eigentlich nur bei der Bestimmung des Titors mit 30 CC. Normalkupferlösung mit 0,150 Grm. Kupfer und 10 CC. Normalammoniak einerseits, und bei der Bestimmung des Kupfergehalts aus einem 3procentigen Schiefer, durch Auflösen der 0,150 Grm. Kupfer in 8 CC. Normalsalpetersäure und Zusatz von 10 CC. Normalammoniak anderer seits in den zu titirenden Flüssigkeiten vorhanden sind. Da stets 5 Grm. Substanz zu jeder Probe eingewogen werden, so schwanken die Quantitäten des in 8 CC. Normalsalpetersäure aufzulösenden metallischen Kupfers mit dem Fallen und Steigen des Kupfergehalts.

Es wird in Folge dessen bei armen Schiefen durch die Auflösung ein kleineres Quantum Normalsalpetersäure zersetzt, als bei reicheren Schiefen und folgerecht wird bei armen Schiefen neben dem Kupferoxydammoniak eine grössere Menge salpetersauren Ammoniaks auftreten, als bei reicheren Schiefen, deren grösserer Kupfergehalt eine umfangreichere Zersetzung der zur Lösung angewendeten 8 CC. Normalsalpetersäure bedingt.

Dass diese nach dem Kupfergehalt schwankenden Quantitäten freien und salpetersauren Ammoniaks aber nur ganz unerheblich von den normalen Quantitäten abweichen, beweisen folgende Untersuchungen und darauf gestützte Berechnungen:

8 CC. Normalsalpetersäure enthalten nach wiederholt angestellten acidimetrischen Messungen 1,353 Grm. wasserfreie Salpetersäure und neutralisiren nach alkalimetrischen Messungen 7,7 CC. Normalammoniak, welche somit 0,6515 Grm. Ammoniumoxyd enthalten müssen, so dass in 10 CC. Normalammoniaklösung 0,846 Grm. Ammoniumoxyd vorhanden sind.

Da ferner 1 Grm. metallisches Kupfer zur Ueberführung in Oxyd 0,2523 Grm. Sauerstoff gebraucht, welche von 0,5676 Grm. wasserfreier Salpetersäure unter Entbindung von Stickstoffoxydgas geliefert werden, so kann aus diesen Daten für jeden Kupfergehalt berechnet werden:

1. wie viel Salpetersäure bei Auflösung der variirenden Mengen metallischen Kupfers zersetzt wird,
2. wie viel Salpetersäure zur Bildung von neutralem salpetersaurem Ammoniak übrig bleibt und
3. wie viel Ammoniak nach Sättigung der theils an Kupferoxyd

gebundenen, theils frei vorhanden gewesenen Salpetersäure zur Bildung von Kupferoxydammoniak und im freien Zustande restirt. Aus folgenden Zahlen ergeben sich diese Schwankungen:

Aus Schiefeln		Von 1,353 Grm. wasserfreier Salpetersäure (8 CC. Normalsalpetersäure.)		Von 0,846 Grm. in 10 CC. Normalammoniak vorhandenem Ammoniumoxyd bleiben zur Bildung von Kupferoxydammoniak u. im freien Zustande übrig:
mit Kupfer	werden beim Einwiegen von fünf Grm. ausgebracht Kupfer:	werden bei Lösung des Kupfers zerstört:	bleiben übrig zur Bildung von salpetersaurem Ammoniak:	
Proc.	Grm.	Grm.	Grm.	Grm.
1	0,050	0,028	1,325	0,208
2	0,100	0,056	1,296	0,222
3	0,150	0,085	1,268	0,235
4	0,200	0,113	1,240	0,249
5	0,250	0,142	1,211	0,263
6	0,300	0,170	1,183	0,276

Man ersieht leicht, dass die qu. Abweichungen bei 1-procentigen oder 6-procentigen Schiefeln von den normalen Verhältnissen bei 3 Proc. innerhalb enger Grenzen sich bewegen. Diese Schwankungen sind von dem Verhältniss 1:2, dessen Einfluss in Bezug auf freies und salpetersaures Ammoniak oben näher erörtert ist, weit entfernt und vermögen diesen Bestimmungsmodus für den technischen Zweck nicht zu alteriren, wie wiederholte und eingehende Prüfungen erwiesen haben.

In bei weitem höherem Grade tritt dieser Einfluss auf den Wirkungswerth der Cyankaliumlösung hervor, wenn nicht nur grössere Mengen anderer Ammoniaksalze, sondern auch gleichzeitig mehrere derselben, wie kohlen-saures, schwefelsaures Ammoniak und vor allen Dingen Chlorammonium in der zu titirenden Kupferauflösung vorhanden sind.

Die im Handbuch der analytischen Chemie von Fresenius, 5. Auflage, pag. 950—51 mitgetheilten Versuche geben hierüber näheren Aufschluss. Da aber bei dem Steinbeck'schen Verfahren die genannten Ammonsalze gar nicht vorhanden sind, so kann hier

von der Prüfung der Cyankaliummethode in dieser Richtung Abstand genommen werden.

Es ist indessen hervorzuheben, dass gerade wegen der Gegenwart wechselnder und grosser Mengen zweier Ammoniaksalze, des kohlensauren Ammoniaks und Chlorammoniums, dieser Bestimmungsmodus seine Unsicherheit bei allen denjenigen Vorschlägen Anderer zu erkennen gab, welche sich des Ammoniaks und kohlensauren Ammoniaks behufs Abscheidung des Kupfers vom Eisen etc. aus salzsaurer Lösung bedienten, weil die Bedingung, stets nahezu gleiche Umstände bei Titer- und Kupferbestimmung zu haben, nicht erfüllt wurde oder werden konnte.

ad 3.

Die Gegenwart von Bleioxyd in der zu titirenden Lösung des salpetersauren Kupferoxyds hat zur Folge, dass beim Zufügen von 10 CC. Normalammoniak keine klare azurblaue Färbung von Kupferoxydammoniak entsteht, sondern eine von ausgeschiedenem Bleioxydhydrat milchig blau gefärbte Lösung.

Die Anwesenheit des weissen Bleioxydhydrates erschwert aber in keiner Weise das Erkennen des Reactionsendes beim Austitiren des Kupfers, insofern die Quantität sich innerhalb gewisser Grenzen bewegt; ja es ist sogar gegen Ende der Operation die Wirkung weniger Tropfen Cyankaliumlösung in der milchigen Flüssigkeit schärfer zu erkennen, als in der klaren Lösung.

Dass die Gegenwart des Bleis beim Kupfer in chemischer Beziehung den Wirkungswerth einer Cyankaliumlösung nicht beeinflusst, hat bereits Frederic Field in seinen „Bemerkungen über die Parkes'sche Methode, das Kupfer durch Cyankalium zu titiren“ (Revue universelle 1860; Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1861, pag. 164) nachgewiesen.

Trotzdem hielt es Herr Dr. Steinbeck nicht für überflüssig, diese Thatsache selbst zu controliren, weil die Brauchbarkeit und Sicherheit seines Verfahrens von der Richtigkeit derselben mitbedingt wird.

Nachdem eine Lösung von metallischem Blei in möglichst wenig Salpetersäure bereitet und diese so verdünnt war, dass 1 CC. der Bleilösung 0,0075 Grm. Blei enthielt, wurden folgende Versuche ausgeführt:

- a) 30 CC. Normalkupferlösung mit 0,150 Grm. Kupfer
und 10 CC. Normalammoniak erforderten bis zur
Entfärbung Cyankaliumlösung 29,9 CC.

- b) 30 CC. wie ad a mit 2 CC. Bleilösung mit 0,015 Grm.
Blei = 10 Proc vom Kupfergehalt brauchten . . 30,0 CC.
- c) 30 CC. wie ad a und 4 CC. Bleilösung mit 0,030 Grm.
Blei = 20 Proc. vom Kupfergehalt consumirten . 29,9 CC.
- d) 30 CC. wie ad a und 10 CC. Bleilösung mit 0,075 Grm.
Blei = 50 Proc. vom Kupfergehalt erforderten . 30,0 CC.
- e) 30 CC. wie ad a und 20 CC. Bleilösung mit 0,150 Grm.
Blei = 100 Proc. vom Kupfergehalt verlangten . 30,1 CC.

Da weder 50 Proc. noch 100 Proc. Bleizusatz zu einem Kupferquantum, welches einem Schiefer von 3 Proc. entspricht, den Wirkungswerth der Cyankaliumlösung alteriren, so ist der Bleigehalt des Kupfers, wie er in den qu. Proben auftritt, um so weniger von nachtheiliger Wirkung begleitet, als das obige Verhältniss zwischen Blei und Kupfer thatsächlich in den Schiefen nicht vorkommt.

Schliesslich wäre noch hinzuzufügen, dass auch der Einfluss der Gegenwart von Zink beim Kupfer näher untersucht wurde, obgleich schon Frederic Field in der oben citirten Abhandlung nachgewiesen, dass namentlich das Zink den Wirkungswerth einer Cyankaliumlösung beim Austitiren des Kupfers erheblich verändert. Es wurde diese Prüfung vorzugsweise in der Absicht angestellt, um zu erfahren, bei welchem Zinkquantum dieser Einfluss beginnt. Die zu den folgenden Versuchen angewendete Lösung von Zink in wenig Salpetersäure enthielt in 1 CC. = 0,001 Grm. Zink.

Kupferlösung		Normal- ammoniak	Zinklösung		Vom Kupfer	Forderte Cyan- kaliumlösung
	mit Kupfer			mit Zink		
CC.	Grm.	CC.	CC.	Grm.	Proc	CC.
30	0,150	10	—	—	—	30,0
30	0,150	10	1 1/2	0,0015	1	30,0
30	0,150	10	3	0,0030	2	30,1
30	0,150	10	4 1/2	0,0045	3	30,0
30	0,150	10	6	0,0060	4	30,0
30	0,150	10	7 1/2	0,0075	5	30,05
30	0,150	10	10 1/2	0,0105	7	30,6
30	0,150	10	10 1/2	0,0105	7	30,6
30	0,150	10	15	0,0150	10	30,9
30	0,150	10	22 1/2	0,0225	15	31,2

Das Erkennen der Endreaction wurde durch den Zinkzusatz nicht beeinträchtigt. Es folgt aber aus obigen Resultaten, dass eine geringe Menge Zink, welche den Betrag von 5 Proc. vom Kupfergehalt oder 0,0075 Grm. Zink nicht übersteigt, keinen Einfluss auf den Wirkungswerth der Cyankaliumlösung ausübt; ein solcher tritt aber bei höherem und wachsendem Zinkzusatz deutlich hervor. Die Constatirung dieses Sachverhältnisses beruhigt bezüglich des Auswaschens des schwammigen Kupfers bei Trennung von der zinkhaltigen Flüssigkeit nach Fällung des Kupfers durch Zink.

Ebenso wurde constatirt, dass der Wirkungswerth der Cyankaliumlösung durch höhere Temperatur der zu titirenden Kupferlösung alterirt wird, wesshalb streng darauf gehalten werden muss, niemals warme ammoniakalische Kupferlösungen dem Austitriren zu unterwerfen, sondern dieselben zuvor vollständig abkühlen zu lassen, wie es bei dem vorstehend mitgetheilten Verfahren vorgeschrieben ist.

So erforderten

Cyankaliumlösung.

30 CC. Kupferlösung mit 0,150 Grm. Kupfer und

10 CC. Normalammoniak bei gewöhnlicher Tem-

peratur

30,0 CC.

bei 40—45 ° C	28,8 CC.
bei 45 ° C.	28,9 „

woraus der schädliche Einfluss der Wärme deutlich hervorgeht.

Bestimmung des Kupfers in den Mansfelder Schiefern nach Herrn C. Luckow in Deutz. In seiner Abhandlung über die für Mansfelder Schiefer vorgeschlagene Kupferbestimmungsmethode sagt Herr Luckow: „Seit einigen Jahren wende ich zur Bestimmung des Kupfers in Salzen, Legirungen und Erzen eine neue Methode an, welche sich auf die Ausfällung dieses Metalles in regulinischer Form aus seinen, freie Schwefelsäure oder Salpetersäure enthaltenden Lösungen durch den galvanischen Strom gründet.

Diese Methode besitzt vor den bisher angewendeten den grossen Vorzug, dass die Ausfällung mit einer gleichzeitigen Trennung des Kupfers von den dasselbe häufig begleitenden oder mit demselben legirten anderen Metallen, welche weder beim Behandeln der Probe mit Salpetersäure in unlöslicher Form abgeschieden werden — Zinn und Antimon — noch, wie das Silber leicht und vollständig als unlösliches Chlormetall aus der salpetersauren Lösung vorher ausgefällt werden können, verbunden ist, — dass die Ausfällung des Kupfers gleich in einer Form erfolgt, in der dasselbe gewogen und sehr genau bestimmt werden kann, und dass, in Folge dieser einfachen Trennungs- und Bestimmungsweise, mehrere theils lästige, theils zeitraubende Operationen: die Fällung durch andere in die Lösung eingeführte Körper, Abfiltriren und Auswaschen, Trocknen und Glühen der Niederschläge etc. etc. bei der Analyse ganz vermieden werden.

Die ersten Mittheilungen über diese Methode habe ich bereits im Sommer 1865 in Dingler's Journal, Band 177 Seite 296 unter der Ueberschrift: »Ueber Electro-Metall-Analyse II.« veröffentlicht.

Dieselben betreffen jedoch lediglich die Ausfällung des Kupfers aus der freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung.

Die Versuche über die Ausfällbarkeit des Kupfers aus Lösungen, in denen freie Salpetersäure vorkommt, gehören einer etwas späteren Zeit an. Sie lieferten das ganz unerwartete Resultat, dass selbst verhältnissmässig schwache galvanische Ströme im Stande sind, das Kupfer in schön regulinischer Form vollständig aus Lösungen abzuscheiden, deren Gehalt an freier Salpetersäure nicht über 0,1 Grm. Salpetersäure im CC. beträgt, (die Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. enthält be-

kanntlich 0,32 Grm. Salpetersäure im CC.) und dass die Ausfällung sogar noch leichter und regelmässiger erfolgt und in weit geringerem Grade durch die Stärke der angewandten Ströme beeinflusst wird, als bei Gegenwart von freier Schwefelsäure in der Lösung.

Eine Veröffentlichung haben diese Resultate noch nicht gefunden. Unter Anwendung dieser Erfahrungen konnte die Methode der Kupferbestimmung in all den Fällen noch bedeutend vereinfacht werden, in denen man sich zur Auflösung der Probe der Salpetersäure allein mit Vortheil bedient, da selbst bei Anwesenheit von Blei in der salpetersauren Lösung, es zur Abscheidung dieses Metalls nicht nothwendig ist, die Lösung durch Eindampfen mit überschüssiger Schwefelsäure in eine schwefelsaure überzuführen. — Das Blei wird nämlich bei Gegenwart von Kupfer und freier Salpetersäure in der Lösung leicht und vollständig als Superoxyd am anderen, positiven Pole durch den galvanischen Strom abgeschieden. Von den anderen häufiger vorkommenden Metallen werden aus der sauren Lösung durch den galvanischen Strom:

1) nicht ausgefällt:

Zink, Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, die Erd-, und alkalischen Erd-Metalle, sowie die Alkalimetalle,

2) ausgefällt:

- a. als Superoxyde am positiven Pole: vollständig Blei, und Mangan, nur zum Theil Silber. Enthält die Lösung Spuren von Mangan, so färbt sich dieselbe in Folge der Bildung von Manganoxydsalz oder Uebermangansäure am genannten Pole intensiv violettroth. Es ist diess eine äusserst empfindliche Reaction auf Mangan, die auch bei Gegenwart geringer Mengen Chlor in der Lösung eintritt. Weinsäure, Oxalsäure, Milchzucker und ähnliche leicht oxydirbare organische Körper, ferner leicht höher oxydirbare Oxyde, z. B. Eisenoxydul, verzögern sowohl die Bildung der Superoxyde, wie das Eintreten der Manganreaction.
- b. in regulinischer Form am negativen Pole: Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismuth. Das Quecksilber wird bei Gegenwart von Kupfer vor demselben in tropfbar flüssiger Form abgeschieden.

Sobald die Ausfällung des Kupfers beginnt, laufen die Quecksilbertropfen unter Bildung von Kupferamalgam zusammen. Silber wird fast gleichzeitig mit dem Kupfer, Wismuth erst, nachdem der allergrösste Theil des Kupfers sich abgeschieden hat, niedergeschlagen.

Die vollständige Abscheidung des Silbers in metallischer Form erfolgt bei Gegenwart von Weinsäure etc. in der Lösung.

Die Trennung der letztgenannten 3 Metalle vom Kupfer gelingt daher auf galvanischem Wege nicht, oder doch nur unvollständig, nach anderen Methoden glücklicherweise sehr leicht.

- c. Arsen wird aus der Arsensäure und Antimon aus der Antimonsäure (von letzterer gehen bekanntlich geringe Mengen leicht in die salpetersaure Lösung über) erst längere Zeit nach der Ausfällung des Kupfers aus den gemischten Lösungen dieser Metalle abgeschieden.

Eine ausführlichere Beschreibung der verschiedenen, durch den galvanischen Strom bewirkten Zersetzungen, Trennungs- und Fällungsmethoden würde hier zu weit führen, ich will nur noch andeuten, dass sich mittelst des galvanischen Stromes Blei von Silber sehr leicht durch vollständige Fällung eines dieser Metalle in der dazu passenden Lösung trennen lässt, dass die Salpetersäure unter gewissen Bedingungen leicht in Ammoniak und dieses in Salpetersäure umgewandelt werden kann, und dass in allen der Electrolyse unterworfenen Metallsalzlösungen, welche gebundene oder freie Salpetersäure enthalten, ein Theil der Säure in Ammoniak übergeführt wird.“

Dass die von Herrn Luckow vorgeschlagene Methode für die Mansfelder Schiefer nach dem Vorstehenden voraussichtlich Anwendung finden könnte, war zu vermuthen, da Zinn, Antimon, Arsenik, Quecksilber und Wismuth gar nicht oder zum Theil nur in unwägbaren Spuren vorkommen, weil Blei und Mangan am positiven Pole abgeschieden werden, Zink, Eisen, Nickel und Kobalt aber, als gewöhnliche Begleiter des Kupfers in den Schiefen, nicht stören, da sie der galvanische Strom nicht afficirt. Einigen aber sehr geringen Einfluss mag das Silber haben, welches jedoch im Kupfer nur mit circa $\frac{1}{3}$ Proc. auftritt. Selbst wenn es vollständig mit dem Kupfer abgeschieden würde, wäre der Fehler bei Schiefen, welche nur $\frac{1}{2}$ bis 6 Proc. Kupfer führen, kaum der Beachtung werth und durch Correction fast ganz zu vermeiden. Eine Abscheidung von Silber in sehr geringen Mengen und zwar durch theilweise Zersetzung des bei der Auflösung gebildeten Chlorsilbers durch den galvanischen Strom ist bemerkt worden; vielleicht erklärt sich daraus, wie aus einem Hauch von Arsenik, der durch Mitfällung von Kupfer zuweilen und besonders von sehr kupferarmen Schiefen bemerkte braune bis schwarzbraune Beschlag am Platinblech.

Was über die Stromstärke zu bemerken ist, wird weiter unten folgen.

Das Verfahren selbst besteht aus folgenden leicht ausführbaren Operationen:

- I. Rösten der Schiefer,
- II. Auflösen des Röstprodukts,
- III. Ausfällung des Kupfers,
- IV. Wiegen desselben.

Der Beschreibung der einzelnen Operationen, sowie der zur Analyse erforderlichen Apparate und Gefässe, soweit nothwendig auch der Zeichnung derselben, sollen die im Eislebener Laboratorium gemachten Erfahrungen und getroffenen Abänderungen, das Resultat zahlreicher und andauernder Versuche, hier angeschlossen werden.

I. Rösten der Schiefer.

Vorausgesetzt wird das Vorhandensein eines zarten, den Durchschnitt der zu probirenden Masse repräsentirenden Schieferpulvers, von welchem Herr Luckow das Abwiegen von 3, resp. 2 oder 1 Grm. in kleinen, genau tarirten Porzellantieglern auf einer mittelfeinen aber empfindlichen Wage empfiehlt. Die abgewogene Probe wird auf dem umgekehrten Deckel eines eisernen Tiegels (Taf. I, Fig. 1) in der Weise ausgeführt, dass man das Pulver ausbreitet und den Deckel über der Flamme eines Bunsen'schen Brenners erhitzt. Zeitweises Aufrühren mit einem Platindrahte trägt zur schnellen Röstung viel bei. Die Zeit zum Verbrennen des Bitumens beträgt nicht über 6 bis 7 Minuten, in 4 bis 5 Minuten ist der Tiegeldeckel erkaltet. Erze, welche kein Bitumen und keine Kohle enthalten, kommen ungeröstet zur Auflösung.

Es ist schon früher bemerkt, dass es nicht zulässig ist, je nach dem Kupfergehalt wechselnde Mengen der zu probirenden Substanz zur Probe zu nehmen; man kennt im Voraus den Gehalt nicht und muss sich zur Anwendung eines bestimmten Gewichts für alle Proben entschliessen. Zunächst verwendete man 1 Grm. Das Arbeiten mit so geringer Menge war äusserst elegant und bequem, alle Operationen kürzten sich ab, das Rösten ging schnell von Statten, ebenso die Auflösung mit wenig Säure, die Zersetzung war vollständig, die zurückbleibenden Salze und Gangarten erschienen weiss, die Ausfällung geringer Kupfermengen geschah in kurzer Zeit. Es fand sich aber, dass für sehr geringhaltige Schiefer, da 1 Mgrm. = $\frac{1}{10}$ Proc. beträgt, Wägungsfehler einen nicht unbedeutenden Einfluss auf die zulässige Differenz ausübten, obgleich die Wage so fein war, dass sie $\frac{1}{10}$ Mgrm. angab. Gern hätte man 5 Grm. zur Probe verwendet, diess ging aber desshalb nicht an, weil die Zeit zur gänzlichen Ausfällung des Kupfers im reichen Schiefer zu gross und die Behandlung schwieriger wurde. Schliesslich fand sich, dass 2 Grm. Probsubstanz das geeignetste Quantum war. Abgewogen werden diese 2 Grm. auf einer hinreichend empfindlichen Probirwage (Vorwage) in messingenen vergoldeten Schälchen. Statt im eisernen Tiegeldeckel geschieht das Rösten

behufs Zerstörung des Bitumens zweckmässiger in kleinen Porcellantiegeln übermässig stark brennender Gasflamme und zwar stets in 5 bis 8 Minuten.

Das Umrühren mit einem Platindraht verkürzt die Brennzeit.

II. Auflösen der durch Brennen von Bitumen befreiten Schiefer.

Herr Luckow gibt dafür folgende Vorschrift:

Das Röstprodukt wird auf ein gefaltetes Kartenblatt geschüttet, das auf dem Deckel haftengebliebene mit einem Pinsel auf das Kartenblatt gebracht und das Pulver in ein kleines 2 bis 2 1/2 Zoll hohes und 1 1/2 Zoll breites Bechergläschen mit flachem Boden geschüttet. Hierauf werden die inneren Seiten des Glases mit etwas Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. abgespritzt und 10 bis 15 Tropfen reine concentrirte Schwefelsäure zugesetzt. Die Menge der zum Abspritzen benutzten Salpetersäure betrug 2 bis 3 CC.

Nachdem das Becherglas mit einem passenden, in der Mitte durchbohrten Uhrglase von nicht unter 8''' Durchbohrung bedeckt worden ist, wird dasselbe auf einem Sandbade anfangs mässig, zuletzt, wenn der Inhalt fast trocken geworden, so lange stark erhitzt, bis alle Schwefelsäure verdampft ist. Die hierzu nothwendige Zeit betrug 3/4 bis 1 Stunde.

Der Zusatz der Schwefelsäure hat hauptsächlich den Zweck, die oxydirende Wirkung der Salpetersäure zu beschleunigen und den Kalk in schwer lösliches Salz überzuführen.

Ein Zusatz von 10 bis 20 Tropfen Salzsäure zu dem Gemisch aus Salpeter- und Schwefelsäure beschleunigt das Eindampfen und trägt viel dazu bei, das Spritzen bei anfangs zu starker Erhitzung des Becherglases zu vermeiden.

Wie bereits erwähnt, ist das Glühen im Porcellantiegel reinlicher, die geglühte Substanz lässt sich ohne die Benutzung eines Kartenblattes direkt in das Becherglas überführen. Bechergläser von nur 2 Zoll Höhe lassen die Dämpfe der Schwefelsäure leichter entweichen als höhere. Der Boden derselben soll eben, nicht gewölbt sein, damit die Salzlage mit gleicher Stärke sich ablagert und später von der Platinspirale gleichmässig berührt wird.

Es ist anzurathen, annähernd gleiche Säuremengen anzuwenden. 4 CC. verdünnte Schwefelsäure aus 1 Vol. conc. Säure und 1 Vol. Wasser bestehend, lässt man aus einer Bürette auf das Schieferpulver fliessen, setzt aus einer zweiten Bürette 6 CC. Salpetersäure nach und fügt endlich noch ca. 25 Tropfen Salzsäure hinzu. Statt eines durchbohrten Uhrglases wählt man zur Bedeckung der Bechergläser etwas grosse Trichter mit weiter Oeffnung nach unten, wie Taf. I, Fig. 2 deutlich macht. Diese Abänderung hat zwei Vorzüge, sie lässt die Schwefelsäure leichter verdampfen und schützt unter allen Umständen auch bei

sehr starker Erhitzung vor Verlusten durch Verspritzung. Auflösen wie Verdampfen der Schwefelsäure bis zur trocknen Masse geschieht auf einem Sandbade, ersteres bei gelinder, letzteres bei stärkerer Hitze in 1 bis höchstens 1½ Stunden.

III. Ausfällung des Kupfers.

Herr Luckow verfährt dabei wie folgt:

Wenn das Becherglas erkaltet ist, wird zunächst das Deckelglas auf beiden Seiten mit auf das 6fache Vol. verdünnter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. abgespritzt, wobei man das Uhrglas so hält, dass die Säure am inneren Rande des Becherglases herabläuft.

Darauf werden die Seitenwände des Becherglases mit so viel der verdünnten Salpetersäure abgespritzt, bis das Glas, etwa zur Hälfte damit gefüllt ist. Nach Zusatz von einigen Tropfen conc. Weinsäurelösung, die man am besten in einem offenen Gefässe aufbewahrt, wird die in Taf. I Fig. 4 dargestellte Drahtspirale vorsichtig in das Becherglas eingestellt. Dieselbe besteht aus einem etwa ½ Linie dicken und 7½ Zoll langen Platindrahte, von dem etwa ⅔ seiner Länge uhrfederartig zu einer flachen Spirale so aufgewunden ist, dass das gerade Ende des Drahtes in der Richtung der Axe der Spirale aus der Mitte derselben heraustritt.

Damit das gerade Drahtende beim Einstellen der Spirale in das Becherglas eine feste, vertikale Stellung in der Mittellinie des Glases einnimmt, sind die Windungen der Spirale soweit ausgehogen, dass die äussere derselben den Rand des Glases berührt.

Bei einiger Vorsicht bleibt die Flüssigkeit über dem Eindampfrückstande fast klar; sollte sie stark getrübt sein, was namentlich dann der Fall ist, wenn die Masse beim Eindampfen gespritzt hat, so fügt man 1—2 CC. von einer concentrirten Lösung salpetersauren Baryts hinzu, bewirkt die Mischung der Salzlösung mit der Säure durch vorsichtiges Auf- und Niederbewegen der Drahtspirale und lässt einige Minuten ruhig stehen. Man kann dann, selbst wenn die Flüssigkeit noch schwach getrübt ist, die galvanische Ausfällung des sich in der verdünnten Säure allmählich lösenden Kupfers beginnen.

Die Lösung des Kupfers wird beschleunigt, wenn man den Eindampfrückstand mit einem spitzen Glasstabe mehrmals behutsam durchsticht, bevor man das Uhrglas abspritzt und die Drahtspirale einsetzt. Nachdem der Glasstab mit etwas verdünnter Salpetersäure an der innern Seite des Becherglases abgespritzt worden ist, verfährt man wie oben angegeben.

Man stellt jetzt ein an einem Platindrahte durch Umlegen der schmalen Seite befestigtes und dann cylinderförmig gebogenes Platin-

blech von etwa $2\frac{1}{2}$ Zoll Länge und $1\frac{1}{4}$ Zoll Breite (Taf. I, Fig. 3) so in das Becherglas ein, dass die untere Kante des Bleches noch etwa eine Linie von den Windungen der Spirale absteht und dass die Verlängerung der letzteren bildende, vertical stehende Drahtende nahezu in der Axe des durch das Blech gebildeten kleinen Cylinders sich befindet. Wenn das Glas nur bis zur Hälfte mit Säure gefüllt ist, taucht letzterer auf etwa $\frac{3}{4}$ seiner Höhe in die Säure ein. Der daran befindliche Draht wird von einer Klemmschraube a an dem Arme a b des Stativs (Taf. I, Fig. 5) gehalten, die andere Klemmschraube b dient zum Befestigen eines vom Zinkpole der Batterie ausgehenden Kupferdrahtes oder besser einer Drahtschnur mit Drahtstiften an den Enden. Nachdem auf die Drahtspirale die kleine Klemmschraube c aufgesetzt worden ist, wird der Strom durch Befestigen einer zweiten, mit dem Kupferpole der Batterie verbundenen Drahtschnur an der obern Schraube von c geschlossen.

Kurze Zeit nach dem Schliessen des Stromes überzieht sich das den negativen Pol bildende cylinderförmig umgebogene Platinblech mit einem sich von unten nach oben allmählich ausbreitenden Ueberzuge von metallischem Kupfer, während von den Windungen der Spirale Gasblasen anfangen aufzusteigen, welche die Lösung des Kupfers in der verdünnten Säure wesentlich begünstigen.

Ob das Kupfer vollständig ausgefällt ist, lässt sich am einfachsten daran erkennen, dass, nach dem Hinzufügen von verdünnter Salpetersäure zu der im Becherglase befindlichen Flüssigkeit, sich auf den jetzt in dieselbe eintauchenden blanken Stellen des Platincylinders nach etwa 5 bis 10 Minuten kein metallisches Kupfer mehr abscheidet. Auch nach dem Aufsetzen eines kleinen Häkchens aus dünnem Platindraht auf das Cylinderblech lässt sich an dem Blankbleiben der in die Lösung eintauchenden Enden des Häkchens die beendigte Ausfällung des Kupfers erkennen.

Die Luckow'schen Vorschriften werden modificirt durch Bedecken der Bechergläser mit Trichtern, statt mit durchbohrten Uhrgläsern. Erstere sind innen und aussen sorgfältig und vorsichtig mit Salpetersäure von vorgeschriebener Stärke abzuspritzen. Wird die nöthige Vorsicht gebraucht, so trübt sich die Flüssigkeit nicht, und dann ist auch ein Zusatz von salpetersaurem Baryt unnöthig, der überdiess zuweilen Veranlassung ist, dass sich mit dem Kupfer ein Hauch von schwefelsaurem Baryt ansetzt, der das Gewicht vermehrt und doppelte Wiegungen des Platinblechs bedingt. Salpetersauren Baryt soll man nur in dringenden Fällen zusetzen, dessen Anwendung möglichst vermeiden.

Das Durchstechen des Rückstandes mit einem spitzen Glasstabe sollte nie

versäumt werden. Es lässt sich leichter und ohne Trübung der Flüssigkeit nach Ansetzen des Rückstandes ausführen, als mit trockenem Salze.

Die Entfernung des Platincylinders von der Platinspirale darf $1\frac{1}{2}$ Linien nicht übersteigen, weil sonst die Ausfällung des Kupfers mindestens sehr verzögert wird, resp. gar nicht gelingt. Die Dauer des Fällungsprocesses richtet sich nach der Stromstärke, wovon weiter unten die Rede sein wird und nach der Quantität des auszufällenden Kupfers. In manchen Fällen genügten 3—4, in anderen kaum 5—6 Stunden zur gänzlichen Abscheidung des Kupfers; unter allen Umständen war dieselbe auch aus reichen Schiefiern in 8 Stunden beendet, wenn die Batterie in Ordnung war. Erfahrungsmässig ist dann die Abscheidung eine vollständige, weder durch die angegebene Probe, noch durch Prüfung der zurückbleibenden Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, lässt sich Kupfer nachweisen. Der Sicherheit wegen bleiben daher alle Proben 8 Stunden lang der Einwirkung des galvanischen Stromes ausgesetzt.

IV. Wiegen des Kupfers.

Wenn sich aus den angegebenen Proben ergibt, dass alles Kupfer aus der Lösung abgeschieden worden ist, soll nach Herrn Luckow's Vorschrift die Schraube c am Platindrahte gelöst, der Platincylinder aus dem Becherglase herausgehoben, in ein bereit stehendes, mit reinem Wasser gefülltes Becherglas mehrmals eingetaucht, von der Klemmschraube a abgelöst, mit etwas säurefreiem Alkohol abgespritzt und in einem Trockenapparate getrocknet werden.

Aus dem Mehrgewichte des Platincylinders, das man auf einer feinen analytischen Wage bestimmt, ergibt sich dann die Menge des in der Probe vorhandenen Kupfers sehr genau.

Zu der Ansicht, die letzten Reste Kupfer seien schwierig und nur nach langer Zeit oder wohl gar nicht aus der Flüssigkeit abzuscheiden, mag der Umstand Veranlassung gegeben haben, dass zwischen Lösung der Kette und Entfernung des Platincylinders mit dem Kupferniederschlage aus der viel freie Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit eine gewisse, nicht immer gleiche Zeit verstrich, während welcher die Säure auf das fein zertheilte, eine grosse Fläche bedeckende Kupfer lösend einwirkte. Diese Einwirkung mag auch Ursache gewesen sein, dass die Resultate der Electrolyse ein gewisses Schwanken zeigten und das Vertrauen in deren Sicherheit und Zuverlässigkeit anfangs etwas erschütterten. Erst nachdem erkannt ist, dass die Lösung kupferfrei bleibt, wenn der Cylinder nebst dem am Stative befindlichen Arme aus dem Becherglase gehoben wird, ohne die Schrauben der Ketten zu lösen und dass diess erst dann geschieht, wenn der mit Kupfer überzogene Cylinder in ein bereit stehendes, mit heissem Wasser gefülltes Glass getaucht wird, erhält man sehr befriedigende Resultate. Das Herausnehmen des Cylinders, Loslösen vom Stativ und Eintauchen in heisses Wasser muss fast gleichzeitig geschehen. Die Schnelligkeit der Operation, welche ohne Oeffnung der Kette leichter erreichbar ist, bleibt wesentlich. Das Abspülen in heissem Wasser, wobei sich Gyps- und

Salzränder lösen, das Abspülen im Alkohol und Trocknen bis ca. 75° R. ist in einigen Minuten geschehen, worauf das Auswiegen auf sehr genauer Wage und der Vergleich gegen den leer gewogenen Plantincylinder erfolgt. Ist der Platincylinder nach Ablösung des Kupfers durch Salpetersäure, Abspülen mit Wasser und Trocknen blank geblieben, so wird er sein Gewicht nicht verändert haben, Differenzen leiten auf Erforschung der Ursachen, die in Wägungsfehlern oder Ansatz von dünnen Niederschlägen bestehen können.

Zur Entwicklung des galvanischen Stromes empfiehlt Herr Luckow statt einer Meidinger'schen aus 4 bis 6 Elementen bestehenden Batterie die von dem Telegraphen-Inspector Herrn Krüger in Stettin angewendeten Elemente verbesserter Construction, und sagt darüber:

Das Element nach Krüger besteht in der von ihm angewendeten Form (Taf. I, Fig. 6) aus einem 6 Zoll hohen und 4 Zoll weiten Cylinderglase a, in dem ein 6 1/2 Zoll hoher und 2 Zoll weiter Cylinder b aus Kupferblech, besser Walzblei, steht, dessen oberer Rand etwas trichterförmig ausgeschweift, dessen unterer Rand aber so weit eingekrämpt ist, dass derselbe genau in den Bodenrand des Glases hineinpasst. Unten am Cylinder befinden sich vier, je zwei einander gegenüberstehende, 1 1/2 Zoll hohe, 1/2 Zoll weite Ausschnitte. Die Cylinder müssen bis auf die letzteren vollkommen dicht sein, die Kupfercylinder sind vernietet, die Bleicylinder verlöthet. Letztere sind vorzuziehen.

In der oberen Hälfte des Glases hängt an drei umgebogenen Kupferdrähten ein etwa 3 1/2 Zoll weiter und 2 3/4 Zoll hoher Zinkcylinder aus 2 Linien starkem Zinkblech (c). Man hängt denselben so tief in das Glas ein, dass sein unterer Rand 3 Zoll vom Boden des Glases absteht. Sowohl am oberen Rande der Kupfer- oder Bleicylinder wie an dem der Zinkcylinder ist ein dicker 6 Zoll langer Kupferdraht angelöthet. Diese Drähte bilden die Pole der einzelnen Elemente. Das Ansetzen der letztern ist sehr einfach: Man füllt das Glas bis auf 3/4 seiner Höhe mit Regenwasser, löst darin 5 Loth Bittersalz und setzt zuerst den Zinkcylinder, dann den Bleicylinder ein. Nachdem die Elemente auf den für die Batterie bestimmten ruhigen Standort gebracht worden sind, combinirt man sie zu Batterien von 4 bis 6 Elementen. Ihr Standort ist sehr zweckmässig auf etwa 3 Fuss vom Fussboden des Laboratoriums an der Wand angebrachten Bretter-Consolen von 6 Zoll Breite, unter denen sich für jede Batterie ein kleiner, oder für sämtliche angewandte Batterien ein grosser Arbeitstisch befindet. Taf. II Fig. 1 zeigt eine solche Aufstellung für eine Batterie aus 4 Elementen. Soll sie in Function treten, so wirft man eine Hand voll Kupfervitriolkrystalle in die Bleicylinder und schliesst den Strom, sobald die

Kupfervitriollösung bis an den Rand der Ausschnitte gestiegen ist. Die durchschnittliche Dauer einer fast ununterbrochen zu analytischen Zwecken benutzten Batterie ist $2\frac{1}{2}$ bis 3 Monate. Innerhalb dieser Zeit bedarf sie nur einer zeitweisen Speisung mit Kupfervitriol, von dem man eine neue Portion in die Bleicylinder wirft, sobald die vorherzugefügte sich fast gelöst hat. Die Cylinder ganz mit Kupfervitriol zu füllen, ist nicht zweckmässig. Die Stromstärke der Batterie ist theils von dem Salzgehalte und der Fähigkeit der Lösung, Kupfervitriol aufzulösen, theils von dem Stande der Kupferlösung in dem unteren Theile der Gläser abhängig. Je mehr, in Folge der Zersetzung des Kupfervitriols, Zinkvitriol in Lösung geht, um so mehr steigt die Leitungsfähigkeit der Lösung und um so mehr nimmt der Widerstand in den Elementen ab und die Stromstärke zu. In dem Grade aber, als die Lösung sich mit Zinkvitriol sättigt, vermindert sich die Fähigkeit derselben, Kupfervitriol aufzulösen und verdünnt sich die Kupferlösung durch beigemischte Zinklösung; in dem Grade nimmt die Stromstärke ab.

Man beobachtet daher in der ersten Wirkungsperiode der Batterie eine langsame Zunahme, in der letzten eine langsame Abnahme der Stromstärke.

Hat sich die Lösung mit Zinkvitriol gesättigt, so krystallisirt derselbe aus, und die Krystalle backen mit den Kupfervitriolkrystallen am Boden der Gläser zusammen.

Die Stromstärke ist dann so gering geworden, dass die Batterie nicht mehr benutzt werden kann. Bevor dieser Moment eintritt, lässt sich durch Abziehen des halben Volumens der concentrirten Lösung aus den Gläsern, und Ersatz derselben durch ein gleiches Volumen Regenwasser die Wirksamkeit der Batterie auf weitere 2 bis 3 Monate verlängern. Zum Abziehen benutzt man eine heberartig gebogene Glasröhre, deren kleinerer Schenkel 3 Zoll lang ist. An dem grösseren Schenkel ist ein Kautschukschlauch und an diesem ein Glasröhrchen zum Aufsaugen angebracht. Die nöthige Menge Regenwasser lässt man in einem dünnen Strahle am Rande des Glases zulaufen. Wenn der Zinkcylinder stark angefressen ist, oder wenn sich viel flockig, voluminös abgeschiedenes Kupfer am Boden der Gläser angesammelt hat, nimmt man die Batterie auseinander, reinigt die Theile und ersetzt den Zinkcylinder nöthigenfalls durch einen neuen. Bei ununterbrochener Benutzung der Batterie steigt die Kupferlösung nie über die Ausschnitte an den Bleicylindern, die Stromstärke ist dann lediglich von dem Salzgehalte der Lösung abhängig. Hat die Batterie jedoch einige Tage unbenutzt gestanden, so kann die Kupferlösung bis in die mittleren Schichten der

Gläser diffundiren und bis an die Zinkcylinder gelangen, an denen sich dann Kupfer in flockig voluminöser Form abscheidet. Schliesst man nun den Strom wieder, so beobachtet man anfangs eine erhebliche Zunahme der Stärke desselben gegen früher, wo die Kupferlösung ihre normale Höhe besass.

Der Strom einer in gutem Zustande befindlichen Batterie aus 4 Elementen neuerer Construction fällt stündlich durchschnittlich 0,100 Grm. metallisches Kupfer aus einer concentrirten Kupferlösung. Diese Menge verringert sich in dem Grade, als der Kupfergehalt der Lösung abnimmt.

Aus den in obiger Weise aus dem Kupferschiefer erhaltenen Lösungen wird, nach Herrn Luckow, bei einem Gehalte derselben von nicht über 0,09 Grm. Kupfer, diese Menge in 4 bis 4 $\frac{1}{2}$ Stunden bequem durch den Strom einer Batterie aus 4 Elementen ausgefällt.

Die Beschaffungskosten für 1 Element nebst Zubehör an Drahtschntüren, Klemmschrauben etc. veranschlagt derselbe auf einen Thaler, die Betriebskosten für ein solches per Jahr auf 28 Sgr.; nämlich für einen Zinkcylinder 15 Sgr., für 5 Pfd. Kupfervitriol — nach Abzug des Werthes des aus letzterem gewonnenen 1 Pfd. Kupfer à 10 Sgr. — 13 Sgr.

Nach den im Eislebener Laboratorium während eines Zeitraumes von ca. 9 Monaten angestellten zahlreichen Proben und dabei gemachten Erfahrungen zu urtheilen, werden die Batterien sehr conservirt und in guter Wirkung erhalten, wenn man sie recht sauber und stets geschlossen hält, auch dann, wenn sie nicht gebraucht werden. Man verhütet dadurch die Diffundirung der Flüssigkeiten und sichert sich einigermaassen gleichbleibende Stromstärken. Sehr zu empfehlen ist, nur dann Kupfervitriol in mässiger Menge zuzusetzen, wenn der früher zugefügte fast ganz in Lösung gegangen ist. Auch empfiehlt sich das Abspritzen der am oberen Theile der einzelnen Elemente auskrystallisirten Salze.

Ueber die Dauer der Zinkcylinder fehlen noch Erfahrungen; wie es scheint sind die Angaben des Herrn Luckow richtig, wenn die Batterien gut gehalten werden. Keinenfalls hat man Ursache über grossen Aufwand an Zink und Kupfervitriol zu klagen.

Was die Stromstärke betrifft, so ist es wichtig, dieselbe von Zeit zu Zeit zu messen.

Es hat sich herausgestellt, dass ungenügende Stromstärke eine oft recht lange Dauer der Fällungszeit beansprucht, obgleich im Allgemeinen schwache Ströme den Vorzug verdienen. Man construirte sich ein einfaches Voltameter, das man allwöchentlich ein bis zwei Mal zum Messen der Stromstärke jeder Batterie benutzte, wozu man hinlänglich Zeit während des Wiegens des ausgefallten Kupfers bis zum Wiedergebrauch des Apparates hat. Die Messungen sind sehr verschieden ausgefallen. Während einer halben Stunde erhielt man

durch Wasserzersetzung zwischen 9 und 50 CC. wechselnde Mengen Knallgas. Die Bestimmung der Minimalgrenze möchte zweckmässig sein, festgestellt ist sie noch nicht. Sie muss schwanken je nach der zu bestimmenden Kupfermenge. Im Allgemeinen hat sich gefunden, dass schwache Ströme, welche durch 9 bis 10 CC. Knallgas pro 30 Minuten am angewendeten Voltameter repräsentirt wurden, die Fällungszeiten zu sehr ausdehnten, starke dagegen die Sauerstoffgasentwicklung an der Spirale in einer Weise vermehrten, dass die Flüssigkeiten trübe, und Schnüre von Rückstand in die Höhe gezogen wurden. Soviel lässt sich aus den Strommessungen, verglichen mit den erhaltenen Resultaten, entnehmen, dass die Intensität des Stromes innerhalb ziemlich weiter Grenzen sich bewegen kann, ohne dass die Methode an Genauigkeit verliert. Bei einer Stromstärke, die durch das angewendete Voltameter mit 16 bis 25 CC. Knallgasentwicklung in 30 Minuten bezeichnet wurde, ging die Fällung recht gut und ohne Störungen von Statten. Diese Erfahrung hatte zur Folge, dass man die Batterien aus 3 Elementen zusammenstellte, welche Zahl vollkommen genügte, während der Strom von 4 Bleizinkelementen sich oft als zu stark erwies. Eine Kupfereisenbatterie liefert weit schwächere Ströme, als eine Bleizinkbatterie von gleich viel Elementen, selbst dann, wenn erstere grössere Dimensionen als letztere hat. Bleizinkbatterien nur aus 2 Elementen bestehend, geben viel zu schwache Ströme.

Seit mehreren Monaten sind im Eislebener Laboratorium 9 Bleizinkbatterien, meist aus 3 Elementen bestehend, in steter Thätigkeit, und liefern täglich (24 Stunden) 18 Proberesultate, 9 während der Tages-, ebensoviel während der Nachtstunden. Der Laborant würde mit Leichtigkeit mit 12 Batterien zu arbeiten vermögen, also täglich 24 Proben zu erledigen im Stande sein.

Schlussbemerkungen.

Die Kupferbestimmung auf dem Wege der Electrolyse hat grosse Vorzüge vor anderen Bestimmungsmethoden, wenn sie unter Beobachtung der als nothwendig erkannten Vorsichtsmaassregeln durchgeführt wird. Sie ist jedenfalls der Vervollkommnung fähig und wird sich hoffentlich auch auf vielfach zusammengesetzte Erze, Producte und Legirungen Anwendung verschaffen. Im Wesentlichen bestehen die Vorsichtsmaassregeln in genauem Ein- und Auswiegen, in Sorgfalt gegen Verspritzung beim Auflösen und Füllen, in richtigem Einstellen des Platincynders in die Flüssigkeit, in schneller Entfernung des mit Kupfer belegten Platincynders aus der Säure und Eintauchen in heisses Wasser, und in Geschlossenhalten und Reinlichkeit der Batterie, die auf ihre Stromstärke allwöchentlich ein bis zweimal zu prüfen ist.

Arbeitet man in dieser Weise, so stellen sich gegen andere Kupferbestimmungsmethoden mannichfache Vortheile heraus, welche hier angedeutet werden.

- a) Das Arbeiten mit nur 2 Grm. Substanz erleichtert die Lösung, lässt leicht erkennen, ob der Aufschluss vollständig ist und führt zu sehr geringer Säureconsumtion.
- b) Die Austreibung der wenigen Tropfen freier Schwefelsäure geschieht auf dem Sandbade; alle Arbeiten erscheinen reinlich, sogar elegant, die im Laboratorium Beschäftigten werden nicht von Dämpfen belästigt.
- c) Alle Erscheinungen von Anfang bis zu Ende der Probe lassen sich mit den Augen verfolgen und so controliren, dass man beurtheilen kann, ob alles in Ordnung, oder Zweifel an der Richtigkeit vorliegen. Beobachtet man gute Zersetzung ohne Verspritzen, sitzt das Kupfer fest und mit seiner eigenthümlichen Farbe ohne Salzrand auf dem Platin und ist die Flüssigkeit frei von Kupfer (was nach den Seite 29 und 30 angegebenen Methoden zu prüfen ist), so kann man von der Richtigkeit der Probe überzeugt sein.

Directe Bestimmung reinen metallischen Kupfers (unreines verräth sich sofort durch schmutzige Farbe) hat grossen Werth und führt zu scharfen Resultaten. Diese werden auch für die vorliegenden Zwecke, und wahrscheinlich für eine Menge Erzsarten, deren Kupfergehalt eine gewisse Grenze nicht überschreitet, und in denen die mit dem Kupfer fallenden Metalle fehlen, mit Rücksicht auf die grosse Zahl gleichzeitig anzustellender Proben in kurzer Zeit erreicht, wenn gleich die Einzel-Probe bis zu 10 Stunden Zeit verlangt. Gewissermaassen ist durch Electrolyse die Klage beseitigt, dass kurze Kupferbestimmungsmethoden nicht genau, genaue nicht kurz seien.

- d) Die Möglichkeit durch einen oder mehrere Probirgehilfen ohne besondere wissenschaftliche Ausbildung je nach der Zahl der Batterien und unter Zuhülfenahme der Nacht, während welcher Aufsicht unnöthig ist, eine sehr ansehnliche Menge Proben täglich erledigen zu können, — die Thatsache, dass kaum mehr als ein kleines Becherglas für jede Probe zu reinigen, also Hülfeleistung und Bruch kaum nennenswerth ist, eine Ueberanstrengung des Laboranten nicht vorkommt, während der Fällungszeit zwei Reihen Proben vorbereitet und aufgeschlossen werden können, sind Vorzüge welche ihren Werth haben.
- e) Neben der Billigkeit — die einmalige Hauptausgabe besteht

in Beschaffung der Batterie nebst Platincylinde und Spirale, deren Abnutzung gering erscheint — ist die Electrolyse, besonders für den vorliegenden Zweck, die Schmelzwürdigkeit der Schiefer festzustellen, deshalb eine gute Bestimmungsmethode, weil sie nie zu hohe Gehalte gibt, und wenn diess der Fall wäre, Indicien auftreten müssen, welche das falsche Resultat, besonders durch das anormale Ansehen des gefällten Kupfers, anzeigen und zur Wiederholung der Probe auffordern. Ein Schwanken der Resultate gegen die Wahrheit nach zwei Seiten hin kommt in der That kaum vor. Bei regelmässigem Verlauf der Arbeiten sind Doppelproben entbehrlich und nur — wie bei jedem Probirverfahren — nöthig, wenn es sich um sehr genaue Ermittlung handelt.

Herr Luckow fixirte die Zeit bis zum Fällen des Kupfers für eine Probe auf höchstens $1\frac{1}{2}$ Stunden, für die Ausfällung bis zum Wiegen auf 4 — $4\frac{1}{2}$ Stunden und mithin die Dauer der Analyse auf 5 bis 6 Stunden, während welcher Zeit auch mehrere Proben gleichzeitig zu beendigen wären. Er folgerte daraus, dass täglich von früh bis Abends mit 9 kleinen Batterien 18 Proben zu beendigen seien und dass unter Zuhülfenahme der Nacht dieses Resultat schon mit 6 Batterien erreichbar wäre. Diese Voraussetzung hat sich nicht bestätigt, da, wie schon bemerkt, zwar zuweilen, aber nicht immer die Fällung in 4 bis 5 Stunden, wohl aber sicher in 8 Stunden beendet ist, die Sicherheit aber verlangt, dass der Process nicht durch Beschleunigung an Vertrauen verliert. Man kann wohl mit 18 Batterien in 12 Arbeitsstunden 18 Proben beenden, aber bis jetzt nicht sagen, dass eine Probe in 6 Stunden unter allen Umständen richtig zu machen wäre; sie braucht in der That 10 Stunden. Dagegen lassen sich mit 9 Batterien in 24 Stunden 18, mit 12 Batterien 24 Proben ohne Anstrengung durch eine Person durchführen. Die Arbeitstheilung ist dabei zweckmässig folgende:

Der Laborant findet früh beim Antritt die 9 bis 12 durch Säuren aufgeschlossenen Proben erster Reihe in den Bechergläsern vor, welche Tags vorher vorbereitet wurden. Er setzt sie zur Fällung an und lässt die Batterien 8 Stunden wirken. Während der Fällungszeit werden 18 bis 24 neue Proben, die 2te und 3te Reihe, eingewogen, gebrannt, aufgeschlossen und zur Seite gestellt. Nachmittags wiegt man das Kupfer von der Tagesfällung, die 2te Reihe wird sodann für die

Nachtfällung der Einwirkung des galvanischen Stromes ausgesetzt und am anderen Morgen gewogen, die dritte Reihe zur Fällung angestellt und die 4te und 5te Reihe wieder vorbereitet.

Ausdehnung der Electrolyse auf kupferreiche Substanzen.

Eingangs dieser Abhandlung ist der Schwierigkeiten und Umständlichkeiten gedacht, welche bei Durchführung der schwedischen Kupferprobe auftreten. Es lag der Wunsch nahe auch diese Probe abzuwerfen und durch eine einfachere, weniger Zeit raubende, leicht ausführbare, aber sichere Resultate gebende Probe zu ersetzen. Dahin zielende, zahlreiche Versuche, mittelst der Electrolyse zum Ziele zu gelangen, sind bereits im Eislebener Laboratorium angestellt. Man hat gegründete Hoffnung, das electrolytische Verfahren auch für kupferreiche Substanzen anwenden zu können und diejenige Genauigkeit zu erreichen, welche unerlässlich ist, d. h. sich in Differenzen bewegt, die $\frac{1}{10}$ % des Kupfergehalts nicht übersteigen.

In der für Schieferproben mit geringem Kupfergehalt beschriebenen Art und Weise zu arbeiten, war mit Spursteinen nicht möglich. Man erhielt in der Regel zu wenig Kupfer, selten zu viel durch ausgeschiedenes Silber, von welchem die einige 60 Proc. Kupfer führenden Spursteine $\frac{3}{10}$ — $\frac{4}{10}$ Proc. enthalten. Es fand sich, dass das Silber entweder vollständig mit dem Kupfer ausgefällt, oder abgeschieden werden muss, ehe der galvanische Strom einwirkt. Die Abscheidung ist deshalb schwierig, weil jede Spur von Salzsäureüberschuss die Ausfällung des Kupfers in fester Gestalt stört, man muss sich deshalb eine sehr verdünnte Salzsäure bereiten und darf aus einer Bürette nur soviel zusetzen, als zur Bildung von Chlorsilber nöthig ist. Da das Silber aus den Spursteine stets genau bestimmt wird, so lässt sich dieser Forderung durch Rechnung leicht genügen. Will man das Silber galvanisch mitfällen und später in Abzug bringen, so muss man mit vollständig chlorfreien Säuren arbeiten. Eine andere Schwierigkeit, zu vermeiden, dass sich das Kupfer nicht locker an das Platinblech ansetzt, musste beseitigt werden. Nothwendig war ferner die Vergrößerung der Oberfläche des Platincylinders zur Aufnahme grosser Kupfermengen aus 2 Grm. Substanz behufs Abkürzung der Fällungszeit; ferner die Vermeidung jeder lösenden Einwirkung der Salpetersäure auf die grosse Fläche nach Unterbrechung des Stromes durch eine besondere Proce-
dur; ferner die Ermittlung passender Stromstärke unter Vermeidung

von Spritzverlusten; endlich die Bestimmung des Verdünnungsgrades der Salpetersäure, deren Stärke mit der Ausfällung grosser an Salpetersäure gebundener Kupfermengen zunimmt.

Zur Zeit hat man gefunden, dass es zweckmässig ist in folgender Weise zu verfahren.

1. Es werden 2 Grm. Substanz mit Salpetersäure vorsichtig und unter Vermeidung jedes Verlustes so lange digerirt bis sich der Schwefel in kleinen Kugeln abscheidet.
2. Nach Fällung des Silbers durch einige CC. von 2,22 CC. auf 1000 CC. mit Wasser verdünnter Salzsäure, von welcher 1 CC. = 1 Mgrm. Silber fällt, und Neutralisation mit Ammoniak erfolgt Zusatz von 15 bis höchstens 20 CC. Salpetersäure und Filtration in ein Becherglas unter Wasserzusatz bis zur Marke von 200 CC. Inhalt. Schwefelsaure Salze sind thunlichst zu vermeiden.
3. Die galvanische Ausfällung des Kupfers geschieht durch eine Batterie von 5 kleinen oder 4 etwas grösseren Bleizinkelementen. Wenn das zur Messung der Stromstärke benutzte Voltameter 50 bis 75 CC. Knallgas in 30 Minuten lieferte, so verlief die Abscheidung normal. Schwächere Ströme verzögerten die Fällung oder fällten das Kupfer nicht vollständig, stärkere bewirkten oft lockeren Ansatz des Kupfers, bleigraue unansehnliche Farbe desselben und starkes Spritzen, gegen welches zur Vermeidung von Verlusten besondere Vorkehrungen getroffen werden mussten.
- 4) Wichtig und unerlässlich ist der Abzug der sauren Flüssigkeit vor dem Entfernen der Leitungsdrähte, weil sonst die lösende Einwirkung der Salpetersäure auf das gefällte Kupfer unvermeidlich wird und diese Einwirkung um so störender auftritt, je grösser die Fläche des Platincylinders ist, welche man für kupferreiche Substanzen zu geben gezwungen wird. Man entfernte die Flüssigkeit unter Fortwirkung des Stromes dadurch, dass man einen mit langem Rohre versehenen Trichter so in das Glas stellte, in welchem sich die entkupferte Flüssigkeit befand, dass die Röhre den Boden des Glases berührte, — durch den Trichter aus einem Gefäss Regenwasser zulaufen liess, welches die saure Flüssigkeit verdrängte und unter dem Rande des Glases durch das daselbst angebrachte Loch auszufliessen zwang. Der Abfluss des Wassers durch den Hahn dauerte so lange, bis das untergestellte grosse Becherglas fast vollgelaufen war. Erst dann wurde der galvanische Strom durch Lösen der Klemmschrauben unterbrochen, der Platincylinder herausgenommen, in heissem Wasser, dann in

Alkohol abgespült und endlich schnell bei mässiger Temperatur getrocknet und gewogen. In dieser Weise gefällt, setzt sich das Kupfer gleichmässig stark, fest und glänzend am Platin ab. — Die Fig. 2, Taf. II macht den Apparat und die Gestalt der Platinspirale ersichtlich. Die Behauptung, dass man durch den galvanischen Strom das Kupfer auf dem angegebenen Wege nicht vollständig extrahiren könne, hat sich auch bei reichen Substanzen als irrig erwiesen, die Abscheidung gelingt vollkommen, wenn man die Ursachen des Misslingens erforscht und die nöthigen Vorsichtsmaassregeln nicht ausser Acht lässt, sondern wie beschrieben verfährt. Die Abscheidung in der Flüssigkeit zurückgebliebener Kupferreste durch passende Reagentien und nochmalige Behandlung der sie gelöst haltenden Flüssigkeit durch den galvanischen Strom lässt sich vermeiden und würde viel zu umständlich sein. Die Versuche grössere Mengen Kupfer electrolytisch richtig zu bestimmen sind noch nicht abgeschlossen, sondern werden, voraussichtlich mit gutem Erfolg, im Eislebener Laboratorium fortgesetzt.

Nachtrag.

Während vorstehende Abhandlung zum Druck vorbereitet wurde, erschien in Dinglers polytechnischem Journal Bd. 190 Heft 3 eine Abhandlung: „Ueber vergleichende Prüfung einiger älteren Kupferbestimmungsmethoden, nebst Angabe einer neuen maassanalytischen Bestimmungsmethode, von Dr. H. Schwarz.“ Nachdem Heft 4 des angezogenen Bandes den Schluss jener Abhandlung gebracht, erfordert der Schlusspassus derselben eine specielle Erwiderung, aus welcher zu ersehen ist, warum die zwar gelehrte, aber von sehr unpraktischen Vorschlägen begleitete Methode des Herrn Dr. Schwarz, auf deren „Neuheit“ der Verf. ein ungehörliches aber nicht entscheidendes Gewicht legt, keine Berücksichtigung finden konnte.

Zuvörderst ist die Behauptung unrichtig, dass diese bisher noch nicht bekannte Methode der Prüfung angeblich nicht unterzogen worden sei, weil xanthogensaures Kali nicht von den Fabriken bezogen werden könne. Hätte es in der Absicht gelegen, mit xanthogensaurem Kali zu arbeiten, so kann sich Herr Dr. Schwarz versichert halten, dass die genannte Verbindung auch ohne seine, grösseren Werken entlehnte Vorschrift zur Darstellung jenes Präparates von den im hiesigen Laboratorium thätigen und wissenschaftlich ausgebildeten Personen bereitet

worden wäre. Specielle Gründe für Nichtprüfung des Schwarz'schen Verfahrens sind folgende:

- a) nach pag. 301 des 4. Heftes vom 190 Bd. des Dingler'schen Journals ist derjenige Weg, den Herr Dr. Schwarz für die Praxis am meisten empfehlen möchte, folgender: Bei armen Erzen werden 10 Grm., bei mittleren Erzen etwa 2 bis 3 Grm., bei reichen Erzen 1 Grm. abgewogen! Leider hat Herr Dr. Schwarz das Mittel anzugeben vergessen, mit Hülfe dessen es möglich wird, einem schwarzen Schieferpulver a priori anzusehen, zu welcher Classe dasselbe zu zählen sein möchte.

Schon die erste und eine Forderung kennzeichnet die Nichtanwendbarkeit seines Verfahrens für die Praxis.

- b) Da xanthogensaures Kali neben Kupfer auch Blei, Eisen, Nickel und Kobalt fällt, so muss das Kupfer von diesen Metallen zunächst abgeschieden werden.

Herr Dr. Schwarz wählt zu diesem Behufe die allen Chemikern längst als unvollkommenste Art bekannte Abscheidung mit Ammoniak, deren Unvollkommenheiten „sich indessen“, wie er angibt „in keinem Falle so gross gezeigt, dass die Grenzen, welche die Preisaufgabe gezogen, dadurch überschritten worden wären.“ Hier hat man jedoch andere Erfahrungen gemacht und auch anderwärts bei Prüfung ähnlicher Vorschläge constatirt, dass für die generelle Natur der Mannsfelder Schiefer dieser Abscheidungsmodus durchaus unanwendbar ist. Auf analytischem Wege wurde der Kupfergehalt dreier Schiefersorten genau bestimmt zu

	0,373 Proc.	3,670 Proc.	12,330 Proc.			
				Proc.	Proc.	Proc.
α. Die erste Uebersättigung der Schiefersolution mit Ammoniak entzog dem Eisenoxyd etc.				0,321	3,474	11,624
β. Dergut ausgewaschene Niederschlag von α in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, gab Lösung worin				0,030	0,184	0,664
				0,351	3,658	12,288

	Proc.	Proc.	Proc.
Uebertrag	0,351	3,658	12,288
γ . Der Niederschlag von β wieder in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt, gab Lösung, worin noch	0,018	0,019	0,053
Summa	0,369	3,677	12,341

Der Rückhalt des Niederschlags an Kupfer übersteigt also bei einmaliger Fällung schon die Grenzen, welche die Preisaufgabe stellt, so dass zweimalige Fällung unerlässlich wird. Diese lästige Arbeit sucht Herr Dr. Schwarz pag. 302 l. c. durch Einführung einer unzuverlässigen „Correction“ zu umgehen!! Was nützt aber ein scharfer Bestimmungsmodus, wenn eine Methode von solchen Prämissen ausgeht, als höchstens anmaassende und unbegründete Behauptungen in die Welt zu schicken, wie eine solche der Schluss-Satz der Abhandlung des Herrn Dr. Schwarz ausdrückt: „dass man mit dieser „neuen Methode eine Genauigkeit erreicht, welche auf den „bisherigen Wegen nicht erreicht werden konnte.“

- c) Der an und für sich mit den Rücktitirungen umständliche maassanalytische Fällungsmodus des Kupfers mit xanthogensaurem Kali wird durch vorgängige annäherende Bestimmung des Kupfers mit Cyankalium aus der ammoniakalischen Schiefersolution für die praktische Ausführung noch werthloser.

Dieser Leitstern versagt ausserdem für die generelle Natur des Schiefers seinen Dienst, da alles Zink, welches bis zu 12 Proc. in den Schiefen auftritt, in jener ammoniakalischen Lösung zugegen ist, und da bei solchen Umständen bekanntlich die Methode mit Cyankalium ganz unbrauchbare Resultate gibt. —

Uebrigens ist auch das Klarschütteln keine angenehme wohl aber sehr zeitraubende Arbeit.

Was Herr Dr. Schwarz über die Verbesserungen der Luckow'schen Probe sagt, kann als genügend nicht betrachtet werden, und ist deshalb einfach auf das Referat zu verweisen. Wenn schliesslich der gelehrte Herr so „auffallend“ findet, dass ein Beamter der Gewerkschaft den Preis erhielt, noch dazu für eine Methode, welche bloss eine Combination älterer Verfahrensweisen ist, so diene ihm zur Antwort, dass das Concurrenzausschreiben vom 6. Mai 1867 die Betheiligung

gewerkschaftlicher Beamten nicht ausschliesst, jeder Bewerber sich somit deren Concurrnz gefallen lassen musste, ferner absolut neue Verfahrungsweisen gar nicht, sondern nur praktisch brauchbare verlangt wurden, und die Reaction xanthogensaurer Salze auf Kupferoxydlösungen auch keine Entdeckung des Herrn Dr. Schwarz, sondern eine schon lange bekannte Erfindung von Zeise ist, die ebenfalls bloss erst für die Technik Anwendung finden sollte.

Es wäre auch höchst unpraktisch gewesen, wenn man nach den Intentionen des Herrn Dr. Schwarz von der Bethheiligung an der Concurrnz gerade diejenigen Personen hätte ausschliessen wollen, welche auf Grund ihrer vielfachen Erfahrungen ganz besonders qualificirt erscheinen mussten, diesen Gegenstand zu verfolgen. Wenn endlich das qu. Verfahren zuletzt als „unerhört“ bezeichnet wird, so dürfte nach objectiver Beurtheilung aller in Betracht kommenden Verhältnisse in der That vielmehr die Logik „unerhört“ erscheinen, welche zu solchem Schlusse führt.

Wo es so wie hier auf der Hand lag, wo die vielfachen Erfahrungen im Eislebener Laboratorium eine klare Einsicht gestatteten, wo die Literatur bereits entschieden hatte, dass die betreffenden Vorschläge zu einem günstigen Resultate nicht führen konnten, da musste die Prüfung zur Vermeidung von nutzloser Arbeit unterbleiben. Sie kann indessen jederzeit nachträglich vorgenommen werden, wenn Jemand sich finden sollte, der den Wettkampf wagt und die Kosten riskirt. Die Mannsfeldische Gewerkschaft hat sogar in vorliegendem Falle mehr gethan, als nach der Bekanntmachung des Preisausschreibens gefordert werden konnte, indem noch eine zweite Methode honorirt wurde. Sie hat damit offenbar nicht bloss in ihrem Interesse gehandelt, sondern auch der Technik im Allgemeinen ein Opfer gebracht. Ueber den Werth beider prämiirten Kupferbestimmungsmethoden, wenn sie, wie unter allen Umständen nöthig, mit Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt werden, kann es auch für qualificirte dritte Personen nicht schwierig sein, bald ins Klare zu kommen.

Durch die Preisaufgabe ist für die Mannsfelder Schiefer der beabsichtigte Zweck vollkommen erreicht worden.

Inzwischen wird wohl auch noch manches andere Kupfer-Berg- und Hüttenwerk das Bedürfniss fühlen, schnell und mit genügender Sicherheit den Kupfergehalt von Erzen und Produkten bestimmen zu können.

Es lässt sich deshalb annehmen, dass die von verschiedenen Seiten gemachten Vorschläge noch weiter geprüft und durch zweckmässige

Abänderungen die empfohlenen Methoden auch für andere Erze etc. brauchbar gemacht werden.

Apparat zur Entwicklung von Schwefelwassertoff-, Wasserstoff und Kohlensäuregas.

Von

Clemens Ullgren.

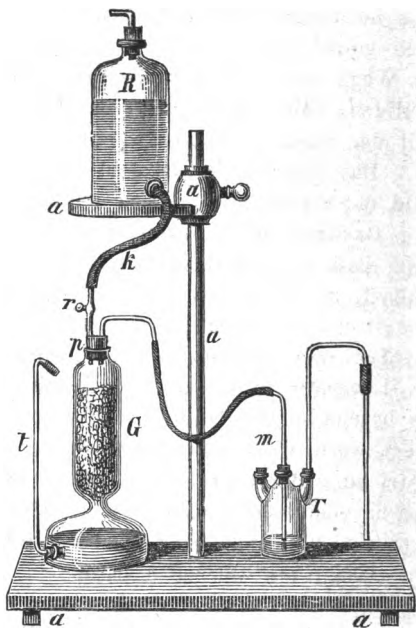
Bei der Construction der Gasentwickelungs-Apparate zum Bedarf der Laboratorien ist man im Allgemeinen demselben Princip gefolgt, das bereits für das Döbereiner'sche Wasserstoff-Feuerzeug zu Grunde gelegt worden, nämlich: den eigenen Druck des entwickelten Gases die Zuströmung der Säure zum Zink, Schwefeleisen etc. reguliren zu lassen. Man hat dadurch gesucht, eine constante Gasentwickelung zu gewinnen, deren Schnelligkeit von Anfang an durch die Stellung des Hahns, der dem Gase Abzug aus dem Apparate verschafft, bestimmt wird. Ohne die Vortheile, welche diese Apparate besitzen mögen, in Abrede stellen zu wollen, muss ich dennoch bemerken, dass selbige nach den von mir gemachten Erfahrungen nicht ganz befriedigend gewesen sind, und zwar hauptsächlich wegen zweier schwachen Punkte derselben, theils in Betreff unvollkommener Dichtigkeit in denjenigen Theilen des Apparats, worin das Gas, dessen Druck ein Gegenwicht gegen die zuströmende Säure bilden soll, sich befindet, theils in Betreff der Vermischung der Säure mit der gebildeten Salzsolution, wodurch die Wirksamkeit der Säure zu schnell abgeschwächt wird.

Ich bin daher, bei der Einrichtung neuer Gasentwickelungs-Apparate für das hiesige Laboratorium, von folgenden Grundsätzen ausgegangen: 1) die Säure in einen besonderen Behälter zu thun, vollkommen von der Gasentwickelungsmaterie abgetrennt; 2) Moderiren der Schnelligkeit des Gasstromes dadurch, dass der Zulauf der Säure direct regulirt wird; 3) die gebildete Salzsolution so vollkommen als möglich von der Gasentwickelungsmaterie abzusondern.

Die Einrichtung, welche die Apparate erhalten haben, um die damit beabsichtigten Zwecke zu erfüllen, wird man aus der beigefügten Zeichnung ersehen können, die einen Schwefelwasserstoff-Apparat darstellt, wie selbiger während der letzten Jahre im hiesigen Laboratorium angewandt worden ist. *a* ist ein hölzernes Gestell, welches die verschiedenen Theile des Apparats trägt. *R* ist der für die Säure bestimmte Behälter; hierzu wird eine dermaassen verdünnte Salzsäure angewandt, dass sie zu rauchen aufgehört hat. Dieselbe Art Säure verwendet man auch zum Wassertoff- und Kohlensäure-Apparat. *G* stellt das Gasentwickelungs-Gefäss dar, dessen oberer cylindrischer Theil Schwefeleisen in kleinen Stücken enthält, die durch einige Glasstücke am Niederfallen in den anderen, erweiterten Theil, der als Behälter für die gebildete Salzsäurelösung dient, verhindert werden.

Das Gefäss *R* ist oben durch einen mit einem Glasrohr versehenen Kork unvollkommen verschlossen. Ein starkes Kautschukrohr *k* ist mittelst eines metallenen Drahts um eine Tubulatur am Fusse des Gefässes befestigt und mit seinem anderen Theil mit dem Rohr des Glashahns *r*, das in den Kautschukstopfen *p* eingepasst ist, vereinigt. Dieser Hahn dient dazu, den Zufluss der Säure in das Gasentwickelungsgefäss zu reguliren. Fast unmittelbar nachdem die ersten Tropfen auf das Schwefeleisen herabgefallen sind, beginnt die Gasentwickelung, die sich mittelst des Hahnes *r* sehr leicht bis zu der Schnelligkeit, die man wünscht, reguliren lässt. In Folge der Dimensionen des Behälters *R*, ungefähr 11 Centimeter im Diameter und 20 Centimeter hoch, sammt der Lage des Hahnes, die bedeutend unter dem Behälter ist, wird die Veränderung in der Schnelligkeit des Gasstromes, die dadurch, dass das Niveau in *R* nach und nach sinkt, ver-

Fig. 1.



$\frac{1}{10}$ der natürlichen Grösse.

anlasst werden kann, für alle gewöhnlichen Operationen so gut als keine. Während die Säure langsam auf das Schwefeleisen herabfließt, gewinnt sie Zeit fast vollständig gesättigt zu werden und sammelt sich im unteren Theile von G. als Salzsolution. Diese kann abgezapft werden dadurch, dass man das in einem Kautschukstopfen bewegliche Rohr t in eine horizontale Lage herabbeugt und diejenige Junctur, womit es sonst oben geschlossen ist, entfernt. Falls es nöthig sein sollte, ist nichts im Wege, im Laufe der Gasentwicklung diese Abzapfung zu bewerkstelligen. Man beschleunigt in diesem Falle nur etwas die Schnelligkeit der Gasentwicklung.

Das entwickelte Gas geht weiter durch die Waschflasche T. Sobald der Strom unterbrochen werden soll, wird der Hahn r geschlossen. Der Gasstrom hört sodann nach ungefähr einer Minute auf. Wünscht man diese geringe Gasmenge, die sich nach Schliessung des Hahns entwickelt, abzuleiten, ist diess leicht zu bewerkstelligen dadurch, dass man anstatt des einfachen Rohrs m, welches zur Waschflasche leitet, ein T-rohr nebst einem Ableitungsschlauch mit Quetschhahn anwendet, oder auch dadurch, dass man in der dritten Tubulatur an der Waschflasche ein einfaches Ableitungsrohr anbringt, dessen in die Waschflasche eingeschobenes Ende zugeblasen, an der Seite aber mit einem Loche versehen ist; dieses Loch wird, wenn man das Rohr etwas höher emporzieht, vom Kautschukstopfen geschlossen, wird aber wieder frei, sobald das Rohr hinuntergeschoben wird.

Wenn ein solcher Apparat eine längere Zeit angewandt worden, tritt der Fall ein, dass die Säure, welche in das Gasentwickelungsgefäss herabträufelt, einen offenen Weg durch das Schwefeleisen, den Zink etc. findet, so dass sie nicht ferner in hinreichende Berührung mit der Gasentwicklungsmaterie geräth. Rücksichtlich der Wasserstoff- und Kohlensäure-Apparate ist diesem Fehler durch ein gelindes Schütteln des Entwicklungs-Cylinders leicht abzuhelpen; das Schwefeleisen dagegen muss durch einen eingebrachten eisernen Draht in seine rechte Lage versetzt werden.

Man wird übrigens finden, dass diese Apparate leicht und zu einem billigen Preise angeschafft werden können und ich hege die Hoffnung, dass sie in ihrer Anwendung sich auch an anderen Orten befriedigend ausweisen werden.

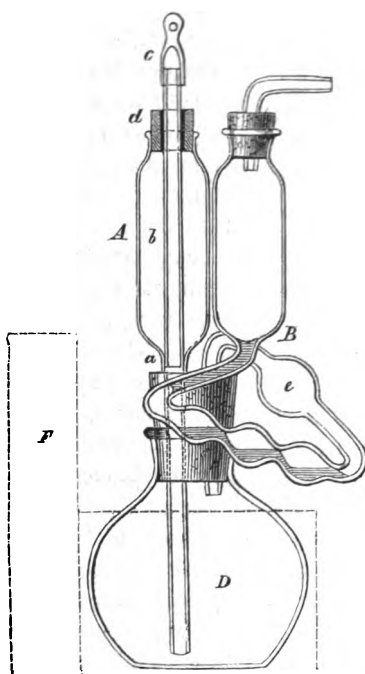
Stockholm, den 31. Sept. 1868.

Eine modificirte Form des Fresenius-Will'schen Apparates zur Bestimmung von Kohlensäure.

Von

C. Ullgren.

Fig. 2.



$\frac{1}{2}$ der natürlichen Grösse.

gehört hat, wird D erwärmt, die Haube c weggenommen und das Rohr b mit einem Chlorcalciumrohr verbunden, worauf man eine hinlängliche Menge Luft durch den Apparat saugt.

Die Kohlensäure wird vollständig getrocknet, auch wenn die Gasblasen in B sehr schnell auf einander folgen und die Flüssigkeit in D warm ist.

A in Fig. 2 ist das Rohr, welches die für die Zersetzung erforderliche Säure enthält; sie wird durch das bei a eingeschliffene Rohr b am Ausfließen gehindert. Dieses Rohr ist oben durch die eingeschliffene Haube c verschlossen. Wenn die Säure in A eingefüllt werden soll, wird der Kautschukstopfen d, der an das Rohr b nicht dicht anschliesst, weggenommen. B ist das Rohr, welches zum Trocknen des entweichenden Gases dient; es wird mit so viel Schwefelsäure angefüllt, als die Kugel e beim Zurtücksaugen zu fassen vermag.

Nachdem die Kohlensäure-Entwicklung auf-

Zur bequemen Handhabung des Apparats hat derselbe seinen Platz in einem kleinen Gestell aus lackirtem Blech, das in der Zeichnung durch punktirte Linien angedeutet ist.

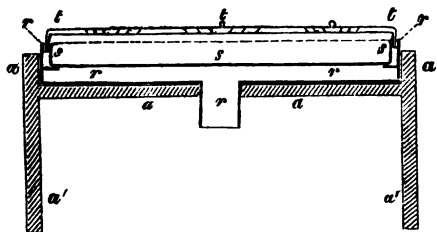
Im Cylinder F., dessen Weite zum Kautschukstopfen des Gefässes D passt, kann das obere Rohrsystem je nach Bedürfniss bei Seite gestellt werden. *)

Wasserbad für mehrere kleine Abdampfschalen, mit nur einer einfachen Gaslampe erwärmt.

Von

C. Ullgren.

Fig. 3.



$\frac{1}{10}$ der natürlichen Grösse.
Die Breite der halben Länge.

s in Fig. 3 ist ein länglicher Behälter aus Kupfer, der das Wasser enthält; r ist ein eben solcher etwas grösserer Behälter, der sich unten mittelst des Rohres r öffnet, in welches die Flamme einer Bunsen'schen Gaslampe hineingeführt wird. Der Behälter s ruht auf Vorsprüngen, die aus dem Gefässe r hervorgehen.

Etwas höher hinauf an der inneren Seite des Behälters r befindet sich eine Leiste, worauf der Deckel t aus verzinnem Kupfer oder aus Porzellan ruht. Derselbe ist mit runden Oeffnungen versehen, um die Abdampfschalen in Empfang zu nehmen; die Oeffnungen können übrigens mit Ringen und kupfernen oder porcellanen Deckeln geschlossen werden. a ist ein hölzerner Behälter, in der Form eines gewöhnlichen Schemels, welcher das Wasserbad trägt. Die herablaufenden Giebel desselben dienen als Füsse.

Es ist deutlich, dass die Wärme von den Lampengasen, die zwischen r und s und zuletzt unter t hinströmen, auf diese Weise sehr wohl zu gute gemacht werden. Das Wasser wird in den Behälter s durch ein Loch in der einen Ecke des Deckels eingegossen. Mittelst eines durch den Deckel führenden Glasrohrs kann man auch leicht das Wasser in s in Verbindung mit einem geeigneten anderen Wasserzufusse bringen, um ein constantes Niveau zu erhalten.

*) In Betreff ähnlicher Modificationen des Apparates zur Kohlensäurebestimmung von Geissler u. A. vergl. meine Anleit. zur quant. Anal. 5te Aufl. S. 366. R. F.

Ueber die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwassern mittelst Jodlösung.

Von

G. C. Wittstein.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwassern mittelst Jods hat eine gewisse Berühmtheit erlangt; es war daher nicht zu verwundern, dass einer meiner Praktikanten, der eine solche Bestimmung vornehmen wollte, und dem ich hinsichtlich der Ausführung zunächst die Wahl der Methode überliess, sich sofort für jene entschied, und erst dann dieselbe wieder aufgab, nachdem ich meine Bedenken dagegen geäußert hatte. Im allgemeinen Interesse halte ich für geboten, diese Bedenken nun auch öffentlich zur Sprache zu bringen.

Unter den neuen Präparaten, welche in die (1850 erschienene) zweite Auflage meiner Präparatenkunde aufgenommen werden sollten, befand sich auch das Jodoform, und bei Ermittlung der zur zweckmässigsten Darstellung desselben zu gebenden Vorschrift sah ich mich veranlasst, auch das Verhalten des Jods zu kohlen-saurem Kali näher zu studiren. Was ich damals darüber beobachtet, ist nicht bloss der zweiten, sondern auch den beiden folgenden Auflagen einverleibt worden, scheint aber seine Wirkung nicht über die Sphäre der pharmaceutischen Praxis hinaus ausgeübt zu haben, weshalb eine Recapitulation desselben jetzt hier um so mehr erforderlich sein dürfte.

„Jod löst sich in einer wässerigen Solution von kohlen-saurem Kali in sehr beträchtlicher Menge auf, man pflegt aber anzunehmen, dass dabei entweder gar keine oder nur eine sehr geringe chemische Action stattfindet. Diese Annahme ist indessen, wie ich mich überzeugt habe, eine ganz irrige; es bilden sich hier (unter Entwicklung von Kohlensäure) ebenso Jodkalium und jodsaures Kali, wie wenn statt des kohlen-sauren Kalis reines Kali genommen wird. Nur erfolgt die völlige Umwandlung des Jods in die beiden genannten Salze weit langsamer als bei Anwendung des reinen Kalis, wo die totale Umwandlung sogleich eintritt. Meine darüber angestellten Versuche sind folgende.

10 Gr. kohlen-saures Kali, 20 Gr. Jod und 30 Gr. Wasser waren nach zweistündiger warmer Digestion noch nicht entfärbt, die Flüssigkeit setzte aber in der Kälte einzelne Körnchen jodsauren Kalis

ab. Zur Trockne verdunstet, mit Kohle geglüht und wieder in Wasser gelöst, erhielt ich eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die beim Uebersättigen mit Essigsäure nur wenige Gasblasen entband und durch Füllen mit salpetersaurem Silber 27,30 Gr. Jodsilber lieferte, welche 14,747 Gr. Jod und 8,046 Gr. kohlen-saurem Kali entsprechen. Folglich waren von obigen 10 Gr. kohlen-sauren Kalis über 8 Gr. oder $\frac{4}{5}$ in Jodkalium und jodsaures Kali verwandelt worden. Als auf

20 Gr. Jod 20 Gr. kohlen-saures Kali genommen wurden, erfolgte die Entfärbung der Flüssigkeit nach dreistündiger Digestion; von dem Jod war nur wenig verflüchtigt, denn ich erhielt auf die oben angegebene Weise 36,28 Gr. Jodsilber = 19,60 Gr. Jod.“

Die Nutzenanwendung dieser Erfahrungen auf die Analyse der Schwefelwasser mit Jod liegt allerdings nicht so auf flacher Hand, denn die Mineralwasser enthalten die Carbonate nicht als einfache, sondern als zweifache, häufig noch von einem grossen Ueberschusse an Kohlen-säure begleitet und in verhältnissmässig sehr verdünnter Lösung. Fresenius negirt in seiner Anleitung zur quantitativen Analyse (5te Auflage, S. 674) sogar jegliche Wirkung des doppelkohlensauen Natrons auf Jodlösung, kann aber doch (S. 411) nicht umhin zuzugeben, dass die Gegenwart von doppelkohlensauem Natron einen geringen Einfluss auf das Eintreten der Endreaction hat, und man darf daher von den übrigen Bicarbonaten der Mineralwasser wohl dasselbe erwarten. *)

Ganz anders verhält es sich jedoch mit den in den natürlichen Schwefelwassern ebenfalls kaum je fehlenden unterschwefligsauren Salzen, denn diese setzen sich mit Jod bekanntlich sofort in Jodmetall und tetrathionsaures Salz um. Zwar hat Fresenius bei der Analyse der Schwefelwasser mit seiner gewohnten Umsicht (S. 675) auch auf die Gegenwart von Subsulphiten Rücksicht genommen, und (S. 412) ausdrücklich hervorgehoben, dass die Bestimmung des Schwefelwasser-stoffs mit Jod durch die Anwesenheit unterschwefligsaurer Salze beeinträchtigt werde; aber in den chemischen Berichten über derartige

*) Ich habe in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse die Einwirkung des einfach kohlen-sauren Natrons wie die des zweifachkohlen-sauren Natrons nicht bloss besprochen, sondern auch durch die Zahlenresultate besonderer Versuchsreihen präcisirt, vergl. in der 5ten Aufl. die analytischen Belege Nr. 92 und 93, S. 952 und 953. R. F.

Wasser ist bisher nie von der Prüfung auf unterschweflige Säure und noch weniger von ihrer quantitativen Bestimmung die Rede gewesen. Im Jahre 1857 untersuchte ich das Schwefelwasser von Alle Prese bei Poschiavo in Graubünden *) und fand in 16 Unzen desselben, neben 0,06782 Gr. Schwefelwassertoff, 0,10729 Gr. unterschweflige Säure; wäre damals die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs, statt mit saurem Kupferchlorid, mit Jodlösung geschehen und auf die unterschweflige Säure keine Rücksicht genommen worden, so würde der Schwefelwasserstoff um 0,019000 Gr. höher ausgefallen, also nicht 0,06782, sondern 0,08682 Gr. Schwefelwasserstoff erhalten worden sein.

Bei der quantitativen Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwassern mittelst Jods gibt es also zwei Fehlerquellen, von denen die eine (die Bicarbonate) sich vorläufig jeder Vermeidung entzieht, wenn auch zugegeben werden kann, dass sie möglicherweise verschwindend klein sei. Die andere Fehlerquelle dagegen (die Subsulphite) ist eine constante und nur dadurch zu vermeiden,

entweder, dass man das von der unterschwefligen Säure gebundene Jod — dessen Menge sich aus der durch Silbernitrat bestimmten unterschwefligen Säure berechnen lässt und, gemäss den Aequivalentzahlen für $2\text{S}_2\text{O}_3 = 1200$ und für $\text{J} = 1586$, auf 1 Gewichtstheil unterschweflige Säure 1,3216 Gewichtstheile Jod beträgt — von der Gesamtmenge des verbrauchten Jods abzieht und nur den Rest auf Schwefelwasserstoff berechnet;

oder dass man den Schwefelwasserstoff nicht mit Jod, sondern mit einer geeigneten sauren Metallsolution (Kupferchlorid) bestimmt.

Dass, unter Erwägung aller Umstände, die zweite Alternative den Vorzug verdient, scheint mir keinem Zweifel zu unterliegen. **)

*) Vierteljahresschr. f. pr. Pharm. VII. 369.

**) Wer sich für die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwassern interessirt, findet ausgiebige Mittheilungen darüber, namentlich auch die Resultate vergleichender Bestimmungen mittelst Jods einerseits, mittelst arseniger Säure sowie Kupferchlorids auf gewichtsanalytischem Wege andererseits in meinem Werke, Chemische Untersuchung der Nassauischen Mineralquellen, bei Chr. Wilh. Kreidel in Wiesbaden (1850—1868), 5te Abhandl. die Mineralquelle zu Weilbach. R. F.

Nachweis des Schwefels durch Kalium oder Natrium.

Von

Dr. Schönn in Stettin.

Alle schwefelhaltigen unorganischen Verbindungen (auch Rhodankalium) gleichviel ob Sulphosalze z. B. Silber-Antimonsulphür, oder Sulphide oder Sulphate u. s. w. gestatten auf dieselbe höchst einfache Weise den Nachweis des Schwefels. Man schüttet eine kleine Menge der pulverisirten Verbindung in eine an dem einen Ende zugeschmolzene dünnwandige Glasröhre, wirft ein kleines Stückchen Kalium (Natrium) hinein, schüttet hierauf wieder etwas von der zu prüfenden Substanz und erhitzt in einer Flamme, bis die Reduction unter Aufglühen erfolgt ist, was fast momentan geschieht. Es bildet sich Schwefelkalium (-natrium), das sich schon als röthliche Belegung der Röhrenwand zu erkennen gibt. Bricht man nun die Röhre entzwei und wirft sie in angesäuertes Wasser, so entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff, während zu gleicher Zeit das etwa noch nicht verbrannte Kalium, oft unter Feuererscheinung, Kalihydrat gibt.

Mit Kalium wies ich den Schwefel nach im Schwerspath, Cölestin, Gyps, Bleivitriol, schwefelsauren Eisenoxydul, in der doppelt schwefelsauren Magnesia, im schwefelsauren Kali, Molybdänglanz, Bleiglanz, Realgar, Auripigment, Zinkenit, Rhodankalium, Arsenkies, Rothgiltigerz. In einigen dieser, sowie in einer Reihe anderer Verbindungen wandte ich mit gleich günstigem Erfolge Natrium an.

Vermuthet man, dass eine geringere Menge Schwefelalkalimetall in angesäuertem Wasser keine erkennbare Menge Schwefelwasserstoff entwickeln wird, so hat man nur nöthig, den Theil der Glasröhre, an dem das Schwefelalkalimetall haftet, in eine Auflösung von Nitroprussidnatrium zu halten, wodurch sogleich die bekannte schön violette Färbung des Schwefelalkalimetalles und der dasselbe umgebenden Flüssigkeit hervorgerufen wird.

Somit würde es sich empfehlen, bei der Vorprüfung obiges Verfahren einzuhalten, da man ausser dem Schwefel oft zu gleicher Zeit die Gegenwart anderer Stoffe erfährt. Realgar z. B. zersetzt sich mit Kalium sehr heftig unter einer kleinen Explosion, wenn man zu viel nimmt, wobei ein starker Knoblauchgeruch das Arsen anzeigt. Aehn-

liches gilt von Auripigment, nur ist die Zersetzung minder heftig. Auch Substanzen, die keinen Schwefel enthalten, lassen einen oder den anderen Bestandtheil erkennen. Chromsaure Verbindungen geben oft schön grünes Chromoxyd. Ein Mangangehalt z. B. des Titaneisens macht sich durch gelbgrüne Färbung desjenigen Theils der Glaswand bemerklich, wo das Kalium lag.

Stettin, den 6. December 1868.

Nachweis des Schwefels in organischen Verbindungen vermittelt Kaliums oder Natriums.

Von

Demselben.

Nachdem ich im Vorhergehenden gezeigt, wie der Schwefel in anorganischen Verbindungen, gleichviel ob Sulphate oder Sulphide u. s. w. in der kleinsten Menge vermittelt Kaliums oder Natriums nachzuweisen, füge ich jetzt hinzu, dass diese Methode auch ganz allgemein bei organischen Verbindungen anwendbar ist.

Bei Haaren z. B. genügt es, in das untere Ende einer an dem einen Ende verschlossenen Glasröhre zuerst eine kleine Quantität derselben, zur Bequemlichkeit etwas zerschnitten, hineinzubringen, darauf ein kleines Stückchen Kalium hineinzuschieben, dann wieder etwas Haare hinzuzufügen und über der Flamme zu erhitzen. Die Kohle lässt das röthliche Schwefelalkalimetall nicht sofort, wie bei den anorganischen Verbindungen, erkennen; allein es hat sich gebildet, und wird ebenfalls dadurch nachgewiesen, dass man die Glasröhre zerschlägt und einige Stückchen derselben in ein kleines Näpfchen mit angesäuertem Wasser wirft. Sogleich entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, das sich durch den Geruch zu erkennen gibt. Da aber eine sehr geringe Menge des Gases vielleicht weniger sicher erkannt wird, besonders in solchen Fällen, wo stark riechende Verbrennungsprodukte zugleich mit dem Schwefelalkalimetall entstehen, so thut man gut, andere Stücke der zerbrochenen Glasröhre in ein kleines Näpfchen zu werfen, das eine schwach gelblich gefärbte Auflösung von Nitroprussidnatrium enthält. Dieselbe färbt sich schön violett. Man muss natürlich die Röhre so weit zerstückeln, dass der Inhalt mit der Flüssigkeit in Berührung kommen kann. Auch durch längeres Erhitzen kann man die stark riechenden Verbrennungsprodukte entfernen.

Die Fahne von Federn rieb ich nur zwischen den Fingern zu kleinen Kügelchen, brachte sie vermittelt einer Stricknadel in die Röhre über das Kalium und bekam dasselbe günstige Resultat.

Um in der Epidermis den Schwefel nachzuweisen, benutzte ich kleine Hautabschnitzel der Fingerspitzen, so wie ich sie mit der Scheere gewonnen.

Als Beispiel für Albuminstoffe führe ich Eiereiweiss an. Man verkohlt dasselbe vorher in einem Platin- oder Porcellanschälchen über der Flamme und prüft die Kohle. Eben so verfuhr ich mit Speichel, von dem etwa $\frac{1}{2}$ Kubikcentimeter eine genügende Menge Kohle liefert.

Emulsin und eine Reihe anderer organischer schwefelhaltiger Stoffe, die ich nur immer untersuchte, führten zu demselben Ergebniss.

Da man nur feste Verbindungen auf diese Weise prüfen kann, muss man flüssige und teigige über der Flamme abdampfen oder trocknen und verkohlen. Bequem ist es, recht dünnwandige Glasröhren anzuwenden, die man über der gewöhnlichen Spirituslampe in wenigen Sekunden zurichten kann, indem man durch Ausziehen zwei Spitzen für zwei Röhren und durch Abschneiden zwei offene Enden erhält.

Stettin, den 23. December 1868.

Nachweis des Phosphors in anorganischen Verbindungen mittelst Magnesiums.

Von

Demselden.

Der Phosphor lässt sich leicht mittelst Magnesiums nachweisen. Man pulverisirt die durch Glühen wasserfrei gewordene oder von Feuchtigkeit befreite phosphorhaltige Verbindung, zerschneidet etwa 10 Mgrm. (bei manchen Stoffen genügt schon ein Milligramm) Magnesiumband in kleine Stückchen, die man mit dem Pulver zusammengemengt, in den unteren Theil einer an dem einen Ende verschlossenen Glasröhre bringt, hält diess untere Ende in eine Spiritusflamme (am besten mit doppeltem Luftzuge) so lange bis alle Magnesiumstückchen unter Feuererscheinung sich mit dem Phosphor zu Phosphormagnesium verbunden haben. Nach dem Erkalten lässt man entweder von oben einige Tropfen Was-

ser in die Röhre gleiten, oder, was oft zweckmässiger ist, man bricht die unterste Spitze der Röhre ab und taucht die kleine Oeffnung in Wasser, oder man zerstückelt die Röhre und lässt einige Tropfen Wasser darauf fallen. In allen Fällen zersetzt sich das Phosphormagnesium und bildet Phosphorwasserstoff, der sich durch seinen zwiebelartigen Geruch zu erkennen gibt.

Phosphorsaures Natron-Ammoniak glüht man, um Ammoniak und Wasser zu entfernen. Das klare Glas pulverisirt man, verfährt wie oben angegeben und lässt von unten her durch die kleine Oeffnung der abgebrochenen Spitze etwas Wasser eintreten. Sogleich entwickelt sich selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, das sich in dem oberen Theil der Röhre zersetzt. Hier phosphorescirt die Röhre lebhaft, was man besonders schön im Dunkeln sieht. Zugleich setzt sich an dem offenen Ende der Röhre rother Phosphor ab. Erhitzt man denselben in der Flamme, so sieht man die Röhre im Dunkeln wieder phosphoresciren.

Aehnlich verhält sich phosphorsaurer Kalk. Ein trockenes Stückchen Knochen zerkleinerte ich, verkohlte es, vermischte die pulverisirte Knochenkohle mit Magnesiumstückchen u. s. w. Als ich dann durch die kleine Oeffnung der abgebrochenen Spitze etwas Wasser eintreten liess, pufften in Pausen die bekannten weissen Dampfringe aus der oberen Oeffnung hervor, während in denselben Intervallen das Innere der Röhre phosphorescirt und sich die Wand mit rothem Phosphor bedeckte. Auch bei phosphorsaurem Natron bekam ich selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff, weisse Dampfringe und phosphorescirenden Phosphor. Eben so bei phosphorsaurem Kupfer, dessen Kupfer öfter zugleich als rothe Belegung des unteren Theils der Glasröhre gefunden wird.

Will man selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff und damit zugleich Phosphor haben, so muss man eine etwas grössere Menge Magnesium und phosphorhaltiger Verbindung nehmen.

Auf dieselbe Weise wurde noch im Apatit und Pyromorphit, sowie in einer Mischung schwefelsaurer und phosphorsaurer Salze der Phosphor nachgewiesen.

Da die Anwendung des Magnesiums ungleich bequemer als die des Kaliums oder Natriums ist, da man ausserdem bei sehr kleinen Quantitäten auf den Geruch angewiesen ist, derselbe aber bei Anwendung von Kalium durch das anhaftende Petroleum und dessen Verbrennungsproducte verdeckt werden könnte, dürfte sich diese Methode wohl empfehlen. Hat man eine Mischung schwefelsaurer und phosphorsaurer Salze, so weist Magnesium den Phosphor nach, Kalium darauf den

Schwefel, indem man in diesem Falle das Schwefelalkalimetall an der violetten Färbung des Nitroprussidnatriums erkennt.

Stettin, den 27. December 1868.

Nachweis des Phosphors in organischen Verbindungen vermittelt Magnesiums.

Von

Demselden.

Aehnlich wie ich es für anorganische phosphorhaltige Verbindungen angegeben, lässt sich der Phosphor auch in organischen Stoffen nachweisen.

Ich wählte zu diesem Zwecke einmal das verlängerte Mark und das Rückenmark mit den Häuten, um phosphorärmere Stoffe zu prüfen, dann Hirnsubstanz von einem Kalbe. Eine kleine Quantität der Gehirnmasse, genügend um etwa 100 Mgrm. Kohle zu erhalten, verkohlt man in einem Porcellan- oder Platintiegel, bis keine Verbrennungsgase mehr entweichen, was bei grosser Flamme, die den Tiegel einhüllt und die entweichenden Gase zugleich verbrennt, schnell und geruchlos geschieht, pulverisirt die Kohle und vermengt dieselbe gut mit etwa der Hälfte Magnesiumpulver dem Volumen nach. Das Gemenge füllt man in den unteren Theil einer dünnwandigen, an dem einen Ende verschlossenen Glasröhre und erhitzt in der Flamme der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge. Zweckmässig geschieht diess so. Man hält etwa mit einer kleinen Tiegelszange die Glasröhre am oberen offenen Ende fest und das untere Ende in die Flamme. Da aber die sich ausdehnende Luft das leichte Kohlenpulver hinauf- oder selbst hinaus-schleudern würde, so schlägt man im Anfange des Erhitzens fortwährend mit einem Gegenstande an die Blätter der Zange. — Zuerst entweichen noch Verbrennungsgase, dann aber nach wenigen Augenblicken wird man im Dunkeln ein Phosphoresciren des oberen Theils der Glasröhre und an der Wand derselben etwas gelben oder rothen Phosphor bemerken. Man kann das Glühen dann fortsetzen, indem oft noch weiteres Magnesium zu Phosphormagnesium wird, das sich bei Gegen-

wart von etwas Feuchtigkeit in selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff zersetzt. Bricht man nun die untere Spitze ab, lässt etwas Wasser durch die kleine Oeffnung eintreten und hält die Röhre wieder in die Flamme oder über dieselbe, so entwickelt sich reichlich Phosphorwasserstoffgas, das einmal stark zwiebelartig riecht, dann aber auch sich schon in der Röhre zersetzt, wobei der Phosphor manchmal nur in Intervallen, öfter ununterbrochen im Dunkeln leuchtet.

Magnesiumpulver ist dem Magnesiumbände durchaus vorzuziehen. Ich erhielt es, da ich nur Magnesiumband besass, durch Zerfeilen desselben. Als ich anfänglich kleine Stückchen Magnesiumband anwandte, musste ich anhaltender glühen und erhielt nur Phosphorwasserstoffgas. Selbstverständlich ist Magnesiumpulver auch bei anorganischen Stoffen dem Bände vorzuziehen, da es in ersterer Form ein weit empfindlicheres Reagens bildet.

Stettin, den 31. December 1868.

Taschenapparat für die Entwicklung von Schwefelwassertoffgas.

Von

Ferdinand Jicinsky.

Jedem Chemiker ist bekannt, dass es zur Analyse in vielen Fällen gut und nothwendig ist, eine chemische Probe direct mit Schwefelwasserstoffgas zu behandeln, indem eine Auflösung dieses Gases auch bei der besten Verwahrung vor Zersetzung nicht geschützt ist. Zur Prüfung mit Schwefelwasserstoffgas gibt aber ein gewöhnlicher Flaschenapparat zu viel des Gases, und aus dieser Ursache dürfte ein Apparat, welcher auf Verlangen kleine Mengen Schwefelwasserstoffgases liefert und behufs directer Anwendung des Gases leicht zu handhaben und in der Tasche zu transportiren ist, nicht unerwünscht sein.

Die Einrichtung und Behandlung eines solchen Apparates ist nach meiner Angabe die folgende:

Fig. 4.



Die Zeichnung Fig. 4 zeigt ein Gefäss aus Glas im Mittelderschnitt, bestehend aus einem vollkommen cylindrischen Fläschchen ohne Boden, mit einer Länge von 5—5,5 CM. und einem Durchmesser von 1 CM., (die Zeichnung gibt die natürliche Grösse an) so dass der ganze Apparat in einen Probircylinder (Eprouvette) von mittleren Dimensionen leicht ein- und wieder herausgehoben werden kann. gg ist eine dichtschiessende Scheibe von Hartkautschuk, an ihrer oberen Fläche zum Ueberfluss mit einem dünnen Bleiplättchen verkleidet, — hh ist ein Kautschuk-Stopfen.

Beide haben in ihrer Mitte zum Durchgange des Röhrchens dd' eine Oeffnung. dd' ist ebenfalls eine Glasröhre, welche oben geschlossen ist, unten aber in eine nicht gar feine Spitze ausläuft. An der Seite dieses Röhrchens dd' und zwar nahe unter ihrem oberen Ende d, bei c, ist eine feine Oeffnung, — deren übrigens mehrere im Umfange angebracht werden können, — welche den Durchgang eines Gases von Aussen in die Höhlung des Röhrchens gestattet. Das Röhrchen dd' lässt sich in dem Stopfen hh und der Scheibe gg mit ziemlicher Reibung hinein- und herausziehen, ohne dass hierbei weder die Scheibe noch der Stopfen etwas von ihrer Stellung einbüssen.

k ist ein eingeriebener Glasstöpsel, — ff ein messingener Ring um den Hals des Fläschchens, — f₁ f₂ ein messingenes Stäbchen, das bei f₁ mit einem Knie beweglich ist und vermöge welches die Vorrichtung in eine Eprouvette zu senken und wieder herauszuziehen ist.

Soll nun der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so wird zuerst die Röhre dd' unter Beihilfe einer Stecknadel mit Baumwolle geladen, der Stopfen hh sammt dem Röhrchen dd' herausgezogen, seine obere Fläche mit Stückchen von Schwefeleisen besetzt und wieder eingesteckt. Hierauf wird in den Raum a ein kleiner Vorrath von verdünnter Schwefelsäure eingegossen und die Schwefelwasserstoffgasentwicklung dadurch eingeleitet, dass man das Röhrchen dd' soweit herabzieht, bis sein Ende d etwas unter die Kautschukscheibe zu stehen kommt. Natürlich fliesst dann ein Theil

der Schwefelsäure — bei gelüftetem Glasstöpsel — in den Raum bb auf das Schwefeleisen herab. Die Gasentwicklung beginnt und es ist das Gas gezwungen, nachdem das Röhrchen wieder in seine frühere Position zurückgeschoben worden ist, durch die Oeffnung c in das Röhrchen, durch die Baumwolle und bei d' in die zu prüfende Flüssigkeit, in welche der Apparat nun mit seiner Spitze versenkt wurde, hervorzudringen. Das Röhrchen dd' vertritt hierbei die Stelle einer Waschflasche. — Ist der Vorrath der Beschickung verbraucht, so wird der Stopfen hh herausgezogen, die Eisenvitriollösung ausgegossen, der Apparat vielleicht mit Wasser gereinigt und dann neue Mengen Schwefelsäure eingegossen und Schwefeleisen aufgesetzt. Ist der Apparat vorbereitet, so dauert die Entwicklung des Gases bis zu seinem Austritte nicht länger als das Oeffnen und Eingiesen einer bereits dargestellten Schwefelwasserstoffgasauflösung, und es dürfte somit der Gebrauch dieses Apparates während der Arbeit keinen unnützen Zeitverlust herbeiführen. Soll der Apparat versorgt werden, so wird die Röhre dd' bis an den Glasstöpsel eingeschoben, der Griff f₁ f₂ herabgebogen und der Glasstöpsel allenfalls mit einem Kautschukkkäppchen oder auf andere Weise versichert. In dieser Form kann man die Vorrichtung auch in der Westentasche verbergen.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Casselmann.

Neue Methode der Spectralanalyse. E. Becquerel*) hat gefunden, dass, wenn man die Funken eines Induktionsapparates von ei-

*) Compt. rend. Bd. 66. p. 121.

ner Salzlösung zu einem Platindraht überspringen lässt und durch den Spectralapparat untersucht, die Spectren der in Lösung befindlichen Substanzen, und zwar entsprechend der höheren Temperatur, welche der Funken im Vergleich mit der Gasflamme hervorruft, mit weit mehr Lebhaftigkeit hervortreten, als bei der Spectralanalyse nach der gewöhnlichen Methode.

Der eine Pol des Induktionsapparates wird dabei in die Flüssigkeit getaucht, während der andere, ein feiner Platindraht, sich in der Entfernung von einigen Millimetern über der Oberfläche befindet. Das Maximum der Wirkung tritt ein, wenn der Platindraht den positiven Pol bildet, weshalb man bei Anwendung schwacher Ströme das Arrangement darnach treffen muss; bei starken Strömen kann der Platindraht auch den negativen Pol darstellen. — Das Platin, welches den Pol ausmacht, muss hierbei auch glühen und leuchten, allein es lässt sich das Platinspectrum mit dem Funken nicht hervorbringen, selbst dann nicht, wenn dem Draht reines Wasser gegenübergestellt wird. Es hat diess muthmaasslich seinen Grund darin, dass die Linien des Metalls zu schwach sind.

Die Ergebnisse, welche der Verf. mit einem nicht besonders kräftigen Induktionsapparat erhielt, sind folgende:

Bei Anwendung von reinem Wasser sind die Funken nur schwach und man beobachtet im Spectrum die zwei rothen und blauen Wasserstofflinien, entsprechend den Frauenhofer'schen Linien C und F, jedoch nicht so hell wie bei Anwendung von verdünntem Wasserstoffgas in Glasröhren. Die violette, G entsprechende Linie konnte der Verf. nicht auffinden, sie tritt vielleicht bei stärkeren Strömen hervor. Dagegen erschien stets die Natriumlinie, was der Verf. auf Rechnung des Glasgefässes setzt, mit welchem er arbeitete.

Concentrirte Salzsäure lieferte einen schwach violett gefärbten Funken, das Spectrum zeigte die zwei rothen und blauen Linien des Wasserstoffs bestimmter ausgesprochen als bei Anwendung von Wasser, die Natriumlinie, ein orangefarbenes Band und einige Linien von geringerer Stärke in anderen Parthien.

Salze erzeugen, wenn sie in der Flüssigkeit in sehr geringer Menge aufgelöst sind, die für ihre Bestandtheile charakteristischen Färbungen.

$\frac{1}{1000}$ Strontium z. B. gibt das charakteristische orangefarbene Band und die blaue Linie sehr scharf, und die in vielen Fällen auftretende Natriumlinie zeigt, dass noch geringere Mengen von Materie die Erscheinung hervorrufen können.

Bei Anwendung von concentrirten Lösungen sind die Lichteffecte noch weit markirter und namentlich mit Chlorverbindungen sind sie sehr brillant. Einen grossen Glanz nehmen die Funken an mit Chlorstrontium (roth), Chlorcalcium (orangefarben), Chlornatrium (gelb), Chlormagnesium (grün), Chlorkupfer (blaugrün), Chlorzink (blau), und noch verschiedene Verbindungen von Baryum, Kalium, Antimon, Eisen, Mangan, Silber, Uran etc. rufen in gleicher Weise mehr oder weniger bestimmt markirte Effecte hervor.

Im Allgemeinen treten die Linien im Spectrum in grösserer Zahl auf, als wenn man dasselbe mit einer Gasflamme erzeugt, allein die für die betreffenden Substanzen charakteristischen Linien sind dieselben. So beobachtet man bei Anwendung einer gesättigten Chlorstrontiumlösung ausser der orangefarbenen und der blauen Linie, zwei, eine stärkere und eine schwächere, violette, sodann mehrere grüne, unter denen ebenfalls eine mehr ausgesprochen erscheint als die anderen, und ausserdem noch eine gewisse Anzahl schwächerer Linien in verschiedenen Parthien des Spectrums. Chlorkalium erzeugt ausser der rothen und der schwächeren orangefarbenen, und der schwer zu vermeidenden gelben des Natriums, noch eine lebhaft blaue Linie, Chlorcalcium, ausser dem so lebhaften orangefarbenen und grünen Band, unter einer sehr grossen Anzahl von Linien mehrere blaue, unter denen die dunkelblaue besonders lebhaft erscheint, Chlormagnesium ausser anderen Linien zwei sehr lebhaft grüne und eine hellblaue, Chlorzink eine rothe, drei sehr lebhaft blaue und mehrere violette Linien, unter denen besonders eine hervortritt, und salpetersaures Silberoxyd unter anderen zwei sehr lebhaft grüne Linien.

Der Verf. verzichtet auf die Aufzählung weiterer Beispiele und die Besprechung der Erscheinungen, welche gemischte Lösungen darbieten, weil es ihm zunächst nur darauf ankommt, die Methode zu erläutern, welche, wenn auch unter gewöhnlichen Verhältnissen und für die Analyse der Salze alkalischer Metalle die Anwendung der Gasflamme ausreicht, doch in anderen Fällen und unter besonderen Umständen, Vortheile bieten kann.

Ich erinnere übrigens daran, dass schon Roscoe und Clifton*), indem sie Chloride und andere Salze am Platindraht zwischen die Platinelektroden eines starken, in seiner Wirkung durch Einschaltung einer Leydener Flasche verstärkten Inductionsapparats brachten, die Intensität

*) Chem. News 1862, No. 125. p. 233. — Diese Zeitschr. Bd. 1. p. 461.

der Metallspectren über den Grad, welchen eine Leuchtgasflamme zu vermitteln vermag, gesteigert und dabei Linien in denselben beobachtet haben, welche im anderen Falle nicht hervortreten, und ebenso W. Crookes*) durch Anwendung von chlorsauren Salzen in der Gasflamme.

Verhütung des Stossens beim Kochen von Flüssigkeiten. Das von P. Pellogio**) für diesen Zweck angegebene Mittel, — Einführung einer weiten Glasröhre durch den Retortentubulus, welche mit ihrem unteren offenen Ende bis fast zum Boden reicht, aussen aber rechtwinkelig umbogen und am oberen, ebenfalls offenen, Ende bis zur Haarröhrchendicke ausgezogen ist — fand G. Hager***) nicht ausreichend. Der Verf. wandte die Vorrichtung beim Sieden von weingeistiger Kalilösung, von roher Schwefelsäure und von altem Terpeninöl mit Wasser an. In der kochenden Schwefelsäure war der Einfluss der Glasröhre kaum zu bemerken, bei den beiden anderen Flüssigkeiten war das Kochen, wie es schien, anfangs zwar längere Zeit ruhiger, als gewöhnlich, doch trat dann das Stossen mit der bekannten Heftigkeit ein.

Phosphor als Reagens auf Metalle. Werner Schmid†) hat über die zweckmässigste Art und Weise der Anwendung des Phosphors als Reagens auf Metalle Mittheilungen gemacht, denen wir Folgendes entnehmen:

»Ich verwende dazu Lösungen des krystallisirten Phosphors in Schwefelkohlenstoff, welche durch Asbestfilter klar erhalten werden. Schüttelt man solche mit reinem Wasser, so tritt eine schneeweisse Trübung auf, welche schon durch ein Minimum einer Metalllösung gefärbt wird. Alle, selbst ammoniakalische, Kupferlösungen (Oxydul- und Oxyd-), werden braunroth, Silberlösungen schwarz, Quecksilberoxydlösungen braungelb, Gold violett gefällt; die Filtrate enthalten in der Regel Oxydule (Au, Ft, Cu). Die Reaction wird höchst empfindlich, wenn man mit jenér Lösung Filtrirpapier tränkt, das man der Ent-

*) Chem. News 1862 No. 125. p. 234. — Diese Zeitschr. Bd. 1. p. 461.

**) Diese Zeitschr. Bd. 6. p. 396.

***) Pharmaceut. Centralhalle Bd. 9. p. 105.

†) Zeitschrift für Chemie (N. F.) 4, p. 161.

zündung halber natürlich nicht vollständig trocknen darf. In diesem Falle, sowie beim Schütteln der Lösungen unter zu grosser Verdünnung treten die Erscheinungen oft nur stellenweise ein.

Um einen Begriff von der Feinheit der Reactionen (d. h. der weit gehenden Erkennbarkeit) zu geben, führe ich folgende Reihe an :

Es gaben 5 CC. einer Lösung von Kupfervitriol

- | | | | | |
|----|---------------------------------|---------|----------|-----------------------------------|
| a) | bei 34,6 Mllgr. CuSO_4 | + 5 aq. | im CC. | braune Fällung |
| b) | bei Verdünnung von a) | aufs | 50 fache | sehr starke Reaction, |
| c) | „ | „ | b)- „ | 10 fache sehr deutliche Reaction, |
| d) | „ | „ | c) „ | Doppelte „ „ „ |
| e) | „ | „ | „ | 3 fache „ „ „ |
| f) | „ | „ | „ | 4 fache deutliche Reaction, |
| g) | „ | „ | „ | 5 fache sehr schwache Reaction. |

Die Silberreaction übertrifft jene mit Chloriden :

5 CC. Silbernitratlösung gaben

- | | | | | |
|----|----------------------------------|--------|--------------------------|---|
| a) | 0,017 Gm. Aq. $\text{N}\Theta_3$ | im CC. | mit P. schwarze Fällung, | mit HCl starke Tbg. |
| b) | a) aufs 100fache verdünnt | „ | „ | „ |
| c) | b) aufs 10 fache | „ | „ | sehr starke React. „ deutl. React. |
| d) | „ 25 fache | „ | „ | deutl. bes. stellenweise sichtbare R. „ Spur einer R. |
| e) | „ 50 fache | „ | „ | schwache Reaction. „ keine React.“ |
| f) | „ 100 fache | „ | „ | kaum bemerkb. R. „ „ |

Nitroprussidnatrium, ein Reagens auf Alkalinität. L. Filhol*)

wendet die Thatsache, dass Nitroprussidnatrium nicht mit Schwefelwasserstoff, sondern nur mit gelösten Sulfüren die bekannte Reaction erzeugt, zur Prüfung der Alkalinität von Lösungen an. Nicht allein freie Alkalien, sondern auch kohlensaure, doppelt kohlensaure, borsaurer, und kieselaurer Alkalien, selbst phosphorsaurer Natron, überhaupt alle Salze, welche auf Lackmuspapier oder ähnliche Farbstoffe einwirken, färben sich mit einer mit Schwefelwasserstoff beladenen Nitroprussidnatriumlösung blau. Am auffallendsten war dem Verf. die Thatsache, dass Schwefelwasserstoff mit phosphorsaurer Natron Schwefelnatrium bildet. Er hebt ferner hervor, wie man nach seinen Erfahrungen nicht mehr annehmen könne, dass in Mineralwassern bei gleichzeitiger Gegenwart von kohlensaurer, borsaurer, kieselaurer oder phosphorsaurer Alkalien nur Schwefelwasserstoff enthalten sei, weil letzterer mit jenen Salzen stets eine gewisse Menge von Sulfür bilde.

*) Compt. rend. Bd. 66, p. 1155.

Ein sehr empfindliches Reagenspapier auf freies Ammoniak wird nach A. Selle sen. *) folgendermaassen erhalten :

Wenn man circa 10 Stück Blüthen der sehr dunkelblauen Hyacinthe König Wilhelm von dem unteren, den Fruchtknoten umschliessenden Theil befreit, trocknet, zu feinem Pulver reibt und dann mit 20 CC. 90 proc. Weingeist digerirt, erhält man eine gesättigte amethystfarbene Tinktur, mit welcher man circa einen halben Bogen schwedischen Fliesspapiers tränkt. Das nach dem Trocknen schön blau gefärbte Papier ist schon im trocknen Zustande, noch mehr aber angefeuchtet ungemein empfindlich gegen Ammoniakgas, indem seine blaue Farbe davon in ein schönes Grün übergeführt wird. Der nach der Extraction mit Weingeist verbleibende Rückstand wird beim Abtrocknen wieder blau und gibt durch eine zweite Digestion mit Weingeist nochmals eine Tinktur, mit welcher man abermals Papier färben kann.

Ueber die Reinigung der Oxalsäure durch Sublimation. Fr. Stolba **) hält für die beste Methode zur Reinigung von Oxalsäure zu analytischen Zwecken die Sublimation derselben und verfährt bei deren Ausführung in der Weise, dass er sie erst in einer flachen Porcellanschale unter zeitweiligem Umrühren an einem warmen Orte so lange stehen lässt, bis sie ihr Krystallwasser möglichst vollständig verloren hat, d. h. bis eine kleine Probe in einem trockenen Probirgläschen vorsichtig und allmählich erhitzt ohne viel Wassertröpfchen abzugeben sublimirt. Hierauf wird die Säure etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Zoll hoch in ein flaches Becherglas eingetragen und letzteres in eine eiserne, mit Eisenfeilspähnen gefüllte Schale so eingesetzt, dass die Eisenfeilspähne aussen eben so hoch stehen wie die Oxalsäure im Inneren. Das Becherglas wird oben mit einem Kegel von reinem Filtrirpapier überbunden. Die Schale wird nun mit der Gasflamme erhitzt, wobei jedoch darauf zu achten ist, dass die Temperatur nicht zu rasch steige, weil zu starkes Erhitzen im Anfange Zersetzung der Säure und durch Spritzen Verunreinigung des Sublimates zur Folge hat. Zunächst trocknet hierbei die Oxalsäure noch vollständig aus und sublimirt dann. Das Sublimat erscheint in zwei verschiedenen Schichten, einer oberen, blendend weissen, lockeren, welche sich leicht abnehmen lässt, und einer unteren, stärkeren, fester zusammenhängenden und gelblichen. Man löst

*) Pharm. Centralhalle 9. p. 168.

**) Polyt. Notizbl. Bd. 23. p. 332.

dieselbe vorsichtig los, kratzt die unterste Seite ab, wobei man sich vor dem Einathmen der abgelösten Theilchen zu schützen hat, weil sie Husten erregen, und vollendet die Reinigung jedes der beiden Theile für sich durch Umkrystallisiren, wodurch ein tadelloses Produkt erhalten wird. Wenn die Säure nicht sehr unrein ist und vorsichtig gearbeitet wird, so ist die Ausbeute sehr befriedigend. — Es kann die Sublimation auch in einem Paraffinbade vorgenommen werden.

Reduction des Chlorsilbers. Nach Gräger*) erhält man bei der Reduction einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber durch Zink vollkommen reines Silber, und empfiehlt der Verf. diese Methode zur Darstellung des Silbers für die Bereitung des salpetersauren Salzes. Die Silberlösung soll dabei in einer verschliessbaren Flasche mit einem kleinen Ueberschuss von reinem Zink in nicht zu kleinen Stücken versetzt werden, worauf die Reduction, namentlich bei öfterem Umschütteln, sehr rasch verlaufe, so dass man in 3 Stunden recht gut $\frac{1}{4}$ Pfund Chlorsilber reduciren könne; doch sei die Dauer der Operation dabei von dem Betrage des überschüssigen Zinks und, wie es scheine, auch von dem des Ammoniaks abhängig. Wenn die Flüssigkeit durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird, soll man dieselbe abgiessen, den Rückstand durch Decantation so lange mit Wasser waschen, bis sich kein Ammoniakgeruch mehr bemerklich macht, ihn sodann mittels eines Trichters, der mit Glasstücken soweit verstopft ist, dass das Silberpulver, nicht aber die Zinkstücke durchgehen können, in ein anderes Gefäss übergiessen, decantiren, mit concentrirter Salzsäure solange dige- riren, bis seine dunkelgraue Farbe in ein schmutziges Weiss übergegangen ist, abermals mit Wasser, nochmals mit Ammoniak, — namentlich wenn die Salzsäure etwas freies Chlor enthielt — und zuletzt wieder mit Wasser waschen. — In gleicher Weise lasse sich aus einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd reines Silber darstellen, selbst dann, wenn neben dem Silber Kupfer vorhanden sei. Das Kupfer werde in ammoniakalischer Lösung durch Zink zwar reducirt, allein im Vergleich zum Silbersalz äusserst langsam und beinahe gar nicht, so lange noch eine gewisse Menge Silber in der Auflösung vorhanden sei. Der Verf. gibt an, aus Münzen, welche nur 25 pCt. Silber enthielten, letzteres vollkommen rein abgeschieden zu haben, wenn er nicht die ganze zur Ausfällung alles Silbers erforderliche Zink-

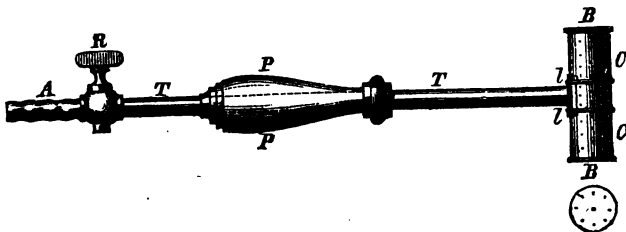
*) Neues Jahrb. f. Pharm. 29. p. 9.

menge einlegte. — Bei der Prüfung des aus Chlorsilber reducirten Metalls fand der Verf., dass die Auflösung desselben in Salpetersäure nach der Ausfällung durch Salzsäure, mit kohlensaurem Natron neutralisirt, weder durch kohlensaure Alkalien, noch durch Kaliumeisencyantr getrübt wurde; Schwefelammonium färbte dieselbe in Folge von etwas aufgelöstem Chlorsilber bräunlich, ohne dass ein Niederschlag entstand.

Neuer Gasbrenner. Seitdem das Leuchtgas in den Laboratorien die glühenden Holzkohlen fast ganz verdrängt hat, kommt man mitunter in Verlegenheit, wenn es sich darum handelt, einzelne Stellen eines Apparates oder Körpers für sich vorübergehend in einer Weise zu erhitzen, wie es durch Annäherung einer glühenden Holzkohle leicht geschehen kann, z. B. um im Halse einer Retorte einzelne Flüssigkeitstropfen, die bei einem Versuche hinderlich wirken, zu verdampfen, oder um eine kleine Parthie eines erstarrten Körpers zu schmelzen ohne die benachbarten Theile zu erwärmen oder ihn selbst zu überhitzen etc. Gewöhnliche Gasflammen sind hierzu wenig geeignet und begründen überdies in vielen Fällen noch die Gefahr des Zerplatzens der Apparate.

Berthelot*) hat deshalb für diese Zwecke den in Fig. 5 abgebildeten

Apparat
construirt,
den er,
weil er
glühende
Holzkohlen
er-



setzen soll, Gaskohle nennt. Es bildet derselbe eine Modification der speciellen Form von Gaslampen, welche der Verf. früher**) schon beschrieben hat und noch jetzt, nach zehn Jahre lang fortgesetztem Gebrauch bei allen seinen organischen Analysen, für die zweckmässigste von allen Gaslampen hält.

Die „Gaskohle“ besteht aus einem 70 MM. langen, 20 MM. im Durchmesser haltenden Blechcylinder CC, der an beiden Enden bei B durch Blechplatten geschlossen und sowohl in letzteren als auch im

*) Annales de chim. et de phys. [IV.] Bd. 13. p. 135.

**) Annales de chim. et de phys. [III.] Bd. 56. p. 214.

Fresenius, Zeitschrift. VIII. Jahrgang.

Mantel mit sehr kleinen Löchern durchbohrt ist. Im Mantel befinden sich zehn Reihen, in jeder der Bodenplatten eine den Mittelpunkt concentrisch umgebende Reihe, je neun solcher Löcher enthaltend. Das messingene Gaszuleitungsrohr T ist an den Mantel des Blechcylinders mit einem denselben auf etwa 2 bis 3 Quadratcentimeter umfassenden Stück Messingblech, 11, angelöthet, welches letztere noch weiter durch zwei starke, um den Cylinder gelegte Eisendrähte befestigt wird. Der innere Durchmesser der Röhre TT beträgt 5 bis 6 MM., ihre ganze Länge 280 MM. Ungefähr 95 MM. derselben, vom Cylinder an gerechnet, sind unbedeckt, die folgenden 100 MM. dagegen mit einem hölzernen Handgriff bekleidet. Ausserdem ist auch ein Hahn R angebracht und die Parthie A, über welche der mit der Gaszuleitungsrohre verbundene, hinreichend lange und bewegliche Kautschukschlauch geschoben wird.

Beim Gebrauche des Apparates wird, nachdem das Gas bei vollständig geöffnetem Hahn entzündet worden ist, der letztere soweit geschlossen, dass die Höhe der einzelnen Flämmchen 1 bis 2 MM. oder noch weniger beträgt. Man erhält dann einen, von einer Reihe kleiner, blauer, kaum sichtbarer Flammen umgebenen Cylinder, welcher eine so wenig intensive Hitze ausgibt, dass man kaum davon afficirt wird, wenn man die Hand einige Augenblicke in seine Nähe hält. Die Erwärmung von Glasgefässen kann damit vorgenommen werden, ohne dass man im mindesten ein Zerspringen derselben zu besorgen braucht; sie erfolgt dabei theils durch Strahlung, theils durch Berührung mit den heissen Flammen, aber stets mit grosser Regelmässigkeit. Der erwähnte Hahn R erlaubt auch die Flammen zu vergrössern, ein Manöver, welches der Verf. mit dem stärkeren Anfachen einer glühenden Holzkohle durch Anblasen vergleicht.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

W. Casselmann.

Ueber den Nachweis des Ozons in der Atmosphäre. D. Huizinga*) hat die verschiedenen Hülfsmittel zur Prüfung der Atmosphäre

*) Journ. für prakt. Chem. 102. p. 193.

auf einen Ozongehalt einer Kritik unterworfen. Als die beiden empfindlichsten bezeichnet er den Jodkaliumkleister und das Thalliumoxydul, welches durch Ozon bekanntlich in braunes Oxyd verwandelt wird. Da sich der erstere aus bekannten Gründen — Zersetzbarkeit durch directes Sonnenlicht, durch Sauerstoff in kohlensäurehaltiger feuchter Luft, durch ätherische Oele, durch salpetrige Säure und durch salpétrigsaures Ammon bei Gegenwart von Kohlensäure; sowie wegen der theilweisen Verdampfung des Jods — nur in geringem Grade zur Anstellung vergleichbarer Versuche eignet, so wandte sich der Verf. dem mit Thalliumoxydullösung getränkten Papier zu, obwohl auch dieses Reagens nicht frei von Fehlerquellen ist, indem das braune Oxyd durch salpetrige Säure reducirt wird und andererseits das Oxydul durch Anziehen von Kohlensäure an der Luft an Empfindlichkeit Einbusse erleidet. Die Lösung war aus der des schwefelsauren Salzes durch Fällern mit Barytwasser dargestellt. Das damit getränkte und rasch getrocknete Papier enthielt im Quadratcentimeter ungefähr 0,001 Grm. Oxydul und der Verf. stellte sich eine Scala von zwölf Nummern in der Art her, dass er zehn Streifen im Freien aufhängte und No. 1 beseitigte, als alle schwach gelblich gefärbt erschienen. Zugleich wurde nun ein neuer, frisch bereiteter Streifen aufgehängt und als dieser denselben Farbenton zeigte wie der beseitigte No. 1, wurde von den früher aufgehängten ein zweiter (Nr. 2), unterdessen dunkler gefärbter Streifen abgenommen u. s. f. Der Verf. stellte damit vom 25. Juli bis 25. August 1866 auf der Insel Texel Versuche an, indem er das Papier, vor Regen geschützt, doch übrigens ganz frei in der Luft, $1\frac{1}{2}$ Meter über der Erde in einem am Rande des Dorfes gelegenen Garten befestigte. Die Resultate derselben verglich er mit denjenigen, welche van der Sterre, Director des Helder'schen meteorologischen Observatoriums, in einer Entfernung von $1\frac{1}{2}$ Stunden von seinem Beobachtungsort während derselben Zeit mit dem Schönbein'schen Ozonometer erhalten hatte, wobei sich jedoch die wesentlichsten Abweichungen ergaben. An Tagen, wo der Verf. gar kein oder nur sehr wenig Ozon fand, hatte sich auf dem Observatorium sehr viel gezeigt, und während das Thalliumoxydulpapier bei Tage stets viel stärker gebräunt wurde als in der Nacht, zeigte das Schönbein'sche Papier keine bestimmten Unterschiede zwischen Tag und Nacht.

Reactionen auf Blausäure. Pagenstecher hatte schon früher gefunden, dass blausäurehaltige Guajactinctur durch Kupferoxydsalzlösungen blau gefärbt wird.

Nach Schönbein*), welcher die Hälfte des Sauerstoffs im Kupferoxyd als activen Sauerstoff annimmt, verläuft der dabei stattfindende Process in der Weise, wie es die Gleichung: $3 \text{CuO} + 2 \text{HCy} = \text{Cu}_2\text{Cy}_2 + 2 \text{HO} + \text{O}$ ausdrückt, und wird der ausgeschiedene Sauerstoff von dem Harz aufgenommen. Schönbein theilt ferner mit, dass man diese Thatsache zur Auffindung von sehr geringen Mengen Blausäure anwenden könne. Man tränkt zu diesem Zweck Filtrirpapier mit frisch bereiteter Guajactinctur von 3 bis 4 pCt. Harzgehalt, und benetzt dasselbe nach dem Verdunsten des Weingeistes mit einer Kupfervitriollösung von $\frac{1}{4}$ pCt. Salzgehalt. Solches Papier wird von sehr geringen Mengen Blausäure noch gebläuet, z. B. sofort, wenn es in einen 20 Liter fassenden Ballon eingeführt wird, in welchen man vorher nur einen Tropfen Blausäure von 1 pCt. Gehalt an wasserfreier Säure hatte fallen lassen, oder nach wenigen Augenblicken auch in einer lufthaltigen Literflasche, in welcher sich ein erbsengrosses Stückchen Cyankalium befindet, so dass diese Reaction an Empfindlichkeit der mit Blutkörperchen und Wasserstoffsuperoxyd**) nicht nachsteht.

Wie die Guajactinctur durch den Einfluss des Lichtes die Fähigkeit von anderen Ozoniden gebläuet zu werden, verliert***), so wird sie dadurch auch gegen Blausäure und Kupferoxydsalze unempfindlich. Eine Tinctur von 1 pCt. Harzgehalt wird, wenn sie mehrere Stunden lang der Einwirkung des kräftigsten unmittelbaren Sonnenlichtes ausgesetzt gewesen ist, davon nicht mehr afficirt; jedoch erwähnt die Redaction der pharmaceut. Centralhalle einen Fall, in welchem A. Selle die Reaction selbst noch bei Jahre altem Guajacpapier zutreffend fand, und fügt ferner hinzu, dass Selle die Reaction selbst noch unverkennbar beobachtete, als er einen Tropfen einer Lösung von 0,5 Grm. Guajacharz in 5 CC. Weingeist mit 50 Tropfen Weingeist verdünnte und Filtrirpapier damit tränkte. Man taucht dieses Guajacpapier zuerst in das blausäurehaltige Wasser und dann in die verdünnte Kupfervitriollösung.

Nach Schönbein reagiren Kupferoxydsalze auf Jodkalium nur in concentrirtem Zustande. Dünner Kleister, etwa $\frac{3}{1000}$ Stärke und $\frac{1}{1000}$

*) Schweizerische Wochenschrift f. Pharm. durch pharm. Centralhalle. Bd. 9. p. 296.

**) Diese Zeitschr. Bd. 7. p. 394.

***) Diese Zeitschr. Bd. 7. p. 486.

Jodkalium enthaltend, wird durch Kupfervitriollösung von 4 pCt. Salzgehalt nicht mehr gebläuet. Die Gegenwart von Blausäure ruft aber auch in diesem Falle eine Reaction hervor, denn ein Gemische, aus 10 Grm. jenes Kleisters und 1 Grm. der besagten Kupfervitriollösung bestehend, bläuet sich bei Zusatz einiger Tropfen wässeriger Blausäure von 1 pCt. Cyangehalt augenblicklich tief. Auffallender Weise wird aber das gleiche Gemisch, mit einigen Raumtheilen Wassers weiter verdünnt, durch die Blausäure nicht mehr gefärbt. — Empfindlicher gegen Jodkaliumstärke und Kupfersalz zeigt sich die Blausäure, wenn man einen trockenen Streifen jodkaliumhaltigen Stärkepapiers (mit 1 Theil Jodkalium, 10 Th. Stärke und 200 Th. Wasser bereitet) anwendet, der mit einer $\frac{1}{4}$ pCt. Salz enthaltenden Kupfervitriollösung benetzt worden ist; ein solcher wird z. B. roth beim Verweilen in einem 10 Liter fassenden Ballon, in den man vorher einen oder zwei Tropfen der oben erwähnten wässerigen Blausäure hatte fallen lassen. Nach einiger Zeit verschwindet die Färbung wieder, weil sich das Jod in der Jodstärke mit der Blausäure in Jodeyan und Jodwasserstoff umsetzt. Auch letztere Thatsache kann als äusserst empfindliches Reagens auf Blausäure dienen, indem sich dadurch noch $\frac{1}{2000000}$ derselben nachweisen lässt.

Zu derartigen Versuchen bereitet der Verf. die wässerige Jodstärke in der Weise, dass er einen Theil Stärke mit 500 Th. Wasser aufkocht, filtrirt und zu der durchgelaufenen erkalteten Flüssigkeit die gehörige Menge mit Jod gesättigten Wassers hinzufügt. Da solches Wasser trotz seines geringen Jodgehaltes doch merklich stark gebräunt ist, so zeigt es schon für sich allein durch seine Entfärbung eine sehr geringe Blausäuremenge an.

Löslichkeit des Kieselfluorkaliums in verdünnter Salzsäure. Aus einer grösseren Arbeit von F. Stolba*) über das Kieselfluorkalium theilen wir die Angaben über die Löslichkeit des Salzes in verdünnter Salzsäure mit, weil dieselben für quantitative Bestimmungen des Kalis durch Fällung mit Kieselflusssäure**) um so mehr beachtenswerth erscheinen und die Nothwendigkeit der Beseitigung grösserer Mengen überschüssiger Salzsäure begründen, da aus solchen Lösungen durch das

*) Journal f. prakt. Chem. 103. p. 396.

**) Diese Zeitschr. 3. p. 298.

doppelte Volumen hochgrädigen Weingeistes oft nur ein kleiner Theil des aufgelösten Salzes ausgeschieden wird.

1 Theil Kieselfluorkalium verlangt zur Lösung:

Salzsäure von	26,5 pCt.	Temperatur	14° C.	337 Theile
"	"	25,7	"	15° C. 307
"	"	14,1	"	14° C. 340
"	"	13,6	"	15° C. 303
"	"	9,6	"	14° C. 327
"	"	9,2	"	15° C. 313
"	"	2,7	"	14° C. 376
"	"	2,4	"	15° C. 319
"	"	1,8	"	14° C. 409

Ueber die Fähigkeit der Kieselsäure sich mit Phosphorsäure zu verbinden. W. Skey*) theilt eine für die Bestimmung der Kieselsäure wichtige Beobachtung mit, wonach dieselbe beim Behandeln mit Salzsäure und Wasser Phosphorsäure, wenn solche zugegen ist, zurückhalten kann. — Er schmolz gepulverten Quarz mit einem Gemenge von kohlensaurem und phosphorsaurem Natron und behandelte die Schmelze in der gewöhnlichen Weise mit Salzsäure zur Abscheidung der Kieselsäure. Den in Salzsäure unlöslichen Rückstand wusch er so lange mit Wasser, bis in dem Filtrat keine Phosphorsäure mehr nachzuweisen war, behandelte ihn darauf mit Ammon und fügte der Lösung Salmiak und schwefelsaure Magnesia hinzu, wodurch ein reichlicher gallertartiger Niederschlag entstand, der sich theilweise in Essigsäure löste. Diese Lösung gab auf Zusatz von Ammon eine ansehnliche Menge eines krystallinischen Niederschlags, der mit molybdänsaurem Ammon gelbe Krystalle lieferte. Der in Essigsäure unlösliche Theil war kieselsaure Magnesia. Der Verf. hat auch eine Anzahl von Mineralien, namentlich Feuerstein, Quarz, Granit und Basalt in ähnlicher Weise untersucht und in der auf gewöhnlichem Wege daraus abgetrennten Kieselsäure einen Gehalt an Phosphorsäure gefunden.

Reactionen des Thalliums und quantitative Bestimmung desselben. Carstanjen**) entdeckte in dem Flugstaub aus den Schwefel-

*) Chem. News. Bd. 16. p. 187.

**) Journal f. prakt. Chem. 102. p. 65.

kiesröstöfen der Oranienburger Schwefelsäurefabrik*) ein aussergewöhnlich thalliumreiches Material (3,5 pCt. in einer kleinen Probe), durch dessen Verarbeitung es ihm gelang, das Metall in Quantitäten von 20 bis 30 Pfund darzustellen, so dass er veranlasst wurde, eine ausgedehntere Versuchsreihe über dessen chemische Verhältnisse durchzuführen und dabei auch mehrere früher von anderen Forschern gemachte Angaben einer neuen Prüfung zu unterwerfen.

Bezüglich der Reactionen der Thalliumoxydul- und Oxydsalze, sowie der für die quantitative Bestimmung geeigneten Verbindungen macht er folgende Angaben:

Verhalten der Thalliumoxydulsalze. Gegen Ammoniak: Keine Fällung.

Gegen HS: Keine Fällung.

Gegen NH_4S , HS: Schwarze Fällung von Einfachschwefelthallium.

Gegen HCl: Weisse käsige Fällung von Chlorthallium, in Ammoniak und Salpetersäure schwer löslich.

Gegen Jodkalium: Gelbe Fällung von Jodthallium, sehr schwer löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels, in verdünnten alkalischen und sauren Lösungen, etwas leichter in reinem Wasser.

Gegen phosphorsaures Natron: Keine Fällung, bei Zusatz einiger Tropfen Ammoniak entsteht nach kurzer Zeit eine Krystallausscheidung, die sich rasch vermehrt und sehr bald das ganze Gefäss mit einem dicken Brei nadelförmiger Krystalle von $3\text{TlO}_3\text{PO}_5$ füllt; der Niederschlag ist in der geringsten Menge von Ammoniaksalzen leicht löslich.

Gegen Cyankalium: Keine Fällung.

Gegen Rhodankalium: Weisser käsiger Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittels beim Kochen löslich, aus der Lösung scheiden sich grosse Krystalle des Doppelsalzes aus.

Gegen Ferrocyan kalium, Ferridcyan kalium, Nitroprussidnatrium: Keine Fällung.

Gegen chromsaures und saures chromsaures Kali: Gelbrothe Fällung von chromsaurem Thalliumoxydul, in Essigsäure und Ammoniak unlöslich, durch HCl mit grüner Farbe und weissem Bodensatz gelöst.

Alle Thalliumoxydullösungen gehen durch Kochen mit Königswasser leicht und ganz vollständig in Oxydlösungen über. Salpetersäure allein

*) Die Fabrik verarbeitet Schwefelkiese aus dem reichhaltigen Lager beim Dorfe Meggen im Siegerlande.

bewirkt gar keine Oxydation. Rauchende Salpetersäure oxydirt nach Maassgabe ihres Gehalts an salpetriger Säure.

Verhalten der Thalliumoxydlösungen. Gegen Ammoniak: Neutrale Thalliumoxydlösungen werden durch Ammoniak vollständig gefällt; der braune Niederschlag besteht aus Tl_2O_3 . Ammoniaksalze lösen denselben vollständig auf. Setzt man zu einem durch Ammoniak gefällten Thalliumoxydsalz HCl bis zur Lösung des Niederschlags, dann wieder Ammoniak und von Neuem HCl , so fällt nun durch Ammoniak ein schneeweisses, schweres, sandiges Krystallpulver, aus $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ bestehend; durch viel Wasser wird die Verbindung vollständig unter Abscheidung von braunem Thalliumoxyd zersetzt, mit Alkohol dagegen lässt sie sich auswaschen und unzersetzt bei 100°C . trocknen.

Gegen HS : Die Lösung wird durch Schwefelausscheidung getrübt und zu Oxydsalz reducirt.

Gegen NH_4S , HS : Die neutrale Lösung wird wie durch Ammoniak braun gefällt. Die Lösung des Ammoniaksalzes $\text{Tl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ gibt durch Schwefelammonium nur eine Trübung, die sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder zu lösen scheint.

Gegen HCl : Keine Reaction.

Gegen Jodkalium: Es wird gelbes Jodthallium gefällt und gleichzeitig freies Jod ausgeschieden; in concentrirten Lösungen erscheint die Fällung schwarz; Schwefelkohlenstoff löst aus dem Niederschlag Jod mit violetter Farbe auf und hinterlässt gelbes Jodthallium.

Gegen phosphorsaures Natron: Voluminöser, gelblich weisser Niederschlag, beim Kochen unter Abscheidung von braunem Thalliumoxyd zersetzt.

Gegen Cyankalium: Keine Reaction.

Gegen Rhodankalium: Gelber Niederschlag, aus der braunroth gewordenen Flüssigkeit sich langsam absetzend; in stark saurer Lösung stürmische Gasentwicklung unter Entwicklung von schwefliger Säure und Blausäure. Schliesslich derselbe gelbe Niederschlag.

Gegen Ferrocyankalium: Gelber Niederschlag mit einem Stich ins Grünliche, in verdünnter NO_3 und in Ammoniak unlöslich.

Gegen Ferridcyankalium: In verdünnten Lösungen keine Reaction.

Gegen Nitroprussidnatrium: Keine Reaction.

Gegen chromsaures und saures chromsaures Kali: Dunkelgelbrother Niederschlag, erst nach längerer Zeit und in verdünnten Lösungen gar nicht entstehend.

Gegen Oxalsäure: In concentrirter Lösung Niederschlag von schwerem, weissem Krystallpulver.

Gegen Eisenvitriol: Die Lösung des Chlorides (TiCl_3) wird beim Kochen langsam reducirt; lässt man sie, bevor die Reduction vollständig vollendet ist, erkalten, so scheiden sich perlmutterglänzende, gelbe Blätter einer Verbindung von TiCl mit TiCl_3 aus. Beim längeren Kochen mit grossem Ueberschuss wird sie vollständig zu TiCl reducirt.

Gegen Zinnchlorür: Reduction und weisse Fällung von TiCl .

Zur quantitativen Bestimmung des Ti sind verschiedene Verbindungen desselben geeignet. Man kann dasselbe wägen als Thalliumoxyd (TiO_2), als schwefelsaures Thalliumoxydul, als Jodthallium, als Thalliumplatinchlorid und als chromsaures Thalliumoxydul. Für die sicherste und in den meisten Fällen anwendbare Bestimmung hält der Verf. die Wägung als schwefelsaures Thalliumoxydul; sie ist überall anwendbar, wo man das Ti aus seinen Verbindungen durch NH_4S , HS^- abscheiden kann; man braucht nur den Schwefelammoniumniederschlag nebst der Asche des Filters, bei dessen vorsichtiger Verkohlung und Einäscherung unter Mitwirkung von rauchender Salpetersäure nichts verloren geht, mit starker NO_2 unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter SO_2 im gewogenen Platintiegel zu verdampfen und längere Zeit zu glühen. Das schwefelsaure Thalliumoxydul ändert selbst bei stundenlangem Glühen im Platintiegel sein Gewicht fast gar nicht und gibt bei der Bestimmung ausserordentlich scharfe Resultate. Die Bestimmung als Jodthallium ist ebenfalls häufig indicirt; dieselbe ist bei genügender Vorsicht hinreichend genau, hat nur den Uebelstand, dass das Jodthallium in reinem Wasser erheblich leichter löslich ist, wie in Jodkaliumlösung und dass daher bei längerem Auswaschen des Niederschlags sich schliesslich das Filtrat fast immer trübt. Man kann diesen Uebelstand theilweise vermeiden durch Zusatz einiger Tropfen Essigsäure zum Waschwasser. In schwach essigsaurer Lösung ist das Jodthallium unlöslicher, wie in reinem Wasser. Bei der Bestimmung als Thalliumoxyd (TiO_2) habe ich selten genaue Resultate erhalten, sei es nun, dass dasselbe, wie Werther angibt, sich beim scharfen Trocknen theilweise reducirt oder dass es das letzte Atom Wasser hartnäckig festhält. Die Bestimmung als chromsaures Thalliumoxydul lässt sich ebenfalls häufig anwenden und giebt bei gehöriger Vorsicht hinreichend scharfe Resultate. Die Fällung muss in neutraler, schwach essigsaurer oder schwach ammoniakalischer Lösung geschehen, auch ganz verdünnte NO_2 beeinträchtigt dieselbe nicht. Das chromsaure Thalliumoxydul lässt sich unzersetzt schmelzen und zeigt in geschmolzenem Zustand ein sehr constantes Gewicht. Sind keine Kali- oder Ammoniaksalze vorhanden, so ist die Bestimmung als Thalliumplatinchlorid sehr genau.

Man braucht hier von der Schwerlöslichkeit des Chlorthalliums nichts zu fürchten, da sogar trocknes Chlorthallium beim Uebergiessen mit überschüssigem PtCl_2 vollständig in Thalliumplatinchlorid übergeht, wie die mikroskopische Untersuchung des Niederschlags leicht zeigt.

Ueber eine jodometrische Bestimmung der Chromsäure. K. Zulkowsky*) hat versucht, die Chromsäure dadurch zu bestimmen, dass er sie in saurer Lösung durch Jodkalium reducirt und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron misst. Er bereitete eine Lösung von 24,8 Grm. des letzteren Salzes**) im Liter (sogen. Zehntelnormallösung) und untersuchte zunächst, ob ein bestimmtes Volumen derselben einem gleichen Volumen der gleichwerthigen Lösung von saurem chromsaurem Kali (4,9196 Grm. im Liter) unter allen Umständen entspreche. 20 CC. der Lösung des Kalisalzes wurden mit 100 bis 200 CC. Wasser verdünnt, mit Jodkaliumlösung (von solchem Gehalt, dass 5 CC. für 20 CC. des chromsauren Salzes gerade hinreichten), Schwefelsäure oder Salzsäure und Stärkelösung versetzt und mit der Lösung des unterschwefligsauren Salzes bis zum Verschwinden der blauen Farbe titrirt. Die Farbe der Flüssigkeit war hiernach nicht grün, sondern lichtgelb und der Verbrauch des unterschwefligsauren Salzes war beträchtlich unter 20 CC. geblieben, woraus folgte, dass nicht alle Chromsäure reducirt war, d. h. dass bei einer gewissen Verdünnung Jodwasserstoff- und Chromsäure neben einander bestehen können, eine Thatsache, welche schon mehrfach beobachtet worden ist. Allein nach einiger Zeit ging die gelbe Farbe wieder in Blau über, nach abermaliger Entbläuung durch unterschwefligsaures Natron erschien die gelbe Farbe lichter als vorher, und diese Erscheinung des Nachbläuens wiederholte sich mehrere Male bis nach genügendem Zusatz des unterschwefligsauren Salzes endlich ein Gleichgewichtszustand eintrat, bei welchem die Flüssigkeit eine lichte meergrüne Farbe hatte und eine weitere Veränderung derselben nicht mehr stattfand. Das alsdann verbrauchte Volumen der Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron stimmte mit jenem der angewandten Chromlösung nun zwar noch nicht vollkommen überein, kam ihm aber doch sehr nahe, woraus sich ergibt, dass Jodwasser-

*) Journ. f. prakt. Chem. 103, p. 351.

**) Die erhaltene Lösung hatte nicht ganz diesen Normalgehalt, ihr Wirkungswerth wurde mit reinem Jod bestimmt, und die Resultate der Beobachtungen durch Rechnung auf Volumina der Normallösung reducirt.

stoff- und Chromsäure nur kurze Zeit neben einander existiren können und dass die gegenseitige Zersetzung, wenn auch nur allmählich, bis ans Ende verläuft. — Wie zu erwarten stand, zeigte sich die Reduction der Chromsäure in desto kürzerer Zeit vollendet, je concentrirter die Lösung war, indem bei einer gewissen Concentration entweder gar keine oder doch nur eine so schwache Nachbläuung eintrat, dass 0,1 CC. der Zehntelnormallösung des unterschwefligsauren Salzes genügte, um sie wieder aufzuheben. Hat man verdünntere Lösungen längere Zeit ($\frac{1}{4}$ bis 1 Stunde) stehen lassen, so tritt selbstverständlich auch keine Nachbläuung ein.

Als der Verf. Schwefelsäure zum Ansäuern anwandte, erhielt er, wie vorauszusehen war, keine günstigen Resultate. Zwar wurde aus 5 CC. der reinen Jodkaliumlösung durch Schwefelsäure (Menge und Stärke der letzteren ist nicht angegeben) nur soviel Jod ausgeschieden, dass 0,17 CC. des unterschwefligsauren Salzes zu dessen Umwandlung in Jodwasserstoff genügten, und wenn vorher noch 30 CC. Wasser hinzugefügt waren, fand nur eine Ausscheidung statt, welche 0,04 CC. jenes Salzes erforderte, allein wenn bei der Titrirung von 20 CC. des chromsauren Salzes, nach Zufügung von 5 CC. der Jodkaliumlösung, vor dem Säurezusatz mit 100 oder 200 CC. Wasser verdünnt war, und eine Nachbläuung eintrat, wurden nur zweimal 20,03, in zwei anderen Fällen nur 19,20 und 19,58 CC. des unterschwefligsauren Salzes verbraucht, ja in vier Fällen, wo 200 CC. Wasser zur Verdünnung angewandt waren, und der Punct der ersten Entbläuung absichtlich durch einen Ueberschuss an unterschwefligsaurem Natron verhältnissmässig weit überschritten wurde, nur 18,58 bis 19,61 CC.; es trat dabei die erste Entbläuung meistens schon früh ein und folgte eine starke Nachbläuung, welche bedeutende Quantitäten unterschwefligsaures Natron zu ihrer schliesslichen Aufhebung erforderte, aber auch nicht gleichmässig, so dass die für letzteren Zweck nöthigen Quantitäten zwischen 2,3 u. 12,68 CC. schwankten. In allen Fällen war die Titrirung unmittelbar nach dem Ansäuern begonnen worden und der Verf. findet den Grund des ungentügenden Resultates darin, dass freie Chromsäure die unterschweflige Säure nicht wie das Jod zu Tetrathionsäure, sondern zu Schwefelsäure oxydire, was dann jedesmal eintreten müsse, wenn man bei der Aufhebung einer theilweisen Nachbläuung einen kaum zu vermeidenden kleinen Ueberschuss des Natronsalzes zugebe. Selbst wenn die Verdünnung mit 100 CC. Wasser erst nach dem Ansäuern vorgenommen wurde, betrug der Verbrauch des unterschwefligsauren Salzes nur 19,58 bis 19,91 CC.; es trat dann keine oder

nur eine sehr schwache Nachbläuung ein. — Wartete der Verf. nach dem Ansäuern mit dem Beginn des Titrirens längere Zeit, $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{2}$ Stunde, so erhielt er, wenn vor dem Ansäuern mit 200 CC. Wasser verdünnt war, ebenfalls keine günstigeren Resultate (in einem Falle nach 12 Stunden 19,49 CC. ohne Nachbläuung) und bei Anwendung von nur 100 CC. Wasser 20,09 bis 20,14 CC. Constant richtige Resultate (20,09 CC.) ergaben sich nur, wenn jede Verdünnung vermieden war, wobei denn auch, selbst wenn sogleich nach dem Ansäuern titriert wurde, keine Nachbläuung eintrat. — Der Verf. versuchte sodann, statt der Schwefelsäure Salzsäure (jedesmal 2 CC., die Stärke ist nicht angegeben). Bei Vermeidung aller Verdünnung und sofortigem Titriren wurden in zwei Versuchen 20 CC., beim Verdünnen mit 100 CC. Wasser vor dem Ansäuern und halbstündigem Verzuge bis zum Titriren in ebenso viel Versuchen 20,04 und bei Anwendung von 150 CC. Wasser und achtzehnstündigem Warten auch zweimal 20,09 CC. des unterschwefligsauren Salzes verbraucht. Nachbläuung trat nicht ein. Eine grössere Reihe von Versuchen (11) stellte der Verf. in der Art an, dass er in abgewogenen Mengen reinen Bichromats nach der beschriebenen Methode unter Anwendung von Salzsäure die Chromsäure bestimmte. In sechs Fällen waren die Resultate recht befriedigend, in vier anderen ergab sich ein Fehler zwischen 0,5 u. 0,8 pCt. der Chromsäure und in einem Falle stieg der Fehler auf 1,2 pCt. Bei 9 von den 11 Analysen fand der Fehler im positiven Sinne statt, so dass mehr Chromsäure gefunden wurde als vorhanden war, weshalb der Verf. der Ansicht ist, dass das Jod, welches zur Bestimmung des Titors des unterschwefligsauren Natrons gedient hatte, trotzdem, dass es mit grosser Sorgfalt über Jodkalium destilliert worden war, entweder nicht ganz trocken oder nicht völlig rein gewesen sei. Er macht deshalb den Vorschlag zur Titerstellung des unterschwefligsauren Natrons Jodkalium und chromsaures Kali anzuwenden, ein Vorschlag, welcher zu ausreichender Begründung wohl noch ausgedehntere Versuche erheischen möchte.

Bromwasserstoff wird nach dem Verf. von Chromsäure nur schwierig zersetzt. Eine kalt gesättigte Lösung von Kalibichromat riecht zwar beim Zumischen von Bromkalium und Salzsäure deutlich nach Brom, allein die Flüssigkeit ändert ihre Farbe nicht und Chloroform oder Aether nehmen beim Schütteln nur verhältnissmässig geringe Mengen Brom auf, weshalb sich bei entsprechender Verdünnung der Bromwasserstoff vielleicht wie die Salzsäure zu Chromsäure verhalten dürfte. Im Falle sich diess bewahrheiten sollte, glaubt der Verf. hierin

ein Mittel zur bequemen Bestimmung der Halogene in ihren Gemengen erblicken zu können.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Molybdänsäure als Reagens auf Morphin. Almén*) hat die von Fröhde**) angegebene Reaction auf Morphin mit molybdänhaltiger Schwefelsäure eingehend geprüft und gefunden, dass dieselbe manche Vorzüge besitzt und nicht allein auf Morphin purum, sondern auch auf die meisten Morphinsalze anwendbar ist. Der Umstand, dass die prächtig violette Färbung, welche Morphin mit molybdänhaltiger Schwefelsäure gibt, auch bei Anwendung dieses Reagens auf Opium und morphinfreie Opiumextracte auftritt, schmälert den Werth für gerichtliche Fälle nicht, da in solchen das Reagens ja auf reines, isolirtes Morphin anzuwenden ist. (?? N.) Von älteren Reactionen glaubt Almén nur die bekannte Jodsäurereaction mit der Fröhde'schen vergleichen zu können, jedoch auch diess nur bei Anwendung der Mikrosublimation. ***) Almén sah ferner die von Fröhde†) mit salpetersauren Salzen und schwefelsaurer Morphinlösung erhaltene Färbung ebenfalls eintreten, doch hält er sie für wenig empfindlich, während er die von Fröhde angegebenen Reactionen mit Blutlaugensalz und Nitroprussidnatrium als untauglich verwirft.

*) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 30. p. 87.

**) Diese Zeitschr. 5. p. 214.

***) Diese Zeitschrift Bd. 3, p. 46.

†) a.-a. O.

Verhalten des Strychnins zu Schwefelammonium. Vermischt man nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann*) eine stark gesättigte Lösung von Strychnin in starkem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium, welche überschüssigen Schwefel enthält, so sieht man schon nach kurzer Zeit in der Flüssigkeit glänzende Krystallfitter erscheinen, und nach 12 Stunden sind die Wände des Gefässes mit schönen, oft centimeterlangen Nadeln von orangerother Farbe bedeckt, welche man nach der Entfernung der Mutterlauge nur mit kaltem Alkohol aberspülen braucht, um sie rein zu erhalten. Die Krystalle sind in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich. Sie haben die Formel $C_{21}H_{22}N_2O_2H_2S_8$. Mit starker Schwefelsäure übergossen entfärben sich die Krystalle und scheiden auf Wasserzusatz klare Oeltropfen von Wasserstoffhypersulfid ab. Chinin, Cinchonin und Brucin geben unter gleichen Umständen keine derartige Verbindungen.

Ueber die Farbenreactionen des Anilins, des Pseudotoluidins und des Toluidins. Rosenstiehl**) hat im 6ten Band dieser Zeitschrift p. 357 eine Modification der Runge'schen Reaction auf Anilin beschrieben, die nach ihm allein von allen anderen Reactionen charakteristisch für das Anilin ist. Wendet man bei diesem Versuche Pseudotoluidin anstatt des Anilins an, so färbt sich das Wasser allmählich gelb und der Aether nimmt eine schwach gefärbte Base auf, deren Salze schön violettroth gefärbt sind. Decantirt man diese alkaloidhaltige Aetherschicht und schüttelt sie mit schwach angesäuertem Wasser, so nimmt die Flüssigkeit eine Färbung an, die sich in Hinsicht auf Schönheit und Intensität mit der Lösung eines übermangansauren Salzes vergleichen lässt. Die Reaction ist sehr empfindlich; mittelst derselben lässt sich das Vorhandensein des Pseudotoluidins in Gegenwart der beiden anderen Alkaloide erkennen, selbst wenn nur eine sehr geringe Menge des ersteren dem letzteren beigemischt ist. Toluidin gibt mit Chlorkalk nur negative Resultate. — Die meisten übrigen zur Nachweisung der Anilins empfohlenen Reactionen beruhen

*) Zeitschr. f. Chem. Bd. 11. 502.

**) Aus Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse, durch Polytechn. Journ. Bd. 190. p. 57.

auf der durch verschiedene Oxydationsmittel bewirkten Umwandlung dieser Substanz in Perkins'sches Violett. Bekanntlich geht dieses Violett durch Säuren in Blau, in Grün und dann in Gelb über. Da die blaue Farbe bei weitem die grösste Intensität besitzt, so muss man vorzugsweise diese hervorzurufen suchen, wenn es sich um die Ermittlung geringer Mengen dieses Farbstoffs handelt. Die Säure, mittelst welcher man die erwähnte Färbung ganz sicher erhält, ist das Schwefelsäurebiihydrat; in diesem Medium ist dieselbe sehr stabil, sofern der Concentrationsgrad der Säure derselbe bleibt. — Alle Körper, welche in Gegenwart von Schwefelsäure Chlor oder activen Sauerstoff entwickeln, geben mit Anilin und mit Pseudotoluidin sehr intensiv blaue Färbungen. Dahin gehören die Chromsäuresalze, die Verbindungen des Chlors und Mangans mit Sauerstoff, das Bleihyperoxyd, das Chlor, der am positiven Pol der galvanischen Batterie sich entwickelnde Sauerstoff, ein Gemisch von Salpetersäure und Salzsäure. Das Toluidin gibt mit keinem dieser Reagentien eine Färbung. — Wenn man aber Salpetersäure als oxydirenden Körper anwendet, so findet gerade das Umgekehrte statt: das Anilin und Pseudotoluidin geben — sobald man bei gewöhnlicher Temperatur operirt — keine Färbung, während das Toluidin sich sehr rein und sehr intensiv blau färbt. Damit diese letztere Reaction sich einstellt, muss man aber genau den von Rosentstiehl angegebenen Bedingungen entsprechen, das Toluidin in Schwefelsäurebiihydrat lösen, die Lösung erkalten lassen, einige CC. davon in ein vollkommen trockenes Reagensglas giessen, und dann einen Tropfen Salpetersäure zusetzen. Die Färbung tritt binnen einer Secunde ein, erhält sich eine Minute lang und geht darauf in Violett und Roth über. Diese Reaction bietet zwei kleine Vortheile dar: 1) lassen sich mit Hülfe derselben kleine Mengen von salpetersauren Salzen in Gegenwart von Chlormetallen und Chlorsäuresalzen auffinden; 2) lässt sich in Gemischen der Alkaloide z. B. im käuflichen Anilin ein geringer Gehalt an Toluidin nachweisen. Im letzteren Falle entsteht aber nicht Blau, sondern es tritt eine von Blutroth zum Violettblau wechselnde Färbung ein, welche, der vorhandenen Menge des Toluidins entsprechend, alle Zwischentöne durchläuft. Selbstverständlich sind chlorfreie Substanzen anzuwenden, wenn man Jrrthümer vermeiden will. Es ist höchst auffallend, wie wenig Chlortür hinreicht, um Anilin in Gegenwart von Salpetersäure blau zu färben. Die Anfangs sehr schwache Färbung tritt nach und nach stärker hervor, was erklärlich wird, wenn man berücksichtigt, dass in Gegenwart von Salpetersäure und Schwefelsäure von dem angegebenen Concentrationsgrade

das Chlor sich fort und fort wieder erzeugen muss, so dass seine Wirkung ver Hundertfacht wird. Reine Reagentien sind daher bei diesen zarten Reactionen absolute Nothwendigkeit.

Auffindung des Pikrotoxins im Bier. Köhler*) beschreibt folgende einfache Methode zur Auffindung des Pikrotoxins im Bier, welche darauf beruht, dass Zucker, Gummiarten, Dextrin etc. durch ammoniakhaltige Bleizuckerlösung unlöslich niedergeschlagen werden, und dass das durch Bleisalze nicht fällbare Pikrotoxin durch Schütteln mit Aether aus sauren Lösungen ausgezogen werden kann. Das zu untersuchende Bier wird erst, bis es stark nach Ammoniak riecht mit solchem versetzt, und der dadurch entstehende Niederschlag, wenn es sich nicht um quantitative Bestimmungen handelt, einfach, ohne zu filtriren, absetzen gelassen. Der klaren Flüssigkeit setzt man darauf so lange eine concentrirte kochende Lösung von Bleizucker hinzu, als dadurch ein Niederschlag entsteht, vermeidet aber einen zu grossen Ueberschuss. Mit dem voluminösen Bleiniederschlag fallen gleichzeitig Farbstoffe und Extractivstoffe zu Boden; man sammelt ihn auf einem Filter und wäscht kurze Zeit mit heissem Alkohol aus. Aus dem Filtrat fällt man das überschüssig zugesetzte Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff, filtrirt abmals und verdunstet die klare Lösung im Wasserbade bis zur dünnflüssigen Syrupconsistenz. Dem so erhaltenen essigsauren Rückstande wird nun durch Schütteln mit Aether das Pikrotoxin entzogen, was am Besten in einem oben verschliessbaren Scheidetrichter geschieht. Hat sich über dem mit wenig Wasser vordünnten Syrup eine klare Aetherschicht abgelagert, so wird die Trennung beider Flüssigkeiten bewirkt und beim Verdunsten des Aethers ein wenig gefärbter Rückstand von Pikrotoxin erhalten, der die charakteristischen Reactionen dieses Körpers gibt. Das so in sternförmig gruppirten, gelblich gefärbten Nadeln erhaltene Pikrotoxin wird durch Abpressen zwischen Fliesspapier und einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen gereinigt. Von 2 Gran Pikrotoxin, in 1150 CC. Wasser und Bier gelöst, gewann Köhler 1,5 Gran wieder. — Pikrotoxin reducirt Kupferoxyd zu Oxydul, wird in conc. Schwefelsäure krusfarbig gelöst, gibt hierauf nach Zusatz von doppelt-chromsaurem Kali eine der des Strych-

*) Neues Repert. f. Pharm. Bd. 17 p. 213.

nins sehr ähnliche violettrothe Farbenreaction, die aber schliesslich in Apfelgrün übergeht, wird durch kein einziges Metall gefällt, wird zersetzt durch Palladiumchlorür und Quecksilberoxydulsalze (z. B. salpetersaures) beim Kochen und gibt nach Langley, mit 3 bis 5 Theilen Salpeter verrieben, in 1 bis 2 Tropfen conc. Schwefelsäure gelöst und schnell mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, eine ziegelroth gefärbte Mischung.

Sollte gleichzeitig neben dem Pikrotoxin in dem Biere auch Strychnin vorhanden sein, so bleibt dieses in dem sauren braunroth gefärbten, vom Biere restirenden Syrup zurück und ist nach den bekannten Methoden zu isoliren.

Ueber das Wassertoffsuperoxyd als Mittel, die fermentartige Beschaffenheit organischer Materien zu erkennen. Nach den neuesten und leider letzten Untersuchungen Schönbein's*) ist die frisch bereitete Guajactinktur in Verbindung mit dem wässerigen Auszuge des Gerstenmalzes das empfindlichste aller bis jetzt bekannten Reagentien auf Wasserstoffhyperoxyd. Tröpfelt man zu etwa 10 Grm. des auf HO_2 zu prüfenden Wassers so viel Guajactinktur, bis die Flüssigkeit deutlich milchig geworden und fügt man dann 8—10 Tropfen eines in der Kälte bereiteten, etwas concentrirten wässerigen Malzauszuges bei, so wird das Gemisch noch augenfällig gebläuet, wenn darin auch nur ein Zweimilliontel HO_2 enthalten ist. Das hierzu dienende Wasserstoffhyperoxyd erhält man leicht, indem man in einer halblitergrossen, lufthaltigen Flasche etwa 100 Grm. destillirtes Wasser mit der gleichen Menge amalgamirter Zinkspähne eine Minute lang lebhaft zusammenschüttelt und dann filtrirt. Die durchgelaufene, an HO_2 noch arme Flüssigkeit vermag dennoch unter Mitwirkung des Malzauszuges einen gleichen Raumtheil Guajactinktur von 1 Proc. Harzgehalt, oder mit Hülfe einiger Tropfen Eisenvitriollösung auch den Jodkaliumkleister noch tief zu bläuen. — Fügt man diesem HO_2 haltigen Wasser nun soviel wirksame Hefe oder Emulsin (Mandelmilch) zu, dass die Flüssigkeit etwas trübe wird, so hat letztere schon nach wenigen Minuten die Fähigkeit verloren, die erwähnten HO_2 Reactionen hervorzubringen, was bei der geringen Menge des im Wasser vorhandenen Superoxydes,

*) Zeitschrift f. Biologie, Bd. 4, p. 367.

Fresenius, Zeitschrift. VIII. Jahrgang.

etwa $\frac{1}{50000}$, nicht befremden kann. Da nun nach Schönbein's Beobachtungen die Fähigkeit der Fermente Gährungen zu erregen, Hand in Hand geht mit ihrem Vermögen, das HO_2 zu katalysiren, und bekanntlich die Fermente ihre gährungserregende Wirksamkeit bei der Siedhitze verlieren, so folgt daraus, dass die Hefe einige Zeit mit Wasser gekocht, oder die bis zum Sieden erhitzte Mandelmilch auf das in dem fraglichen Wasser enthaltene HO_2 nicht mehr katalysirend einwirken kann. — Schönbein's Untersuchungen haben nun gezeigt, dass durch die ganze Pflanzen- und Thierwelt fermentartige Materien verbreitet sind, die nach Art des Platins oder der Blutkörperchen das Wasserstoffhyperoxyd zu katalysiren vermögen. Diese Stoffe können sowohl in Wasser löslich sein, wie das Emulsin, oder organisirt wie die Hefe und manche thierische Gewebe. Schönbein prüfte aus dem Pflanzenreich verschiedene Pflanzensamen, Pilze, Schwämme, Algen u. s. w. und hat kein Thier irgend einer Klasse untersucht, dem Substanzen gefehlt hätten, die zersetzend auf HO_2 einwirken. Da auch die mikroskopischen Gebilde pflanzlicher und thierischer Art keine Ausnahmen von dieser Regel machen d. h. fermentartige Materien enthalten, und wir jetzt im Stande sind, mit Hülfe der erwähnten Reagentien noch verschwindend kleine Mengen der genannten Sauerstoffverbindung nachzuweisen, so dürfte namentlich die Guajactinktur in Verbindung mit dem wässerigen Malzauszug künftighin vielleicht dazu benutzt werden können, auf chemischem Wege die Anwesenheit solcher Organismen an ihrer katalysirenden Wirksamkeit in Wasser zu erkennen, ein Untersuchungsmittel, welches aus nahe liegenden Gründen sehr erwünscht sein müsste. Bei der Frage über die Schädlichkeit dieses oder jenes Trinkwassers z. B. lässt sich einstweilen nur so viel sagen, dass dasjenige, welches völlig frei von einer organischen, katalysirenden Substanz ist, in gesundheitlicher Hinsicht mit grösserer Sicherheit genossen werden kann, als ein Wasser, das eine solche Materie enthält, und dass gekochte Wasser im Organismus keine Gährungserscheinungen hervorrufen können, weil erfahrungsgemäss bei der Siedhitze des Wassers die hefenartige Wirksamkeit aller organischen Materien aufgehoben wird. — Schliesslich möge hier noch ein von Schönbein ausgeführter Versuch Platz finden: Aus einer Cisterne genommenes klares Wasser, in welchem jedoch ziemlich viel Vibrionen sich erkennen liessen, wurde mit soviel HO_2 versetzt, dass es, durch Guajactinktur milchig gemacht, beim Zufügen von Malzauszug noch deutlich sich bläute. Nach 12stündigem Kochen brachte das gleiche Wasser diese Reaction nicht mehr hervor,

es war also das darin vorhandene HO_2 verschwunden, während destillirtes Wasser gleichzeitig mit derselben Menge von HO_2 vermischt, die Guajactinktur noch immer zu bläuen vermochte. Liess Schönbein das Cisternenwasser nur kurze Zeit aufkochen, so verhielt es sich zum Wasserstoffhyperoxyd wie destillirtes.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

a) Elementaranalyse.

Zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper. Die Anwendung des metallischen Kupfers zur Reduction des bei der Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper auftretenden Stickoxydgases hat bei Verbrennungen im Sauerstoffstrom den Nachtheil, dass es nach jeder Analyse oxydirt ist und von Neuem reducirt werden muss. Stein schlug daher an Stelle des Kupfers die Anwendung des Silbers vor, welches überdiess den Vorzug hat, etwa auftretendes Chlor und flüchtige Chlorverbindungen zurückzuhalten. E. Calberla*) hat nun auf Veranlassung von Stein eine Reihe von Untersuchungen angestellt, die unzweifelhaft feststellen, dass der Anwendung von Silber (Spähne vom feinsten Tressensilber) an Stelle des Kupfers zu dem erwähnten Zwecke nichts im Wege steht, dass es in hellrothglühendem Zustande das Stickoxyd vollständig zerlegt und auf Kohlensäure nicht die geringste Einwirkung äussert.

Ueber Bestimmung von Dampfdichten in der Barometerleere. A. W. Hofmann**) beschreibt eine Methode zur Dampfdichtebestimmung, welcher das bekannte Princip von Gay-Lussac zu Grunde liegt, die aber in der Ausführung des Versuchs eine andere ist. Eine etwa 1 Meter lange und 15 bis 20 MM. weite, oben geschlossene calibrirte Glasröhre ist mit Quecksilber gefüllt in eine Quecksilberwanne umgestülpt. Der obere Theil der Röhre ist mit einer 30 bis 40 MM. weiten und 80 bis 90 CM. langen Glashülle umgeben. Diese Glashülle verengt sich oben zu einem Zuleitungsrohr von mässiger Weite,

*) Journ. f. prakt. Chem. 104. p. 232.

**) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 1. p. 198.

welches unter rechtem Winkel umgebogen ist; unten umfängt diese Hülle einen um die Barometerröhre gelegten Kork, welcher gleichzeitig von einer Abzugsröhre durchsetzt ist. Durch den zwischen Barometerrohr und Glashülle gebildeten Raum zieht nun, aus einem Glas- oder Kupfergefässe entwickelt, oben ein- und unten ausströmend, je nach den Umständen der Dampf von siedendem Wasser oder Anilin oder irgend einer anderen Flüssigkeit von constantem Siedepunkt. Selbstverständlich muss bei Anwendung von Anilin etc. etc. für eine geeignete Abkühlung und Verdichtung der Dämpfe Sorge getragen werden. Nach damit angestellten Versuchen hat dieser Raum bei hinreichend rascher Dampfbildung stundenlang constant die Siedetemperatur der angewendeten Flüssigkeit, so dass man eine Temperaturbeobachtung während des Versuchs füglich entbehren kann. — Was die Einbringung der Substanz anlangt, deren Gasvolumgewicht bestimmt werden soll, so geschieht dieselbe in kleinen Glasröhrchen mit eingeriebenen Stöpseln, welche Herr Geissler mit bekanntem Geschick anfertigt. Diese Gläschen fassen von 20 bis zu 100 Milligramm Wasser. Die Stöpsel bleiben nicht sitzen, ja nicht selten springt derselbe schon heraus, wenn das unten eingebrachte Fläschchen in der Torricellischen Leere anlangt. Hofmann hat sich bisher damit begnügt, die Volume direct abzulesen und die Höhe der in der Röhre schwebenden Quecksilbersäule über dem Niveau der Wanne mit einem gewöhnlichen Meterstock abzumessen. Ueber eine bequeme Messvorrichtung, welche G. Magnus hierzu construirte, wird Hofmann, sobald dieselbe durch längeren Gebrauch erprobt ist, später berichten. Was die Rechnung angeht, so darf, wenn man bei höherer Temperatur arbeitet, die Spannkraft der Quecksilberdämpfe nicht ausser Acht gelassen werden. Nicht weniger sorgfältig muss man die Temperatur der Quecksilbersäule berücksichtigen, wobei freilich eine kleine Ungenauigkeit nicht zu vermeiden ist, weil die mittlere Temperatur an der Stelle, wo die beiden verschieden erwärmten Säulen aneinander stossen, unberücksichtigt bleiben muss. Von Einfluss auf das Ergebniss des Versuchs ist diese Ungenauigkeit nicht. Die beschriebene Methode hat folgende Vorzüge: Sie erlaubt nach dem Gay-Lussac'schen Princip Gasvolumgewichte auch bei höheren Temperaturen zu nehmen, ohne dass man irgendwie durch den giftigen Quecksilberdampf behelligt wird. Die Dampfathmosphäre bietet ferner eine Temperaturconstanz, wie sie mit flüssigen Bädern niemals erreicht werden kann. Die Beobachtung des Gasvolums kann, weil die den Dampf umschliessende Glashülle nur wenig stärker ist, als die Barometerröhre, mit grosser Sicher-

heit ausgeführt werden; überdiess lassen sich auf der nur wenig weiten Barometerröhre Fünftel-, und selbst Zehntel-Centimeter ohne Schwierigkeit ablesen. Der grösste Vortheil ist aber jedenfalls dieser, dass man unter so geringem Druck, der sich bis auf 20 und selbst 10 CM. herabstimmen lässt, bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen arbeiten kann. Für viele Körper, die bei 120 und selbst bei 150° sieden, lassen sich die Gasvolumgewichte noch mit grosser Schärfe in Dampf des siedenden Wassers nehmen. Ebenso ist der Dampf des bei 185° siedenden Anilins heiss genug, um das Gasvolumgewicht des Anilins selbst, des bei 198° siedenden Toluidins und des bei 218° siedenden Naphthalins mit Sicherheit zu ermitteln. Der Apparat empfiehlt sich ferner durch seine Einfachheit und die Leichtigkeit mit der er sich handhaben lässt.

b) Bestimmung näherer Bestandtheile.

Opium und Chinaproben. Prof. Schneider*) bringt für die 6te Ausgabe der Pharmacopoea Austriaca die folgenden Methoden zur Prüfung von Opium und Chinarinden in Vorschlag:

1. **Opiumprobe.** 10 Grm. getrocknetes und gepulvertes Opium werden in getheilten Mengen mit 150 Grm. Wasser, das mit 20 Grm. Salzsäure (1,12 spec. Gew.) gemischt ist, ausgezogen; das nach wiederholter Extraction zurückbleibende Mark soll nicht über 4,5 Grm. wiegen. Dem salzsauren Auszuge werden 20 Grm. Kochsalz zugesetzt, unter Umrühren gelöst und dann nach 24 Stunden der Niederschlag durch Filtration getrennt und das Filter mit Kochsalzlösung nachgewaschen. Die filtrirte Lösung wird mit Ammon bis zur Sättigung vermischt, dann mindestens 24 Stunden lang an einem kühlen Orte der Ruhe überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle sammelt man, löst sie nochmals in Essigsäure und fällt mit Ammon. Der jetzt erhaltene Niederschlag wird gewaschen, getrocknet und dann dem Gewichte nach bestimmt; er soll nicht weniger als 1 Grm. wiegen.

2. Die gleiche Menge Opium wird mit 50 Grm. destillirtem Wasser zu einem Brei angerührt und nach 24 Stunden auf einen Trichter, dessen Hals mit Baumwolle lose verstopft ist, gebracht. Nachdem die Flüssigkeit abgetropft ist, werden nach und nach noch 100 Grm. Wasser auf den Rückstand gebracht, und dieser so erschöpft,

*) Oesterreich. Zeitschr. f. Pharm. 1868. pag. 357.

dass das Wasser geschmacklos abtropft. Diese Lösung wird mit 10 Grm. gelöschtem Kalk etwa 10 Minuten lang gekocht, sodann filtrirt und der Rückstand mit möglichst wenig Wasser gut gewaschen; das Filtrat säuert man mit Salzsäure schwach an und dampft es bis auf 20 Grm. ab, filtrirt, wäscht nach und neutralisirt mit Ammon bis zum schwachen Vorwalten des letzteren. Weiteres Verfahren wie bei 1.

Chinaprobe. 20 Grm. China regia, vel rubra, 50 Grm. China fusca werden gepulvert und mit $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts an Kalkhydrat innig gemengt, sodann das Gemenge in die 10fache Menge heissen Alkohols von 90 Proc. eingetragen, die Lösung abfiltrirt und der Rückstand mit Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, der Weingeist abdestillirt, der Rückstand im Wasserbade zur Trockne gebracht, sodann in essigsäurehaltigem Wasser gelöst, filtrirt, die Lösung auf ein kleines Volumen eingedunstet und durch Kalkhydrat gefällt, die Fällung mit wenig Wasser gewaschen, der Rückstand getrocknet, sodann in heissem Alkohol gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht und der Rückstand dem Gewichte nach bestimmt. Dieses soll bei China rubra nicht unter $\frac{3}{4}$, bei China regia und fusca nicht unter $\frac{1}{2}$ Grm. bei den angegebenen zur Probe verwendeten Mengen der Rinden betragen.

Ueber die Bestimmung der im Traubenmost enthaltenen gesammten Säuremenge. L. Pasteur*) benutzt zur Bestimmung der im Most enthaltenen Säure ein mit Normalschwefelsäure titirtes Kalkwasser. Zur Sättigung von 0,06125 Grm. Schwefelsäure, welche mit 0,075 Grm. Essigsäure, 0,08375 Grm. Weinsäure und 0,235 Grm. Cremor tartari äquivalent sind, bedarf man ungefähr 27 CC. Kalkwasser. Zur Bestimmung verwendet man 10 CC. Most und zwar ohne Zusatz von Lackmus, denn auch der am wenigsten gefärbte, von rothen oder weissen Trauben herrührende Most enthält immer Substanzen, die sich durch überschüssig zugesetztes Alkali färben. Das Kalkwasser lässt man aus einer in $\frac{1}{10}$ CC. getheilten Bürette so lange unter Umrühren zufließen, bis eine Veränderung in dem Ton der Farbe eingetreten ist, oder bis zum Erscheinen einer ziemlich gelben Färbung, wenn der Most ursprünglich ungefärbt war. Es ist nothwendig, mit dem Zusatz des Kalkwassers rasch bis zu diesem Punkt vorzugehen; von der verbrauch-

*) Aus Etudes sur le vin durch Polytechn. Journal, Bd. 190. p. 139.

ten Menge zieht man 1 bis 2 Tropfen ab. In dem Augenblick, wo die Farbenveränderung eintritt, entsteht weder ein flockiger, noch ein krystallinischer Niederschlag. Man wartet deshalb einige Minuten oder besser noch $\frac{1}{2}$ bis eine ganze Stunde; binnen dieser Zeit trübt sich die Flüssigkeit und es setzen sich körnige Krystalle von neutralem weinsaurem oder, jedoch seltener, von weinsaurem und äpfelsaurem Kalk ab, einem Doppelsalz, welches aus 1 Aeq. weinsaurem und 1 Aeq. äpfelsaurem Kalk und 16 Aeq. Wasser besteht. Die beiderlei Salze lassen sich mit dem Mikroskop leicht und scharf unterscheiden. Sollte diese krystallinische Ausscheidung schon während der Titrirung eintreten, so wird dadurch das Resultat in keiner Weise gestört; man braucht diesen Niederschlag gar nicht zu berücksichtigen, denn zuweilen wird dadurch die Färbung der Flüssigkeit nur noch bemerklicher. Das rothe Lackmuspapier ist als Reagens zur Beobachtung der Endreaction sehr unzuverlässig, denn es kommt beständig vor, dass dieses Papier, welches man stets möglichst empfindlich wählen muss, weit früher blau zu werden, und somit alkalische Reaction anzudeuten beginnt, als ein wirklicher Ueberschuss an Kalkwasser durch die Färbung der Flüssigkeit angezeigt wird. Diess hat seinen Grund darin, dass Lösungen von äpfelsaurem und weinsaurem Kalk gleich dem essigsauen Kalk, alkalisch reagiren.

Das beschriebene Verfahren setzt einen klaren, filtrirten Most voraus. Muss man denselben im trüben Zustande untersuchen, so wird die Erkennung der Endreaction schwierig. •In diesem Falle muss man eine zur Sättigung nicht hinreichende Menge Kalkwasser zusetzen, indem man beispielsweise so weit geht, bis die Flüssigkeit empfindliches rothes Lackmuspapier bläuet; dann filtrirt man, nimmt 10 CC. von der klaren Flüssigkeit und setzt tropfenweise Kalkwasser zu derselben, bis eine Farbenveränderung eintritt. Es lässt sich dann leicht berechnen, wieviel Kalkwasser zur Sättigung des Gesamtvolums der Flüssigkeit erforderlich gewesen wäre.

10 CC. Zehntelnormal-Schwefelsäure erforderten 27,5 CC. Kalkwasser und diese entsprechen 0,09375 Grm. Weinsäure ($C_6H_4O_{10}$, 2 HO). Arbeitet man mit filtrirtem Moste und geht mit dem Zusatz des Reagens in einem Zuge bis zum Eintritt der Farbenveränderung vor, so liest man das zur Sättigung von 10 CC. Most erforderliche Volum Kalkwasser unmittelbar an der Bürette ab. Multiplicirt man dieses Volum mit dem Bruche 9,375: 27,5, so erhält man den Weinsäuregehalt eines Liters vom untersuchten Most. Die Zahl 27,5 ändert sich übrigens mit dem Titer des Kalkwassers; sie repräsentirt die zur Sät-

tigung von 0,06125 Grm. Schwefelsäurehydrat (SO_3 , HO) erforderliche Anzahl von CC. Kalkwasser. (Zu diesen Zahlen muss ich bemerken, dass Pasteur sich der alten Aequivalentzahlen ($0 = 100$) bedient. N.).

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

W. Casselmann und C. Neubauer.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Casselmann.

Zur Bestimmung des Kali's bei technischen Analysen. James Chalmers und Robert R. Tatlock*) haben mit grosser Bestimmtheit die auffallende Behauptung aufgestellt, dass, nach ihren bei Analysen zu technischen Zwecken gemachten Erfahrungen, die allgemein üblichen Methoden zur Bestimmung des Kali's, und wie es scheint, schliessen sie die mit Platinchlorid nicht aus, in den meisten Fällen ganz unbrauchbare Resultate lieferten, ohne diese Behauptung übrigens in genügender Weise bewiesen oder erklärt zu haben. Sie geben zwar an, dass wenn dieselben Kaliumverbindungen von verschiedenen angesehenen und erfahrenen Chemikern analysirt würden, sich regelmässig unverzeihliche Verschiedenheiten in den Resultaten zeigten, bringen aber keine Belege dafür bei, — sie theilen zwar mit, dass sie ihre Erfahrungen durch lange Jahre an Tausenden von Kalibestimmungen gesammelt hätten, allein das möchte immer noch nicht gegen die Methode sprechen, — sie behaupten endlich, dass bei den Analysen von Salzen, welche nicht besonders reich an Kali seien, der Gehalt an letzterem in der Regel zu hoch gefunden würde, und das widerspricht den allgemeinen Erfahrungen und den Eigenthümlichkeiten des Kaliumplatinchlorids.

Die Verff. geben zwar an, dass das schon mehrfach, auch von

*) Chem. News. Bd. 17. p. 199.

anderen Analytikern angewandte Verfahren, welches darin besteht, die mit überschüssigem Platinchlorid versetzte Lösung der Chlormetalle, namentlich wenn viel Chlornatrium vorhanden ist, nicht vollständig, sondern nur fast bis zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand mit concentrirter wässeriger Platinchloridlösung, welche die Natriumverbindungen, nicht aber die Kaliumverbindung löst, zu digeriren etc. etc., correcte Resultate liefere, jedoch nur dann, wenn — und das soll der wichtigste Punkt des ganzen Verfahrens sein — vollkommen reine Platinchloridlösung zur Anwendung komme. Aber „da solche Lösungen nicht die Regel, sondern seltene Ausnahmen seien, so müssten falsche Resultate erstaunlich häufig vorkommen“, und es rühre das zum grossen Theil daher, dass die meisten üblichen Methoden für die Wiedergewinnung des Platins aus gebrauchten Lösungen und Niederschlägen geeignet seien, schwer zu entfernende Verunreinigungen in dasselbe einzuführen. Die Verf. theilen ferner mit, dass sie das Platin durch Zink und verdünnte Schwefelsäure, durch Alkohol und überschüssiges Natron, durch Zucker etc. aus durch kohlensaures Natron stark alkalischer Lösung, und durch Glühen der Niederschläge und Abdampfungsrückstände der Lösungen reducirt und daraus, sowie aus mit kochender Salpetersäure gereinigtem, käuflichem Platinschwamm Platinchlorid bereitet hätten; sie wären jedoch niemals sicher gewesen, mit einem dieser Präparate oder auch mit käuflichem, „chemisch reinem“, nochmals durch Umkrystallisiren gereinigtem Platinchlorid aus reinem Chlorkalium zwischen 99,9 und 100,15 pCt. Chlorkalium, welche Zahlen sie als Grenzwerte für brauchbare Analysen aufstellen, zu erhalten. In den meisten Fällen ergab sich mehr, bis zu 102,05 pCt. Nur wenn sie bei der Reinigung des Platins unter Zusatz von Salpeter erhitzt hätten, seien bei einigen Versuchen bessere Resultate (100,03, 100,11, 100,16 und 100,22) erzielt worden. Ueber die Methode, welche die Verf. anwenden, um reines Platinchlorid zu erhalten, lassen sie schliesslich im Unklaren.

Wir halten uns nicht damit auf, diese Behauptungen der Verf. näher zu beleuchten, um so weniger als schon F. T. Teschemacher und J. Denham Smith*) die Angaben derselben einer — etwas scharfen — Kritik unterzogen und dabei beispielsweise angeführt haben, dass sie mit Platinschwamm, aus derselben Quelle bezogen, wie der von Chalmers und Tatlock angewandte, ohne ihn vorher zu reinigen,

*) Chem. News. Bd. 17. p. 244.

bei einer Salpeteranalyse anstatt 10 Gran 9,860 Gran und bei einer anderen 8,003 anstatt 8 Gran Salpeter fanden.

Bei dieser Gelegenheit beschreiben Teschemacher und Smith das von ihnen befolgte Verfahren der Kalibestimmung, welches sie seiner sehr raschen Ausführbarkeit, namentlich auch der beim Auswaschen zu erzielenden Zeitersparniss halber, besonders bei technischen Analysen von Salzen etc. empfehlen. Sie wenden 500 Gran Salz an, lösen und verdünnen auf 5000 gemessene Gran, nehmen davon 500 Gran, verdünnen abermals auf 5000 Gran, vermischen 1000 Gran — stets gemessene — hiervon, wenn die Metalle nicht bereits als Chlorverbindungen vorliegen, mit 50 Gran Salzsäure, erhitzen die durch Hinzufügen des Nachspülwassers etc. auf etwa 1500 Gran gebrachte Flüssigkeit in einer flachen Porcellanschale fast zum Kochen, fügen einen grossen Ueberschuss Platinsolution — 20 Gran Platin enthaltend — hinzu und verdampfen im Wasserbade nur soweit, dass der Rückstand nach dem Abnehmen vom Wasserbad zu einer breiigen Masse erstarren würde, wenn man ihm Zeit zum Abkühlen liesse. Bevor diess aber statt hat, vermischen sie rasch mit 500 bis 600 Gran rectificirtem Methylalkohol von 85 pCt., jedoch nur durch eine rotatorische Bewegung der Schale, und lassen letztere fünf Minuten bedeckt stehen. Das Kaliumplatinchlorid hat sich nun in Form von grösseren krystallinischen Schuppen abgesetzt, von denen sich die Flüssigkeit leicht ganz vollständig abgiessen lässt, wobei die Verf. grössere Filter, von 400 bis 500 Gran Fassungskraft, anwenden. Die Decantation mit Holzgeist wird noch zweimal wiederholt und die Krystallmasse zuletzt ohne Anwendung eines Rührstabes, um die Kryställchen nicht zu zerbrechen, mit der Spritzflasche auf das Filter gebracht und vollständig ausgewaschen.

Das noch zu wägende Kaliumplatinchlorid lässt sich dann so vollständig vom Filter bringen, dass der bei Einäscherung des letzteren eintretende Verlust verschwindend klein wird, weshalb die Verff. den an der Asche haftenden Betrag von Platin und Chlorkalium, wie es scheint als Kaliumplatinchlorid, mit in Rechnung bringen. — Bei Anwendung dieses Verfahrens fanden die Verf. 10,009 anstatt 10 Gran Salpeter und in einem anderen Falle, in welchem sie 400 Gran Salpeter, 100 Gran Kochsalz und 6 Gran Bittersalz zusammen aufgelöst und von der Lösung, wie oben angegeben, $\frac{1}{50}$ genommen hatten, bei zwei Bestimmungen 7,941 und 7,982 anstatt 8 Gran Salpeter.

Bestimmung von kohlensauen Salzen in Wassern. Chevalet*)

bestimmt den Gesamtbetrag von kohlensauen Salzen in Wassern, indem er 200 CC. derselben nach der Filtration mit ungefähr 0,5 Grm. Salmiak der Destillation unterwirft, die zuerst übergehenden 100 CC. in 10 CC. sehr verdünnter Schwefelsäure auffängt, und im Destillat, nach Entfernung der Kohlensäure, die noch nicht durch Ammoniak gebundene Schwefelsäure acidimetrisch bestimmt. Als er nach diesem Verfahren die Löslichkeit des kohlensauen Kalkes in Wasser bestimmte, fand er im Liter 0,034 Grm. und von kohlensaurer Magnesia 0,106 Grm.

A. W. Hofmann**) fand bekanntlich — für kohlensauen Kalk die gleiche und C. Weltzien**) fand fast die gleiche Zahl, nämlich 0,036 Grm., nach Bineau***) löst 1 Liter Wasser 0,06 Grm. von dreiviertel kohlensaurer Magnesia.

Ueber die Bestimmung der Kohlensäure in den Bicarbonaten der natürlichen Wasser. A. Barthélemy†) wendet zu diesem Zweck eine Lösung von saurem salpetersaurem Quecksilberoxydul an, welche er durch Behandeln von überschüssigem Quecksilber mit verdünnter kalter Salpetersäure, Abgiessen der Flüssigkeit von den gebildeten Krystallen des basischen Salzes und Verdünnen mit Wasser erhält. Wenn dieselbe mit metallischem Quecksilber zusammensteht, so hält sie sich beim Aufbewahren lange Zeit unverändert. Bringt man sie zu verdünnten Lösungen von Bicarbonaten der Alkalien oder der alkalischen Erden, so entsteht ein anfangs weisser, jedoch alsbald orangegelb, oft auch gelblichgrün (vert absinthe) werdender Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels (so wie in Schwefelsäure, Salpetersäure, auch in organischen Flüssigkeiten, z. B. Urin) wieder auflöst. Neutrale Carbonate erzeugen im gleichen Falle einen braunen, im Ueberschuss der Quecksilbersalzlösung unlöslichen Niederschlag. Der durch Bicarbonate erhaltene Niederschlag ist schwer zu analysiren, weil er sehr rasch durch Wärme und auch schon bei Zutritt der Luft und des Lichtes zersetzt wird. In der Dunkelheit hält er sich länger; es ge-

*) Bullet. mens. de la soc. chim d. Paris Août 1868. p. 90.

**) Diese Zeitschrift. 4. 414.

***) Ann. de chim. et de phys. [3.] 51. p. 290.

†) Ann. de chim. et de phys. [IV] Bd. 13. p. 80.

lang dem Verf. jedoch nicht, ihn unzersetzt zu trocknen. In einer Temperatur von mehr als 30° soll der Niederschlag sich nicht bilden.

Kocht man eine sehr verdünnte Lösung eines alkalischen Bicarbonates, so erzeugt sie mit dem Quecksilbersalz einen schwarzen, war sie aber vor dem Zusatz desselben wieder längere Zeit mit der Luft in Berührung, den gelben Niederschlag. Nach des Verf's. Versuchen scheidet sich bei der Zersetzung des letzteren Niederschlags Quecksilberoxyd (kein Quecksilber?) ab; er sieht sich dadurch veranlasst, ihn für kohlenaures Quecksilberoxyd zu halten, was voraussetzen würde, dass seine Bildung nur bei einem hinreichenden Gehalt der Flüssigkeit an atmosphärischer Luft statt haben könnte.

Das Quecksilbersalz verhält sich gegen natürliche Wasser, welche Bicarbonate enthalten, wie gegen die künstlich dargestellten Lösungen der letzteren. Bei Gegenwart sehr geringer Mengen von Chlorverbindungen nimmt das Wasser mit einem Ueberschuss des Quecksilbersalzes seine Klarheit wieder an oder behält nur einen sehr schwachen violetten Schein. Sind aber bemerkbare Mengen von Chlorverbindungen vorhanden, so muss das Reagens mit besonderer Vorsicht hinzugefügt werden, wenn man die gelbe Färbung wahrnehmen will, bei deren Verschwinden die Flüssigkeit dann den perlmutterartigen Farbenton annimmt, wie er geringen Mengen in Wasser vertheilten Quecksilberchlorürs eigenthümlich ist. Für Wasser, welches grössere Mengen von Chlorverbindungen enthält, ist die Methode natürlich nicht brauchbar; für solche Fälle scheint sie der Verf. aber auch nicht bestimmt zu haben (s. u.). — Wenn man eine natürliche Lösung alkalischer Bicarbonate kocht, so entsteht darin nach dem Abkühlen durch das Quecksilbersalz ein schwarzer Niederschlag. Man braucht aber durch die gekochte Flüssigkeit nur eine Zeit lang mit einer Glasröhre zu blasen, oder dieselbe einige Tage lang an der Luft stehen zu lassen, um den im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag zu erhalten.

Der Verf. verwendet eine mit dem Vier- bis Fünffachen Wasser verdünnte, nach dem oben angegebenen Verfahren bereitete Lösung des Quecksilbersalzes und eine Gay-Lussac'sche oder eine Mohr'sche Bürette, bei welcher letzterer aber der Kautschukschlauch oben angebracht werden muss, weil er von dem Quecksilbersalz angegriffen wird, und fügt das Reagens tropfenweise zu der Lösung des Bicarbonates, bis der mehrfach erwähnte Niederschlag wieder verschwunden ist. Nachdem er sich überzeugt hatte, dass für 100 CC. einer schwachen Lösung von Kaliumbicarbonat genau doppelt soviel von einer bestimmten Quecksilberlösung verbraucht wurde als für 50 CC. und dass 100 CC. von einem

verschiedene Bicarbonate enthaltenden natürlichen Wasser (des Nées, der Garonne) von dem Reagens genau halb so viel erforderten, als wenn letzteres nochmals mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt worden war, untersuchte er noch durch besondere Versuche, ob die Angaben des Reagens auch den in den Bicarbonaten vorhandenen Kohlensäuremengen proportional seien. Der Verfasser nahm dazu 20 CC. einer Lösung, welche 1 Grm. Kaliumbicarbonat (nach der ideellen Formel $\text{KO}, 2 \text{CO}_2$ berechnet) im Liter enthielt, und 20 CC. einer Lösung von Natriumbicarbonat — welches durch Einleiten von Kohlensäure in alkoholische Aetznatronlösung bereitet war — mit 1 Grm. Natron (NaO) im Liter. Im ersteren Falle verbrauchte er 5,5, im letzteren 16 Volumtheile des Quecksilbersalzes. Da 1 Grm. Kaliumbicarbonat 0,482 Grm. Kohlensäure enthält, 1 Grm. Natron, um zu Bicarbonat zu werden 1,421 Grm. Kohlensäuren bedarf, so verhielten sich die in beiden Flüssigkeiten enthaltenen Kohlensäuremengen wie 0,482 : 1,421 d. h. wie 5,5 : 16,2. Ein zweiter, in ähnlicher Weise ausgeführter Versuch lieferte gleich gut übereinstimmende Zahlen. Der Verf. schliesst hieraus, dass die Reaction in zwei Phasen verlaufe: Fällung des kohlensauren Salzes und darauf folgende Rückbildung von salpetersaurem Salz durch den Ueberschuss der Säure in dem Reagens.

Zur Feststellung des Titors des Quecksilbersalzes benutzt der Verf. eine Lösung von 0,5 Grm. Kaliumbicarbonat im Liter, welche 0,241 Grm. Kohlensäure enthält, oder von 0,5 Grm. Kali im Liter, welche mit Kohlensäure gesättigt worden ist und dem Coefficienten 0,4665 entspricht.

Wenn ein Wasser geprüft werden soll, welches gewisse Mengen von Chlormetallen enthält,*) so ist die Bestimmung der Kohlensäure nach des Verf.'s Verfahren nur annäherungsweise möglich. Für letzteren Zweck säuert er 100 CC. des Wassers mit Salpetersäure an, und untersucht, wieviel Tropfen der Quecksilberlösung ungefähr nöthig sind, um die Chlorverbindungen zu fällen und eine bestimmte graue Färbung der Flüssigkeit herzustellen, was sich nach Ausführung mehrerer Versuche hinreichend genau finden lässt; hierauf fügt er zu anderen

*) Der Verf. scheint seine Methode nur für solche Wasser anzuwenden, welche sehr geringe Mengen von Chlorverbindungen enthalten, denn er sagt: *Cependant il faut remarquer, que la proportion des chlorures est presque toujours beaucoup moindre que celle des carbonates, et que le plus souvent quelques gouttes de réactif suffisent pour les précipiter.*

100 CC. des Wassers das Quecksilbersalz so lange hinzu, bis die orangegelbe Färbung eingetreten, wieder verschwunden ist, und die Flüssigkeit denselben Farbenton zeigt, wie die daneben gestellten ersten 100 CC.

Um die Alkalibicarbonate und die Bicarbonate der alkalischen Erden neben einander zu bestimmen, behandelt der Verf. das zu prüfende Wasser zunächst wie beschrieben. Hierauf kocht er 100 CC. desselben bis zur Ausfällung der Carbonate der alkalischen Erden, ersetzt das dabei verdampfte Wasser durch destillirtes, filtrirt, leitet durch das Filtrat Kohlensäure und titirt auf's Neue mit der Quecksilbersalzlösung. Oder, er fügt zu dem zu prüfenden Wasser eine zur Umwandlung der Bicarbonate der alkalischen Erden in neutrale Salze genügende, genau bestimmte Menge einer Aetzkalklösung von 0,5 Grm. im Liter, lässt einige Tage stehen, decantirt, leitet Kohlensäure ein, titirt und subtrahirt, um die Menge der Alkalibicarbonate zu erhalten, von dem gefundenen Resultate die in gleicher Weise ausgemittelte Kohlensäuremenge, welche dem zugefügten Kali angehörte.

Der Verf. hat die beschriebene Methode vielfach bei der Untersuchung von Quell- und Flusswasser benutzt und erwähnt zum Schluss noch, dass dieselbe, wie selbstverständlich ist, auch zur Bestimmung geringer Mengen freier Säuren (Schwefelsäure, Salpetersäure) Anwendung finden könne.

Ch. Lory*) sah sich durch die Ungenauigkeit der Methode Barthelemy's bei Gegenwart geringer Mengen von Chlorverbindungen und ihre gänzliche Unbrauchbarkeit für Wasser, welche viel Chlorverbindungen oder schwefelsaure Salze oder organische Substanzen enthalten, veranlasst für die Bestimmung der Kohlensäure der Bicarbonate in natürlichen Wassern nach einem anderen Reagens zu suchen und empfiehlt eine Lösung von phosphorsaurem Kupferoxyd in einem geringen Ueberschuss von Salzsäure, die er durch Füllen von Kupferchloridlösung mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, Eintragen des ausgewaschenen Niederschlages in Wasser und tropfenweises Zufügen von Salzsäure darstellt. Wird dieses Reagens einem Wasser hinzugefügt, welches Carbonate oder Bicarbonate von Alkalien oder alkalischen Erden enthält, so sättigen deren Basen die freie Salzsäure in den ersten Portionen und das ausgeschiedene Kupferoxyd bildet eine blaue Trübung, welche bei einem weiteren Zusatz des Reagens wieder verschwindet.

*) Chem. News. 18. 169.

Der Moment, in welchem die Flüssigkeit wieder klar wird, soll alsdann constatirt werden. Die bis zu dem Eintritt desselben verbrauchte Menge der Kupfersalzlösung ist proportional der Menge der vorhandenen Basen und daher auch der Kohlensäure, welche mit letzteren zu Bicarbonaten verbunden ist. Der Verf. führt an, dass er diese Proportionalität erprobt habe, indem er verschiedene Wasser, welche ungleiche Mengen von Bicarbonaten enthielten, mit einander oder mit destillirtem Wasser vermischte, so wie dass er sich überzeugt habe, dass ein Gehalt an freier Kohlensäure, selbst wenn derselbe künstlich bis zur Sättigung erhöht war, die Angaben der Kupferlösung nicht beeinflusse. — Zur Feststellung des Titors der letzteren löst der Verf. in einem Liter destillirtem Wasser 0,265 Grm. — $\frac{1}{200}$ Aequivalent — reiner und

trockener Soda, sättigt die Lösung mit Kohlensäure und bereitet nun eine solche Kupferlösung, dass 4,4 CC. erforderlich sind, um in 100 CC. der Bicarbonatlösung die beschriebene Reaction hervorzurufen, und daher die Anzahl der CC., welche bei der Titrirung von 100 CC. irgend eines anderen Wassers verbraucht werden, nur mit $\frac{22}{44}$ oder 0,5

multiplicirt zu werden braucht, um den Gehalt an Kohlensäure in Centigrammen auszudrücken. Zur weiteren Abkürzung der Rechnung empfiehlt der Verf. die Anwendung einer in Fünftel CC. eingetheilten Burette. — Der Verf. führt noch an, dass das Reagens genauere Resultate liefert bei der Bestimmung von Bicarbonaten als bei der von neutralen kohlensauren Salzen oder freien Alkalien. Er hält dafür, dass dasselbe in Verbindung mit einer Härtebestimmung durch Seife, beides in dem unveränderten und ebenso in dem gekochten Wasser, ein sehr brauchbares Mittel abgebe, den Werth und die diätetische Beschaffenheit eines natürlichen Wassers festzustellen, namentlich wenn man noch eine Chlorbestimmung mit salpetersaurem Silberoxyd und chromsaurem Kali und eine Schwefelsäurebestimmung nach Mohr's indirecter Methode hinzufüge. — Resultate von nach seiner Methode ausgeführten Analysen gibt der Verf. nicht an.

Ueber die Einwirkung von Salzlösungen auf Mineralien. Terreil*) beschäftigt sich seit längerer Zeit mit dem Studium des Ver-

*) Bullet. mens. de la soc. chim. de Paris. Juin 1868. p. 441.

haltens von Mineralien zu Salzlösungen, zum Zweck der Auffindung einer Methode der unmittelbaren Analyse (*d'analyse immédiate*) derselben zur Beurtheilung ihrer Constitution. In der vorliegenden Abhandlung bespricht er das Verhalten der natürlichen kohlensauren Salze gegen Ammonsalzlösungen in der Wärme.

Die kohlensauren Salze von Baryt, Strontian und Kalk werden leicht durch die Lösungen von Ammonsalzen zersetzt. Die Einwirkung findet sehr rasch statt, wenn die Säure des Salzes mit der Basis des kohlensauren Salzes eine lösliche Verbindung eingeht; das Barytsalz wird leichter angegriffen als das Strontiansalz und letzteres leichter als das Kalksalz. Der Verfasser trennt den Baryt vom Strontian, indem er die kohlensauren Salze mit einer Mischung von Salmiak und chromsaurem Ammon behandelt, wobei der Strontian sich auflöst, der Baryt aber als chromsaures Salz zurückbleibt. Die Trennung von Baryt, Strontian und Kalk bewirkt er durch schwefelsaures Ammon, wodurch alle drei in schwefelsaure Salze verwandelt werden; der schwefelsaure Kalk löst sich, die beiden anderen schwefelsauren Salze bleiben ungelöst.

Kohlensaure Magnesia wird von Ammonsalzen rasch angegriffen und selbst von dem kohlensauren Salz, wenn auch langsam, gelöst, woraus sich die Möglichkeit der Trennung der Magnesia von den anderen alkalischen Erden durch ein Gemenge von Salmiak und kohlensaurem Ammon ergibt, vorausgesetzt, dass letzteres in dem Maasse, als es sich verflüchtigt, ersetzt wird.

Kohlensaures Manganoxydul verhält sich gegen Ammonsalze wie kohlensaure Magnesia, weshalb sich diese beiden durch ein solches Lösungsmittel nicht trennen lassen; wohl aber erreicht man diesen Zweck, wenn man der mit dem Ammonsalze im Kochen erhaltenen Lösung von Zeit zu Zeit einige Tropfen Schwefelammonium hinzufügt, wobei sich das Mangan fast vollständig niederschlägt. Der Verf. recurriert hierbei auf frühere Angaben, nach denen bei Gegenwart von überschüssigen Ammonsalzen das Mangan durch Schwefelammonium nur bei längerem Kochen gefällt wird, und fügt hinzu, dass nach seinen Versuchen von allen Ammonsalzen das oxalsaure die Fällung des Mangans am wirksamsten verhindere. — Salmiak begünstigt bekanntlich die Fällung des Mangans durch Schwefelammonium.

Kohlensaures Eisenoxydul zersetzt sich auch mit Ammonsalzen, jedoch langsamer als die vorher erwähnten Carbonate, es geht dabei Eisenoxydulsalz in Lösung.

Kohlensaures Zinkoxyd löst sich in allen Ammonsalzen, natürlicher-

weise nicht in Schwefelammonium, auch dann nicht, wenn freies Ammon oder kohlsaures Ammon vorhanden ist, welcher Umstand die Trennung des Zinkoxyds von den alkalischen Erden ermöglicht. Die Trennung von Zink, Magnesia und Mangan kann jedoch nur bei Gegenwart von pyrophosphorsaurem Ammon und freiem Ammon ausgeführt werden.

Kohlsaures Bleioxyd wird leicht durch Ammonsalze zersetzt; Salmiak verwandelt dasselbe in Chlorblei, welches beim Erkalten auskrystallisirt. Von den alkalischen Erden trennt man das Bleioxyd hier nach durch Zuhilfenahme von Schwefelammonium, von Mangan, Eisen, Zink und Kupfer durch schwefelsaures Ammon.

Kohlsaures Kupferoxyd, sowohl der Malachit wie die Kupferlasur, löst sich, letztere leichter als ersterer, in Ammonsalzen, auch bei Gegenwart von freiem Ammon oder dessen kohlsaurem Salz.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber das Aufsuchen des Ammoniaks in thierischen Flüssigkeiten und über das Verhalten desselben in einigen seiner Verbindungen. Brücke*) hat sich, durch das folgende Verfahren überzeugt, dass frisches Blut bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak, freilich nur in sehr geringer Menge, abgibt. Man nimmt eine flache Dose mit aufgeschmirgeltem Deckel und klebt an letzteren mit Wachs eine weisse Porzellanschale, die mit sehr verdünnter, mit Nessler'schem Reagens geprüft, keine Spur von Ammoniak-Reaction gebender Schwefelsäure befeuchtet wird. (Das zum Verdünnen dienende Wasser war durch Destillation einer Weinsäurelösung gewonnen.) Nun lässt man in die Dose direct aus der Ader eines Hundes Blut rinne und setzt den mit etwas Oel bestrichenen Deckel auf. Das Ganze bleibt eine Stunde lang auf dem Fenstertische eines Zimmers stehen, das bis auf 18–20° C. geheizt wird. Nach Ablauf derselben hebt man den Deckel ab und tröpfelt auf die Scheibe Nessler'sches Reagens, wodurch unzweifelhaft Ammoniak angezeigt wird. Die Schale aus einem zur selben

*, Journ. f. prakt. Chem. 104. p. 478.

Fresenius, Zeitschrift. VIII. Jahrgang.

Zeit und an demselben Orte angestellten Gegenversuche, bei welchem sich statt Blut Wasser in der Dose befand, blieb, mit dem Reagens geprüft, vollständig weiss. Dagegen gaben Blutkuchen und Serum, getrennt in neue Dosen gebracht, im Verlauf weiterer 2—3 Stunden auch wieder Ammoniak ab. — In gleicher Weise geprüft geben Speichel, frisches Hühnereiweiss und selbst sauer reagirender Harn, ohne jeden Zusatz, Spuren von Ammoniak ab. — Bence Jones fand schon im Jahre 1844, dass ammoniakalischer Urin, wenn er auf blauem Lackmuspapier eintrocknet, dieses röthet und dasselbe geschah durch normalen Urin, dem er Ammon im Ueberschuss zugesetzt hatte. Ebenso verhielten sich Lösungen von harnsaurem, hippursurem, essigsurem, oxalsaurem, salpetersurem, schwefelsurem, salzsurem, benzoësaurem, phosphorsaurem und kohlsaurem Ammon. Kohlensaures gab die schwächste Spur von Roth. Die Temperatur war etwa 67,7° F. Gladstone fand, dass schwefelsaures, oxalsaures und phosphorsaures Ammon beim Kochen Ammoniak abgeben und krystallisirtes citronensaures Ammon schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak verliert. Brücke hat diese Beobachtungen bestätigt. Setzt man nach ihm zu verdünnter Schwefelsäure so viel Ammoniak, dass die Flüssigkeit Lackmus nicht mehr röthet und lässt man sie darauf bis zum anderen Tage in einer flachen Schale offen stehen, so reagirt sie wieder entschieden sauer, das blaue Lackmuspapier färbt sich gleich beim Eintauchen roth. Weinsaures, oxalsaures und salpetersaures Ammon verhalten sich ähnlich. Selbst eine Salmiaklösung gibt, auch wenn sie Lackmus schwach röthet, schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak ab, das auf die oben erwähnte Weise durch das Nessler'sche Reagens leicht nachgewiesen werden kann. *)

Brücke hat ferner gefunden, dass chemisch reiner Harnstoff, welcher, in ammoniakfreiem Wasser kalt gelöst, mit Nessler'schem Reagens geprüft, einen rein weissen Niederschlag gibt, auf Zusatz von kohlsaurem Kalk, kohlsaurer Magnesia oder phosphorsaurem Natron ebenfalls Ammoniak entwickelt. Diese Thatsache, dass der reine Harnstoff in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten Ammoniak entwickelt, zeigt uns die Trüglichkeit verschiedener zur Aufsuchung des Ammoniaks empfohlenen Methoden. Ich muss hierzu jedoch bemerken, dass die in angegebener Weise aus Harnstoff entwickelten Ammoniakmengen jedenfalls nur äusserst gering sind und auf die Genauigkeit der be-

*) Vergl. diese Zeitschr. Bd. 2. p. 349.

kannten Methode zur Bestimmung des Ammoniaks im Harn keinen Einfluss haben. Ich habe bei meinen früheren Arbeiten über den Ammoniakgehalt des Harns*) wiederholt verdünnte und concentrirte Harnstofflösungen mit viel oder wenig Kalkmilch unter eine Glocke neben titrirte Schwefelsäure gebracht und der Ruhe 48 bis 96 Stunden überlassen, allein ich konnte keine Säureabnahme durch Titrirung mit Natronlauge bemerken. (N.)

Prüfung des Harns auf Gallenstoffe. L. E. Maréchal**) empfiehlt zur Prüfung des Urins auf Gallenstoffe die Jodtinktur. Zwei oder drei Tropfen Jodtinktur in einen sauren oder neutralen biliösen Harn gegossen, erzeugen eine prachtvolle smaragdgrüne Farbe, welche eine halbe Stunde anhält, dann ins Rosenrothe und zuletzt in Gelb übergeht. — Ist der Urin alkalisch, so erzeugen die ersten Tropfen der Jodtinktur keine Farbenreaction, indem sie zur Sättigung des Alkalis verbraucht werden. Diese Reaction ist äusserst empfindlich. Verf. erhielt noch eine grüne Färbung, als er 60 Grm. destillirtes Wasser mit einigen Tropfen eines ikterischen Harns mischte. Enthält der Harn nur sehr unbedeutende Mengen Gallenstoffe, so muss man Parallelversuche mit normalem Harn vornehmen und die Färbungen vergleichen. Die Unterscheidung der Reactionerscheinungen soll erleichtert werden, wenn man dem Urin Eiweisswasser oder Bleiessig zusetzt. Der Niederschlag ist dann in ersterem Falle grün, im anderen gelblich. — Maly wendet bekanntlich zur Ueberführung des Bilirubins in Biliverdin etc. Bromwasser an, und Ref. kann bestätigen, dass mit diesem Reagens die einzelnen Farbentöne mit wunderbarer Leichtigkeit in der reinsten Form erhalten werden können.

Nachweisung des Chloroforms im Urin. Wenn man Urine, die nach Chloroforminhalationen gelassen sind, mit einigen Tropfen Fehling'scher Kupferlösung erhitzt, so erfolgt eine Reduction, die aber nach den Untersuchungen von Maréchal***) nicht durch Glycose, sondern durch Chloroform veranlasst wird. — Um das Chloroform im Harn aufzufinden und quantitativ zu bestimmen, soll man durch den

*) Journ. f. pr. Chem. Bd. 64. p. 177.

**) Aus dessen Dissertation durch Pharm. Centralh. 1868. p. 362.

***) a. a. O. p. 362.

Urin einen Luftstrom treiben, welcher mit dem Chloroform beladen durch eine rothglühende Porzellanröhre geleitet wird. Das hierbei aus dem Chloroform freiwerdende Chlor wird beim Durchgang durch einen Liebig'schen, mit Silbersalpeterlösung gefüllten Kugelapparat einen Chlorsilberniederschlag erzeugen, aus dessen Gewicht sich die vorhanden gewesene Menge Chloroform ergibt.

Ueber die Bestimmung des Kreatinins in diabetischem Harn. Winogradoff*) machte die Erfahrung, dass sich bei Anwendung der vom Ref. angegebenen Methode zur quantitativen Bestimmung des Kreatinins, auf die Verarbeitung von diabetischem Harn störende Momente geltend machen, in Folge derer weniger Kreatinin gewonnen wurde, als in Wirklichkeit in dem Harn enthalten war. Als solche störende Momente wurden auf experimentellem Wege nachgewiesen vor Allem der Zuckergehalt des diabetischen Urins, durch welchen letzterer die Eigenschaft erhält, beim Abdampfen einen ausserordentlich zähen, mit Alkohol sich schwer mischenden Rückstand zu hinterlassen. Diesem Uebelstande lässt sich nach Gaetgens**) zum grossen Theil durch Vermischen des zuckerhaltigen Rückstandes mit feinem reinem Sande abhelfen. Aber in diesem Falle musste doch immer ein Theil des Zuckers in die alkoholische Lösung übergehen und auch diesem Zuckergehalt schreibt Winogradoff einen störenden Einfluss auf die Abscheidung des Kreatininchlorzinks zu. Ein weiteres störendes Moment sollte in der längeren Abdampfsdauer liegen, da von diabetischem Urin grössere Mengen zur Bestimmung des Kreatins nothwendig sind und ja bekanntlich durch allzulange Einwirkung von Wärme ein Theil des Kreatinins, wie Ref. gezeigt, in Kreatin übergeht. Auch Stopezansky hatte Gelegenheit sich von den Schwierigkeiten bei der Gewinnung von Kreatinin aus diabetischem Harn nach des Ref. Methode zu überzeugen. Es treten hier oft neben dem Kreatininchlorzink massigere, krystallinische Ausscheidungen auf, die sich mikroskopisch und chemisch als Zuckerkochsalz und Zuckerkalk (? N) zu erkennen geben; Stopezansky empfiehlt daher die Anwendung recht starken Alkohols (95 Proc. Ref. hat nie anderen vorgeschlagen. ***) Den angedeuteten Uebelständen

*) Virchow's Archiv. Bd. 27. Beiträge zur Lehre vom Diabetes mellitus.

**) Med. chem. Untersuchungen etc. Bd. 1. Heft 3. p. 301.

***) Dessen Harnanalyse. 5te Aufl. p. 175.

suchte Gaehdgens nur so weit als möglich dadurch zu begegnen, dass er den Zucker aus dem diabetischen Harn mittelst reiner Hefe durch Gährung zerstörte, ein Verfahren von dem schon Winogradoff nachgewiesen, dass es auf den Kreatiningehalt des Harns keinen störenden Einfluss ausübt. Ferner wurde in allen Fällen (neben der ausschliesslichen Anwendung von ganz starkem Alkohol) wo das Mikroskop Verunreinigungen des Kreatininchlorzinks nachwies oder wahrscheinlich machte, eine quantitative Zinkbestimmung zur Controle ausgeführt. Das Verfahren ist nun folgendes: Von der 24stündigen Harnmenge wurden 500 CC. mit frischer, reiner Hefe versetzt und zur Gährung an einen mässig warmen Ort gestellt. Nach vollendeter Gährung wurde eine Mischung von Kalkmilch und Chlorcalcium hinzugefügt und nach 2stündigem Stehen filtrirt. Nachdem das klare Filtrat auf dem Wasserbade bis zum stärksten Syrup verdunstet war, wurde der Rückstand mit 100 CC. Alkohol von 95 Proc. vermischt, die Mischung in einen Ballon gebracht, nach mehrstündigem Stehen in der Kälte und nach mehrmaligem Umschütteln filtrirt und das klare Filtrat auf circa 50 CC. eingeengt. Nach Zusatz der Chlorzinklösung blieb die Mischung acht Tage lang im Ballon stehen. Die während dieser Zeit ausgeschiedene Masse wurde auf einem kleinen gewogenen Filter gesammelt und mit heissem Alkohol so lange ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr auf Chlor reagirte. Die mikroskopische Untersuchung des gewogenen Kreatininchlorzinks zeigte häufig einige helle, durchscheinende Octaëder, die der Verf. für Zuckerkochsalzkrystalle hielt, (Kochsalz krystallisirt bei Gegenwart von Harnstoff häufig in Octaëdern N.) zuweilen aber auch eine geringe Menge einer weissen amorphen Masse. Die schliessliche Zinkbestimmung geschah durch Glühen unter Anwendung von Salpetersäure, Auskochen mit Wasser und Wiegen des getrockneten Rückstandes. Zeigt das gewogene Kreatininchlorzink, unter dem Mikroskop gesehen, die oben erwähnte Beimischung einer amorphen weissen Masse, so enthält das gewogene Zinkoxyd meistens deutliche Spuren von Phosphorsäure. Da jedoch zur Ausfällung der ursprünglich im Harn enthaltenen Phosphorsäure stets eine mehr wie genügende Menge der Kalkmischung angewandt wurde, so musste diese dem Zinkoxyd schliesslich beigemischte Phosphorsäure eine andere Quelle haben. Es musste in das alkoholische Extract des diabetischen Harns ein Stoff übergehen, der nicht allein durch weiteren Zusatz von Alkohol (zufließender Waschkalkohol), sondern auch beim Erwärmen (Einengen auf dem Wasserbade) und oft unmittelbar auf Zusatz der alkoholischen Chlorzinklösung in spärlicher oder auch bedeutender Menge herausfiel.

Dieser Körper war phosphorhaltig und muss entweder für sich oder mittelst eines seiner Spaltungsprodukte eine in Alkohol unter gewissen Umständen unlösliche Zinkverbindung eingegangen sein. Hoppe-Seyler vermuthet, dass dieser Körper Lecithin gewesen, der entweder schon ursprünglich im Harn enthalten war oder, was wahrscheinlicher, bei der Gährung aus der Hefe in denselben übergegangen ist.

Auffindung der Gallensäuren im Harn. Dragendorff*) hat von dem in dieser Zeitschrift Bd. 8, pag. 106. angegebenen Verhaltens des Amylalkohols gegen Gallensäuren für die Nachweisung dieser Vorthail zu ziehen gesucht und recht befriedigende Resultate erhalten. Schüttelt man 25 CC. eines Harns, dem man 0,25 CC. Rindsgalle zugesetzt hat, nachdem er mit Schwefelsäure angesäuert worden ist, zunächst mit Benzin aus, so nimmt dieses nur einen Theil des Farbstoffs fort. Behandelt man dann nach dem Abheben des Benzins die wässrige Flüssigkeit mit Amylalkohol, so nimmt dieser die Gallensäuren auf. Da in letztere Lösung auch ein Theil der Schwefelsäure übergeht, die bei der Verdunstung des Amylalkohols auf die Gallensäuren zersetzend einwirken könnte, so ist es rathsam, den Auszug zuvor mit Ammon zu sättigen. Der Verdunstungsrückstand gibt meist schon ohne weitere Reinigung mit Schwefelsäure und Zucker die schönste Gallensäurereaction. Sollte aber zuweilen noch viel Farbstoff zugegen sein, so kann man den völlig trockenen Rückstand mit möglichst wenig Wasser behandeln, welches vorzugsweise nur die Gallensäuren löst. Setzt man der so erhaltenen Flüssigkeit ein Körnchen Zucker zu, und überschichtet damit conc. reine Schwefelsäure, so wird an der Berührungsstelle bald die charakteristische Rothfärbung eintreten. Stellt man den Versuch in angegebener Weise in einem Reagensglase an, so dringt die Färbung sehr allmählich durch die Lösung vor, so dass sie noch nach 24 Stunden deutlich wahrzunehmen ist.

Dragendorff hat den Versuch mit einem Gemisch von Harn und Galle, in dem etwa 0,08 Proc. Gallensäuren enthalten waren, oft wiederholt und ist über das Resultat nie im Zweifel geblieben. Auch im tiefbraunen Harn eines Hundes, welchem Galle ins Blut injicirt war, hat D. die Gallensäure leicht so darthun können. Nur in seltenen Fällen wird zugleich vorhandener Farbstoff den Ausfall unsicher machen.

*) Repert. f. Pharm. Bd. 17. p. 657.

Die Schwefelsäurelösung der letzteren ist wohl rein braun, aber nicht in der bekannten Weise roth gefärbt. Da auch Chloroform beim Ausschütteln Gallensäuren aufnimmt, kann mitunter die Aufsuchung dieser mit der bekannten Ermittlung der Gallenfarbstoffe vereinigt werden; man theilt nach dem Ausschütteln die Chloroformlösung in 2 Theile, von denen man einen auf Gallensäuren, den andern auf Gallenfarbstoffe prüft. Uebrigens gehen Gallenfarbstoffe auch in Amylalkohol über.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Beiträge für den gerichtlich-chemischen Nachweis des Morphins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben. Th. Kauzmann*) benutzte zur Auffindung des Morphins die folgende Methode: Die fragliche Substanz wird nach gehöriger Zerkleinerung mit Wasser und so viel Schwefelsäure, dass das Gemenge deutlich sauer reagirt, angerührt und etwa 12 bis 24 Stunden lang einer Temperatur von 60—80° C. ausgesetzt. Dann wird colirt, ausgepresst und der auf dem Colatorium gebliebene Rückstand nochmals wie oben mit säurehaltigem Wasser ausgezogen. Die vereinigten Colaturen werden, nachdem die Säure durch Ammon möglichst abgestumpft worden ist, auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum (1—4 Unzen) gebracht und dann mit dem 3- bis 4fachen Volum Alkohol versetzt. Nach 24stündigem Stehen wird der durch den Alkohol-Zusatz bewirkte Niederschlag von der Flüssigkeit durch Filtriren getrennt und von dem Filtrat im Dampfbade der Alkohol abdestillirt. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird nach dem Erkalten, wobei sich meist Fette und andere unlösliche Substanzen abgeschieden haben, durch ein mit Wasser benetztes Filter filtrirt und noch sauer mit $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Volum Amylalkohol tüchtig geschüttelt. Nachdem die Sonderung beider Flüssigkeiten vollständig eingetreten ist (eine Temperatur von 60—80° C. beschleunigt diesen Process), wird die obenstehende, jetzt stark gefärbte Amylalkoholschichte mittelst eines

*) Aus dessen Dissertation von Dragendorff mitgetheilt im *Repert. f. Pharm.* Bd. 17. p. 641.

Scheidetrichters abgeschieden und die saure wässerige Lösung nochmals in gleicher Weise mit Amylalkohol behandelt. Ueberschichtet man dann zum dritten Male mit Fuselöl und schüttelt tüchtig um, so wird nach erfolgter Absetzung der Amylalkohol schon meist eine ziemlich farblose klare Schichte darstellen und man kann dazu schreiten, das noch heisse Gemenge mit Ammon zu übersättigen und es eine zeitlang tüchtig zu schütteln. Letzteres muss mehrmals wiederholt werden, um möglichst alles Alkaloid in den Amylalkohol überzuführen. Nach Abscheidung des letzteren, der nun schon den grössten Theil des Alkaloids aufgenommen hat (Spuren bleiben immer in der wässerigen Lösung zurück), wird die alkalische Lösung wenigstens nochmals mit einer frischen Portion Fuselöl geschüttelt. Nachdem man diese getrennt hat, werden die beiden alkalischen Auszüge vereinigt und durch Schütteln mit destillirtem Wasser gewaschen. Aus dem Fuselöl wird dann das Alkaloid wiederum entfernt, indem man es durch Schütteln mit dem 10—12fachen Volum heissen schwefelsauren Wassers (1 Thl. Säure auf 60—80 Thl. Wasser) in dieses überführt. Diese Operation muss wenigstens 2mal vorgenommen werden und zwar wie angegeben mit ziemlich viel Wasser, da sonst leicht Spuren des Alkaloids in dem Fuselöl zurückbleiben. Die so gewonnenen und vereinigten, sauren wässerigen Lösungen werden auf ein kleines Volum eingedampft und abermals so lange mit Amylalkohol geschüttelt, bis letzterer ungefärbt erhalten wird. Dann folgt wieder die Uebersättigung mit Ammon und die mindestens zweimalige Extraction der alkalischen Flüssigkeit mit Amylalkohol. Diese beiden letzten Auszüge werden dann schliesslich, nachdem sie vereinigt worden, filtrirt, und zwar durch ein trockenes Filter, um die letzten Spuren etwa noch anhaftender wässriger Flüssigkeit zu beseitigen. Vom Filtrate wird der grössere Theil abdestillirt und der Rest schliesslich in Glasschalen auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Mit dem so gewonnenen Rückstande können meistens die Reactionen angestellt werden. Sollte er aber dazu noch nicht rein genug sein, so wird er nochmals in saurem Wasser aufgenommen und, nach Abscheidung der unlöslichen Stoffe durch Filtriren, das soeben beschriebene Verfahren wiederholt. — Die Ueberführung des Alkaloids aus dem alkalischen Amylalkoholauszug in saures Wasser wurde aber als umständlich und leicht zu Verlusten führend, meist weggelassen und statt dessen vorgezogen, den sonst ganz auf die angegebene Weise gewonnenen trocknen Rückstand nochmals und wo nöthig zum 3ten, ja sogar 4ten Mal in saurem Wasser zu lösen und nach dem Filtriren und Uebersättigen mit Ammon mittelst Ausschüttelns durch

Amylalkohol einer erneuerten Reinigung zu unterwerfen. Man kommt auf diesem Wege rascher zum Ziele, ohne dass die Reindarstellung des Alkaloids dabei grosse Einbusse erlitten hätte. Auch bei der Lösung des trocknen Rückstandes in saurem Wasser bleibt der grösste Theil der Verunreinigungen ungelöst mit den harzigen Massen zurück und man erzielt nach dem Filtriren eine verhältnissmässig sehr reine Lösung. Ausserdem hat man den Vortheil mit beliebig kleinen Quantitäten weiter operiren zu können und ist endlich mehr vor Verlusten gesichert, indem das Alkaloid auf diese Weise leicht in Lösung gebracht wird, vorausgesetzt, dass man die Vorsichtsmaassregel beobachtet hat, das mit dem Rückstand verriebene saure Wasser auf ersteren längere Zeit einwirken zu lassen, damit auch das in den harzigen Substanzen eingeschlossene Alkaloid vollständig gewonnen werden kann.

Zur Erkennung des abgeschiedenen Alkaloids dienen die Reactionen von Fröhde und Husemann, die Kautzmann unter den augenblicklich bekannten als die empfindlichsten bezeichnet. Mittelst der Fröhde'schen Lösung lassen sich noch 0,00005 Grm. Morphin deutlich erkennen, sobald man das Alkaloid trocken und nicht in Lösung zur Reaction verwendet. Ferner darf das Reagens nicht zu alt werden, denn Kautzmann fand, dass ein $\frac{1}{2}$ Jahr alte Lösung von 1 Mgrm. molybdänsaurem Natron in 1 CC. reiner conc. Schwefelsäure selbst mit grösseren Morphinmengen die Reaction nicht mehr erzeugte.

Die bekannte Reaction von Husemann ist kaum weniger empfindlich, als die von Fröhde; 0,00003 Grm. Morphin 24 Stunden lang mit reiner Schwefelsäure kalt in Berührung gelassen, geben auf Zusatz von Salpetersäure oder einer Spur Salpeter recht deutliche Reaction. Die Eisenchloridreaction kann hinsichtlich der Empfindlichkeit mit den beiden ebengenannten nicht concurren. Am besten gelingt diese Reaction, wenn man den Morphinrückstand, welchen man der Eisenchloridprobe unterwerfen will, in verdünnter Salzsäure löst, die Lösung auf dem Wasserbade verdunstet, das salzsaure Morphin in Wasser löst und mit dieser Lösung den Versuch anstellt.

Mittelst der beschriebenen Methode gelang es das Morphin, welches im Magen- und Darminhalt, in den Fäces und der Leber vorhanden ist, zu gewinnen. Eine kleine Unbequemlichkeit steht der Anwendung der Methode beim Harn im Wege, weil der Amylalkohol neben Morphin auch den Harnstoff der alkalischen Flüssigkeit entzieht. Obgleich nun eine Beimischung von Harnstoff die angegebenen Morphin-

Reactionen nicht beeinflusst, so wird doch dadurch eine quantitative Bestimmung unmöglich. Dragendorff schlägt daher vor, der harnstoffhaltigen Morphinlösung einige CC. alkalischen Harns zuzusetzen und die Mischung 2—3 Tage der Ruhe zu überlassen. Der grössere Theil der Pflanzenbase muss sich unter diesen Umständen krystallinisch ausscheiden, der Rest nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und darauf folgendem Uebersättigen mit Ammon durch Amylalkohol ausschütteln lassen. Günther erhielt auf diese Weise von 0,13 Grm. Morphin-sulfat, das mit 1 Grm. Harnstoff in 13 CC. Wasser gelöst war, nach 3 tägigem Stehen mit 3 CC. faulendem Harn, 0,0713 Grm. Morphin im Präcipitate und konnte 0,024 Grm. durch Amylalkohol ausschütteln. Aehnliches als das eben vom Harnstoff Gesagte, gilt von den bei Untersuchung der Galle auftretenden Gallensäuren. Auch sie gehen beim Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Amylalkohol in diesen leicht über, aber sie werden durch denselben auch schon der sauren wässerigen Lösung entzogen. Beseitigt müssen diese Säuren werden, da sie wie Dragendorff gefunden nicht indifferent gegen Fröhde's Reagens sind. — Die Auffindung des Morphins im Blute gelang in folgender Weise mit Sicherheit: Es wurde das Blut zunächst im Wasserbade soweit eingedampft, dass eine fast trockene, krümelige Masse hinterblieb, diese wurde nun in der Reibschale mit schwefelsäurehaltigem Wasser gleichmässig fein zerrieben und nach Zusatz von Wasser bis zu dünnflüssiger Consistenz bei einer Temperatur von 60 bis 80° C. mehrere Stunden digerirt. Die Colatur wurde endlich in gewöhnlicher Weise weiter behandelt.

Ueber den Nachweis des Cantharidins. A. Husemann*) hat die von Dragendorff**) angegebenen Methoden zur Auffindung des Cantharidins in gerichtlichen Fällen durch zahlreiche Versuche geprüft und kann bestätigen, dass bei Anwendung derselben der Nachweis dieses Giftes zu den empfindlichsten und sichersten auf dem Gebiete der forensischen Chemie gehört. Nur in solchen Fällen, wo die das Cantharidin enthaltenden Chloroformauszüge gefärbt sind, also dasselbe nicht im reinen und gut krystallisirten Zustande zu hinterlassen

*) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 80. p. 1.

**) Diese Zeitschr. Bd. 6. p. 333.

versprechen, empfiehlt Husemann eine kleine Abänderung. Es lässt sich nämlich das Cantharidin einer Chloroformlösung sehr leicht und vollständig durch Schütteln mit verdünnter Kali- oder Natronlauge entziehen. Führt man es nun aus dieser alkalischen Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure aufs Neue in Chloroform über, so wird die jetzt erhaltene Lösung in der Regel farblos oder doch nur noch sehr schwach gefärbt sein. Quantitative Versuche haben den Beweis geliefert, dass einmaliges, recht anhaltendes Schütteln mit einer reichlichen Menge verdünnter Natronlauge genügt, um aus einer Chloroformlösung nahezu das ganze darin enthaltene Cantharidin als cantharidinsaures Natron in wässrige Lösung zu bringen. Dagegen ist es, wie auch schon Dragendorff hervorhebt, durchaus nöthig, die angesäuerte Alkalilösung wiederholt mit erneuerten Mengen Chloroform zu behandeln, um das gesammte Cantharidin wieder diesem Lösungsmittel zu entziehen. Husemann liess eine Lösung von 32 Milligramm. Cantharidin in Chloroform eine halbe Stunde unter wiederholtem Schütteln mit etwa dem 5fachen Volum verdünnter Natronlauge in Berührung, trennte diese, übersättigte mit Schwefelsäure und behandelte dann während $\frac{1}{4}$ Stunde unter häufigem Schütteln mit 15 Grm. Chloroform. Diese hinterliessen nur 15 Milligramm. Cantharidin. Bei nochmaliger Behandlung mit der gleichen Menge Chloroform wurden weitere 12 Milligramm. und zum 3ten Male noch $4\frac{1}{2}$ Milligramm., im Ganzen also $31\frac{1}{2}$ Milligramm. wieder gewonnen. Es gelang Husemann nach dieser Methode aus dem Inhalt der Harnblase eines mit 20 Milligramm. Cantharidin vergifteten und nach 10 Stunden zu Grunde gegangenen Hundes, so viel ganz reines weisses Cantharidin abzuscheiden, dass dasselbe ein Uhrgläschen mit einem Netzwerk von feinen Nadeln überzog. Der zehnte Theil davon genügte, um in Oel aufgenommen und von einem 2 Quadratcentimeter grossen Stück englischer Charpie aufgesogen, auf der Brust in 4—5 Stunden deutliche Blasenbildung hervorzurufen. — Aus einer Mischung von 1 Unze Himbeersaft, $\frac{1}{2}$ Unze Tinctura aromatica und 2 Unzen verdünntem Weingeist konnte Husemann einige Milligramme Cantharidin nahezu vollständig und in fast weissem krystallisirtem Zustande isoliren. Die Mischung wurde zunächst zur Verflüchtigung des Alkohols eingedunstet, der Rückstand unmittelbar zu wiederholten Malen mit im Ganzen etwa 1 Unze Chloroform behandelt, die getrennte und filtrirte, ziemlich stark gelb gefärbte Chloroformlösung einige Stunden unter häufigem Schütteln mit 2—3 Unzen verdünnter Natronlauge in Berührung gelassen, letztere getrennt, angesäuert und in der früheren Weise mit Chloroform

geschüttelt. Die so erhaltenen, mit Wasser gewaschenen Chloroformauszüge hinterliessen das Cantharidin fast rein.

Ueber die Beschaffenheit des Blutes nach einer Vergiftung mit Blausäure. L. A. Buchner*) beschreibt die eigenthümliche Beschaffenheit des Blutes der mit Blausäure oder Cyankalium vergifteten Gräfin Chorinsky. Es fiel zunächst auf, dass dieses Blut eine helle kirschrothe Farbe hatte und diese mehrere Tage lang behielt, so wie dass dasselbe am fünften Tage nicht geronnen, sondern vollkommen flüssig war. Erst nach einigen Wochen fand man denjenigen Theil des Blutes, welchen man in einem lose bedeckten Gefässe bei ziemlich niedriger Temperatur der Luft ausgesetzt hatte, in eine dünne Gallerte verwandelt. Das Blut widerstand ferner der Fäulniss sehr energisch. Am fünften Tage nach dem Tode roch es, obwohl vor dem Luftzutritt nicht geschützt, wie frisches Blut; später nahm es einen etwas ranzigen Geruch, demjenigen alter Butter nicht unähnlich, an; ein Theil des Blutes, welches in einem verschlossenen Glase aufbewahrt wurde, zeigte erst nach mehreren Wochen schwachen Fäulnissgeruch. Auch konnte an dem der Luft ausgesetzten Blute lange keine Schimmelbildung beobachtet werden; erst als das Blut etwas geronnen war, waren auf seiner Oberfläche einzelne Schimmelpartien zu bemerken. Bei einer einige Tage nach der Section vorgenommenen mikroskopischen Untersuchung zeigten sich die meisten der rothen Blutkörperchen zerstört. — Der Nachweis der Blausäure, die durch den Geruch nicht entdeckt werden konnte, gelang auf chemischem Wege noch nach 5 Tagen. Das nach bekannter Weise erhaltene Destillat gab sämmtliche Reactionen auf das unzweideutigste. Ja! der chemische Nachweis der Blausäure gelang sogar noch nach ein paar Wochen, und selbst in dem fast vertrockneten Blute, welches sich aus der Mundhöhle der Leiche über den oberen Theil der Kleidung und auf den Zimmerboden ergossen hatte. (Sollte dieses nicht noch ursprüngliches Cyankalium, welches in der Mundhöhle zurückgeblieben, enthalten haben. N.) — Auch in den Eingeweiden und namentlich in der Leber und Milz konnte die Blausäure entdeckt werden. — Als empfindlichste Reaction auf Blausäure bezeichnet Buchner die Lie-

*) Neues Repert. f. Pharmacie Bd. 17. p. 534.

big'sche, die Ueberführung in Rhodanammonium. Dieser am nächsten steht hinsichtlich der Empfindlichkeit die Umwandlung der Blausäure in Berlinerblau, nur soll man nach Buchner bei geringen Spuren von Blausäure, um die blaue Färbung sichtbar zu machen, das mit Kalilauge versetzte Destillat zuvor auf ein kleines Volumen eindampfen, ehe man Eisenoxyduloxylösung und Salzsäure zusetzt. (Können durch das längere Erwärmen einer alkalischen Cyankaliumlösung nicht Spuren von Blausäure zersetzt werden? N.) Die Mischung muss dann zur Abscheidung des gebildeten Berlinerblau's längere Zeit selbst, ein paar Tage, der Ruhe überlassen bleiben. — Das blausäurehaltige Blut der Gräfin Chorinsky bot auch eine ganz passende Gelegenheit dar, die Tauglichkeit des kürzlich von Schönbein*) angegebenen Verfahrens zur Nachweisung der Blausäure im Blute zu erproben. Buchner hat die Angaben Schönbein's vollständig in jeder Beziehung bestätigt gefunden. Das durch Wasserstoffhyperoxyd erfolgende Dunkelwerden eines Blutes, welches nur Spuren von Blausäure enthält, nimmt man nach Buchner am besten durch einen vergleichenden Versuch wahr, indem man von gleichen Hälften des zu prüfenden Blutes die eine mit Wasserstoffhyperoxyd und die andere mit demselben Volum reinen Wassers vermischt und dann die Farbe der beiden Flüssigkeiten betrachtet; wenige Tropfen Blut genügen zu diesem Versuch. Buchner hält das Schönbein'sche Verfahren für das bequemste und empfindlichste zum Nachweis der Blausäure im Blute. Aber damit man das Dunkelwerden durch Wasserstoffhyperoxyd wahrnehmen kann, darf das Blut nicht schon so alt sein, dass es durch freiwillige Zersetzung dunkler geworden ist, denn ein solches blausäurehaltiges Blut wird durch Wasserstoffhyperoxyd in seiner Farbe nicht mehr verändert. Im Blute aus der Leiche der Gräfin Chorinsky hat Buchner noch lange, nachdem Wasserstoffhyperoxyd keine Farbenveränderung mehr darin bewirkte, mittelst der anderen Reagentien Blausäure nachweisen können.

*) Diese Zeitschr. Bd. 7. p. 394.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

W Casselmann.

Das Atomgewicht des Lanthans ist bisher nur mittelst des schwefelsauren Salzes desselben durch die Menge schwefelsaurer Baryterde, welche daraus mit Chlorbaryum gefällt werden kann, bestimmt worden. Verschiedene Forscher, z. B. Marignac und Hermann*) haben bezüglich dieser Methode schon hervorgehoben, dass die schwefelsaure Baryterde stets unzersetztes schwefelsaures Lanthanoxyd mit niederreisse und daher das Atomgewicht des Lanthans unrichtig ausfallen müsse. H. Zsciesche**) hat deshalb, und da er die Entdeckung machte, dass das schwefelsaure Lanthanoxyd sein Wasser bei 230°, und bei anhaltendem (mindestens halbstündigem bei 1,5 Grm.), lebhaftem Weissglühen im Gebläse sämtliche Schwefelsäure verliert, sowie endlich eine vervollkommnete Methode für die Abscheidung des Didyms fand, neue Bestimmungen des Atomgewichts des Lanthans ausgeführt. Die Veröffentlichung der zuletzt erwähnten Methode behält sich der Verf. für später vor, er gibt nur an, die Abscheidung des Didyms sei so vollständig gelungen gewesen, dass eine 17 CM. lange Schicht der in der Kälte gesättigten Lösung des schwefelsauren Salzes keine Absorptionslinie im Spectralapparate mehr gezeigt habe, während nach besonderen Versuchen eine nur $\frac{1}{28000}$ Didymoxyd enthaltende Lösung unter gleichen Verhältnissen noch eine Gladstone'sche***) Linie erkennen liess. — Der Verf. ist der Ansicht, dass keins der vor Entdeckung seiner Methode untersuchten Lanthansalze didymfrei gewesen sei. Die von Czudnowicz†) benutzten Verbindungen, welche ihm zu Gebote standen fand er bei der Spectralprobe in der That noch didymhaltig. Ebenso

*) Journ. f. prakt. Chem. 82. 395.

**) Ebendasselbst S. 104. p. 174.

***) Diese Zeitschr. 5. 109.

†) Journ. f. prakt. Chem. 80. p. 34.

scheint es mit dem Präparate Hermann's gewesen zu sein, weil derselbe von einem Lanthansuperoxyd von ganz ungewöhnlicher Formel, $\text{La}_{83}\text{O}_{63}$, redet. Des Verf.'s Lanthanoxyd nahm beim Erhitzen im Sauerstoffstrome nicht an Gewicht zu, weder bei gelinder, noch bei starker Hitze, und behielt sein Gewicht beim nachherigen Glühen im Wasserstoffstrome, so dass ein Lanthansuperoxyd nicht zu existiren scheint, und die von Hermann beobachtete, über ein Atom hinausgehende Sauerstoffmenge wohl einer höheren Oxydationsstufe des verunreinigenden Didymoxyds zuzuschreiben sein möchte.

Bei der Bestimmung des Atomgewichtes des Lanthans entwässerte der Verf. das schwefelsaure Salz, $\text{LaO}, \text{SO}_3 + 3\text{HO}$, zuerst über einer sehr kleinen Flamme und glühte sodann, bis kein Gewichtsverlust mehr eintrat, überzeugte sich auch nach vollendetem Versuche, dass der Rückstand keine Schwefelsäure mehr enthielt. Er wandte bei sechs Versuchen zwischen 0,576 und 1,5 Grm. Substanz an. Das Atomgewicht ergab sich hierbei

	für Lanthanoxyd	Lanthan
	52,472	44,472
	53,000	45,000
	53,096	45,096
	52,985	44,985
	53,366	45,366
	53,625	45,625
Mittel	53,090	45,090
wofür	53	45 vom Verfasser

als die richtigen Atomgewichte angenommen werden.

Früher hatten gefunden:

Otto	36,08,	Chaubine	36,142,	Rammelsberg	44,38	
Holzmann	{	46,1	Czudnowicz	46,77,	Marignac	47,00
		46,3	Hermann	46,456,		
		46,4	Mosander	ungefähr	46,47.	

Anzeigen.

Die früheren Jahrgänge der

Zeitschrift für analytische Chemie.

Herausgegeben von

Dr. C. R. Fresenius,

sind, nachdem der erste Jahrgang in zweiter Auflage erschienen ist, wieder durch jede Buchhandlung zu dem seitherigen Preise zu beziehen.

C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden.

Abonnements für 1869 auf die

Zeitschrift für Chemie.

Unter Mitwirkung von **W. Lossen** in Heidelberg und **K. Birnbaum** in Karlsruhe, herausgeb. von **F. Beilstein** in St. Petersburg, **R. Fittig** u. **H. Hübner** in Göttingen.

Monatlich 2 Hefte à 2 Bogen in gr. 8. Preis jährlich 4 Thlr.

Polytechnische Bibliothek.

Monatliches Verzeichniss der in Deutschland und im Auslande erschienenen Neuigkeiten der polytechnischen Literatur. Mit Inhaltsangabe der wichtigsten Fachzeitschriften.

Monatlich 1 Nummer. Preis jährlich 1 Thaler.

werden von allen Buchhandlungen und Postämtern angenommen.

Leipzig, Verlag von Quandt & Handel.

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn** in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Lehrbuch der Chemie

Für den

Unterricht auf Universitäten, technischen Lehranstalten und für das Selbststudium

von

Dr. E. F. v. Gorup-Besanez.

In drei Theilen. gr. 8. Fein Velinpapier. Geheftet.

Erster Band: Anorganische Chemie. Dritte, mit besonderer Berücksichtigung der neueren Theorien vollständig umgearbeitete und verbesserte Auflage. Mit 182 in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. Preis 2 Thlr. 20 Sgr.

Zweiter Band: Organische Chemie. Dritte, mit besonderer Berücksichtigung der neueren Theorien vollständig umgearbeitete und verbesserte Auflage. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung. Preis 1 Thlr.

Dritter Band: Physiologische Chemie. Zweite, vollständig umgearbeitete und verbesserte Auflage. Mit einer Spectraltafel und drei Tafeln in Holzstich, den Respirations-Apparat darstellend. Preis 4 Thlr.

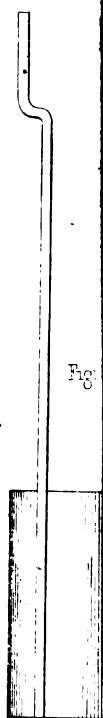
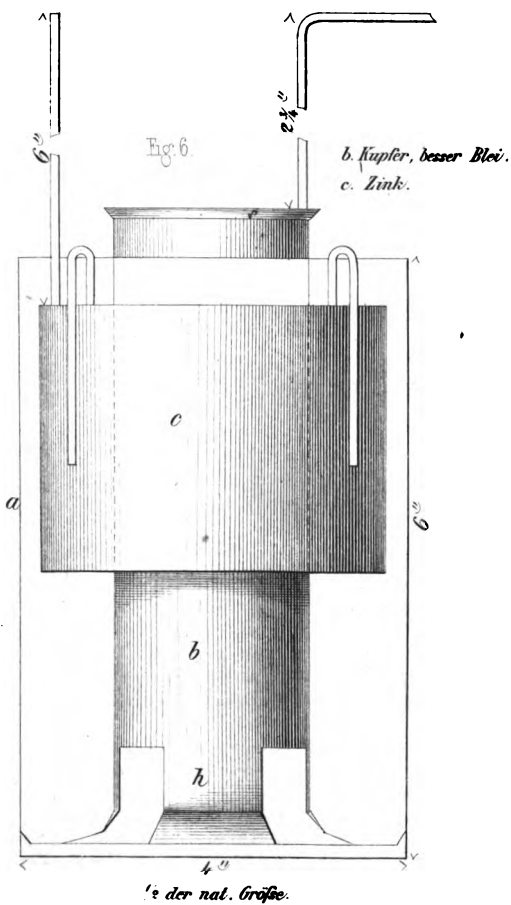
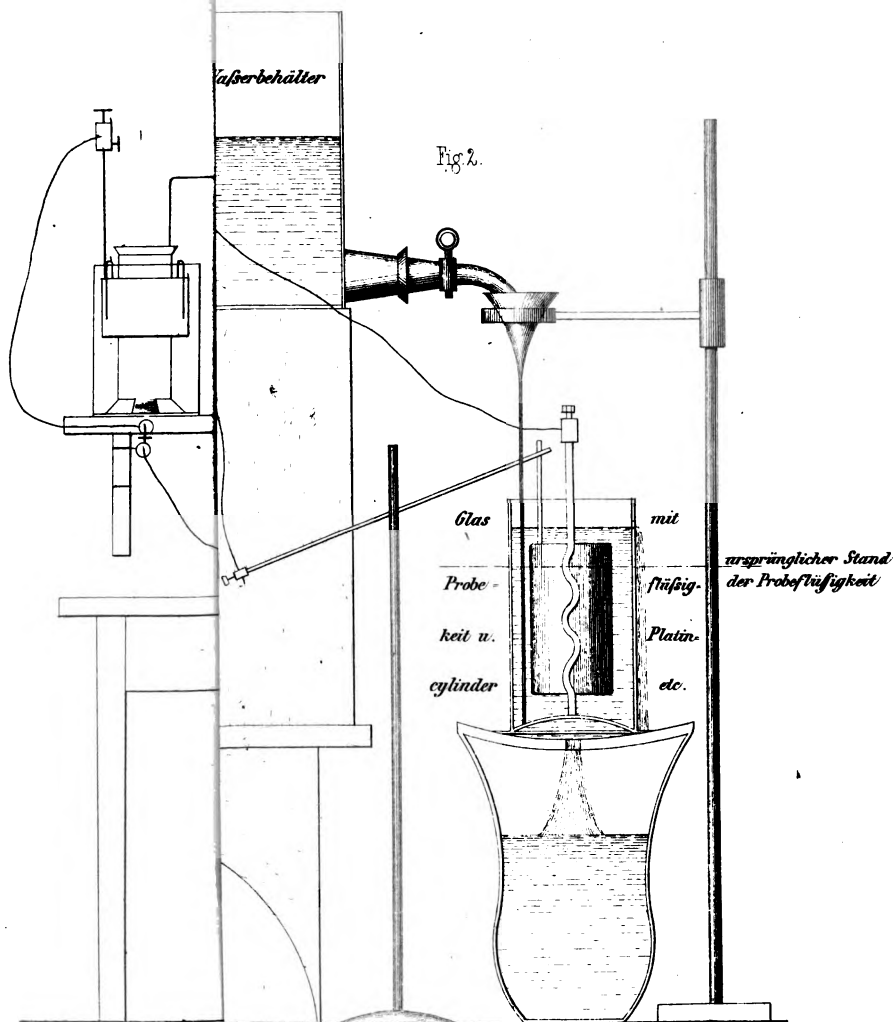


Fig. 5





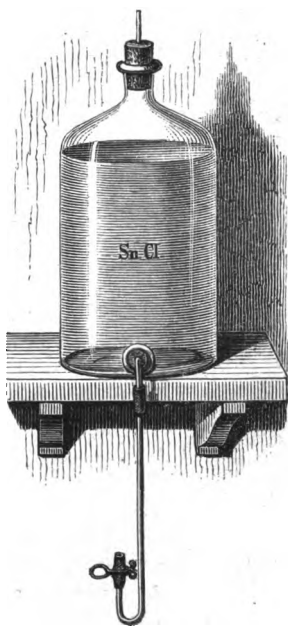
Aufbewahrung von Zinnchlorürlösung, Schwefelwasserstoffwasser etc.

Von

Dr. Friedrich Mohr.

Um eine titrirte Zinnchlorürlösung gegen den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs zu schützen, hat Fresenius *) die Aufbewahrung in einer Flasche empfohlen, in welche nur eine ihres Sauerstoffs beraubte Luft durch eine mit Phosphorstücken gefüllte Röhre und eine zweite mit alkalischer Pyrogallussäure in Bimsstein aufgenommen, hinein treten kann. Dies entspricht gewiss längere Zeit dem Zwecke, jedoch werden beide Gegenstände beständig von Luft oxydirt und nehmen in ihrer Wirksamkeit ab, und um im Falle eines Zerbrechens der Phosphorröhre keine Feuersgefahr herbeizuführen, sind beide Röhren in ein mit Wasser gefülltes Glas eingesenkt. Derselbe Zweck wird viel einfacher und leichter erreicht, wenn man auf das Zinnchlorür eine Schichte Petroleum von 1 Centimeter Höhe giesst. Wählt man zugleich eine Flasche mit Tubulus am Boden, und lässt hier die Ausflussröhre in gleicher Weise, wie bei Fresenius' Apparat, austreten, so erhält die ganze Vorrichtung die beifolgende sehr handliche Form. Um die Zerbrechlichkeit der Ausflussröhre zu vermindern, ist diese an einer hohen Stelle mit einem Stück Kautschukröhre verbunden.

Fig. 6.



*) Diese Zeitschrift 2, 58.

In gleicher Weise kann man auch gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser unter Petroleum bewahren, nur bringt man statt der abwärts gehenden Ausflussröhre gleich oben einen Quetschhahn mit Ausflussspitze an. Eine Reaction auf Metalle erfordert nur ein einmaliges Oeffnen des Quetschhahns und einen Ausfluss von einigen CC. Wasser. Um die Circulation der Luft im oberen Theile der Flasche etwas zu hemmen, schliesst man diese mit einer U-förmig gebogenen Röhre, welche etwas Wasser enthält.

Barytwasser, Aetzkali- und Natron, schwefligsaures Wasser können in gleicher Weise aufbewahrt werden.

Analyse des „Ferromanganese“.

Von

Math. Darmstadt.

In einigen Bessemer-Stahlwerken Englands und Nord-Amerikas wird ein in England producirtes Eisen, genannt Ferromanganese, zum Ersatze des deutschen Spiegeleisens angewendet.

Herrn Dr. A. Schmidt, dem Dirigenten des Bessemer-Stahlwerkes in Fray in Nord-Amerika verdanke ich einige Stücke des genannten Eisens, mit welchen ich nachstehende Untersuchungen, resp. Analysen ausführte.

Im Allgemeinen schlug ich die Wege ein, welche R. Fresenius*) und G. Lippert**) beschrieben haben und die in dem Laboratorium des Ersteren mit den besten Resultaten angewendet werden.

Zur Bestimmung der Gesammtmenge des Siliciums, des Titans und Aluminiums verwandte ich aber eine besondere Portion. Ungefähr sechs Gramm des Eisens wurden in einer geräumigen Platinschale in verdünnter Salzsäure gelöst. Nachdem keine Einwirkung der Säure mehr erfolgte, wurde die Lösung in einem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit Wasser angefeuchtet, wieder zur Trockne verdampft und diese Operation mehrmals wiederholt, danach verdünnte Salzsäure und Wasser zugegeben und nach längerem Stehen filtrirt.

Der Rückstand wurde gegläht, mit kohlensaurem Natrium geschmolzen, die Kieselsäure auf die oben beschriebene Weise abgeschieden und filtrirt.

*) Anleitung zur quantitativen Analyse 5. Auflage. S. 817.

**) Zeitschrift für analytische Chemie II. 39.

Die Kieselsäure wurde geglüht und gewogen, danach mit Flusssäure und Schwefelsäure behandelt, wobei ein geringer Rückstand verblieb, welcher zurückgewogen wurde. Im Filtrate wurde das durch Ammon Abscheidbare abgeschieden, filtrirt, der Niederschlag wieder in Salzsäure gelöst und der Hauptlösung zugegeben.

In der salzsauren Lösung wurde das durch Schwefelwasserstoff, danach das nach dem Zufügen von Weinsteinsäure durch Ammon und Schwefelammonium Abscheidbare abgeschieden und abfiltrirt. Das Filtrat ~~unter~~ Zusatz von kohlensaurem und salpetersaurem Natrium in einer Platinschale zur Trockne verdampft und geschmolzen, die Schmelze in Salzsäure gelöst und das durch Ammon Abscheidbare abgeschieden. Der Niederschlag wurde vereinigt mit dem Rückstande von der Kieselsäure, welcher sich nicht mit Flusssäure verflüchtigen liess und mit saurem schwefelsaurem Kalium geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, eine Spur von Kieselsäure abfiltrirt, im Filtrate die Titansäure durch Kochen gefällt und abfiltrirt. Das Filtrat neutralisirte man mit Ammon; erst nach längerer Zeit bildete sich ein sehr geringer Niederschlag.

Da in der salzsauren Lösung (welche zur Bestimmung der Metalle der 4. und 2. Gruppe diente) der Schwefelammoniumniederschlag Blei enthielt, welches aber nicht in dem Schwefelwasserstoffniederschlage der salpetersalzsauren Lösung (die zur Bestimmung der Metalle der 6. und 5. Gruppe und des Phosphors diente) nachgewiesen werden konnte, so wurde eine andere Lösung vor dem Einleiten von Schwefelwasserstoff mit kohlen-saurem Natrium beinahe neutralisirt. In dem in dieser Lösung durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlag wurde das Blei bestimmt.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs geschah nach der bewährten Methode von Berzelius: Lösen des Eisens in der Kälte in neutralem Kupferchlorid etc.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Herrn Professor Fresenius für das Interesse, welches er dieser Untersuchung schenkte, meinen Dank auszusprechen.

Nachfolgendes enthält die Bestandtheile (auf Stickstoff, Lithion und andere Alkalien prüfte ich nicht), welche sich in 5 bis 15 Grammen des „Ferromangane“ bestimmen und sicher nachweisen liessen.

Eisen	73.474
Mangan	21.064
Kobalt	0.007
Zink	0.062
Kupfer	0.072
	<hr/>
	94,67
	8*

	Transport	94.679
	Blei	0.011
	Aluminium	Spur
	Titan	0.011
	Calcium	0.175
	Magnesium	0.035
	Arsen	0.001
	Antimon	} 0.030
	Zinn	
	Phosphor	0.109
	Schwefel	Spur
	Silicium	0.059
	Kohlenstoff	4.805
In der Schlacke {	Sauerstoff der Kieselerde	0.025
	Sauerstoff der Basen	0.010
		<hr/> 99.950

Wiesbaden, September 1868.

Ueber die Trennung des Uranoxydes von der Phosphorsäure.

Von

E. Reichardt.

Bei der ausgedehnten Verwendung des Uranoxydes zur Bestimmung der Phosphorsäure häufen sich die Rückstände von phosphorsaurem Uranoxyd und werden, so viel mir bekannt, grossentheils beseitigt, da die Zerlegung bisher zu umständlich und kostspielig war.

Ebenso bemerke ich, dass das käufliche Uranoxydnatron gewöhnlich nicht wenig phosphorsaures Salz enthält, was bei dem Lösen in Essigsäure hinterbleibt, bei Anwendung von Salpetersäure theils gelöst wird, theils der Säure längeren Widerstand leistet, jedenfalls zuletzt die Krystallisation sehr erschwert.

Die Trennung der Phosphorsäure kann jedoch sehr leicht geschehen, wenn man das phosphorsaure Uranoxyd durch Erwärmen in Salz- oder Salpetersäure löst und sofort ein Uebermaass von Eisenchlorid zufügt, so dass eine Probe beim Fällen mit kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Ammoniak einen bräunlich gefärbten Niederschlag ergibt,

Fällt man diese Eisenoxyd haltende Lösung nach Art der gewöhnlichen Abscheidung der Phosphorsäure durch Eisenoxyd aus essigsaurer Lösung *) bei starker Verdünnung in der Siedhitze, so bleibt alles Uranoxyd in der essigsäuren Flüssigkeit gelöst, während sich Fe^2O^3 und PO^5 vollständig abscheiden lassen. Dieses Verfahren kann bei guter Beachtung sehr genau zur quantitativen Trennung der PO^5 von U^2O^3 benutzt werden.

Einfacher und billiger ist folgende Trennung. Man versetzt die salz- oder salpetersaure, Eisenoxyd im Uebermaass haltende Lösung von phosphorsaurem Uranoxyd sofort mit einer Lösung von Soda bis zum Uebermaass und filtrirt, wenig Erwärmen schadet nicht, Verdünnung mit Wasser erleichtert die Scheidung und das Filtriren. Im Uebermaass des kohlensauren Natrons, besonders bei der hier in Menge auftretenden freien Kohlensäure, löst sich das Uranoxyd leicht und vollständig auf, so dass einfaches Filtriren und Auswaschen des Rückstandes zur Trennung genügt. Dass die Phosphorsäure vom Eisenoxyd vollständig zurückgehalten wird, kann man sehr leicht controliren, wenn man eine Probe des Filtrats mit Essigsäure ansäuert, wobei sich in sehr kurzer Zeit die kleinste Menge PO^5 durch die Trübung erkennen lässt, jedoch nie von mir bei dieser Scheidung beobachtet wurde.

Das phosphorsaure Uranoxyd an und für sich löst sich gleichfalls leicht in kohlensaurem Natron auf. Die durch Ansammeln erhaltene Uransflüssigkeit lasse ich jetzt durch phosphorsaures Natron vollständig ausfallen und das phosphorsaure Uranoxyd, wie angegeben, lösen und zerlegen.

Die Uranoxydlösung in kohlensaurem Natron säuert man mit Salzsäure an, erwärmt bis zum vollständigen Austreiben der Kohlensäure und fällt noch warm durch Ammoniak das Uranoxyd.

Von 2,160 Grm. U^2O^3 , welches gelöst, in phosphorsaures Salz verwandelt und dann zerlegt wurde, erhielt ich 2,030 Grm. U^2O^3 wieder oder 94 Proc., der Rückstand war durch Auswaschen noch nicht erschöpft, so dass der geringe Verlust sicher noch gedeckt werden konnte.

Auch dieses Verhalten des Urans gegenüber Phosphorsäure und Eisenoxyd stimmt mehr mit den bekannten Eigenthümlichkeiten der Monoxyde.

*) S. d. Zeitschr. Jahrg. V. 1866. S. 62.

Ueber die Bestimmung der organischen Substanz und der Salpetersäure im Brunnenwasser etc.

Von

E. Reichardt.

Die Untersuchung des Wassers in seiner Bedeutung als Nahrungsmittel hat in den letzten Jahren sehr bedeutende Fortschritte gemacht. Nimmt man Analysen zur Hand, nur wenige Jahre früher ausgeführt, so entdeckt man sehr bald Mängel, welche nur durch neue Prüfungen gehoben werden können. Es versteht sich von selbst, dass ich hier nicht auf die einzelnen mineralischen Bestandtheile blicke, da es in den meisten Fällen wohl gleichgültig sein kann, ob Rubidium oder Caesium nachgewiesen wurde oder nicht, sondern auf die Ermittlung von 2 Bestandtheilen, welche jetzt zu den nothwendigsten und unentbehrlichsten für die Beurtheilung von Wasser gezählt werden müssen, — die Bestimmung der organischen Substanz und der Salpetersäure. Beide Substanzen wurden zwar schon früher ermittelt und gehören theilweise, z. B. bei den Berliner Brunnen, zu den längst bekannten Bestandtheilen, allein die Bedeutung und Wichtigkeit derselben ist erst in neuester Zeit, bei der Beurtheilung der Genusswasser, erkannt worden.

Hinsichtlich der organischen Substanz ist die Methode von Kubel *) sicher empfehlenswerth: Prüfung mit übermangansaurem Kali in schwefelsaurer kochender Flüssigkeit, wobei für einen Theil übermangansaures Kali — 5 Th. organischer Substanz in Rechnung kommen. Jeder weiss, dass diese Berechnung mit grossen Mängeln und gewisser Willkür behaftet ist, und wer scrupulös sein will, gibt nur den Verbrauch an Chamaeleon an; aber immerhin ist sie eine brauchbare, auf die Versuche von Kubel, Wood und Andere gestützte Grundlage. Ebenso sind die Einwirkungen des übermangans. Kalis auf andere Substanzen längst erwiesen und namentlich von Frankland festgestellt worden, aber immer wird bei Prüfung von Wasser der Verbrauch von übermangans. Kali Substanz erweisen, welche leicht oxydirbar darin enthalten ist und deshalb dem Sauerstoff bedürftigen thierischen Organismus nachtheilig

*) Diese Zeitschrift 1867. Bd. 6. S. 252.

entgegentritt. Handelt es sich um Untersuchungen von Brunnenwasser und dergl., so ist meistens der Ausdruck organische Substanz vollständig gerechtfertigt und besitzen wir wenigstens bis jetzt keine zweite, auch umständlichere Methode, welche uns genaueren oder geeigneteren Einblick in die Verhältnisse gewährte.

Der Einwand des Vorkommens der salpetrigen Säure, obgleich dieselbe in grösserer Menge noch nicht erwiesen ist, dürfte gerade bei dem Verfahren nach Kubel beseitigt sein, wie auch die Anmerkung in dieser Zeitschrift bei Mittheilung der Methode nach Kubel richtig bemerkt.

Eine qualitative Prüfung auf Salpetersäure kann nach dem jetzt gewonnenen Einblick bei Untersuchungen von Wasser nicht mehr genügen, da die Salpetersäure allgemein, z. B. in den Quellen der Kalkformation, nach den Untersuchungen von Boussingault und Anderen, normal vorkommen soll, einigermassen grössere Mengen aber die untrüglichen Zeichen von Infiltration oxydirter Stoffe abgeben. Schon in der Fassung des Ausdruckes dürfte es klar gegeben sein, dass eben nur eine quantitative Bestimmung der Salpetersäure den genügenden Aufschluss gewähren kann.

Die in der neueren Zeit eingehender geprüften Methoden der Bestimmung der Salpetersäure gestatten eine nur wünschenswerthe Genauigkeit. Man benutzt entweder die Reduction von NO^5 zu H^3N und Ermittlung dieses letzteren, wobei ich die von Siebert modificirte Methode gebrauche, *) oder die Abscheidung von NO^3 durch Eisenoxydul-lösung, welche bis jetzt ihre grösste Genauigkeit in der Titrirung der aus NO^3 wieder erzeugten NO^5 , nach Schloesing, **) besitzt.

Endlich schlägt Marx ***) vor, die Salpetersäure direct mit Indigolösung zu titriren, indem man 50 C. C. Wasser mit der doppelten Menge reiner, concentrirter Schwefelsäure versetzt und unmittelbar die Indigolösung zufügt.

O. Reich †), dem wir eine grosse Zahl Wasserprüfungen aus Berlin und Leipzig verdanken, gebraucht die Methode von Pelouze und Fresenius, ††) und ermittelt nach der Entfernung von NO^3 das noch rückgebliebene Eisenoxydul. Gegen letztere Methode wendet Fresenius selbst ein (S. 425): „Bei Titrirung einer Salzsäure enthaltenden Eisen-

*) Fresenius, quantit. Analyse, 5. Auflage. 1863. S. 431.

**) Desgl. S. 427.

***) Diese Zeitschrift Jahrg. VII. S. 412 u. f.

†) Die Salpetersäure im Brunnenwasser und ihr Verhältniss zur Cholera. Berlin 1869.

††) Dessen quantit. Analyse, wie oben S. 423.

oxydullösung mit Chamäleonlösung erhält man nur dann richtige Resultate, wenn bei der Feststellung des Wirkungswerthes und beim Gebrauche der Chamäleonlösung dieselben Verhältnisse in Betreff des Salzsäuregehaltes, des Verdünnungsgrades und der Temperatur obwalten⁴, und erklärt dann die leicht eintretende, weitergreifende Reaction. O. Reich (S. 26 seiner Schrift) bespricht die gleichfalls hier in Rechnung zu ziehende organische Substanz, welche bei der Titrirung mit Chamäleon unbedingt mit eingreift und hält den möglichen Fehler für sehr gering, so dass er pro Liter höchstens 0,0001—0,005 Grm. betragen könne; er ist aber keineswegs so nichtssagend, denn Mueller erklärt (O. Reich S. 65) einen Gehalt von 0,004 Grm. Salpetersäure im Liter schon als bedenklich, und nach meinen Untersuchungen von einem Quellwasser kann ich nur beistimmen. Die zugestandene Fehlergrenze überschreitet sonach sogar die Grenze der Güte von Trinkwasser.

O. Reich findet in Berliner Wasserproben im Liter bis 0,675 Grm. NO⁵ (Gerichtsstrasse 42; S. 47) und in 27 Wasserproben von Leipzig bis 0,346 Grm., Zahlen, welche uns in kleineren Städten Wohnenden und an frisches, reines Quellwasser Gewöhnten ganz exorbitant erscheinen müssen, und gab dies Veranlassung, einige Versuche zu wiederholen. Deshalb veranlasste ich die Zusendung einiger von O. Reich untersuchten Leipziger Brunnenwasser und erhielt folgende Resultate im Liter nach Grammen:

Name des Brunnens.	Abdampf- rück- stand:	Glüh- verlust:	Organ. Subst. durch Chamä- leon:	NO ⁵ Nach			NO ⁵ Reich fand:
				Stiebert	Schloes- sing	Marx	
Rosspatz	0,980	0,230	0,092	0,1431	0,1468	0,254	0,347
Dorotheenstrasse . .	1,160	0,250	0,107	0,1488	—	0,1818	0,070
Gerberstrasse . . .	0,470	0,090	0,037	—	0,0236	—	0,255
Tauchaer Strasse . .	—	—	—	0,18225	0,1839	—	0,324
Bettelbrunnen . . .	—	—	—	—	0,2362	—	0,331
Burgstrasse	—	—	—	—	0,0506	—	0,212
Magdeburg. Bahnhof	—	—	—	—	0,0132	—	0,065
Wasserleitung . . .	—	—	—	—	0,0115	—	—

Das Wasser der neuen Wasserleitung zu Leipzig enthielt demnach 11,5 Th. Salpetersäure in 1 Million Theilen Wasser, während die Grenze von gutem Trinkwasser schon bei 4 Th. liegen soll! Gebirgswasser aus der Nähe von Liegnitz ergab mir nach derselben Methode gar keine Salpetersäure, das Wasser der Katzbach enthielt dort 5,06 Theile in 1 Mill. Theilen.

Das Wasser der Tauchaer Strasse wurde gleichzeitig durch Titriren des Eisenoxyduls bei der Salpetersäurebestimmung geprüft und ergab darnach 0,5625 Grm. NO^5 , Reich fand 0,324 und nach Siebert und Schloesing wurden 0,18225 und 0,1839 Grm. erhalten. Eine Uebereinstimmung mit den Resultaten Reich's kann natürlich nicht verlangt werden, da die Salpetersäure liefernden Einflüsse gewiss sehr wechseln; meine Wasserproben waren im Februar d. J. entnommen.

Um die Brauchbarkeit einer Methode für gegebene Zwecke zu controliren, genügt niemals eine Wiederholung der Versuche mit einem salpetersauren Salze, da sich bei diesem natürlich die günstigsten Verhältnisse bieten müssen. Die Controlversuche nach den Methoden von Siebert, Schloesing, Pelouze und Fresenius ergeben gleich genaue Resultate und müssen sie bei genauer Beachtung und Betrachtung ergeben; anders verhält es sich bei Gemischen, bei denen mannigfache und gerechte Einwürfe gemacht werden können. Die Methode von Schloesing hat sicher das für sich, dass das erhaltene NO^3 eben nur von NO^5 oder NO^3 herrühren kann und bei einiger Uebung geht die Prüfung rasch und äusserst sicher. Beiläufig will ich bemerken, dass an Stelle der ausgezogenen Kochflaschen, mit ganz gleichem Erfolge, gewöhnliche Flaschen mit Kautschukkork und Glasrohr genommen werden können.

Es war nicht meine Absicht, die Untersuchung der Wasserproben nach sämtlichen Methoden vollständig auszuführen, die Differenzen bei der Prüfung nach Marx waren so bedeutend, dass ich dieselbe bald aufgab, der Unterschied bei der Bestimmung des Eisenoxyduls desgleichen, dagegen zeigen die 2 Bestimmungen nach Siebert und Schloesing eine nur wünschenswerthe Uebereinstimmung, wie nicht anders zu erwarten.

Es wurden hierbei stets 500 C.C. Wasser mit kohlensaurem Natron bis zum Vorwalten versetzt, zur Trockene verdunstet und dann der Trockenrückstand auf Salpetersäure untersucht. Das Verdunsten mit Natron ist bei der Methode nach Siebert namentlich nothwendig, um vorher vorhandenes Ammoniak zu entfernen. Gegen die Titrirung mit Indigolösung nach Marx ist noch einzuwenden, dass bei kleinen Mengen NO^5 50 C.C. Wasser zu wenig sein würden, bei Uebertragung auf 1 Mill. Theile wenigstens sehr erhebliche Unrichtigkeiten entstehen dürften. Vorläufig halte ich die Methoden nach Schloesing und Siebert als die geeignetsten und sichersten für die Bestimmung der Salpetersäure im Genuss- oder Betriebswasser.

Die hier aufgeführten Bestimmungen der Leipziger Brunnenwasser wurden von meinen beiden Assistenten, Dreykorn und Scheermesser, bewerkstelligt.

Modification des Piknometers.

Von

Dr. Wilh. Friedr. Gintl.

Docenten für Chemie an der k. k. Universität zu Prag.

Jeder der irgend öfter in die Lage gekommen ist, das specif. Gewicht fester oder flüssiger Körper mit Hilfe des Piknometers bestimmen zu müssen, wird mir zustimmen, wenn ich behaupte, dass dergleichen Bestimmungen immer ihr Missliches haben und ich dürfte wohl kaum der Einzige sein, der gerade dieser Methode der Bestimmung specif. Gewichte den Vorwurf einer zu dem Grade der erreichbaren Genauigkeit in keinem Verhältnisse stehenden Umständlichkeit macht. Von den gebräuchlichsten Formen des Piknometers sind jene, welche zur Erreichung einer vollständigen Füllung mit einem längeren oder kürzeren, durchbohrten Glaspfropfen, so wie die, welche mit einer durchbohrten Platte verschliessbar sind, allerdings, namentlich da, wo nur wenig Substanz zur Verfügung steht, oder es sich um flüchtige Substanzen handelt, jenen Formen vorzuziehen, wo die Grösse des Volums durch Auffüllen bis zu einer Marke oder Ablesen an einer Skala bestimmt wird; indess haften denselben immerhin Uebelstände an, die leicht zu irrigen Resultaten führen können. So ist es beispielsweise kaum möglich, zumal bei Anwendung einer etwa leichter flüchtigen Flüssigkeit, in Folge der fortwährend stattfindenden Verdunstung des Piknometerinhaltes, ein constantes Gewicht zu bekommen, und wenn schon dieses Moment die Sicherheit der Gewichtsbestimmung illusorisch macht, so ist das um vieles mehr bezüglich des Umstandes der Fall, dass sich bei dem vor der Wägung nöthigen sorgfältigen Reinigen des Piknometers an der Aussenseite u. s. f. ein Anfassen desselben und also eine durch die Körperwärme bedingte Temperaturerhöhung des Piknometers und seines Inhaltes kaum vermeiden lässt, deren nächste Folge die sein wird, dass ein Theil der durch die Wärmezufuhr ihr Volum vergrössernden Flüssigkeit aus dem Piknometer austreten wird, und dieses also nach dem Wiedereintritt der vorigen Temperatur in Folge der nunmehr eintretenden Volumenverminderung der Flüssigkeit von dieser nicht mehr völlig erfüllt werden wird. Deshalb ist es ja auch eine der Hauptregeln für derartige Bestimmungen specif. Gewichte, sei es flüssiger Körper, sei es fester, das Piknometer

möglichst wenig anzufassen und also jede Temperaturerhöhung zu vermeiden; eine Regel, die freilich leichter ausgesprochen als eingehalten ist! Die Grösse der durch dergleichen Zufälligkeiten bedingten Fehler, die sich allerdings in bekannter, das Verfahren aber nicht vereinfachender Weise, wenigstens theilweise corrigiren lassen, mag wohl in vielen Fällen, zumal bei irgend sorgfältigerer Ausführung der Bestimmungen, kaum in die Waagschale fallen, aber in Fällen, wo zumal wenig Substanz zur Verfügung steht, oder wo es eine flüchtigere Flüssigkeit ist, um deren Untersuchung es sich handelt, können selbst bei thunlichster Vorsicht solche Zufälligkeiten hinreichen, das Resultat schon in der ersten Decimale zu alteriren, was kaum gleichgültig sein kann; oder sie sind doch geeignet, selbst wenn ihr Einfluss kein so bedeutender sein sollte, bei der Ausführung von derartigen Bestimmungen recht lästig zu werden. Das Streben, möglicher Weise eine grössere Genauigkeit der Resultate derartiger Bestimmungen zu erreichen, ohne das Verfahren zu compliciren und zugleich von derartigen Zufälligkeiten weniger belästigt zu sein, liess mich bereits vor geraumer Zeit eine kleine Abänderung an dem Piknometer ausführen, die, wenn ich ihr auch keineswegs den Namen einer Verbesserung vindiciren will, sich als recht bequem bewährt hat, und also geeignet sein dürfte.

Manchem, der, wie ich, oft in die Lage kommt, dergleichen Bestimmungen ausführen zu müssen, von einigem Vortheile zu sein. Ich gebe im Folgenden eine kurze Beschreibung des Piknometers, dessen ich mich bediene. Ich verwende ein kleines (die Dimensionen sind ziemlich gleichgültig) cylindrisches Glasgefäss mit ebenem Boden (I. Fig. 7), möglichst leicht, dessen Mündung mit einem gut aufgeschliffenen runden Glasplättchen verschliessbar ist, das ich, um

der Verdunstung nicht unnützer Weise mehr Raum zu geben, undurchbohrt wähle. Zu diesem Gefässe passend, habe ich mir eine, einem Steigbügel nicht unähnliche, kleine Vorrichtung aus vergoldetem Messingblech angebracht, die an ihrem Kopftheile (Fig. 8. aaaa) an einer durch ein aufgelöthetes

Fig. 7.

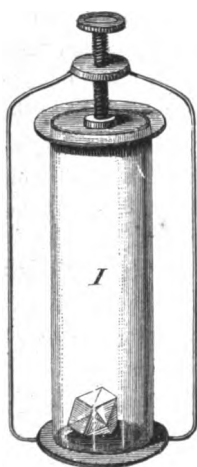
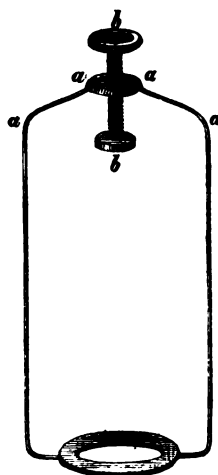


Fig. 8.



Messingplättchen verstärkten Stelle eine mit einem nicht zu groben Gewinde versehene Schraube trägt, an deren nach abwärts gerichtetem Ende sich ein kleines, um die Axe des Schraubenstiftes bewegliches Scheibchen befindet. Der Untertheil der bügelartigen Vorrichtung wird von einem horizontalen flachen Ringe gebildet, dessen Lumen kleiner ist als die Bodenfläche des Piknometers, so dass dieses auf den ringförmigen Boden aufgesetzt und mit dem Deckplättchen verschlossen, durch einen mittelst der Schraube des Kopftheiles auf das Deckplättchen ausgeübten Druck einerseits völlig festgeklemmt werden kann, während andererseits gleichzeitig das Deckplättchen fest an die Mündung des Gefässes angedrückt und dieses also, bei sonst gut aufgeschliffener Deckplatte, völlig sicher verschlossen wird. Der Zweck dieser Einrichtung ist wohl ohne weiteres verständlich. Behufs der Füllung und des Verschliessens des Piknometers verfähre ich, nachdem ich zuvor in bekannter Weise für die Entfernung von Luftblasen von den Wandungen etc. gesorgt habe, endlich so, wie man gewöhnlich bei der Füllung und dem Verschliessen der Beobachtungsröhren für Circularpolarisation u. d. a. vorzugehen pflegt, stelle dann das Piknometer, dasselbe mittelst eines mehrfach zusammengelegten Papierstreifens haltend, in die Klemmvorrichtung ein und Sorge nun, während ich das durch einige Schraubenumdrehungen fixirte Gefäss an dem Schraubenkopfe der Klemmvorrichtung halten und beliebig drehen und wenden kann, für eine sorgfältige Reinigung desselben von anhängender Flüssigkeit. Dass die ganze Einrichtung, die, wie man leicht einsieht, wesentlich blos möglichste Vermeidung jedweder Temperaturerhöhung und sicheren Verschluss ohne Verzicht auf leichte und bequeme Handhabung bezweckt. Es hiesse wohl Eulen nach Athen tragen, wenn ich durch Zahlenbelege, die mir übrigens in genügender Anzahl zu Gebote stehen, die Brauchbarkeit des Instrumentchens irgend weiter darlegen wollte und es erübrigt mir also nur noch hervorzuheben, dass das so modifizierte Piknometer, das natürlich sammt der Klemme gewogen wird, wenn die Klemmvorrichtung nicht überflüssig massiv gearbeitet ist, sich bei mittleren Dimensionen ganz bequem auf einer gewöhnlichen, selbst blos für geringere Belastungen verwendbaren Waage wägen lässt, da es selbst in völlig gefülltem Zustande sammt Klemme höchstens 15—20 Grm. zu wiegen pflegt.

Prag am 23. Februar 1869.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia.

Von

W. Kubel*).

I. Löslichkeit der phosphorsauren Ammon-Magnesia in ammoniakhaltigem Wasser.

Nach den Versuchen von Fresenius**) wurde bisher angenommen, dass in 54 CC. Mutterlauge (u. Waschwasser) von der gefällten phosphorsauren Ammon-Magnesia soviel derselben gelöst sei, dass diese Menge 0,001 Grm. pyrophosphorsaurer Magnesia entspreche und nach dieser Annahme bei der Bestimmung der Phosphorsäure die nöthige Correction angebracht.

Bei vergleichenden Untersuchungen über die gewichtsanalytische und maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure habe ich die Löslichkeit der phosphorsauren Ammon-Magnesia nochmals bestimmt und bin zu Resultaten gelangt, welche mit obiger Annahme von der Löslichkeit nicht übereinstimmen, sondern nach denen angenommen werden muss, dass die phosphorsaure Ammon-Magnesia sich in Wasser, welches $\frac{1}{4}$ Volumen Ammoniakflüssigkeit von 0,96 sp. Gew. und nur noch Salmiak enthält, nicht löst, oder doch nur in solch geringer Menge, dass die Löslichkeit gänzlich zu vernachlässigen ist, die frühere Correction daher fortfallen muss.

Fresenius bestimmte die Löslichkeit der phosphorsauren Ammon-Magnesia durch Lösen des gut ausgewaschenen Niederschlages (bis Silber-salzlösung in dem angesäuerten Filtrat keine Trübung hervorruft) in Säure, Fällern mit Ammoniak, Abfiltriren der Mutterlauge nach etwa 12 Stunden, Eindampfen einer gemessenen Menge derselben und Wägen des Rückstandes nach Verjagung der Ammonsalze. Der bleibende Rückstand ist als phosphorsaure Magnesia in Rechnung gebracht.

Bei den von mir angestellten Versuchen wurde ähnlich verfahren, nur wurde das Hauptgewicht auf die Nachweisung der Phosphorsäure in

*) Eine Arbeit über denselben Gegenstand von Hrn. Assistenten Kissel findet sich in den in diesem Hefte enthaltenen Mittheilungen aus meinem Laboratorium. R. F.

**) Annalen der Chemie u. Pharm. Bd. 35. S. 111. Fresenius Anleitung zur quantitat. chem. Analyse, 5. Auflage, S. 937.

dem Rückstande gelegt, da sich sehr bald herausstellte, dass die Menge desselben (nach dem Glühen) verschieden war, bei gleichem Volumen der Mutterlauge, je nachdem die stets gleiche Menge des Niederschlages in mehr oder weniger angesäuertem Wasser gelöst war. Die Nachweisung der Phosphorsäure geschah in dem Verdampfungsrückstande der Mutterlauge entweder nach Verjagung der vorhandenen Ammonsalze durch Glühen, oder bei Vorhandensein derselben; jedes Mal wurde der Rückstand zur Umwandlung der entstandenen Pyrophosphorsäure längere Zeit mit concentrirter Salpetersäure, meist im Wasserbade, erhitzt. Die so erhaltene Lösung des Rückstandes setzte ich zu einer nach Fresenius bereiteten erwärmten Molybdänlösung und fügte, wenn nach längerem Erwärmen keine, oder nur schwache Reaction sich zeigte, zur Controle eine sehr verdünnte Lösung von pyrophosphorsaurer Magnesia in Salpetersäure, die ebenfalls längere Zeit erwärmt war, hinzu.

Ein gut ausgewaschener Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia, der etwa 0,320 Gr. pyrophosphorsaurer Magnesia geben musste, wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung verdünnt und durch Ammoniakflüssigkeit die phosphorsaurer Ammon-Magnesia wieder gefällt. 200 CC. des Filtrats gaben 0,008 Gr. Glührückstand, dessen Lösung in Salpetersäure keine Reaction auf Phosphorsäure gab. Von einer Lösung von 0,004 Gr. pyrophosphorsaurer Magnesia genügte eine sehr geringe Menge, um die Phosphorsäurereaction hervorzurufen.

200 CC. eines Filtrates von zwei anderen Niederschlägen gaben 0,013 Gr. Glührückstand; bei der Prüfung desselben auf Phosphorsäure färbte sich die Molybdänlösung schwach gelblich.

870 CC. Filtrat verschiedener zweimal gefällter Niederschläge gaben einen Rückstand, welcher nach dem Glühen und wiederholtem Behandeln mit Salpetersäure eine nur äusserst schwache Reaction auf Phosphorsäure gab. Eine verdünnte Lösung von phosphorsaurem Natron, welche 0,001 Gr. Phosphorsäure enthielt, veranlasste weit stärkere Reaction. Nach Fresenius hätten in dem Glührückstand 0,010 Gr. Phosphorsäure enthalten sein müssen.

Der Rückstand von 210 CC. eines anderen Filtrats wurde, ohne die Ammonsalze vorher zu verjagen, auf Phosphorsäure geprüft, jedoch ohne Erfolg. Alle Filtrate von der zum zweiten Male gefällten phosphorsaurer Ammon-Magnesia gaben, obgleich die ersten Niederschläge sehr sorgfältig ausgewaschen waren, Silberlösung im Waschwasser nach dem Ansäuern durchaus keine Trübung verursachte, mehr oder weniger starke Reactionen auf Magnesia durch Zusatz einer Lösung von phosphorsaurem Natron und häufig, wenn auch nur schwache Reaction auf Schwefelsäure.

War der erste Niederschlag in Salpetersäure gelöst, so liessen sich im Filtrat der zweiten Fällung nur sehr selten geringe Spuren von Chloriden nachweisen.

Der beim Eindampfen des Filtrats bleibende Rückstand ist daher nach dem Glühen im Wesentlichen Magnesia mit Spuren von Schwefelsäure.

Schliesslich wurde noch folgender Versuch angestellt. War die Annahme von Fresenius richtig, blieben also in 54 CC. ammoniakhaltigem Wasser 0,0022 Gr. wasserhaltige phosphorsaure Ammon-Magnesia, entsprechend 0,001 Gr. pyrophosphorsaurer Magnesia in Lösung, so durfte in einer Lösung von 0,040 Gr. wasserhaltiger phosphorsaurer Ammon-Magnesia in Salzsäure, mit Wasser und schliesslich 250 CC. Ammoniakflüssigkeit zum Liter verdünnt, keine Ausscheidung von phosphorsaurer Ammon-Magnesia entstehen. Aus einer so dargestellten, anfangs vollkommen klaren Lösung schied sich schon nach kaum einer Stunde phosphorsaure Ammon-Magnesia ab, deren Menge sich nach 12 Stunden beträchtlich vermehrt hatte. Nach 48stündigem Stehen wurde abfiltrirt; das Filtrat verdampft, gab einen Glührückstand von 0,008 Gr., welcher annähernd eine solch starke Reaction auf Phosphorsäure gab, wie eine Lösung von 0,003 Gr. pyrophosphorsaurer Magnesia in Salpetersäure.

Die zu diesem Versuche benutzte (2mal gefällte) phosphorsaure Ammon-Magnesia hatte die richtige Zusammensetzung $\text{AmMgPO}_4 + 6 \text{ aq.}$, 0,222 Gr. derselben hinterliessen 0,101 Gr. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (statt 0,1006 Gr.)

II. Zusammensetzung des Niederschlages, welcher in einer ammoniakalischen Phosphorsäurelösung durch überschüssige Magnesialösung erhalten wird.

Der Umstand, dass die Menge der pyrophosphorsauren Magnesia oft beträchtlich geringer ausfällt, wenn die gefällte phosphorsaure Ammon-Magnesia nach dem Auswaschen in Säure gelöst und nochmals gefällt wird, als bei nur einmaliger Fällung, sowie das Vorkommen von Magnesia bei Abwesenheit von Phosphorsäure im Filtrate von zum zweiten Male erzeugtem Niederschlage der phosphorsauren Ammon-Magnesia, veranlassten mich, nachfolgende Versuche anzustellen, um zu ermitteln, ob der zuerst hervorgerufene Niederschlag oder das zweimal gefällte Doppelsalz die richtige Zusammensetzung hat.

Zu den Versuchen benutzte ich eine Lösung von reinem phosphorsauerm Natron, welches durch gestörte Krystallisation in kleinen Krystallen erhalten war. Die Lösung enthielt im Liter 20,170 Grm. des Salzes.

Leider wurde erst nach Herstellung einer grösseren Menge der Lösung eine Wasserbestimmung des benutzten Salzes gemacht, wobei sich herausstellte, dass den Krystallen noch eine geringe Menge Feuchtigkeit anhing.

2,449 Gr. des Salzes hinterliessen, schliesslich über dem Gebläse erhitzt, 0,922 Gr. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 36,89$ Procent,

2,146 Gr. desselben Salzes hinterliessen 0,791 Gr. $= 36,86$ Procent, statt 37,15 Procent. Das benutzte Salz enthielt daher nur 99,3 Procent krystallisirtes phosphorsaures Natron, die dargestellte Lösung in 50 Cc. 0,1986 Gr. Phosphorsäure.

Die Fällung der Phosphorsäure geschah, nachdem eine abgemessene Menge der Lösung des phosphorsauren Natrons verdünnt und mit kohlen-säurefreier Ammoniakflüssigkeit von 0,96 sp. Gew. versetzt war, durch Magnesialösung (nach Fresenius dargestellt). Diese wurde im Ueberschusse zugefügt, dann umgerührt. Bei den letzten Versuchen verdünnte ich die nöthige Menge der Magnesialösung mit Wasser und setzte die verdünnte Lösung nach und nach unter fortwährendem Umrühren zu der Phosphorsäurelösung.

Die Niederschläge blieben 12 Stunden bedeckt stehen, wurden dann gesammelt und sorgfältig mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit (1 Ammoniak, 3 Wasser) ausgewaschen, bis im angesäuerten Filtrat Silberlösung keine Trübung mehr verursachte. Sollte die phosphorsaure Ammon-Magnesia zweimal gefällt werden, so wurde der ausgewaschene, noch feuchte erste Niederschlag auf dem Filter gelöst, dieses vollständig ausgewaschen, die erhaltene Lösung mit Ammoniakflüssigkeit versetzt und der Niederschlag nach 12 Stunden gesammelt.

Correctionen wegen Löslichkeit der phosphorsauren Ammon-Magnesia sind bei sämmtlichen Berechnungen nicht vorgenommen.

1) 25 CC. der Phosphorsäurelösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert, durch 75 CC. Wasser verdünnt, mit 25 CC. Ammoniakflüssigkeit versetzt und schliesslich 10 CC. Magnesialösung zugefügt, gaben 0,162 und 0,161 Gramm $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, ein dritter Niederschlag, zweimal gefällt, gab 0,156 Grm.

2) 50 CC. der Lösung, 50 CC. Wasser, 25 CC. Ammoniakflüssigkeit und 20 CC. Magnesialösung gaben 0,319 Gr., 2 andere Niederschläge, zweimal gefällt, 0,311 und 0,311 Gr. $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

3) Bei Wiederholung wurden durch einmalige Fällung, auch bei stärkerem Verdünnen mit Wasser vor der Fällung 0,320—0,321—0,321 Gr. Pyrophosphat erhalten; 2 Niederschläge, der eine in Salzsäure, der andere in Essigsäure gelöst und durch Ammoniak wieder gefällt, gaben 0,312—0,312 Gr.

4) Zu 50 CC. der Lösung setzte ich vor der Fällung 25 CC. kalt gesättigte Salmiaklösung. Es resultirten 0,318 Gr., bei zweimaliger Fällung 0,310 Gr. $Mg_2P_2O_7$.

5) 50 CC. der Lösung mit 10 CC. Salzsäure, 50 CC. Wasser, 50 CC. Ammoniak-Flüssigkeit versetzt und 20 CC. Magnesialösung, die mit 20 CC. Wasser verdünnt war, allmählich unter Umrühren zugefügt, gaben 0,316 Gr., ein ebenso erhaltener Niederschlag; gelöst und nochmals gefällt 0,311 Gr. $Mg_2P_2O_7$.

6) Bei Wiederholung wurden bei einmaliger Fällung 0,316 und 0,315 Gr., bei zweimaliger Fällung 0,311—0,311 Gr. Pyrophosphat erhalten.

7) Um darüber Aufklärung zu erhalten, ob bei noch häufigerer Fällung die Menge der pyrophosphorsauren Magnesia sich wesentlich verringere, wurden zwei zweimal gefällte und ausgewaschene Niederschläge nochmals gelöst und zum 3 Male, der eine nach dem Auswaschen wiederum gelöst und zum 4. Male gefällt; es resultirten 0,310 und 0,308 Gr. $Mg_2P_2O_7$.

50 CC. der Lösung des phosphorsauren Natrons enthalten 0,1986 Gr. Phosphorsäure, entsprechend 0,3105 Gr. $Mg_2P_2O_7$ und gaben bei einmaliger Fällung:

	0,324 Gr.	$Mg_2P_2O_7$,	entsprechend	0,2072 Gr.	Phosphorsäure,
	0,322	„ „ „ „	„	0,2058	„ „
2mal	0,321	„ „ „ „	„	0,2053	„ „
	0,320	„ „ „ „	„	0,2046	„ „
	0,319	„ „ „ „	„	0,2040	„ „
	0,318	„ „ „ „	„	0,2034	„ „
2mal	0,316	„ „ „ „	„	0,2020	„ „
	0,315	„ „ „ „	„	0,2015	„ „
	bei zweimaliger Fällung:				
2mal	0,312	„ „ „ „	„	0,1995	„ „
3mal	0,311	„ „ „ „	„	0,1989	„ „
	0,310	„ „ „ „	„	0,1983	„ „
	bei dreimaliger Fällung:				
	0,310	„ „ „ „	„	0,1983	„ „
	bei viermaliger Fällung:				
	0,308	„ „ „ „	„	0,1970	„ „

Die vorstehenden Zahlen zeigen, dass die auf angegebene Weise durch einmalige Fällung erhaltenen Niederschläge die richtige Zusammensetzung nicht haben, mehr Magnesia enthalten, als der Formel der

phosphorsauren Ammon-Magnesia entspricht, bei zweimaliger Fällung dagegen ein sehr genaues Resultat erzielt wird.

Es möchte daher unter allen Umständen anzurathen sein, den zuerst erhaltenen gut ausgewaschenen Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia zu lösen und nochmals zu fällen.

Ueber die Veränderung der Albuminate durch Wasser.

Von

Dr. Werner Schmidt.

Nach den Untersuchungen von Meissner (Zeitschr. für rationelle Med. Untersuchungen über die Verdauung der Eiweisskörper, bes. Nr. III. und IV.) stand zu erwarten, dass die Albuminate durch Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren verhältnissmässig leicht Peptone lieferten.

Die Interpretation jener und früherer Versuche ist jedoch verschieden, insofern letztere wesentlich nur die Bildung löslicher uncoagulirbarer Albuminate annahmen. Die nachfolgenden Beobachtungen sprechen nach meiner Ansicht entschieden für die frühere Annahme, und indem ich die Gasbildung, sowie diejenige von Säuren, von organischen Basen vorderhand übergehe, mag zunächst den Reactionen der entstandenen Albuminlösungen Rechnung getragen werden.

1) Serumeiweiss.

a. Coagulirtes, 5^a bei 150° C. digerirt*) gab eine höchst schwach alkalische Lösung, deren Filtrat nicht gefällt wurde durch Alkohol, Kochen, wohl aber durch CuSO_4 , HgCl_2 , PbAc , dil. SO^4H_2 , Ac und mit dem Millon'schen Reagens eine sehr deutliche Reaction gab.

b. Nach Würtz dargestelltes, 18^a dig. Beim Oeffnen der Röhre entweicht ein nach Knoblauch riechendes Gas; die Lösung war vollkommen klar, fast farblos, vollkommen neutral, die Substanz nicht geschwärzt. Alkohol verursachte keine Fällung, wohl aber Ac , deren Ueberschuss wieder lösend wirkte; das Millon'sche und das Fehling'sche Reagens gaben schöne Erfolge, NO^3H ein im Ueberschuss unlösliches Präcipitat; die Flüssigkeit diffundirte gegen Wasser weder Albumin noch Pepton, und enthielt Spuren von Ammonsalzen (s. u.).

*) Im Carius'schen Ofen, Temp., wo nichts anderes bemerkt ist, 150° C.

Wenn diese Daten unter sich und mit den Angaben Wöhler's und Vogel's genügend stimmen, und auch Meissner den durch Ac fällb. und im Ueberschuss wieder löslichen Körper für Metapepton anspricht, so sind doch die eigentlichen Peptone sicher ausgeschlossen, mithin die besprochene Wirkung blossen Wassers nicht mit derjenigen der Verdauungsflüssigkeiten und anderer complicierterer Einwirkungen in eine Linie zu stellen.

2) Casein, aus Milch mit Ac gefällt und vollkommen rein. Als dasselbe 5^h bei 135°C . erhitzt wurde, war der Inhalt der Röhre eine gelbe, am Boden zerflossene und fest adhärerende Masse, überdeckt von einer Horngeruch zeigenden, schön gelben und deutlich sauern Flüssigkeit, die von Alkohol nicht gefällt wurde, mit dem Millon'schen Reagens aber eine sehr schöne Reaction gab. Soweit dieser einzelne Versuch reicht, sehe ich im Allgemeinen Uebereinstimmung mit dem Bekannten, die Peptone aber ausgeschlossen.

3) Fibrin.

a. Mit Alkohol behandeltes Fibrin, 5^h erhitzt, zeigte Gasentwicklung und lieferte eine stark schäumende Flüssigkeit von etwas saurer Reaction; das Fibrin war gequollen. Es entsteht eine Fällung durch Alkohol, unlöslich bei Wasserzusatz; keine Fällung durch Ac , starke bei Zusatz von KCfy , und sehr schöne Reactionen mit dem Millon'schen, dem Fehling'schen Reagens, mit PbAc , HgCl^2 , Tannin, CuSO^4 , NO^3H .

b. Gewöhnliches trocknes Fibrin, 36^h auf 150°C , wird dunkelbraun, es entsteht eine gelbe Flüssigkeit von penetrantem Geruch nach verbranntem Horn; die Röhre enthält ein weisses (noch nicht untersuchtes) Pulver; die Lösung schäumt stark, filtriert etwas trübe und reagiert sauer. Alkohol erzeugt eine Fällung, die sich beim Verdünnen wieder löst, Kochen keine Fällung, vielmehr vollkommene Klärung der Flüssigkeit. — Ac gibt sehr starke Fällung, Millon'sches und Fehling'sches Reagens zeigen prachtvolle Reactionen; NO^3H fällt einen in der Hitze gelb löslichen Niederschlag; PbAc Flocken, — Tannin, CuSO^4 sehr starke Niederschläge. Durch vorsichtige Neutralisation mit verdünntem KHO entsteht keine Fällung; eine solche dagegen durch CO^2 in Flocken. Das Albumin löst sich in $0,1\%$ HCl . Leucin und Tyrosin waren nicht nachweisbar.

c. Frisches Fibrin (lange mit Wasser gewaschen) 16^h . Es war Gasentwicklung eingetreten; die Flüssigkeit roch nach Horn und es zeigte sich ein Absatz wie in b. Das Fibrin war wie dort weich und zähe, die Lösung dunkelgoldgelb, etwas trübe, kaum merklich sauer,

veränderte sich nicht durch Kochen, gab mit Alkohol einen Niederschlag, der sich beim Diluieren wieder löste, mit Essigsäure eine sehr starke Fällung (unlöslich im Ueberschuss), mit dem Millon'schen Reagens eine sehr schöne Reaction, mit NO^3H (concentr. und Ueberschuss) eine sehr starke Fällung, mit der Fehling'schen Lösung eine prachtvolle Reaction, mit PbAc eine starke Fällung, löslich im Ueberschuss des Bleizuckers. HgCl^2 , Tannin, CuSO^4 verhielten sich wie sub b.; die Lösung diffundirte nicht; sie enthielt Ammonsalze (nach der Neßler'schen Probe). Dies Reagens ist zwar kein spezifisches auf Ammon, wenigstens nicht auf präformirte Ammonsalze, indem es mit Aethylaminchlorid, Propylamin, salzsaurem Chinin u. s. w. ganz ähnliche Niederschläge gibt wie mit jenen. Auch hier war weder Leucin noch Tyrosin nachweisbar.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen eine allmähliche Veränderung des gelösten Stoffes durch längere Dauer des Processes, niemals die Bildung von eigentlichem Pepton; das Metapepton findet sich in a. nicht; das Parapepton ist durch den Neutralisationsversuch (v. Meissner, I. Abhandlung) ausgeschlossen; die Lösung war immer sauer und zwar bei der längsten Dauer am meisten, während Meissner das Umgekehrte und Rückkehr zur alkalischen Reaction angibt.

4) Fibrinoplastische Substanz 135°C , 5^h . Die Flüssigkeit war gelblich, die Substanz dunkelbraun; es zeigte sich ein eigenthümlicher Geruch und kaum saure Reaction. Kochen und Alkohol gaben keine Veränderung, die Reagentien Millon's, Fehling's, CuSO^4 , NO^3H , Tannin, HgCl^2 , PbAc lieferten schöne Reactionen, Ac eine schwache Fällung. Auch hier sind die eigentlichen Peptone nicht zu finden.

Breslau, April 1869.

Zur Analyse der Steinkohlen.

Von

Gustav Hinrichs,

Professor in Iowa - City.

Die Analyse von Steinkohlen lässt sich nach der folgenden Methode, welche das Ergebniss einer grossen Reihe von Versuchen ist, rasch und mit hinreichender Genauigkeit ausführen;

I. Die Bestimmung der flüchtigen Bestandtheile geschieht, indem man ein bis zwei Gramme der ungetrockneten, pulverisirten Kohle im bedeckten Tiegel erst $3\frac{1}{2}$ Minuten über einer Bunsen'schen Lampe erhitzt, und sie dann unmittelbar, ohne vorhergehende Abkühlung, ebenso lange über dem Gebläse glüht.

Der Grad der Genauigkeit dieser Methode in Bezug auf Uebereinstimmung, d. h. Vergleichbarkeit der Resultate, ist beispielsweise in folgenden zwei unabhängigen und in verschiedenen Tiegeln ausgeführten Bestimmungen angedeutet:

1.314 Gramme Kohle gaben 49.01 Procent

1.156 „ „ 49.05 „

flüchtige Bestandtheile. Das passendste Gewicht des Tiegels ist gegen 10 Gramme.

II. Die Feuchtigkeit wird ermittelt durch Bestimmung der Gewichtsabnahme, welche die Kohlen erleiden, wenn sie fein pulverisirt während einer Stunde der Temperatur von 115°C. ausgesetzt werden.

Größere Körner gaben ungleiche Resultate, indem es sich herausstellte, dass der durch Feuchtigkeits-Verlust bedingten Gewichtsverminderung bei allen untersuchten bituminösen Kohlen eine Gewichtszunahme folgte. Daher auch die gleichmässige Gränze der Zeit des Trocknens. — Nicht bituminöse Kohlen zeigen diese Zunahme nicht. Eine Oxydation (des Bitumens) findet wahrscheinlich statt; jedenfalls ist die Oxydation des Schwefeleisens nicht die Ursache dieser merkwürdigen Gewichtszunahme.

Als Wärmequelle wurde aus einer flachen eisernen Schale (Diameter 20 CM., Tiefe 1.5 CM.) eine Fresenius'sche Trockenscheibe improvisirt, indem die Schale mit Sand gefüllt, und auf den Sand eine passende Kupferplatte gelegt wurde zum Aufstellen der Uhrgläser. Die Temperatur wurde leicht recht constant gehalten.

III. Die Asche wird in einer dritten Portion bestimmt durch Erhitzen der Kohle in einer Platin-Schale, die Aescherung geht darin am schnellsten von Statten.

IV. Aus obigen Daten werden berechnet: feste Kohle, Bitumen, Feuchtigkeit und Asche, bezogen auf den Brennstoffgehalt = 100.

Es ergab sich bei den von mir ausgeführten zahlreichen Kohlenanalysen, dass die Zusammensetzung der verschiedenen Kohlen verhältniss-

mässig constant sei, selbst auf weite Entfernungen im Kohlenggebiet, und dass sich, allgemeine, chemische Horizonte der Kohlenlager aufstellen liessen.

Dichtebeobachtungen wurden ebenfalls angestellt. Auch die Farbe und Zusammensetzung der Asche wurde berücksichtigt und zeigten sich auch in letzterer Beziehung zwei chemisch verschiedene Kohlen-Horizonte im Kohlenfelde des Staates Jowa.

Um zu zeigen, wie bedeutend die Gewichtszunahme beim Trocknen oft ist, diene folgendes Beispiel: 0.693 Gramme Kohlenpulver wogen nach dem Trocknen bei 115° C. während

$\frac{2}{3}$	2	$5\frac{1}{2}$	$8\frac{3}{4}$ Stunden
0.630	0.625	0.656	0.656;
also 9.091	9.813	5.339	5.339

Procent Gesamtverlust, entsprechend einem Gewinn von 4.474 Procent nach 2stündigem Trocknen.

Es dürfte nicht uninteressant sein, gerade diesen Punkt eingehender zu studiren. Ausführlicheres über die von mir ausgeführte Untersuchung findet sich in dem officiellen Report und auch in American Journal of Mining, 1868, und in Chemical News, London edition, 1868, vol. 18, p. 54 etc.

Zur Beobachtung der Flammenreactionen.

Briefliche Mittheilung

von

Gustav Hinrichs,

Professor in Jowa-City.

Ich gebrauche zur Beobachtung von Flammenreactionen eine Brille, deren eine Seite grünes Glas, während die andere Seite blaues Glas von der richtigen Nuance hat. Mittelt beweglichen Rahmens können beide verdoppelt werden.

Diese höchst einfache Vorrichtung ist äusserst praktisch. Hält man beide Augen geöffnet, um die Substanz in die Flamme zu führen, und schliesst dann schnell abwechselnd ein Auge, so erhält man eine sehr genaue und einfache Bestimmung der Flamme.

Ausser für ganz besondere Fälle macht diese Brille das Spectroscop für die Praxis überflüssig.

Abänderung der Methoden zur volumetrischen Bestimmung des in Erzen enthaltenen Kupfers und Zinks mit einer Normallösung von Ferrocyankalium.

Von

Maurizio Galetti *),

Erstem Probirer am K. Probiramt der Provinz Genua.

Es ist bekannt, dass bei Untersuchung von Kupfer- und Zinkerzen das durch Fällung mit Ammon erhaltene Eisenoxyd immer mehr oder weniger erhebliche Mengen der genannten Metalle zurückhält, je nach dem Verhältnisse, in welchem dieselben in den betreffenden Erzen vorkommen. Man muss daher die Fällung mit Ammon zwei- bis dreimal wiederholen, um alles Kupfer oder Zink von dem Eisen zu trennen.

Eine solche Wiederholung derselben Operation ist zeitraubend und da der Werth der volumetrischen Methoden gerade in der Schnelligkeit der Ausführung besteht, so habe ich versucht, durch eine einfache Modification der zwei angeführten Methoden Kürze des Verfahrens mit der nöthigen Genauigkeit der Resultate zu vereinigen.

Nach meiner Ansicht besteht die beste Abänderung darin, dass man die Oxyde der genannten Metalle, welche das durch Ammon gefällte Eisenoxyd begleiten, in essigsäure Salze verwandelt. Dies lässt sich auf zwei Arten bewerkstelligen, je nachdem man das Eisenoxyd in der Flüssigkeit lässt oder abfiltrirt. Man verfährt folgendermaassen:

Bei der Analyse des Kupferkieses behandelt man das Gramm getrockneten und gepulverten Erzes, welches man gewöhnlich verwendet, zuerst nur mit concentrirter Salpetersäure und lässt die Einwirkung dauern, bis die gelöste Substanz wieder eben anfängt sich auszuschcheiden, dann wird der ausgeschiedene Schwefel völlig von den Erztheilchen befreit sein, welche er anfangs immer einschliesst. Nun giesst man etwa 10 CC. Salzsäure in den Kolben, kocht bis auf die Hälfte ein, verdünnt mit destillirtem Wasser und fällt das Eisen mit Ammon in merklichem Ueberschuss. Man kocht und fügt reine Essigsäure von 10° zu, bis die Lösung eine smaragdgrüne Farbe angenommen hat. Hierauf schüttelt man um, erwärmt und fügt nach 2 Minuten gelinden Kochens nochmals

*) Aus dem Italienischen übersetzt von der Redaction. — Die ursprüngliche Methode findet sich im vierten Bande dieser Zeitschrift S. 213.

Ammon im Ueberschusse zu. Man giesst die Mischung in ein geeignetes Glasgefäss und spült den Kolben so lange mit destillirtem Wasser aus, bis die Flüssigkeit etwa auf $\frac{1}{2}$ Liter gebracht ist. Nun schreitet man zur definitiven Ansäuerung mit ganz verdünnter Essigsäure (1 Theil der vorher erwähnten Säure, 10 Theile Wasser). Man hat dabei einen erheblichen Säureüberschuss sorgfältig zu vermeiden, denn ein guter Erfolg lässt sich bei Gegenwart des Eisenoxydes nur dann erreichen, wenn die Flüssigkeit eben sauer ist. Wenn sich das basisch essigsäure Eisenoxyd abgesetzt hat, geht man zur Fällung des Kupfers mit der Normallösung von Ferrocyankalium über.

Ist so das Kupferoxyd, welches dem Eisenoxyd anhing, in ein lösliches Salz verwandelt worden, so kann es sich der Wirkung des Reagens nicht entziehen, und seine Ausfällung als Ferrocyankupfer erfolgt durchaus vollständig.

Bei Erzen deren Kupfergehalt 6 Procent nicht übersteigt, ist es nöthig, der Lösung 0,1 Gramm reinen Kupfers zuzusetzen, die man nachher von dem erhaltenen Resultate abzieht, da die allzuvorwiegende Masse des Eisenoxydes die Operation oft schwierig und ungenau macht.*)

Bei Erzen von nicht mehr als 12% Kupfergehalt verwendet man 1 Gr., bei reichhaltigeren 0,5 Gr. zur Analyse.

Die zweite Modification des Verfahrens wird folgendermaassen ausgeführt. Nachdem man der Flüssigkeit zum zweiten Male überschüssiges Ammon zugesetzt, wird filtrirt und der Niederschlag mit einer verdünnten kochenden Lösung von saurem essigsäurem Ammon ausgewaschen.

Man stellt die dazu am besten geeignete Lösung dar, indem man 20 Gr. reiner Essigsäure mit Ammoniak sättigt und eine Lösung von 15 Gr. reiner Essigsäure in 585 Gr. Wasser hinzufügt. Führt man das Auswaschen mit der nöthigen Sorgfalt aus, so gelingt es, dem Eisenoxyde das Kupfersalz, welches es hartnäckig zurückhält, völlig zu ent-

*) Die vielen Vorsichtsmaassregeln, welche dies Verfahren zur Erlangung guter Resultate erheischt, machen seine Ausführung ziemlich schwierig, so dass man die Anwendung desselben darauf beschränken muss, den Gehalt der Erze annähernd zu ermitteln, um nachher die gültige Bestimmung in einer Lösung vorzunehmen, die von dem Eisenoxyd abfiltrirt ist. Es erfordert dies zwar mehr Zeit, gewährt dagegen immer grössere Genauigkeit.

Es ist auch zweckmässig, gleichzeitig einen Controlversuch mit einer gleichen Menge reinen Kupfers anzustellen, um die Fehler zu vermeiden, welche bei den Messungen durch die Temperaturunterschiede der Luft verursacht werden könnten.

ziehen. Zum guten Auswaschen werden meistens etwa 400 Gr. der Lösung genügen. *)

Enthalten die Kupferkiese Zink, Nickel und Kobalt, so muss man das Kupfer erst von diesen Metallen trennen, entweder durch Ausfällung als Metall mit Zink oder als Kupfersulfür mit unterschwefligsaurem Natron; dann verfährt man wie angegeben.

Aehnlich verfährt man bei der Analyse von Zinkerzen, für welche ich die Anwendung der Essigsäure statt der Mineralsäuren zur Ansäuerung der ammoniakalischen Flüssigkeiten schon 1864 empfohlen habe. Bei der Blende hat man darauf zu achten, dass durch Eindampfen mit Salzsäure alle Salpetersäure ausgetrieben ist.

Da die Zinkerze gewöhnlich sehr reichhaltig sind, so genügt meistens $\frac{1}{2}$ Gr. zur Analyse.

Den Galmei braucht man nur mit Salzsäure zu behandeln, gibt aber der Vorsicht halber, um sicher alles Eisen in Oxyd überzuführen, einige Decigramme chloresäuren Kalis in den Kolben.

Nachdem man einige Minuten gekocht, verdünnt man mit Wasser, fügt Ammon in merklichem Ueberschusse zu und verfährt dann weiter wie beim Kupfer angegeben.

Man findet manchmal in den Galmeien kohlen-saures Bleioxyd, schwefelsaures Bleioxyd oder Schwefelblei; ich habe mich jedoch durch wiederholte Versuche überzeugt, dass dies für unsere Methode nicht nachtheilig ist, da Ferrocyankalium auf das Blei, welches sich neben dem Zink in Form eines ammoniakalischen Doppelsalzes in der Lösung befindet, keine wahrnehmbare Wirkung ausübt, während es das Zink als Ferrocyanzink völlig niederschlägt.

*) Die Stellung der Normallösung muss unter ganz gleichen Umständen erfolgen, wie die Untersuchung der Erze, d. h. man muss dasselbe Volum Flüssigkeit anwenden. Zu diesem Zwecke löst man 0,2 Grm. reines Kupfer in Salpetersäure, setzt Ammon im Ueberschuss zu, säuert mit Essigsäure an, verdünnt mit 400 Gr. sauren essigsauren Ammons, so dass das Ganze 500 Gr. wiegt; zu dieser Lösung setzt man 20 CC. der Normallösung und nimmt die geeigneten Correctionen vor, bis die klare Flüssigkeit die Anwesenheit der beiden Körper nicht mehr anzeigt.

Die Normallösung zur Kupferbestimmung bereitet man durch Auflösen von 50,225 Gr. Ferrocyankalium in so viel destillirtem Wasser, dass die Lösung 1 Kilogramm wiegt; — die zur Zinkbestimmung durch Auflösen von 41,250 Gr. desselben Salzes in derselben Menge Wassers. Die aus diesen Gewichten sich berechnenden Wirkungswerthe gelten nur vorbehältlich der Correctionen, welche veränderte Umstände bedingen.

Die besagten Versuche sind bei verschiedenen Verhältnissen von Zink und Blei ausgeführt worden und ich habe beobachtet, dass wenn auch ein Galmei 10%, Blei enthielt, doch die Bestimmung des Zinks dadurch nicht ungenau wurde.

Dieselben Resultate erhält man auch, wenn sich den Kupfererzen Blei beigemischt findet.

Die Galmeie pflegen Mangan als Oxydul zu enthalten; in diesem Falle muss man der ammoniakalischen Lösung 2 Tropfen Brom zufügen und sie 24 Stunden lang der Berührung der Luft aussetzen, um das Manganoxydul in Oxyduloxyd überzuführen, bevor man mit Essigsäure schwach ansäuert.

Da die ammoniakalische Lösung des Chlorzinks farblos ist, versetzt man sie mit etwas Lackmustinctur, um beim Ansäuern mit Essigsäure den richtigen Punkt besser zu treffen, der durch rosenrothe Färbung angezeigt wird.

Arbeitet man bei Anwesenheit von Eisen, so sind bezüglich der Ansäuerung die bei der Bestimmung des Kupfers empfohlenen Vorsichtsmaassregeln zu beachten. *)

Das Ferrocyanzink, welches man mit Eisenoxyd vermischt erhält, bewahrt seine natürliche Farbe, so lange die Flüssigkeit freies Zink enthält, aber es nimmt eine blass aschgraue Farbe an, sobald ein ganz geringer Ueberschuss des Reagens vorhanden ist, die Flüssigkeit trübt sich und der Niederschlag setzt sich sehr langsam und unvollständig ab. Diese beiden Kennzeichen, welche constant eintreten, sind ein immer sicheres Erkennungsmittel für die Beendigung der Operation.

Wenn man die Flüssigkeit mit einem Glasstabe prüft, der in eine angesäuerte Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd-Ammoniak getaucht worden ist, so lässt die mehr oder weniger intensive Färbung durch Ferrocyanokupfer einen Schluss auf die Menge der überschüssig zugesetzten Normallösung zu.

Wir machen noch darauf aufmerksam; dass während des Zusatzes der Normallösung die Flüssigkeit 40—50° warm sein muss, da sich sonst der Niederschlag nicht rasch genug absetzt.

Wenn man das Filtriren vermeidet, so wird die Kieselsäure von Zinksilicaten, welche sich bei der Behandlung mit Salzsäure in gallert-

*) Da sich im Galmei das Eisenoxyd meist nur in geringer Menge vorfindet, so verursacht es weniger Unannehmlichkeiten als bei der Kupferbestimmung; man erhält deshalb doch noch gute Resultate, wenn man auch bei Anwesenheit von Eisen arbeitet. Bei wichtigen Bestimmungen ist es jedoch immer besser, ebenso zu verfahren wie bei der Bestimmung des Kupfers.

artigem Zustande abscheidet, der Operation durchaus nicht hinderlich; und daher kann man dieselbe mit grosser Schnelligkeit ausführen.

Um den Nutzen der angegebenen Abänderung sicher zu stellen, habe ich mit Kupferkiesen und Galmeien von verschiedenem Gehalte einige vergleichende Bestimmungen ausgeführt. Da die erhaltenen Resultate gut waren, so glaube ich diese Modification jetzt ohne allen Anstand als Zusatz zu den zwei angeführten volumetrischen Bestimmungsmethoden empfehlen zu dürfen. *)

Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff etc.

Von

Dr. G. Seelhorst.

Hierzu die Abbildung Fig. 1 auf Tafel III.

So massenhaft auch Apparate zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff- Gas etc. angegeben sind, so haben meines Erachtens doch alle sehr bedeutende Nachtheile. Ich habe längere Zeit die von Duflos, v. Babo, Kipp, Brugnatelli im Gebrauche gehabt, auch noch vier andere Combinationen, deren Erfinder mir nicht bekannt sind, versucht und bin

*) Meinen Erwartungen gemäss, die ich in dem Memoire über die volumetrische Bestimmung des Zinks ausgesprochen, welches ich 1864 der Königlichen Akademie der Wissenschaften in Turin vorgelegt habe, sind vor wenigen Monaten in der Provinz Iglesias in Sardinien ungeheure Galmeilager entdeckt worden.

Die Bergwerksgesellschaft von Monteponi, die von Gonnesa u. s. w. besitzen bedeutende Mengen dieser zinkhaltigen Gelände; die Ausgrabungen des Erzes werden sehr lebhaft betrieben, und diese neue Quelle des Reichthums für die Insel scheint sehr ausgedehnte Proportionen annehmen zu können.

Die ersten Vertragsabschlüsse auf Galmei fanden vor Kurzem mit den metallurgischen Etablissements von Frankreich, Rheinpreussen, Belgien und England statt. Die Bestimmungen des Zinks der Erzladungen, welche dorthin expedirt wurden, sind von mir in dem hiesigen Versuchslaboratorium ausgeführt worden. Da dieselben nachher von den Herren Chemikern Hautefeuille in Paris, Merry in Swansea, Dumont in Lüttich und in dem Etablissement zu Stolberg in Preussen nachgeprüft wurden, so hatte ich die Genugthuung zu erfahren, dass die nach verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate sich mit den meinigen in der vollkommensten Uebereinstimmung befanden.

von allen zurückgekommen. Der Kipp'sche schien mir noch der beste, allein die Enge des Tubulus, welche das Zerschlagen des Schwefeleisens zu kleinen Stücken erfordert, der Korkverschluss und die Unbrauchbarkeit des Ganzen, wenn vielleicht nur das obere Gefäss einen Schaden leidet, haben sich mir bemerklich gemacht.

Der im Nachfolgenden beschriebene Apparat, den ich bestens empfehlen kann, ist ursprünglich aus zwei Ballons von Kipp'schen Apparaten entstanden, welche durch Ausbrechen des unteren Tubulus verdorben waren, hatte also nicht die weite Mündung bei D, die ich für sehr bequem halte.

A ist eine zweihalsige Flasche, in welche die beiden Gefässe C und B eingeschliffen sind. C ist mit einem Kork verschlossen, der entweder eine S förmige Trichterröhre oder nur ein kurzes Luftrohr trägt. D ist ein eingeschliffener, hohler Glasstöpsel, dessen Röhre den angeschmolzenen Ablasshahn F trägt.

Die Oeffnung bei E wird entweder durch eine eingeklemmte Korkplatte oder ein übergelegtes Messingdrahtnetz theilweise geschlossen, durch den Tubulus bei D das Schwefeleisen in grossen Stücken (weshalb die Oeffnung weit zu machen ist) eingetragen und der mit Paraffin bestrichene Stöpsel D eingesetzt. C und A nehmen die Säure auf.

Das Reinigen des Apparates ist sehr einfach, weit einfacher als bei dem Kipp'schen. Die von Brugnatelli betonte Circulation der Säure geht vortreflich von Statten und der obere Theil von A bietet hinlänglichen Raum für bei Schluss des Hahns nachträglich entwickeltes Gas.

Ueber einige eigenthümliche Erscheinungen, welche die Wasserstoffflamme zeigt.

Briefliche Mittheilung

VON

Dr. G. Seelhorst.

Unter obiger Ueberschrift findet sich im 5. Jahrgange dieser Zeitschrift S. 336 eine Mittheilung von W. F. Barrett, in welcher die blaue Färbung der Wasserstoffflamme, welche sich bei Berührung derselben mit verschiedenen Substanzen zeigt, einer Anwesenheit von Schwefelspuren auf diesen Substanzen zugeschrieben wird. Ich habe einige Versuche über diesen

Gegenstände angestellt und die Erscheinungen bestätigt gefunden, allein der angegebene Grund scheint mir nicht richtig. Ich liess Wasserstoff aus Platin, Glas, Messing und Eisen brennen und beobachtete stets die blaue Färbung, sobald ein fester Körper in die Flamme gehalten wurde. Allein da nicht nur alle Laboratoriumsgegenstände, sondern auch sehr gut gereinigtes Glas, geglüht und ungeglüht, und frisch angefeilte, Metallflächen, Blei, Zinn, Eisen, die Färbung zeigten, so kann ich nicht in oberflächlich anhaftendem Schwefel die Ursache erblicken. Ich glaubte dass vielleicht das Gas nicht rein sei und wiederholte die Versuche mit solchem, welches durch Electrolyse aus chemisch reiner Salzsäure gewonnen war, mit gleichem Erfolge. Dabei bemerkte ich, dass die blaue Färbung wohl nur durch Ausbreitung des inneren, blauen Flammenkegels in Folge der Abkühlung entstehen dürfte. Die von Barrett beobachteten brillanten scharlachrothen Flecken auf Zinn, konnte ich nicht erhalten. — Ich habe diese Versuche in einer Sitzung der naturhistorischen Gesellschaft in Nürnberg, in welcher mehrere Chemiker zugegen waren, wiederholt und dabei die Färbung auch mit frischgeputzten Zinndeckeln der Biergläser erhalten. All und jeder Körper, selbst Papier zeigt sie.

Demnach scheint Barrett's Erklärung wohl nicht die richtige zu sein.

Ueber die Bestimmung des Kalks und seine Trennung von der Magnesia bei der Analyse der Dolomite.

Von

Prof. Dr. Alfonso Cossa,

Director des königl. technischen Instituts zu Udine (Italien). *)

Ehe ich die Analyse verschiedener Dolomite und Kalksteine von Traversella und von der Insel Elba unternahm, wollte ich mich durch directe Versuche vergewissern, ob man, ohne die Genauigkeit der Resultate zu beeinträchtigen, den nach dem gewöhnlichen Verfahren erhaltenen oxalsauren Kalk in Aetzkalk umwandeln kann, anstatt den Kalk wie man meistens thut, als Carbonat quantitativ zu bestimmen.

*) Aus dem Italienischen übersetzt von der Redaction.

Auch für die in analytischen Untersuchungen geübten Chemiker ist es äusserst schwierig, die Zersetzung des oxalsauren Kalkes so zu regeln, dass sich in dem Rückstande keine Spur Oxyd findet; es ist fast immer nöthig, das Glühen zu wiederholen, indem man der Substanz kohlen-saures Ammoniak zusetzt, um den entstandenen Aetzkalk in kohlen-sauren Kalk zurückzuführen.

Rivot *) räth, den Kalk als Aetzkalk zu bestimmen, so oft die analysirte Substanz nicht weniger als zwei oder drei Decigramme wiegt. Fresenius dagegen weist auf diese Bestimmungsweise kurz hin und billigt sie nur in Fällen, wo die zu analysirende Substanz nur in ganz kleiner Menge vorhanden ist. **) Es scheint jedoch, dass keiner der beiden Chemiker Untersuchungen angestellt hat, um festzustellen, wie gross annäherungsweise der Fehler ist, den man macht, wenn man den Kalk als Oxyd quantitativ bestimmt. Fresenius lehrt nur die Fehlergrenzen, in denen sich die Bestimmungen des Kalks bewegen, wenn man ihn als Oxalat wägt, wenn man ihn als oxalsauren Kalk fällt und in kohlen-sauren Kalk überführt, wenn man ihn mit kohlen-saurem Ammon fällt und als kohlen-sauren Kalk wägt und wenn man ihn als schwefel-sauren Kalk fällt und wägt. Anstatt 100 Th. wurden nach diesen Methoden erhalten: 100,45—99,99—99,17—99,64. Diese Zahlen drücken jedoch nur die Resultate je einer Bestimmung aus.

Neuerdings hat Fritzsche ***) eine wichtige Arbeit über diesen Gegenstand veröffentlicht. Wenn man die Resultate von drei angestellten Versuchen berechnet, bei denen der oxalsaurer Kalk direct in Aetzkalk übergeführt wurde, so ergibt sich, dass man im Mittel statt hundert 99,89 erhält. — Von sieben Bestimmungen, die gemacht wurden, indem gefällter kohlen-saurer Kalk in Aetzkalk übergeführt wurde, erhielt er im Mittel 99,65 Procent des in der analysirten Substanz wirklich enthaltenen Kalkes.

Bei meinen Untersuchungen habe ich den Kalk als Aetzkalk bestimmt:

A. In dem bei 100° getrockneten oxalsauren Kalk, der eine Zusammensetzung hatte, die durch die Formel $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$. †) ausgedrückt wird.

*) *Traité d'Analyse des Substances minérales.*

**) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse 5. Ausg. S. 200.

***) Diese Zeitschrift 3. S. 177.

†) $\text{C}=12, \text{O}=16$.

und seine Trennung von der Magnesia bei der Analyse der Dolomite. 143

B. In dem durch Fällung mittelst kohlensauren Natrons aus neutraler Chlorcalciumlösung erhaltenem kohlensaurem Kalk.

C. In natürlichem kohlensaurem Kalk (von kohlensaurem Eisenoxydul und anderen fremden Substanzen ganz freiem isländischem Kalkspath).

Um die Reduction auszuführen brachte ich die Substanz in einen kleinen Platintiegel, den ich mittelst dreier Bunsen'scher Brenner in einem Erdmann'schen Ofen zum Weissglühen erhitze, — Nach halbstündigem Erhitzen nahm gewöhnlich der Tiegel an Gewicht nicht mehr ab, und der Rückstand zeigte, mit Salzsäure behandelt, kein Aufbrausen mehr.

A.

1) 1,553 Gramm Substanz hinterliessen einen Rückstand von 0,595 Gramm, und folglich 38,31 Procent statt 38,356, wie es die Formel erfordert, welche die Zusammensetzung der analysirten Substanz ausdrückt. Statt 100 wurden demnach erhalten 99,898.

2) 1,343 Gramm lieferten 0,515 Gramm Aetzkalk oder 38,347 Procent statt 38,356. Die Menge des erhaltenen Kalkes entspricht 99,976 Procent des wirklich in der analysirten Substanz enthaltenen Kalkes.

3) 1,289 Gramm hinterliessen einen Rückstand von 0,494 oder 38,324 Procent. Statt 100 wurden somit 99,917 erhalten.

Fehler im Mittel der drei Untersuchungen = — 0,07 Procent.

B.

1) 0,864 Gramm hinterliessen einen Rückstand von 0,481 Gramm, was 55,671 Procent entspricht, während die Formel des kohlensauren Kalks 56 verlangt. Es wurden also 99,412 statt 100 erhalten.

2) 1,122 Gramm lieferten nach dem Glühen einen Rückstand von 0,626 Gramm. Statt 100 wurden demnach 99,630 erhalten.

3) Der von 1,246 Gramm hinterlassene Rückstand wog 0,697 Gramm, was 99,891 Procent des in der untersuchten Substanz wirklich enthaltenen Kalkes entspricht.

Fehler im Mittel der drei Untersuchungen = — 0,35 Procent.

C.

1) 0,924 Gramm hinterliessen nach halbstündigem Erhitzen einen Rückstand von 0,519 Gramm, was 56,168 Procent der angewandten Substanz entspricht, statt 56, welche die Formel verlangt. Es wurden demnach 100,30 statt 100 erhalten.

2) 0,831 Gramm hinterliessen einen Rückstand von 0,466 Gramm. Es wurden somit 100,137 statt 100 erhalten.

3) 1,234 Gramm lieferten 0,693 Gramm Aetzkalk, d. h. 56,158 Procent, was 100,137 des in dem analysirten Mineral wirklich enthaltenen Kalkes entspricht.

Fehler der drei Untersuchungen im Mittel = +0,27 Procent.

Die Ergebnisse der drei ersten Untersuchungen, welche mit den von Fritzsche erhaltenen übereinstimmen, berechtigen uns auch bei den mineralogischen Analysen der Dolomite den Kalk direct als Oxyd zu bestimmen. Der Grund der verschiedenen Richtung des Fehlers, welchen man begeht, je nachdem man den oxalsauren Kalk oder krystallisirten kohlen-sauren Kalk in Aetzkalk verwandelt, ist so handgreiflich, dass er nicht erklärt zu werden braucht.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Zusammensetzung der Dolomite habe ich constatiren können, dass es, um die Genauigkeit zu erreichen, welche bei Mineralanalysen erfordert wird, durchaus nothwendig ist, den bei der ersten Fällung erhaltenen oxalsauren Kalk nochmals zu lösen und den Kalk auf's Neue abzuscheiden, indem man der Lösung Ammoniak und oxalsaures Ammoniak zusetzt. Fresenius hat durch neuerdings angestellte Versuche evident nachgewiesen, dass bei der Trennung des Kalks von der Magnesia zugleich mit dem oxalsauren Kalk sich immer Magnesia als oxalsaure Magnesia oder oxalsaure Ammon-Magnesia abscheidet. *)

Bei der Analyse zweier Dolomite von Traversella ist es mir vorgekommen, dass der Unterschied zwischen der genauen Bestimmung der kohlen-sauren Magnesia und des kohlen-sauren Kalks und der ungenauen, d. h. der auf eine einzige Fällung begründeten, sich für den kohlen-sauren Kalk auf +0,62 Procent; für die kohlen-saure Magnesia auf —0,78 Procent belaufen kann.

Diese Differenz kann sicherlich bei keiner Mineralanalyse ausser Acht gelassen werden, und noch weit weniger bei denen, die dazu dienen sollen, den Einfluss zu studiren, welchen wechselnde Gehalte an kohlen-saurem Kalk und kohlen-saurer Magnesia auf die Grösse der Krystallwinkel ausüben.

*) Zur Trennung des Kalks von der Magnesia. Diese Zeitschrift. 7. Jahrg. S. 311. — Ich fühle mich verpflichtet Hrn. Prof. Fresenius meinen Dank dafür auszusprechen, dass er die Freundlichkeit gehabt hat, mir diese seine Arbeit mitzutheilen, ehe sie veröffentlicht wurde.

Löslichkeit des kohlensauren Kalks in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser.

Von Demselben.

Die bekannte Thatsache der Löslichkeit des kohlensauren Kalks in Wasser, welches Kohlensäure in Lösung enthält, ist bis jetzt nicht hinlänglich studirt worden, um die Deductionen rechtfertigen zu können, die man daraus zur Erklärung gewisser geologischer Phänomene ziehen will. Die Kenntnisse, welche wir hinsichtlich dieses Gegenstandes besitzen, sind gering, und beziehen sich grösstentheils auf den künstlich dargestellten kohlensauren Kalk, während, wenn es sich darum handelt, den Löslichkeitscoefficienten eines gegebenen Körpers zu bestimmen, es nöthig ist, den verschiedenen Aggregationszuständen Rechnung zu tragen, in denen er sich vorfinden kann. — Bischof stellte sieben Versuche über die Löslichkeit amorphen Kalksteins (der Kreide) in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser an. Er gibt jedoch nicht an, bei welchen Temperatur- und Druckverhältnissen.*) Nach diesen Versuchen würde sich ein Gewichtstheil Kreide in 994,5 Theilen mit Kohlensäure gesättigten Wassers lösen. Ein Gewichtstheil isländischer Kalkspath dagegen würde 3149 erfordern. Bischof stützt sich auf die Löslichkeitsdifferenz, die er bei dem amorphen und dem rhomboëdrischen kohlensauren Kalk angetroffen hat, um die relative Häufigkeit der Risse und Höhlen in manchen Oertlichkeiten zu erklären. — Nach Robert Warrington**) löst sich ein Gewichtstheil künstlich dargestellten kohlensauren Kalkes in 1015 Theilen mit Kohlensäure gesättigten Wassers bei der Temperatur von $+21^{\circ}$ C. und beim Drucke von 0,7483 Meter.

Zum Zwecke, diesen Gegenstand, der für die Chemie wie für die Geologie von Interesse ist, besser aufzuklären, habe ich im Laufe dieses Jahres (1868) verschiedene Versuche angestellt:

A. Ueber die Löslichkeit des weissen, körnigen Marmors von Carrara. Vorläufige Untersuchungen haben mich vergewissert, dass in den von mir verwandten Marmorproben fremde Substanzen nur in ganz geringer Menge vorhanden waren, so dass sie für den Zweck meiner Erforschungen gänzlich ausser Acht gelassen werden konnten.

*) Lehrbuch der chem. und physik. Geologie. 2. Ausg. Bonn 1864. Bd. II. S. 110.

**) Chem. Society. Journ. Vol. VI. p. 296.

Fresenius, Zeitschrift. VIII. Jahrgang.

B. Ueber die Löslichkeit anderer Kalksteinarten. Die Kohlensäure, deren ich mich bediente, um das Wasser bei den unten angegebenen Temperatur- und Druckverhältnissen zu sättigen, wurde zuerst mit Wasser gewaschen, und dann liess man sie durch ein mit Marmorstücken angefülltes Gefäss streichen, um ihr jede Spur von Mineralsäure zu benehmen, welche die Kohlensäure von dem Entwicklungsapparate bis in das Wasser hätte begleiten und die Resultate der Versuche weniger zuverlässig machen können, indem sie durch unmittelbare Einwirkung das Lösungsvermögen des Wassers auf den Kalkstein vermehrt haben würde. — Die in ganz feines Pulver verwandelten Kalksteinproben wurden durch Umrühren immer im Wasser suspendirt erhalten.

A.

Tausend Gewichtstheile destillirten, mit Kohlensäure gesättigten Wassers lösen:

1	bei +	7°,5	und beim Drucke von	753,8	Millimeter	1,224	Kalkstein
2	" +	8°,5	" " " "	752,3	"	1,202	"
3	" +	9°,5	" " " "	753,7	"	1,115	"
4	" +	20°,5	" " " "	741,0	"	0,975	"
5	" +	21°,5	" " " "	744,6	"	0,935	"
6	" +	21°,5	" " " "	745,1	"	0,965	"
7	" +	22°	" " " "	746,2	"	0,920	"
8	" +	26°	" " " "	740,4	"	0,875	"
9	" +	26°,5	" " " "	742,6	"	0,860	"
10	" +	26°,5	" " " "	737,2	"	0,885	"
11	" +	27°	" " " "	741,2	"	0,885	"
12	" +	28°	" " " "	737,0	"	0,770	"

Mittel der ersten drei zwischen 7°,5 und 9°,5 angestellten Untersuchungen = 1,181.

Mittel der vier zwischen 20°,5 und 22° angestellten Untersuchungen = 0,9487.

Mittel der fünf zwischen 26° und 28° angestellten Versuche = 0,855.

	Temperatur.	Druck.	Von 1000 Theilen mit Kohlensäure gesättigtem Wasser gelöste Substanz.	
			Millim.	
Lüneburger Kreide	+ 18°	740,0	0,835	
Künstlich dargestellter kohlensaurer Kalk	+ 18°	739,7	0,950	
Isländischer Spath	+ 18°	735,1	0,970	

Von 1000
Theilen
mit Koh-
lensäure
gesättig-
tem Was-
ser gelöste
Substanz.

	Temperatur.	Druck.		
Calcit -- Balma di Puzot-Lanzo; Turin	+ 12°	Millim.	754,2	1,223
Traversella (Erste Familie von ska- lenoëdrischer Gestalt — Siehe Q. Sella — Studi sulla mineralogia sarda)	+ 12°	„	754,2	1,212
Dolomit in kleinen, halb durchsichtigen Krystallen (primitive Rhom- ben) — Traversella	+ 11°,50	„	748,7	0,654
Undurchsichtiger Dolomit in kleinen Krystallen mit leicht gekrümmten Flächen — Traversella	+ 11°,50	„	754,6	0,725
Undurchsichtiger Dolomit in dicken Krystallen — Traversella	+ 11°	„	745,7	1,224
Durchsichtiger Dolomit in dicken Krystallen — Traversella*)	+ 11°	„	749,1	1,073
Oolithischer Kalkstein von Pioverno — Venzone — Friaul	+ 15°	„	747,0	1,252
Dolomitischer Kalkstein von Monti- cello — Aupa — Friaul	+ 15°,5	„	739,9	0,573

Ich habe vor, diese Untersuchungen zu vervielfältigen, um bestimmen zu können:

1. Ob die Zunahme der Temperatur im Wasser, wenn man die verminderte Menge Kohlensäure, die darin gelöst sein kann, in Betracht zieht, ihre lösende Kraft auf den kohlensauren Kalk vermehrt; oder ob, wie man für andere Combinationen des Calciums behauptet, die Löslichkeit des kohlensauren Salzes in der Wärme geringer ist als in der Kälte.

*) Diese und die vorhergehende Dolomitart sind im Verhältniss zu den klein-krystallinen ziemlich arm an Magnesia. — Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $MgC + 4CaC$. — Eine Probe Piemontesischer Giobertit lieferte mir folgendes Resultat: tausend Theile mit Kohlensäure gesättigtes Wasser bei der Temperatur von + 24° und bei einem Druck von 735 Millimeter lösten 0,248 Mineraltheile.

2. Ob der Kalk und die Magnesia, welche von dem mit Kohlensäure gesättigten Wasser gelöst werden, in denselben Gewichtsverhältnissen stehen, in denen sie sich in den Calciten, Dolomiten und dolomitischen Gesteinen chemisch verbunden oder gemengt vorfinden.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber die Analyse der Weichbleie, oder raffinirten Bleie.

Von

R. Fresenius.

Die Darstellung der Weichbleie hat durch Einführung verbesserter Entsilberungsmethoden, namentlich des P a t t i n s o n'schen Krystallisationsprocesses, sowie der jetzt so vielfach angewandten Entsilberung durch Zink, und durch vervollkommnete Methoden des Raffinirens so erhebliche Fortschritte gemacht, dass jetzt die Weichbleie sehr verschiedener Etablissements im Bleigehalte fast nur zwischen 99,94 und 99,995 Proc. schwanken. Erscheinen dieselben demnach auch fast als reines Blei, so machen die Abnehmer doch noch grosse Unterschiede in den Weichbleisorten, da bei der Verwendung des Bleies zur Darstellung von Krystallglas, Bleiweiss etc. selbst scheinbar sehr kleine Gehalte an Eisen, Kupfer etc. schon von Belang sind.

In Folge dieses Umstandes werden Weichbleie häufig Gegenstand der chemischen Analyse, und die eigenthümliche Aufgabe — die Bestimmung der sehr geringen Mengen von fremden Metallen in dem fast reinen Blei — erfordert zur Erreichung des Zweckes eigenthümliche Mittel.

Ich habe mich in den letzten Jahren eingehend mit der Analyse von Weichbleien beschäftigt, dabei vielfache Versuche zur Ermittlung eines möglichst zweckmässigen Verfahrens angestellt und theile nun im Folgenden als Resultat meiner Untersuchungen die Methode mit, deren ich mich gegenwärtig bei Analyse der Weichbleie bediene.

Die fremden Metalle, auf deren Bestimmung man in den raffinirten Bleien Rücksicht zu nehmen hat, sind namentlich folgende:

Silber, Kupfer, Wismuth, Cadmium, Zink, Eisen, Nickel, (Kobalt), (Mangan), Antimon und (Arsen). — Kobalt, Mangan und Arsen sind in der Regel nicht in bestimmbarer Menge vorhanden.

Die fremden Metalle entstammen theils den Bleierzen, theils — wenn man die Zink-Entsilberungsmethode benutzt — dem zugesetzten Zinke.

Selbst wenn man relativ grosse Gewichtsmengen Weichblei zur Analyse verwendet, z. B. 200 Gramm, erhält man die abgeschiedenen Verbindungen der fremden Metalle doch nur in verhältnissmässig sehr kleinen Mengen. Mein Augenmerk war daher in erster Linie darauf gerichtet, festzustellen, welche Sicherheit uns überhaupt unsere gewöhnlichen Bestimmungsmethoden dann gewähren, wenn es sich um die Ermittlung weniger Milligramme handelt.

Herr Dircks aus Norwegen hatte die Freundlichkeit, mich bei diesen kritischen Untersuchungen mit grosser Ausdauer und Geduld und unter Anwendung der grössten Umsicht und Sorgfalt (ohne welche bei solchen Arbeiten auf brauchbare Resultate gar nicht zu rechnen ist) zu unterstützen.

Ich schicke die Resultate dieser Bestimmungen voraus, weil sie die Aufstellung der unten zu beschreibenden Methode vorbereiteten und weil sie darthun, bis zu welchem Grade die bei solchen Analysen zu erhaltenden Zahlen überhaupt zuverlässig sind.

I. Vorbereitende Versuche.

1. Bestimmung kleiner Eisenmengen.

Normallösung: 0,2599 Gramm feiner Clavierdraht, entsprechend 0,25912 Gramm Eisen (100 Clavierdraht = 99,7 Gramm Eisen gerechnet) wurden in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure aufgelöst und die Lösung mit Wasser zu 1 Liter verdünnt. 1 CC. enthielt somit 0,00025912 Gramm Eisen. — Die verschiedenen Proben wurden mit Ammon gefällt und die Niederschläge bei den maassanalytischen Methoden wieder in Schwefelsäure oder Salzsäure gelöst.

a. Bestimmung mit übermangansaurem Kali.

Die Feststellung ihres Wirkungswerthes geschah mittelst kleiner Mengen im Kohlensäurestrom in verdünnter Schwefelsäure gelösten Clavierdrahts. 10 CC. entsprachen 3,137 Milligr. Eisen. — 8 CC. der Normallösung erforderten, nachdem der durch Ammon erzeugte Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Zink reducirt worden war, 6,71 CC., 14 CC. derselben erforderten 11,77 CC. der Lösung des übermangansauren Kalis.

b. Bestimmung mit Zinnchlörür unter Rücktitrirung des kleinen Ueberschusses desselben mit Jod (diese Zeitschr. 1. 26).

10 CC. Zinnchlörür entsprachen im Mittel zweier gut übereinstimmender Versuche 9,073 Milligr. Eisen.

7 CC. der Normallösung wurden mit Ammon gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung mit Zinnchlorür titirt. Man gebrauchte 1,79 CC. — 12 CC. der Normallösung erforderten 3,48 CC. Zinnchlorür.

c. Bestimmung mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron (diese Zeitschr. 3. 457).

10 CC. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron entsprachen im Mittel 9,165 Milligr. Eisen. 6,5 CC. der Normallösung, wie in b vorbereitend behandelt, erforderten 2,52 CC. — 15,5 CC. Normallösung 4,78 CC. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons.

d. Gewichtsanalytisch.

Der aus 7 CC. der Normallösung durch Fällen mit Ammon erhaltene, auf einem kleinen Filterchen abfiltrirte Niederschlag lieferte geglüht, nach Abzug der ganz geringen Menge der Filterasche, 3 Milligr. Eisenoxyd. 13,5 CC. Normallösung lieferten 4,8 Milligr.

Die Resultate dieser sämtlichen Bestimmungsmethoden ergeben sich aus folgender Zusammenstellung.

	Gefunden:	Berechnet:	Differenz:
	Milligr.	Milligr.	Milligr.
Mit übermangansauem Kali . . .	2,105	2,073	+ 0,032
	3,692	3,628	+ 0,064
Mit Zinnchlorür	1,624	1,814	— 0,190
	3,157	3,109	+ 0,048
Mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron	2,310	1,684	+ 0,626
	4,371	4,016	+ 0,355
Gewichtsanalytisch	2,100	1,814	+ 0,286
	3,360	3,498	— 0,138

Man ersieht hieraus, dass bei Bestimmung so kleiner Eisenmengen die maassanalytischen Bestimmungen mit übermangansauem Kali (in schwefelsaurer Lösung) und mit Zinnchlorür an Genauigkeit die Gewichtsbestimmung übertreffen, obgleich letztere im vorliegenden Falle noch recht befriedigende Resultate gab. Dieselbe schliesst in der That keine Fehler ein als die, welche in den Wägungen liegen.

2. Bestimmung kleiner Kupfermengen.

Normallösung: 0,2672 Grm. reines metallisches Kupfer wurden in Salpetersäure gelöst und die Lösung auf 1 Liter verdünnt. Jeder Cubikcentimeter enthielt somit 0,0002672 Grm. Kupfer.

a. Gewichtsanalytische Bestimmung als Kupfersulfür.

8 CC. der Lösung wurden mit Salzsäure abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filterchen eingäschert, etwas Schwefel zugefügt, im Wasserstoffstrome geglüht und das Kupfersulfür gewogen. — Erhalten, nach Abzug der Filterasche, 0,0023 Grm.

b. Gewichtsanalytische Bestimmung als Kupferoxyd.

7,5 CC. der Lösung wurden mit reiner Kalilauge gefällt, der kleine Niederschlag ausgewaschen, getrocknet, mit dem Filterchen geglüht, der Rückstand mit einem Tropfen Salpetersäure befeuchtet und wieder geglüht. — Erhalten, nach Abzug der Filterasche, 0,0022 Grm. Kupferoxyd.

12 CC. lieferten 0,0039 Grm.

c. Maassanalytische Bestimmung mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron (vergl. meine Anl. zur quant. Analyse 5. Aufl. S. 281).

10 CC. der angewandten Jodlösung = 20,012 Milligr. Jod = 9,9902 Milligr. Kupfer.

15 CC. der Lösung des unterschwefligsauren Natrons = 15,57 CC. und = 15,58 CC. Jodlösung, im Mittel = 15,575 CC. oder = 15,5597. Milligr. Kupfer.

6,5 CC. der Kupferlösung erforderten 1,70 CC. unterschwefligsaures Natron, 10 CC. erforderten davon 2,64 CC.

Zusammenstellung.

	Gefunden:	Berechnet:	Differenz:
	Milligr.	Milligr.	Milligr.
Bestimmung als Kupfersulfür . . .	1,837	2,138	— 0,301
Bestimmung als Kupferoxyd . . . {	1,757	2,004	— 0,247
	3,114	3,206	— 0,092
Maassanalytisch mit Jodkalium . {	1,763	1,737	+ 0,026
	2,739	2,672	+ 0,067

Die Resultate bestätigen somit, was ich in meiner Anleit. zur quant. Anal. (a. a. O) sagte, nämlich dass sich das de Haen'sche maassana-

lytische Verfahren zur Bestimmung geringer Kupfermengen besonders gut eigne; die damit zu erreichende Genauigkeit übertrifft die der gewichtsanalytischen Bestimmungen, obgleich diese nur unter dem Einflusse der unvermeidlichen Wägungsfehler leiden.

3. Bestimmung kleiner Zinkmengen.

Normallösung: 0,3214 Grm. Zinkoxyd = 0,257 Grm. Zink wurden in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf 1 Liter gebracht.

a. Gewichtsanalytische Bestimmung als Zinkoxyd.

7 CC. der Zinklösung wurden mit kohlensaurem Natron gefällt, der kleine Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und das erhaltene Zinkoxyd gewogen.

7 CC. lieferten, nach Abzug der Filterasche, 0,0019 Grm. Zinkoxyd.

14 CC. lieferten 0,0034 Grm.

Da bei dieser Ausführung durch Einwirkung der Filterkohle auf das Zinkoxyd durch Verflüchtigung von Zinkspuren ein kleiner Verlust stattfand, so modificirte ich die Methode etwas. Nachdem das den kleinen Niederschlag enthaltende Filterchen getrocknet war und in dem zum Glühen und Wägen bestimmten Tiegelchen lag, durchfeuchtete man es eben mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon, trocknete und glühte dann.

8 CC. Lösung lieferten so 0,0028 Grm. Zinkoxyd,

12 CC. „ „ „ 0,0036 „ „

b. Gewichtsanalytische Bestimmung als Schwefelzink.

Man fällte mit Schwefelammonium unter Zusatz von etwas Salmiak, äscherte das den ausgewaschenen Niederschlag enthaltende Filterchen ein, fügte etwas Schwefel hinzu, glühte im Wasserstoffstrom und wog das erhaltene Schwefelzink.

6,50 CC. Lösung lieferten 0,0025 Grm. Schwefelzink, — 14,5 CC. lieferten 0,0043 Grm. (Beim letzten Versuche ging das Waschwasser etwas trübe durch's Filter).

c. Maassanalytische Bestimmung mit Ferridcyankalium und Jodkalium (vergl. meine Anl. zur quant. Anal. 5. Aufl. S. 816.)

15 CC. unterschwefl. Natron = 15,275 CC. Jodlösung = 0,030683 Grm. Jod = 0,023489 Grm. Zink (3 Aeq. Zink entsprechen 1 Aeq. Jod).

7,5 CC. Zinklösung erforderten 1,26 CC. unterschweiffigsaures Natron.

11,0 CC. erforderten 1,82 CC.

d. Maassanalytische Bestimmung sich gründend auf die Einwirkung des gefällten und ausgewaschenen Schwefelzinks auf durch Schwefel-

säure angesäuerte Eisenaunlösung und Bestimmung des entstandenen Eisenoxyduls mit übermangansaurem Kali (vergl. meine Anl. zur quant. Anal. 5 Aufl. S. 815).

10 CC. übermangans. Kali entsprachen 11,195 Milligr. Eisen und somit 6,5031 Milligr. Zink.

8 CC. der Lösung erforderten 3,4 CC. und 13,5 CC. der Lösung 5,25 CC. übermangans. Kali.

Zusammenstellung.

	Gefunden:	Berechnet:	Differenz:
	Milligr.	Milligr.	Milligr.
Bestimmung als Zinkoxyd ohne salpetersaures Ammon	1,525	1,806	— 0,281
	2,729	3,611	— 0,882
Bestimmung als Zinkoxyd mit salpetersaurem Ammon	2,247	2,064	+ 0,183
	2,889	3,096	— 0,207
Bestimmung als Schwefelzink . . .	1,676	1,677	— 0,001
	2,882	3,740	— 0,858 *)
Maassanalytische Bestimmung mit Ferridcyankalium und Jodkalium	1,973	1,935	+ 0,038
	2,850	2,838	+ 0,012
Maassanalytische Bestimmung mit schwefelsaurem Eisenoxyd und übermangansaurem Kali	2,211	2,064	+ 0,147
	3,414	3,482	— 0,068

Man erkennt, dass auch hier die Genauigkeit der maassanalytischen Bestimmung die der gewichtsanalytischen übertrifft, obgleich die zweite und dritte gewichtsanalytische Methode besondere Fehlerquellen nicht einschliessen.

4. Bestimmung kleiner Antimonmengen.

Normallösung: 0,2509 Grm. reines Antimon wurden unter Zusatz von Salpetersäure in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Wasser auf 1 Liter gebracht. Die Lösung war und blieb in Folge der Anwesenheit einer genügenden Salzsäuremenge klar.

*) Ging etwas trüb durch's Filter, s. o.

a. Gewichtsanalytische Bestimmung als Antimonsulfür.

α. Eine abgemessene Menge der Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt und der Niederschlag auf einem kleinen Filterchen gesammelt, welches bei 100° getrocknet und in einem mit Glasverschluss versehenen kleinen und leichten Glasröhrchen gewogen war.

7,5 CC. lieferten 0,0030 bei 100° C. getrocknetes Antimonsulfür.

14,0 CC. lieferten 0,0059 Grm.

β. Man verfuhr auf gleiche Art, filtrirte aber die durch Schwefelwasserstoff gefällte Flüssigkeit durch eine kleine, unten verengte Glasröhre, welche oberhalb der Verengung etwas Asbest enthielt. Die kleine Röhre war sammt dem Asbest vorher durch directes vorsichtiges Erhitzen mit der darunter hin- und herbewegten Flamme getrocknet und gewogen. Nach dem Auswaschen des kleinen Niederschlages wurde die Röhre mit Inhalt in der Weise getrocknet, dass man sie erst vortrocknete, dann mit einem Apparate verband, aus dem sich trockene Kohlensäure entwickelte. Nunmehr erhitze man den Inhalt der kleinen Röhre mit der darunter hin- und herbewegten Lampe, bis das Schwefelantimon eben schwarz geworden war und wog nach dem Erkalten, und nachdem sich die Kohlensäure im Röhrchen durch Luft ersetzt hatte. (Vergl. meine über diese Art das Schwefelantimon zu trocknen und zu wägen früher gemachten Angaben in meiner Anl. zur quant. Analyse 5. Aufl. S. 295).

6 CC. der Lösung lieferten so 0,0025 Grm. Antimonsulfür.

13 CC. lieferten 0,0049 Grm.

b. Maassanalytische Bestimmung mittelst Jods (vergl. meine Anl. zur quant. Anal. 5 Aufl. S. 298).

250 CC. der Jodlösung enthielten 0,5003 Grm. Jod, entsprechend 0,2403 Grm. Antimon.

8 CC. der Antimonlösung erforderten 2,38 CC. der Jodlösung, — 11 CC. erforderten 3,27 CC.

c. Maassanalytische Bestimmung mit schwefelsaurem Eisenoxydul und saurem chromsaurem Kali nach Kessler (vergl. meine Anl. zur quant. Anal. 5. Aufl. S. 962).

Die Chromsäurelösung enthielt in 250 CC. 0,2495 Grm. saures chromsaures Kali.

Die Eisenvitriollösung enthielt in 250 CC. 0,3111 Grm Eisen in verdünnter Schwefelsäure gelöst.

10 CC. der Chromsäurelösung entsprachen 9,11 und 9,12 CC. Eisenvitriollösung.

8 CC. der Antimonlösung erhielten 3 CC. Chromsäure und 1,67 Eisenvitriollösung, somit 3—1,52 oder 1,48 CC. Chromsäurelösung.

14 CC. erhielten 4 CC. Chromsäure- und 1,26 Eisenvitriollösung, somit 4—1,15 gleich 2,85 CC. Chromsäurelösung.

Zusammenstellung.

	Gefunden:		Berechnet:	Differenz:
	Milligr.	Milligr.	Milligr.	Milligr.
Gewichtsanalytisch als Antimonsulfür auf Filter bei 100° getrocknet	4,235	3,513	+ 0,722	
	2,153	1,882	+ 0,271	
Gewichtsanalytisch als Antimonsulfür, auf Asbest abfiltrirt, im Kohlensäurestrom erhitzt . . .	1,794	1,505	+ 0,289	
	3,516	3,260	+ 0,256	
Maassanalytisch mit Jod	2,288	2,007	+ 0,281	
	3,143	2,760	+ 0,383	
Maassanalytisch mit Chromsäure und Eisenvitriol	1,831	2,007	+ 0,176	
	3,527	3,513	+ 0,014	

Es hat somit bei der Bestimmung so kleiner Antimonmengen die letzte maassanalytische Methode die genauesten Resultate geliefert. Bei der gewichtsanalytischen Bestimmung ist ein Sammeln auf gewogenem Filter leicht mit einem Fehler bis zu $\frac{3}{4}$ auch wohl bis zu 1 Milligr. behaftet, die 2. Methode aber liefert befriedigende Resultate. Die Anwendung der Bunsen'schen Methoden, das Schwefelantimon in antimonsaures Antimonoxyd überzuführen, hat bei so kleinen Antimonmengen Schwierigkeiten, weil man den Niederschlag nicht von dem Filterchen trennen kann und weil ein Mitoxydiren des letzteren durch Salpetersäure wie durch Quecksilberoxyd Missstände hat. Am besten gelingt die Ueberführung so, dass man das Filterchen nach dem Auswaschen auf einer Glasplatte ausbreitet und den Niederschlag in ein Porcellanschälchen abspritzt. Das Filterchen trocknet man auf der Glasplatte, befeuchtet es mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon, trocknet wieder und äschert es in einem kleinen gewogenen Porcellantiegelchen ein. Den Inhalt des Schälchens verdampft man fast zur Trockne, mischt ihn mit etwas reinem Quecksilberoxyd, trocknet ganz ein, gibt die Masse auch in den Porcellantiegel, bringt die letzten Reste mit Hilfe von etwas weiterem Quecksilberoxyd heraus und glüht schliesslich. — Hinterlässt das Quecksilberoxyd beim

Glühen einer Probe einen wägbaren Rückstand, so wendet man gewogene Mengen an und bringt eine entsprechende Correction an.

In Betreff der Bestimmung kleiner Mengen der anderen Metalle, welche noch in Weichbleien vorkommen (Arsen, Wismuth, Cadmium, Silber), habe ich besondere Versuche nicht angestellt, weil mir die dabei erreichbare Genauigkeit theils schon aus früheren Versuchen bekannt war (Silber) oder weil sie sich aus der Analogie erschliessen liess.

Zieht man aus den gemachten Erfahrungen allgemeine Schlüsse, so kommt man zu dem Resultate, dass bei Bestimmung von Metallmengen von wenigen Milligrammen

1. gute maassanalytische Methoden Fehler von 0,05—0,2 Milligr. geben, —
2. gewichtsanalytische Methoden, wobei Rückstände geglüht und gewogen werden, Fehler von 0,2—0,3 Milligr. in sich schliessen,—
3. gewichtsanalytische Methoden, wobei Niederschläge auf getrockneten und gewogenen Filterchen gesammelt werden, Fehler von 0,3—0,7 Milligr. nicht vermeiden lassen.

Demnach würden die maassanalytischen Methoden den Vorzug verdienen und sie erscheinen auch als die bequemsten, namentlich wenn man nicht eine, sondern viele Analysen zu machen hat. Handelt es sich aber nur um eine Analyse, so erfordert die Herstellung der vielen Probenflüssigkeiten relativ viel Zeit und Mühe und man wird alsdann in der Regel lieber zu guten gewichtsanalytischen Methoden greifen, zumal deren Genauigkeit immer noch als eine durchaus befriedigende erscheint.

Bei Anwendung von Methoden jener wie dieser Art steigert sich die Genauigkeit mit der Zahl der zur Bestimmung kommenden Milligramme der fremden Metalle und man wird somit von selbst auf die Verwendung relativ grosser Bleimengen hingewiesen.

II. Methode der Analyse.

1. Man schneidet das zu analysirende Blei in grössere Stücke und bearbeitet die Oberfläche eines jeden mit einem ganz blanken Messer bis dieselbe vollkommen rein und blank erscheint. Unterliesse man diess, so wäre zu fürchten, dass äusserlich anhaftende Unreinigkeiten die Genauigkeit der Resultate wesentlich beeinträchtigten.

2. Man wägt zweimal genau je 200 Grm. der nach 1 gereinigten Bleistücke ab und löst jede Partie in einer geräumigen 1—1½ Liter fassenden Kochflasche in reiner verdünnter Salpetersäure, von welcher man zu jeder Probe etwa 550 CC. von 1,2 spec. Gew. gebraucht, unter Zusatz von soviel Wasser, dass sich kein salpetersaures

Bleioxyd ausscheiden kann. Die Auflösung unterstützt man durch geeignete Erwärmung; unnöthiger Ueberschuss von Salpetersäure ist zu vermeiden. Die Lösung lässt man 12—24 Stunden stehen.

Da 200 Grm. Blei 310 Grm. salpetersaures Bleioxyd liefern und 1 Theil des letzteren etwa 2 Theile Wasser zur Lösung erfordert, so kann, wenn man etwa 1 Liter Lösung hat, salpetersaures Bleioxyd nicht auskrystallisiren. Ist diess doch der Fall, so ist es die Folge eines grösseren Salpetersäureüberschusses, denn in verdünnter Salpetersäure löst sich bekanntlich salpetersaures Bleioxyd weit schwieriger als in Wasser.

3. In der Regel (d. h. bei allen reineren Weichbleien) sind und bleiben die Lösungen vollkommen klar. Nur bei Bleien, welche an Antimon etwas reicher sind, bildet sich sogleich oder beim Stehen ein mehr oder weniger bedeutender weisser Niederschlag. — Diesen minder gewöhnlichen Fall behandle ich unter 17 besonders; hier setzen wir voraus, dass die Lösungen klar geblieben sind. Die eine (A) dient nur zur Bestimmung des Silbers, die andere (B) zur Bestimmung aller übrigen fremden Metalle.

4. Die Lösung A versetzt man, nach Verdünnung mit Wasser auf etwa 1500 CC., mit 1 CC. Salzsäure von 1,12 spec. Gew., welche man zuvor mit etwa 50 CC. Wasser verdünnt hat. — Diese Salzsäuremenge ist mehr als hinreichend, alles Silber auszufällen, aber viel zu gering, um auch Chlorblei fällen zu können. — Bei Anwesenheit von irgend erheblichen Silber Spuren wird die Flüssigkeit opalisirend. Man stellt die so behandelte Lösung 2—3 Tage bei Seite. — Hat sich nach dieser Zeit ein Niederschlag abgesetzt, so zieht man die klare Flüssigkeit mit einem Heber ab, sammelt den Niederschlag auf einem Filterchen, wäscht ihn mit siedendem Wasser aus, trocknet, äschert das Filterchen in einem kleinen Porcellantiegel ein, glüht — wenn die Mengen etwas grösser sind — kurze Zeit im Wasserstoffstrom (in der von H. Rose angegebenen Weise, meine Anl. zur quant. Anal. 5. Aufl. S. 216) und wägt das metallische Silber. — Zur Controle löst man es in Salpetersäure und bestimmt es nochmals maassanalytisch nach der Pisani'schen Methode mit Jodamylumlösung (meine Anl. zur quant. Anal. 5. Aufl. S. 256).

5. Die Lösung B bringt man vollständig in einen 2 Liter fassenden Messkolben, fügt 115 Grm. (etwa 62—63 CC.) vollkommen reine concentrirte Schwefelsäure — annähernd gemessen oder gewogen — hinzu, lässt erkalten, füllt bis zur Marke, schüttelt auf's Beste und lässt absitzen. Die zugesetzte Schwefelsäure ist so berechnet, dass ungefähr 10—12 Grm. Schwefelsäurehydrat im Ueberschuss sind. Nachdem das gefällte schwefel-

saure Bleioxyd sich klar abgesetzt hat, zieht man die klare oder fast klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab, den man zuvor mit ein wenig derselben gefüllt hat. Es gelingt auf diese Weise mehr als 1750 CC. abzuziehen. Selbstredend kann man dieses Abziehen auch durch ein Abfiltriren durch ein trocknes Filter ersetzen. Jener Methode gebe ich aber den Vorzug, weil sie jede Verunreinigung ausschliesst. — Von der klaren oder fast klaren Flüssigkeit misst man genau 1750 CC. ab, und verdampft sie unter einem ganz reinlichen Dunstabzuge und ohne Bedeckung mit Papier, bis reichliche Schwefelsäuredämpfe auftreten, ein Zeichen, dass die Salpetersäure entwichen ist. — Man lässt erkalten, fügt etwa 60 CC. Wasser zu, filtrirt die geringe Menge ausgeschiedenen schwefelsauren Bleioxyds auf einem kleinen, mit Salzsäure und Wasser vollkommen ausgezogenen Filterchen ab und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus.

6. Der so erhaltene geringe Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd enthält häufig geringe Antheile von Säuren des Antimons. Man löst ihn in Salzsäure, verdünnt mit mindestens zehn Mal so viel Schwefelwasserstoffwasser als man Salzsäure zum Auflösen verwandt hat, erwärmt und behandelt mit Schwefelwasserstoffgas. — Nach dem Absitzen filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, breitet das Filter in einer Schale aus und behandelt den Niederschlag kurze Zeit nahe der Siedehitze mit einer Lösung von reinem Schwefelkalium oder Schwefelammonium unter Zusatz einer geringen Menge reinen Schwefels. Man filtrirt ab, wäscht aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und lässt den entstehenden Niederschlag sich in gelinder Wärme absetzen.

7. In die in 5 erhaltene schwefelsaure Lösung, welche nöthigenfalls mit Wasser auf etwa 200 CC. verdünnt wird, leitet man, während dieselbe auf etwa 70° C. erhitzt wird, Schwefelwasserstoff, bis der Niederschlag sich absetzt, lässt alsdann 12 Stunden in gelinder Wärme stehen, filtrirt auf einem kleinen Filterchen ab und wäscht aus. Mit Filtrat und Waschwasser verfährt man nach 12, den kleinen Niederschlag aber erhitzt man mit Schwefelkaliumlösung unter Zusatz einer Spur Schwefel wie in 6. Das Schwefelkalium enthaltende Filtrat säuert man mit Salzsäure an und lässt den entstehenden Niederschlag sich in gelinder Wärme absetzen.

8. Den in Schwefelkalium unlöslich gebliebenen, die Metalle der fünften Gruppe enthaltenden kleinen Niederschlag behandelt man — nachdem man das Filterchen in einer kleinen Schale ausgebreitet hat — mit verdünnter Salpetersäure (etwa 1 Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 2 Wasser) in einer der Siedhitze nahen Temperatur. Nachdem sich der Niederschlag gelöst hat, filtrirt man, wäscht das Filterchen aus, trocknet

es, äschert es ein, verdampft die salpetersaure Lösung, in welche man die Filterasche gebracht hat, unter Zusatz von 2 CC. verdünnter Schwefelsäure, bis die Salpetersäure entwichen ist, setzt etwas Wasser zu, filtrirt die Spur schwefelsauren Bleioxyds, welche sich ausgeschieden haben wird, ab, neutralisirt fast mit reiner Kalilauge, setzt dann kohlen-saures Natron und etwas von Schwefelkalium freies Cyankalium zu und erwärmt gelinde. Entsteht ein Niederschlag, so löst man denselben nach dem Auswaschen in verdünnter Salpetersäure und bestimmt in der Lösung das Wismuth durch Fällung mit kohlen-saurem Ammon und Wägen als Oxyd. — Die von dem Wismuthniederschlage abfiltrirte oder aber klar gebliebene Cyankalium enthaltende Lösung versetzt man mit etwas weiterem Cyankalium, dann mit einigen Tropfen Schwefelkalium. Entsteht ein Niederschlag, so kann derselbe Schwefelcadmium und Schwefelsilber enthalten. Man filtrirt ihn ab, löst ihn in verdünnter heisser Salpetersäure, fällt etwaiges Silber mit einigen Tropfen Salzsäure aus, verdampft das Filtrat fast zur Trockne und untersucht, ob man durch kohlen-saures Natron Cadmium zu fällen vermag. Eventuell ist dasselbe als Oxyd zu bestimmen. Befeuchten des Filters mit salpetersaurem Ammon wirkt der Reduktion und Verflüchtigung von Cadmium entgegen. — Die vom Schwefelsilber und Schwefelcadmium abfiltrirte oder aber durch Schwefelkalium klar gebliebene Flüssigkeit verdampft man unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und Salpetersäure, auch einiger Tropfen Salzsäure, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden ist, fällt die klare oder nöthigenfalls filtrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff, bestimmt das Kupfer als Sulfür (a. a. O. S. 279) und controlirt die Bestimmung — wenn die Menge sehr gering — durch Maassanalyse, indem man das Schwefelkupfer wieder in Salpetersäure löst, die Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne bringt, und durch Jodkalium zersetzt (a. a. O. S. 281).

Wenn kein Cadmium zugegen, ist die Trennung des Wismuths vom Kupfer durch Ammon und kohlen-saures Ammon einfacher; ist aber jenes zugegen, was man in der Regel nicht wissen kann, so erschwert man sich dadurch die Analyse, weil man dann das Cadmium theils in dem Niederschlage bei dem Wismuth, theils in der Lösung bei dem Kupfer erhalten kann. — Man vergesse nie die saure Kupferlösung, vor dem letzten Fällen mit Schwefelwasserstoff, mit Salzsäure auf Silber zu prüfen, weil man sonst leicht durch Schwefelsilber verunreinigtes Kupfersulfür erhalten kann.

9. Die in 6 und 7 aus den Schwefelkaliumlösungen durch Ansäuern mit Salzsäure erhaltenen Niederschläge filtrirt man auf einem kleinen Filterchen ab, wäscht vollkommen aus, trocknet, behandelt das Filterchen .

zur Entfernung des beigemengten Schwefels wiederholt mit Schwefelkohlenstoff und trocknet wieder. Man übergiesst nun das Filterchen sammt Niederschlag in einer kleinen Porcellanschale, welche mit einem Uhrglase bedeckt wird, mit rother rauchender Salpetersäure, erwärmt gelinde bis zur völligen Zerstörung des Papiers und bis der grösste Theil der Salpetersäure entwichen, setzt etwas Wasser zu, dann kohlensaures Natron bis zum sehr deutlichen Vorwalten und etwas salpetersaures Natron. Man verdampft zur Trockne und erhitzt vorsichtig, bis zum Schmelzen der Salze und bis die Schmelze weiss geworden. Nach dem Erkalten weicht man sie unter vorsichtigem Zerreiben des geschmolzenen Kuchens in einer kleinen Reibschale mit einer geringen Menge kalten Wassers auf, filtrirt, wäscht zuerst mit etwas Wasser, dann mit einer Mischung von Wasser mit Weingeist aus. Den zurückgebliebenen Niederschlag von antimonsaurem Natron löst man in Salzsäure unter Zusatz von etwas Weinsteinsäure, fällt mit Schwefelwasserstoff und lässt den Niederschlag einstweilen sich absetzen.

10. Die in 9 erhaltene Wasserlösung der Schmelze, welche das Arsen und noch ein wenig Antimon enthält, befreit man zunächst durch Abdampfen von Weingeist, fügt dann so viel verdünnte Schwefelsäure zu, dass sie mehr als genügt, alles vorhandene Natron zu binden, verdampft bis alle Salpetersäure verjagt ist und fällt alsdann bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Absitzen filtrirt man den Niederschlag auf einem kleinen Filterchen ab, und wäscht ihn mit Wasser aus. Nun behandelt man ihn mit einer kalt bereiteten concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon unter wiederholtem Zurückgiessen des Filtrates, so dass man mit einer nicht zu grossen Menge derselben alles Schwefelarsen auszieht, während ein kleiner Rückstand von Schwefelantimon und Schwefel auf dem Filterchen bleibt. Durch Erwärmen mit etwas starker Salzsäure bringt man diesen Rest von Schwefelantimon in Lösung, fällt mit Schwefelwasserstoff und bestimmt diese kleine Menge Antimon gemeinschaftlich mit der grösseren, welche man aus dem antimonsauren Natron in 9 erhalten hat. — In Betreff der Ausführung der Bestimmung empfehle ich am meisten die oben besprochene zweite gewichtsanalytische Methode (Abfiltriren auf in ausgezogener Glasröhre befindlichem Asbest und Wägen des im Kohlensäurestrom entwässerten und von Schwefel befreiten Antimonsulfür). Bei sehr kleinen Mengen kann man das gewichtsanalytisch erhaltene Resultat leicht durch maassanalytische Bestimmung (namentlich nach der Kessler'schen Methode, s. oben) controliren.

11. Die in 10 erhaltene Lösung von Schwefelarsen in kohlensaurem Ammon säuert man mit Salzsäure an, leitet noch etwas Schwefelwasser-

stoff ein und filtrirt — wenn sich ein wägbarer Niederschlag von Schwefelarsen ausscheiden sollte — diesen auf einem kleinen Filterchen oder in einem Asbeströhrchen ab, um ihn nach dem Trocknen bei 100° zu wägen. Zur Controle eignet sich die maassanalytische Methode von Kessler mit chromsaurem Kali und Eisenvitriollösung, nachdem man das Schwefelarsen durch Behandeln mit einer Lösung von Quecksilberchlorid in Salzsäure in Lösung gebracht hat (vergl. meine Anl. zur quant. Anal. 5. Aufl. S. 963).

12. Das in 7 erhaltene, mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat wird, nachdem es, falls es mehr als 500 CC. betragen sollte, eingedampft worden ist, in einer Kochflasche mit Ammon eben alkalisch gemacht, dann mit Schwefelammonium versetzt. Die bis in den Hals gefüllte Flasche verstopft man und lässt sie mindestens 24 Stunden stehen. Man filtrirt jedenfalls erst dann, wenn sich der geringe Niederschlag vollständig abgesetzt hat. Das Filtrat säuert man mit Essigsäure eben an und lässt es in gelinder Wärme eindampfen, damit sich — wenn es noch geringe Spuren in Schwefelammonium gelösten Schwefelnickels enthält — diese mit dem niederfallenden Schwefel ausscheiden. Nach dem Absitzen filtrirt man diesen Schwefel ab.

13. Den in 12 abfiltrirten, durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag behandelt man unmittelbar nach dem Abfiltriren und auf dem Filterchen mit einer Mischung von etwa 6 Theilen Schwefelwasserstoffwasser und 1 Theil Salzsäure von 1,12 sp. G., so zwar, dass man die durchgelaufene Flüssigkeit wiederholt zurückgiesst. Es gelingt so, das Schwefeleisen und Schwefelzink zu lösen, während Schwefelnickel und Schwefelkobalt zurückbleiben. Dieses Filterchen und das in 12 erhaltene, welches nickelhaltigen Schwefel enthalten kann, äschert man zusammen ein, behandelt mit etwas Königswasser, verdampft bis auf einen kleinen Rest, macht mit Ammon eben alkalisch, fügt etwas kohlen-saures Ammon zu, filtrirt und erhitzt das ammoniakalische Filtrat mit etwas überschüssiger reiner Kalilauge in einer Platinschale, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Scheiden sich wägbare Flocken aus, so filtrirt man sie ab, wäscht aus, trocknet, äschert ein, glüht, wägt und untersucht mit dem Löthrohre, ob dem Nickeloxydul Kobaltoxydul beigemischt war.

14. Das in 13 beim Behandeln des Schwefelammoniumniederschlags mit ganz verdünnter Salzsäure erhaltene Filtrat concentrirt man durch Abdampfen, zuletzt unter Zusatz von etwas Salpetersäure, fällt mit Ammon, filtrirt nach dem Erwärmen die Flöckchen von Eisenoxydhydrat ab, löst sie wieder in Salzsäure, fällt wieder mit Ammon, wäscht aus, trocknet, äschert

ein und wägt das Eisenoxyd. Zur Controle schmelzt man es mit etwas saurem schwefelsaurem Kali, reducirt mit Zink und bestimmt maassanalytisch mit übermangansaurem Kali.

15. Das von dem Eisenoxydhydrat abgelaufene Filtrat versetzt man mit etwas Schwefelammonium und lässt mindestens 24 Stunden in gelinder Wärme stehen. Scheiden sich wägbare Flöckchen aus, so filtrirt man diese ab, wäscht aus und behandelt sofort auf dem Filterchen mit verdünnter Essigsäure, um etwa beigemengtes Schwefelmangan auszu ziehen. Nach dem Auswaschen und Trocknen kann man einen etwaigen weissen Rückstand erst als Schwefelzink wägen und dann die Bestimmung durch eine der oben besprochenen maassanalytischen Methoden controliren. Die essigsäure Lösung aber verdampft man bis auf einen kleinen Rest und versucht dann durch etwas Kalilauge etwa vorhandenes Mangan auszufallen.

16. Bevor zur Berechnung geschritten werden kann, muss noch erwogen werden, auf welche Bleimenge die angewandten 1750 CC. zu beziehen sind. Diess kann erst ermittelt werden, wenn man weiss, welchen Raum das aus 200 Grm. bei der angegebenen Methode entstehende schwefelsaure Bleioxyd einnimmt, wenn es in einer wässerigen Flüssigkeit suspendirt ist. Ich habe diess durch mehrfach wiederholte Versuche ermittelt und gefunden, dass es denselben Raum einnimmt, den 44,99 oder rund 45 Grm. Wasser bei 16° C. erfüllen. Der bis zur Marke gefüllte Zweiliterkolben enthält also nach Ausfällung des Bleies durch Schwefelsäure 1955 CC. Lösung und 45 CC. schwefelsaures Bleioxyd. Da nun von den 1955 CC. Lösung nur 1750 CC. verwendet wurden, so stammen also nach dem Ansatz

$$1955 : 200 = 1750 : x$$

die sämtlichen gefundenen fremden Metalle, mit einziger Ausnahme des Silbers, aus 179,03 oder rund 179 Grm. des untersuchten Bleies. Hierbei ist natürlich vorausgesetzt, dass das schwefelsaure Bleioxyd, wenn man sich dasselbe ausgewaschen denkt, keine fremden Metalle mehr enthält, eine Voraussetzung, die zu machen man vollkommen berechtigt ist, denn so oft ich solches auch untersuchte, nie fand ich darin noch fremde Metalle, wie diess auch von vorn herein zu erschliessen war.

17. Schliesslich sei noch des Falles erwähnt, der bei Bleien eintritt, welche etwas mehr Antimon enthalten. Bei diesen bildet sich schon beim Auflösen oder beim Stehenlassen der Lösung ein weisser Niederschlag von Antimonoxyd und antimonsaurem Antimonoxyd, der aber auch Arsen enthalten kann.

In diesem Falle kann man zwei verschiedene Wege wählen. Man kann nämlich:

a) den Niederschlag für sich untersuchen und die Lösung so behandeln, wie oben angegeben. Bei der Berechnung darf man dann nicht vergessen, dass die im Niederschlage gefundenen Metalle aus 200 Grm., die in der Lösung gefundenen — unter den oben gemachten Annahmen — aber nur aus 179 Grm. stammen, — oder man kann

b) den Niederschlag abfiltriren, in Salzsäure lösen und die verdünnte Lösung einstweilen mit Schwefelwasserstoff bei 70°C. fällen, die salpetersaure Lösung aber mit Schwefelsäure ausfällen, das schwefelsaure Bleioxyd abfiltriren und mit Wasser auswaschen, dem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat. Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat wird alsdann eingedampft und damit nach dem obigen Gange verfahren. — Nachdem man den aus der schwefelsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag auf einem Filterchen gesammelt und ausgewaschen, auch das Filtrat entfernt hat, bringt man auf dasselbe Filterchen den durch Schwefelwasserstoff aus der salzsauren Lösung des anfangs ausgeschiedenen Antimonoxys erhaltenen Niederschlag und behandelt dann den Filterinhalt zur Trennung der Metalle der 5. und 6. Gruppe nach der obigen Angabe.

Bei diesem Verfahren hat man den Nachtheil, das schwefelsaure Bleioxyd auswaschen zu müssen, aber auch den Vortheil, das Antimon wie Arsen nicht an zwei Orten bestimmen zu müssen. Die Berechnung vereinfacht sich etwas, weil alle gefundenen Metalle auf 200 Grm. Weichblei zu berechnen sind.

18. Fänden sich in Weichbleien ausser den Metallen, auf welche der obige Gang Rücksicht nimmt, noch andere, so ist er natürlich in entsprechender Weise zu modificiren.

19. Die Bleimenge ergibt sich aus der Differenz. Eine directe Bestimmung des Bleies vorzunehmen, hat keinen Zweck, da eine solche zur Controle der Richtigkeit der Bestimmung der fremden Metalle in keiner Weise beitragen würde.

III. Belege.

Die Resultate der Analysen von Weichbleien, welche ich folgen lasse, sind nach der eben beschriebenen Methode, natürlich mit geringen Modificationen, wie man sie immer während der Entwicklungsperiode einer analytischen Methode eintreten lässt, ausgeführt. Sie sollen nur

dazu dienen, zu zeigen, in welcher Menge die fremden Metalle in den Weichbleien, wie sie in neuerer Zeit producirt werden, vorkommen. Einen sicheren Maassstab für die grössere oder geringere Reinheit des jetzt von verschiedenen Bleiwerken gelieferten Weichbleies können dagegen die Analysen nicht abgeben, da sie aus verschiedenen Zeiten und somit auch aus verschiedenen Entwicklungsstufen der Weichbleidarstellung stammen.

	Eschweiler Gesellschaft für Bergbau und Hütten in Stolberg bei Aachen. Eschweiler doppelt raf- finirt. 1867.	Herbst & Co. in Call, Eifel. 1867.	Real Com- pania Astu- riana de mi- nasRenteria, refinado R. C. A. supe- rior. 1868.	Fadé & Co. in Braubach. 1869.	Pirath und Jung in Commern. Selectblei. 1869.	Mecherni- cher Berg- werks-Ac- tienverein. 1869.
Blei . . .	99,9406	99,9874	99,98597	99,96104	99,98329	99,99474
Silber . .	0,0044	—	0,00040	0,00385	0,00275	—
Kupfer . .	0,0501	0,0051	0,00057	0,00190	0,00268	0,00243
Wismuth	0,0020	—	0,01041	0,00553	—	—
Cadmium	—	—	—	—	0,00083	—
Antimon	0,0021	0,0045	0,00133	0,02639	0,00924	0,00118
Arsen . .	—	—	Spur	Spur	Spur	Spur
Eisen . .	0,0008	0,0020	0,00124	0,00129	0,00121	0,00090
Nickel . .	—	0,0010	Spur	—	—	0,00075
Kobalt . .	—			—	—	—
Zink . . .	—	—	0,00008	Spur	—	—
Mangan .	—	Spur	Spur	—	—	—
	100,0000	100,00000	100,00000	100,00000	100,00000	100,00000

Vergleichende Untersuchungen über die gewichts- und maassanalytischen Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung mittelst Fällung als phosphorsaure Ammon-Magnesia.

Von

Ed. Kissel,

(Assistenten an der agrikulturrehem. Versuchsstation zu Wiesbaden).

Veranlasst durch sich häufiger wiederholende Phosphorsäurebestimmungen und auf Wunsch des Herrn Geheime Hofrath Fresenius unterzog ich die am häufigsten angewandten Methoden der gewichts- und maassanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure einer vergleichenden Prüfung, um zu ermitteln, welche Differenzen zwischen denselben stattfinden.

Zu allen Versuchen diene eine und dieselbe Lösung von phosphorsaurem Natron. Reines, krystallisirtes, unverwittertes phosphorsaures Natron wurde fein zerrieben und zwischen Fliesspapier gepresst. 10 Gramm davon wurden in Wasser zu einem Liter aufgelöst.

Um den Gehalt dieser Lösung an Phosphorsäure genau festzustellen, wurde ein anderer Theil des verwendeten Salzes zu einer Wasserbestimmung benutzt und aus dem Rückstande von pyrophosphorsaurem Natron die Phosphorsäure berechnet; zur Controle wurde ausserdem in 100 CC. der Lösung durch Eindampfen und Glühen die Menge des phosphorsauren Natrons respect. der Phosphorsäure ermittelt.

- a. 3,8249 Gramm des gepressten Salzes hinterliessen beim Glühen 1,4886 Gramm pyrophosphorsaures Natron = 38,919 %, woraus sich Phosphorsäure = 20,776 % berechnet.

In 10 Gramm des Salzes oder in 1000 CC. der Lösung waren somit 2,0776 Gramm Phosphorsäure, —

In 50 CC. der Lösung 0,10388 Gramm Phosphorsäure.

- b. 100 CC. der Lösung hinterliessen beim Abdampfen und Glühen des Rückstandes 0,3891 Gramm pyrophosphorsaures Natron, entsprechend 0,207715 Gramm Phosphorsäure.

In 50 CC. der Lösung 0,103858 Gramm Phosphorsäure. 50 CC. enthalten sonach im Mittel aus beiden Bestimmungen 0,10387 Gramm Phosphorsäure.

Zu jeder der folgenden Bestimmungen wurden 50 CC. dieser Lösung verwendet.

A. Gewichtsanalytische Bestimmungen.

1. Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia.

a. Directe Fällung.

50 CC. der Lösung wurden mit 2 CC. Salmiaklösung (1 : 8) und 6 CC. Magnesiamixtur (1 Th. $\text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 7\text{aq.}$, 1 Th. $\text{NH}_4 \text{Cl}$, 8 Th. HO , 4 Th. Ammonflüssigkeit) versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Filtrat = 58 CC. Als Waschwasser diene eine verdünnte Ammonflüssigkeit (1 Th. Ammon von 0,96 spec. Gew. und 3 Th. Wasser). Für jeden Niederschlag wurden 186 CC. derselben verbraucht. Silbersolution gab im letzten angesäuerten Filtrat nicht mehr die geringste Reaction auf Chlor.

Erhalten wurden in drei Fällen:

	I	II	III
2 MgO, PO ₅	0,1616	0,1615	0,1618
entsprechend Phosphorsäure	0,10336	0,10330	0,10349
Statt 100 Phosphorsäure	99,51	99,45	99,63
Im Mittel	99,53.		

Bei Anbringung der von Fresenius angegebenen Correction (für 54 CC. des Filtrats sei ein Mgrm. pyrophosphorsaure Magnesia in Rechnung zu bringen) stellen sich die vorerwähnten Resultate für 58 CC. Filtrat um je 0,0011 Gramm pyrophosphorsaure Magnesia höher.

	I	II	III
2 MgO, PO ₅	0,1627	0,1626	0,1629
entsprechend Phosphorsäure	0,10400	0,10405	0,10419
Statt 100 Phosphorsäure	100,11	100,185	100,38
Im Mittel	100,22.		

b. Indirecte Bestimmung nach vorausgegangener Fällung der Phosphorsäure als phosphorsaures Molybdänsäure-Ammon.

Bei der Fällung wurde auf folgende Art verfahren:

50 CC. der mässig erwärmten Phosphorsäurelösung wurden mit 120 CC. Molybdänflüssigkeit (5 % Molybdänsäure) versetzt, 6 Stunden lang auf 65° erwärmt und 24 Stunden kalt stehen gelassen. Der so erhaltene gelbe Niederschlag von phosphorsauerm Molybdänsäure-Ammon wurde auf einem kleinen Filter gesammelt und mit 40 CC. einer Mischung gleicher Volumina Molybdänflüssigkeit und Wasser ausgewaschen. Durch Aufträufeln von 15 CC. Ammonflüssigkeit und Nachwaschen mittelst 30 CC. verdünnter Ammonflüssigkeit (1:9) wurde der Niederschlag vollständig in Lösung gebracht. Nach Abstumpfung eines Theils des Ammons mittelst 7 CC. Salzsäure erfolgte die Fällung der Phosphorsäure mittelst 6 CC. Magnesiamixtur ganz in der oben angegebenen Weise.

Erhalten:

	I	II	III
2 MgO, PO ₅	0,1605	0,1613	0,1611
entsprechend Phosphorsäure	0,10256	0,10317	0,10304
Statt 100 Phosphorsäure	98,74	99,33	99,19
Im Mittel	99,09.		

Bei Anwendung der Correction für 58 CC. Filtrat.

	I	II	III
2 MgO, PO ₅	0,1616	0,1624	0,1622
entsprechend Phosphorsäure	0,10336	0,10387	0,10374
Statt 100 Phosphorsäure	99,51	100,00	99,88
Im Mittel	99,79		

2. Bestimmung als phosphorsaures Uranoxyd.

50 CC. der Lösung wurden mit essigsaurer Uranoxydlösung unter Zusatz von 10 CC. essigsaurer Ammonlösung gefällt.

Erhalten:

	I	II	III
2 Ur_2O_3 , PO_5	0,5240	0,5230	0,5232
entsprechend Phosphorsäure	0,10433	0,10413	0,10417
Statt 100 Phosphorsäure	100,44	100,25	100,29
Im Mittel	100,33.		

3. Bestimmung als basisch phosphorsaures Eisenoxyd.

50 CC. der Lösung wurden mit 20 CC. einer Eisenchloridlösung versetzt, die 0,2 Eisen \equiv 0,2857 Eisenoxyd enthielten, das überschüssig zugesetzte Eisenoxyd durch Kochen mit 20 CC. einer Lösung von essigsaurem Natron ausgefällt. Der aus basisch phosphorsaurem und basisch essigsaurem Eisenoxyd bestehende Niederschlag wurde mittelst siedendem, etwas essigsaures Ammon enthaltendem Wassers vollständig ausgewaschen.

Nach dem Glühen wog derselbe:

	I	II	III
	0,3893	0,3893	0,3891
Davon ab für Fe_2O_3	0,2857	0,2857	0,2857
	0,1036	0,1036	0,1034
Statt 100 PO_5	99,74	99,74	99,55
Im Mittel	99,68.		

B. Maassanalytische Bestimmungen mit essigsaurer Uranoxydlösung.

50 CC. der Lösung wurden mit 5 CC. einer Lösung von essigsaurem Natron mit Zusatz von Essigsäure versetzt.

1 CC. der zum Titriren verwendeten Uranoxydlösung entsprach 5 Mgrm. Phosphorsäure.

Bei vier Titrirungen wurden jedesmal zur Erzeugung deutlicher Reaction verbraucht:

20,8 CC. Uranlösung, entsprechend 0,1040 Phosphorsäure.

Statt 100 Phosphorsäure \equiv 100,12.

Aus den erhaltenen Resultaten ersieht man, dass die besprochenen Methoden, richtig angewandt, sehr befriedigende Resultate liefern. Das geringere Resultat bei der Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia

nach vorausgegangener Fällung mittelst Molybdänflüssigkeit ist wohl eines- theils der zweimaligen Fällung, andernteils dem Umstande zuzuschrei- ben, dass die Fällung der Phosphorsäure mittelst Magnesiamixtur aus einer Lösung erfolgte, die reich an Ammonsalzen war.

Zur Prüfung der Anwendbarkeit der maassanalytischen Bestimmungs- methode wurden in einem Phospho-Guano und einem aufgeschlossenen Guano die Phosphorsäure sowohl nach der maass- als nach der gewichts- analytischen Methode mittelst Magnesia (nach vorausgegangener Fällung durch Molybdänsäure) bestimmt.

Phospho - Guano.

Von 10 Gramm wurde eine salzsaure Lösung bereitet, nach Ab- scheidung der Kieselsäure der Rückstand mit Salpetersäure aufgenom- men, die Lösung auf 500 CC. gebracht.

Angewandt zu jeder Bestimmung 50 CC. der Lösung, entsprechend 1 Gramm Guano.

Nach dem Füllen der Lösung mit Ammon, Wiederauflösen des phosphorsauren Kalks in Essigsäure nur geringes Opalisiren von phos- phorsaurem Eisenoxyd.

Auf 50 CC. der Lösung verbraucht:

I	II
39,05	39,00 CC. Uranlösung
0,19525	0,19500 Gramm Phosphorsäure
19,525 %	19,500 %
Im Mittel 19,512 %.	

Durch Füllen von 50 CC. Lösung mit Molybdänsäure, Lösen des Nie- derschlags in Ammon wurden nach Zusatz von etwas Salzsäure und Magnesiamixtur erhalten:

	I	II
2 MgO, PO ₅	0,3002	0,3015
Phosphorsäure	0,19201	0,19284
	19,201 %	19,284 %
Im Mittel 19,242 %.		

Die geringe Spur von Eisen beeinträchtigte die Endreaction bei der maassanalytischen Bestimmung durchaus nicht. Die blaue Eisenreaction trat erst nach einiger Zeit auf.

Aufgeschlossener Guano.

10 Gramm desselben wurden zur Bestimmung der löslichen Phos- phorsäure nach Fresenius, quantit. Analyse, 5. Aufl. pag. 893, be-

handelt, die Lösung auf 500 CC. gebracht. 50 CC. derselben entsprechen somit einem Gramm aufgeschlossenen Guanos.

Nach dem Fällen mit Ammon und Wiederauflösen in Essigsäure blieb die Flüssigkeit vollkommen klar.

Bei der maassanalytischen Bestimmung verbraucht in zwei Fällen je
19,85 CC. Uranlösung:
0,09925 Phosphorsäure
9,925 %.

Gewichtsanalytisch wurden gefunden:

	I	II
2MgO, PO ₅	0,1540	0,1546
Phosphorsäure =	0,09850	0,09888
	9,850 %	9,888 %.
Im Mittel	9,869 %.	

Häufig werden bei der Bestimmung der Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia zu hohe Resultate erhalten und namentlich ist von Kubel (vergl. S. 125 dieses Heftes) der Einwurf gemacht worden, dass die Correction für die Löslichkeit der phosphorsauren Ammon-Magnesia nicht gerechtfertigt sei, dass im Gegentheil bei nur einmaliger Fällung der phosphorsauren Ammon-Magnesia höhere Resultate erhalten würden, deren Ursache das Mitaußfallen von Magnesiahydrat oder basisch schwefelsaurer Magnesia sei. Kubel erhielt beim Auflösen der phosphorsauren Ammon-Magnesia in Salzsäure und nochmaligem Fällen mittelst Ammon richtigere Resultate.

Zur Untersuchung dieser Angaben stellte ich eine weitere Reihe von Versuchen an, deren Resultate hier folgen.

Zu den verschiedenen Fällungen diente ein und dieselbe Lösung von reinem phosphorsauerm Natron. 100 CC. derselben hinterliessen beim Abdampfen und Glühen 0,9169 Gramm pyrophosphorsaures Natron, entsprechend 0,4894 Gramm Phosphorsäure.

50 CC. der Lösung mussten demnach 0,3826 Gramm pyrophosphorsaure Magnesia geben, entsprechend 0,2447 Gramm Phosphorsäure.

Zu 50 CC. der Lösung wurden 5 CC. Salmiaklösung (1 : 8) gesetzt. Zur Fällung dienten 15 CC. Magnesiamixtur, so dass also kein grosser Ueberschuss von schwefelsaurer Magnesia nach der Fällung bleiben konnte. Nach vierundzwanzig Stunden wurde abfiltrirt, der Niederschlag mit verdünnter Ammonflüssigkeit (1 : 3) ausgewaschen, bis im

angesäuerten Filtrat durch Silbersolution keine Chlorreaction mehr zu erkennen war. Hierzu genügten 250 CC.

Erhalten wurden bei sechs Fällungen an pyrophosphorsauren Magnesia
0,3819; 0,3819; 0,3826; 0,3827; 0,3822; 0,3823.

Im Mittel 0,3823 2 MgO, PO₅.

Somit war die gefundene Menge der pyrophosphorsauren Magnesia um ein wenig niedriger als die zu findende. In den geglühten Niederschlägen war keine Schwefelsäure nachzuweisen, dagegen gab von zwei eben so erhaltenen, jedoch ungeglühten Niederschlägen der eine eine schwache, der andere eine etwas deutlichere Reaction.

Das Filtrat (70 CC.) gab nach dem Abdampfen, Wegglühen der Ammonsalze und Ueberführung der möglicherweise vorhandenen Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure, in einem Falle keine Reaction auf Phosphorsäure mittelst Molybdäns, in zwei Fällen dagegen nur eine ganz schwache.

Das Waschwasser (250 CC. verdünnte Ammonflüssigkeit) jedoch gab in allen Fällen sehr deutliche Reactionen auf Phosphorsäure mittelst Molybdäns.

Die Ueberführung wurde in diesen wie in den weiteren Fällen durch Schmelzen des geglühten Abdampfrückstandes mit kohlensaurem Natron-Kali vermittelt.

Fünf eben so dargestellte und ausgewaschene Niederschläge der ersten Fällung wurden auf dem Filter in noch feuchtem Zustande in 4 CC. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. gelöst, mit 56 CC. Wasser nachgewaschen, das Filtrat mittelst 10 CC. Ammon gefällt. Der erhaltene Niederschlag blieb 24 Stunden stehen, wurde alsdann abfiltrirt, mit 250 CC. verdünntem Ammon ausgewaschen und nach dem Trocknen und Glühen gewogen.

Erhalten in den 5 Fällen an phosphorsauren Magnesia

I	II	III	IV	V
0,3784	0,3780	0,3785	0,3790	0,3793

Im Mittel 0,3786 Gramm.

Filtrat und Waschwasser zusammen eingedampft ergaben Rückstand

I	II	III	IV	V
0,0071	0,0074	0,0073	0,0070	0,0074

Im Mittel 0,0072.

In den von anderen, auf gleiche Weise dargestellten und behandelten Niederschlägen erhaltenen Filtraten war Phosphorsäure sehr deutlich zu erkennen, ebenso in den angewandten Waschwassern.

In den Abdampfrückständen fand sich Schwefelsäure vor, Phosphorsäure liess sich in allen Fällen mit Deutlichkeit nachweisen.

Da die Menge des Rückstandes von Filtrat und Waschwasser bedeutender war als die Differenz zwischen den geglühten Niederschlägen erster und zweiter Fällung, wurde ein Gegenversuch angestellt.

1000 CC. einer Flüssigkeit von derselben Zusammensetzung wie Filtrat und Waschwasser eines jeden Niederschlags zweiter Fällung; d. h. bereitet aus demselben destillirten Wasser unter Zusatz entsprechender Mengen derselben Ammoniakflüssigkeit und desselben Salmiaks, gaben beim Abdampfen und Glühen einen Rückstand von 0,0063 Gramm. Die Summe des Filtrats und Waschwassers war für jeden einzelnen Niederschlag 320 CC. Dieselben würden einen Rückstand von 0,0020 hinterlassen haben. In diesem Rückstand konnte die Anwesenheit der Schwefelsäure durch deutliche Reaction nachgewiesen werden. Wahrscheinlich rührte die Spur Schwefelsäure aus dem Ammon her.

Nach Abzug dieses Rückstandes bleibt also für den oben bestimmten Abdampfückstand des Filtrats und Waschwassers von einem Niederschlag zweiter Fällung = 0,0072 im Mittel : 0,0052 Gramm.

Aus diesen Versuchen ist zu erkennen, dass:

1. Bei Anwendung einer nicht viel grösseren Menge von schwefelsaurer Magnesia als zur Fällung erforderlich ist und Zusatz einer grösseren Menge von Salmiak (die in der Magnesiamixtur, wie sie bisher gewöhnlich bereitet wurde, genügt nicht) eine sehr geringe Menge von Magnesiahydrat oder basisch schwefelsaurer Magnesia mit der phosphorsauren Ammon-Magnesia niederfällt.

2. Dass die Anwesenheit von löslichem Magnesiasalz die Löslichkeit der phosphorsauren Ammon-Magnesia sehr beeinträchtigt und somit die Fällung vollkommener bewirkt.

3. Dass verdünntes Ammon etwas des Niederschlags aufnimmt, reichlicher jedoch noch eine Salmiak enthaltende Lösung, wie das Filtrat nach der zweiten Fällung eine solche darbietet.

Wie leicht deutlich nachweisbare Mengen von phosphorsaurer Ammon-Magnesia durch das angewandte Waschwasser aufgenommen werden, zeigte folgender Versuch:

Eine dreimal gefällte phosphorsaure Ammon-Magnesia, von der also vorausgesetzt werden konnte, dass sie vollkommen rein war, wurde auf einem kleinen Filter mit 250 CC. des als Waschwasser dienenden verdünnten Ammons ausgewaschen. Der durch Abdampfen des Filtrates erhaltene Rückstand gab die deutlichste Reaction auf Phosphorsäure.

Um die Mengen von phosphorsaurer Ammon-Magnesia oder den Verlust an pyrophosphorsaurer Magnesia, der durch die wenn auch geringe Löslichkeit ersterer im Filtrat und Waschwasser herbeigeführt wird, auch

quantitativ kennen zu lernen, wurden dieselben Versuche in grösserem Maassstabe angestellt, jedoch besonders darauf Rücksicht genommen, dass der Gehalt der Flüssigkeiten an Salmiak und Ammon in jedem Falle der entsprechende war.

I. Fällung.

100 CC. der Phosphorsäurelösung wurden mit 220 CC. Salmiaklösung, 70 CC. Ammon und 700 CC. Wasser versetzt und die Fällung mittelst 30 CC. Magnesiamixtur vollzogen. Der gut ausgewaschene Niederschlag ergab keine Reaction auf Schwefelsäure.

1000 CC. des Filtrats wurden eingedampft, die Ammonsalze durch Glühen verjagt. Im Rückstande wurde, nach dem Ueberführen der möglicherweise vorhandenen Pyrophosphorsäure in gewöhnliche Phosphorsäure, mittelst Molybdänsäure eine Reaction erhalten. Dieselbe war jedoch nicht bedeutend genug, um eine quantitative Bestimmung der Phosphorsäure zuzulassen.

II. Fällung.

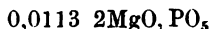
Die gut ausgewaschene phosphorsaure Ammon-Magnesia der ersten Fällung wurde nunmehr in 64 CC. Salzsäure aufgelöst, die Lösung mit 896 CC. Wasser verdünnt und mit 160 CC. Ammon wieder gefällt. Nach vierundzwanzig Stunden wurde der Niederschlag von dem Filtrat getrennt, und 1000 CC. des Filtrats eingedampft. Man erhielt einen Rückstand, der nach dem Glühen 0,0168 Gramm wog.

Hier wurde ebenfalls mit einer Flüssigkeit, die Salzsäure, Ammon und Wasser in denselben Verhältnissen enthielt, ein Gegenversuch angestellt.

1000 CC. einer solchen Flüssigkeit ergaben 0,0042 Gramm geglähten Rückstand (in demselben war Schwefelsäure zu erkennen). Nach Abzug dieser Menge bleibt also für die 1000 CC. Filtrat der zweiten Fällung ein Glührückstand von 0,0126, der nur aus dem Niederschlag erster Fällung aufgenommen sein konnte. Dieser Rückstand wurde nun auf Phosphorsäure untersucht.

Die Fällung mit Molybdän war derart, dass eine quantitative Bestimmung der darin enthaltenen Phosphorsäure möglich war.

Es wurden aus demselben erhalten:



In 70 CC. Filtrat wäre demnach eine Menge von phosphorsaurer Ammon-Magnesia gelöst, die 0,8 Mgrm. pyrophosphorsaurer Magnesia entsprechen würde.

Als Ergänzung zu vorliegendem Versuche wurde noch die Einwirkung verdünnten Ammons auf reine phosphorsaure Ammon-Magnesia untersucht.

Ein reiner Niederschlag von phosphorsaurer Ammon-Magnesia wurde mit verdünnter Ammonflüssigkeit (1:3) unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen. 1000 CC. des Filtrats wurden verdampft, der erhaltene geglähte Rückstand betrug 0,0074 Gramm. 1000 CC. verdünnter Ammonflüssigkeit hinterliessen beim Gegenversuch 0,0026 Gramm. Es bleibt somit für die ersteren ein Plus von 0,0048 Gramm. In demselben war die Phosphorsäure leicht zu erkennen und zu bestimmen.

Erhalten 0,0039 pyrophosphorsaure Magnesia.

In 250 CC. der als Waschwasser dienenden Flüssigkeit würde demnach — vollständige Sättigung derselben vorausgesetzt — eine nahezu 1 Mgrm. pyrophosphorsaurer Magnesia entsprechende Menge des Niederschlags übergehen.

Aus dieser Reihe von Versuchen ist nicht zu verkennen, dass bei geeigneter Behandlung der Niederschläge, Gegenwart einer grösseren Menge von Salmiak und Verwendung von nicht allzuviel Magnesiamixtur das Mitausfallen basischen Magnesiasulfates oder reiner Magnesia verhindert oder wenigstens auf ein Minimum reducirt wird. Andererseits gehen Theilchen der phosphorsauren Ammon-Magnesia vermöge ihrer wenn auch geringen Löslichkeit in das Filtrat und Waschwasser über. Diese entgegengesetzten kleinen Fehler compensiren sich fast vollständig, so dass die durch einmalige Fällung erhaltenen Resultate befriedigend sind. — Der Uebergang von phosphorsaurer Ammon-Magnesia in das Filtrat und Waschwasser findet in erhöhtem Maasse statt, wenn — wie diess Kubel empfiehlt — eine zweimalige Fällung vorgenommen wird. Die durch zweimalige Fällung erhaltenen Resultate habe ich daher in allen Fällen niedriger gefunden. Es erklärt sich diess leicht, weil nicht allein die Löslichkeit, wie schon erwähnt, vermehrt, sondern auch die Compensation durch mit niederfallende Spuren von Magnesiahydrat oder basisch schwefelsaurer Magnesia aufgehoben ist. Bei zweimaliger Fällung wäre dann wohl eine Correctur gerechtfertigt, ja nothwendig. Sie ist aber schwierig mit Genauigkeit durchzuführen, weil es nur schwer gelingt, die Verhältnisse von ammonhaltigem Wasser und Salmiak, welcher letztere die Lösungsfähigkeit erheblich steigert, genau zu bestimmen und vor Allem, weil man das Waschwasser nicht als gesättigte Lösung betrachten kann.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Casselmann.

Ueber das Auswaschen der Niederschläge. R. Bunsen*) hat eine höchst interessante Abhandlung über das Auswaschen der Niederschläge veröffentlicht, die wir, da ihr reicher Inhalt in allen Theilen von Wichtigkeit ist, in ihrer ganzen Ausdehnung hier folgen lassen:

Niederschläge werden entweder durch Filtration oder durch Decantation ausgewaschen, indem man den Theil der Flüssigkeit, welcher vom Niederschlage nicht mechanisch zurückgehalten wird, im ersteren Falle durch Abtropfen, im letzteren durch Abgiessen entfernt und, nachdem die Fällung jedesmal im aufgegossenen Wasser möglichst gleichförmig suspendirt worden, dieses Aufgiessen so lange wiederholt, bis die durch Auswaschung zu entfernenden Substanzen in der vom Niederschlage zurückgehaltenen Flüssigkeit auf einen als verschwindend klein zu vernachlässigenden Bruchtheil verringert sind.

Nennt man v das Volumen des in der Flüssigkeit zu Boden gesunkenen oder nach dem Abtropfen auf dem Filter zurückgebliebenen wasserdurchtränkten Niederschlags, V das beim Auswaschen jedesmal aufgegossene Wasservolumen, n die Anzahl der Aufgiessungen und $\frac{1}{a}$ den Bruch, welcher angiebt, der wievielste Theil der ursprünglich im wasserdurchtränkten Niederschlage enthaltenen Verunreinigung nach n Aufgiessungen noch übrig geblieben ist, so hat man

*) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 148 p. 269.

$$1. \quad \left(\frac{v}{v + V} \right)^n = \frac{1}{a}$$

Ist ferner die Summe der zu n Aufgiessungen verwandten Wasservolume W , also

$$2. \quad n V = W, \text{ so ist}$$

$$\left(1 + \frac{W}{n v} \right)^n = a \text{ oder}$$

$$3. \quad W = n v \left(\sqrt[n]{a} - 1 \right).$$

Differenzirt man W nach n und setzt man die Differentialquotienten gleich 0, so ergibt sich der Minimumwerth von W , wenn $n = \infty$

$$4. \quad W = v \log. \text{ nat. } a.$$

Niederschläge, wie man sie bei chemischen Analysen erhält, wird man immer als hinlänglich ausgewaschen betrachten können, wenn die darin vorhandene Verunreinigung bis auf $\frac{1}{100000}$ beseitigt ist. Setzt man daher $a = 100000$ und $v = 1$, so ergibt sich aus Gleichung 4 als Grenzwert des gesammten Wasservolumens, mit welchem ein Niederschlag bis auf $\frac{1}{100000}$ seiner Verunreinigung ausgewaschen werden kann, das elf und einhalbfache Volumen von demjenigen, welches der Niederschlag in der Flüssigkeit, worin er sich befindet, einnimmt. Diesem Minimum des Waschwassers nähert man sich um so mehr, je grösser die Zahl der Auswaschungen und je kleiner mithin die dabei jedesmal aufgegossene Wassermenge ist.

Da eine der erheblichsten Fehlerquellen bei analytischen Arbeiten entweder im unvollkommenen oder im zu lange fortgesetzten Auswaschen der Niederschläge liegt, so ist es von Wichtigkeit, sich jeden Augenblick von dem Fortgange der Auswaschung Rechenschaft geben zu können. Wendet man zu jedem Aufguss dasselbe Flüssigkeitsvolumen an und schätzt man das Wievielfache die aufgegossene Flüssigkeit von dem Volumen des darin zu Boden gesunkenen oder nach Abtropfung auf dem Filter zurückbleibenden Niederschlags beträgt, so findet man aus der nachstehenden, mit Hilfe der oben gegebenen Formeln berechneten Tabelle für diese in

Columnne I. verzeichneten Vielfachen	$\frac{V}{v}$	in Columnne II. die Anzahl der
Aufgüsse, welche nöthig sind, um die Verunreinigung des Niederschlags		bis auf $\frac{1}{100000}$, $\frac{1}{50000}$, $\frac{1}{20000}$, $\frac{1}{10000}$ zu verringern und in Col. III. das
Gesamtvolumen des von sämmtlichen Aufgüssen herrührenden Waschwassers.		

Auswaschung auf 1 100000			Auswaschung auf 1 50000			Auswaschung auf 1 20000			Auswaschung auf 1 10000		
I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.	I.	II.	III.
$\frac{V}{v}$	n	W	$\frac{V}{v}$	n	W	$\frac{V}{v}$	n	W	$\frac{V}{v}$	n	W
0,5	28,4	14,2	0,5	26,7	13,3	0,5	24,4	12,2	0,5	22,7	11,4
1	16,6	16,6	1	15,6	15,6	1	14,3	14,3	1	13,3	13,3
2	10,5	21,0	2	9,8	19,7	2	9,0	18,0	2	8,4	16,8
3	8,3	24,9	3	7,8	23,4	3	7,1	21,4	3	6,6	19,9
4	7,1	28,6	4	6,7	26,9	4	6,1	24,6	4	5,7	22,9
5	6,4	32,1	5	6,0	30,2	5	5,5	27,6	5	5,1	25,7
6	5,9	35,5	6	5,6	33,4	6	5,1	30,5	6	4,7	28,4
7	5,5	38,8	7	5,2	36,4	7	4,8	33,3	7	4,4	31,0
8	5,2	42,0	8	4,9	39,4	8	4,5	36,1	8	4,2	33,5
9	5,0	45,0	9	4,7	42,3	9	4,3	38,7	9	4,0	36,0
10	4,8	48,0	10	4,5	45,1	10	4,1	41,3	10	3,8	38,4
11	4,6	51,0	11	4,4	47,9	11	4,0	43,8	11	3,7	40,8
12	4,5	53,9	12	4,2	50,6	12	3,9	46,3	12	3,6	43,1
13	4,4	56,4	13	4,1	53,3	13	3,8	48,8	13	3,5	45,4
14	4,2	59,4	14	4,0	55,8	14	3,7	51,1	14	3,4	47,5
15	4,2	62,3	15	3,9	58,5	15	3,6	53,6	15	3,3	49,8
16	4,1	65,0	16	3,8	61,1	16	3,5	56,0	16	3,3	53,0
17	4,0	67,8	17	3,7	63,6	17	3,4	58,3	17	3,2	54,2
18	3,9	70,4	18	3,7	66,1	18	3,4	60,5	18	3,1	56,3
19	3,8	74,3	19	3,6	68,6	19	3,3	62,8	19	3,1	58,4

Handelt es sich um Decantationen im Becherglase, so geschieht die Volumenschätzung des Niederschlags und der Flüssigkeit durch einen an das Glas gehaltenen Papierstreifen, auf welchen man die Höhe des Niederschlags und der darüberstehenden Flüssigkeit anmerkt. Wird der Papierstreifen so zusammengelegt, dass jede einzelne Einfaltung die auf den Streifen angemerkte Höhe des Niederschlags hat, so giebt die Zahl der Einfaltungen weniger 1 das Argument in Columnne I. für die Zahl der vorzunehmenden Auswaschungen in Columnne II. Bei Auswaschungen im Trichter wendet man Filter an, deren Inhalt ein für allemal mit der Burette ausgemessen und neben dem Aschengehalt der Filter notirt ist. Hat man den Niederschlag auf's Filter gebracht und abtropfen lassen, so misst man mit einer kleinen graduirten Spritzflasche die zur Anfüllung

des den Niederschlag enthaltenden Filters nöthige Wassermenge v. Betrag der Inhalt des leeren Filters \mathfrak{B} , so giebt $\frac{v}{\mathfrak{B}-v} = \frac{V}{v}$ in Columne I. das Argument für die in Columne II. angegebene Anzahl der zur geforderten Auswaschung nöthigen Aufgüsse.

Ich ziehe den Gebrauch dieser Tabelle der üblichen Prüfung des Waschwassers durch Verdampfen auf einem Platinblech bei weitem vor, da diese letztere Prüfung nur bei fast ganz unlöslichen Fällungen ein untrügliches Kennzeichen der vollendeten Auswaschung gewährt, bei etwas löslicheren aber illusorisch ist.

Die auf das Filtriren bei dem bisherigen Verfahren zu verwendende Zeit ist eine so lange, und die dazu nöthige Menge der Waschwasser eine so grosse, dass sich das Bedürfniss einer Vereinfachung dieser bei analytischen Arbeiten immerwährend wiederkehrenden Operation im hohen Grade fühlbar macht. Folgende Methode, welche sich nicht auf eine Verdünnung, sondern auf eine Verdrängung der die zu beseitigenden Stoffe enthaltenden Lösung stützt, scheint mir alle Bedingungen in sich zu vereinigen, diesem Bedürfniss abzuhefen.

Die Schnelligkeit des Filtrirens hängt unter übrigen gleichen Umständen von der Differenz ab, welche zwischen den Drucken an der unteren und oberen Fläche der filtrirenden Flüssigkeit herrscht. Besteht das Filter aus einer sehr festen Substanz, deren Poren durch Druck und andere Einflüsse nicht verändert werden, so ist das Volumen der in der Zeiteinheit durchfiltrirten Flüssigkeit jener Druckdifferenz nahezu proportional, wie die folgenden Versuche mit reinem Wasser und einem Filter zeigen, das aus einer dünnen Platte von künstlichem Bimsstein hergestellt war. Der Trichter, welcher die luftdicht eingesetzte Bimssteinplatte enthielt, bestand aus einem graduirten cylindrischen Glasgefäss, dessen Stiel durch einen luftdicht schliessenden Caoutchoucpfropf in einen grossen dickwandigen Glaskolben mündete. In diesem Glaskolben wurden durch Luftverdünnung nach einem Verfahren, auf das ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen werde, die constanten, in Quecksilberhöhe gemessenen Druckdifferenzen p hergestellt und für jedes p die Zeit t in Secunden beobachtet, welche ein gleiches Volumen Wasser zur Filtration erforderte. Der Versuch gab:

I.		
p	t	pt
0 ^m , 179	19,7"	15,6
0 ^m , 190	81,0"	14,9
0 ^m , 282	52,9"	15,4
0 ^m , 472	33,0"	16,4.

Bei Filtrationen, wie sie nach dem bisher üblichen Verfahren bei analytischen Arbeiten vorkommen, pflegt p durchschnittlich nicht mehr als $0^m,004$ bis $0^m,008$ zu betragen. Man kann aus der Kleinheit dieser der Schnelligkeit des Filtrirens proportionalen Druckdifferenz ermessen, welche Vortheile es mit sich bringen würde, wenn es gelänge, diese Druckdifferenz in einfacher und praktisch leicht ausführbarer Weise bis zu einer Atmosphäre, also bis auf das Ein- bis Zweihundertfache zu steigern, ohne Gefahr zu laufen, die Papierfilter, die sich bei der chemischen Analyse nicht entbehren lassen, zu zerreißen. Die Lösung dieser Aufgabe gelingt sehr einfach und leicht, indem man die gewöhnlichen Glas-trichter so einrichtet, dass das Filter der Trichterwandung bis in die äusserste Spitze des Trichterconus hinein vollkommen anliegend gemacht werden kann. Man wählt zu diesem Zwecke einen Glasrichter aus, dessen in einem Winkel von 60 oder nahezu 60 Grad geneigte Wandflächen frei von Unebenheiten und Ausbauchungen sind, und bringt in denselben einen zweiten, äusserst dünnwandigen Platinrichter, dessen Wände auf das Genaueste dieselbe Neigung besitzen, wie der Glasrichter. Ein gewöhnliches Papierfilter, welches man sorgfältig in üblicher Weise dergestalt in diesen Trichter gebracht hat, dass es nach der Benetzung der Wandflächen überall anliegt, ohne Luftblasen unter dem Papier zu zeigen, trägt, wenn es mit Flüssigkeit gefüllt ist, den Druck einer, selbst mehrerer Atmosphären, ohne jemals zu zerreißen.

Den kleinen Platinrichter fertigt man sich leicht aus einem dünnen Platinblech auf folgende Weise: Man lackt in den sorgfältig ausgewählten Glasrichter ein den Wänden genau anliegendes Filter von Schreibpapier an seinem oberen Rande mit einigen Siegelacktropfen fest, durchtränkt dasselbe mit Oel und giesst es mit Gypsbrei, in den, so lange er noch flüssig ist, eine kleine Handhabe gesteckt wird, aus. Nach einigen Stunden lässt sich der von dem geölten Papier umgebene, dem Trichter genau entsprechende Gypsconus an der Handhabe herausnehmen. Derselbe wird nun mit seiner abermals aussen geölten Papierhülle in ein 4 bis 5 Centimeter hohes, mit Gypsbrei ausgefülltes Tiegelchen gesteckt, nach dem Erhärten des Gypsbreies wieder entfernt und alles den Gypsgüssen anhängende Papier abgenommen und nöthigenfalls durch Abreiben mit dem Finger beseitigt. Man erhält auf diese Weise einen massiven Conus und einen Hohlconus, die genau in einander passen und dem Neigungswinkel der Wände des Glasrichters auf das Vollkommenste entsprechen. Fig. 1 (Taf. IV.) stellt diese Gypsabgüsse dar. Um mit Hilfe derselben das Platinrichterchen anzufertigen, schneidet man das Fig. 2 in natürlicher Grösse abgebildete Stück Platinblech, von dem 1 Quadrat-

centimeter ungefähr 0,154 Grm. wiegt, aus und macht mit der Scheere vom Centrum a aus senkrecht auf die Sehne cd den Einschnitt a b. Nachdem das Platinblech durch Ausglühen in einer Lampenflamme weich gemacht, legt man den massiven Gypsconus so an dasselbe, dass dessen Spitze sich bei a befindet, drückt den Lappen abd der Gypsfläche genau an und wickelt den übrigen Theil des Platinblechs so dicht als möglich anschliessend ebenfalls um den Conus. Man vollendet die richtige Form, indem man das Trichterchen nach dem abermaligen Ausglühen dem Gypsconus wieder mit der Hand anschmiegt und diesen mit dem darauf steckenden Platintrichter in den Hohlconus unter festem Andrücken eindreht.

Der Platintrichter, welcher in seiner Spitze keine Licht durchlassende Oeffnung zeigen darf, besitzt schon ohne alle Löthung eine solche Festigkeit, dass man ihn unmittelbar zu allen Zwecken benutzen kann. Von noch grösserer Festigkeit erhält man ihn, wenn man das übereinanderliegende Platinblech an einer einzigen Stelle des Randes mit einem Körnchen Gold und Borax aneinander löthet. Hat sich die Gestalt dabei etwas verändert, so stellt man sie durch nochmaliges Eindrehen des Trichterchens in die Gypsform wieder her. Beim Gebrauch wird der Platintrichter in die Spitze des Glastrichters gebracht, das Papierfilter ganz in gewöhnlicher Weise trocken eingesetzt, nach dem Befeuchten durch Andrücken mit dem Finger von Luftblasen befreit und zum vollständigen Anliegen gebracht. Die so eingesetzten Filter ertragen, wenn man sie mit einer Flüssigkeit gefüllt hat, den vollen Druck einer ganzen Atmosphäre, ohne jemals zu zerreißen, und der Zwischenraum, welchen die dicht übereinander liegenden Wände des Platintrichterchens lassen, reicht vollkommen hin, einem kräftigen continuirlichen Wasserstrahl Durchgang zu gestatten.

Um Druckdifferenzen bis zu einer Atmosphäre erzeugen zu können, filtrirt man nicht in Bechergläser, sondern in starkwandige Glaskolben *), die mit einem doppelt durchbohrten Caoutchoucpropf verschlossen werden. In die eine Durchbohrung Fig. 3 wird der Trichter 5 bis 8 Centimeter tief mit seinem Stiel eingesenkt, von der anderen geht ein ebenfalls luftdicht unmittelbar unter dem Pfropfen mündendes, auf beiden Seiten offenes Glasrohr aus, auf welches man zur Herstellung der

*) Diese Filtrirkolben müssen bedeutend dickwandiger sein, als die gewöhnlichen Kochkolben, um vor dem Zerbrechen durch Luftdruck gesichert zu sein.

Druckdifferenz den Schlauch der gleich zu beschreibenden Wasserluftpumpe Fig. 4 steckt. Die Filtrirkolben stellt man in den Becher von Blech oder Porcellan Fig. 3, dessen conische Verengung innen mit drei dicken abwärts laufenden Tuchlappen oder Caoutchoucstreifen beklebt ist. Diese Aufstellung hat vor jeder anderen Haltervorrichtung den Vorzug, dass in ein und demselben Becher verschieden grosse Kolben von 0,5 bis 2,5 Liter Inhalt gleich feststehen, dass man durch Auflegen eines Tuches auf die Bechermündung vor den Folgen von Explosionen, welche durch unkundige und nachlässige Handhabung des Apparates entstehen könnten, geschützt bleibt.

Um die Druckdifferenz zum Filtriren hervorzubringen, kann man sich keiner der gebräuchlichen Luftpumpen, namentlich nicht der Quecksilberluftpumpe bedienen, da in den zu filtrirenden Flüssigkeiten nicht selten Chlor, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und andere Substanzen enthalten sind, welche die aus Metall bestehenden Theile des Apparates zerstören würden. Ich wende daher eine nach dem Principe der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe construirte gläserne Wasserluftpumpe an, die, wie ich glaube, für alle chemischen Zwecke jedem anderen Luftverdünnungsapparate vorzuziehen ist, in so weit es genügt, die Verdünnungen nicht weiter als bis auf 6 bis 12 Millimeter Quecksilberdruck zu treiben. Taf. IV. Fig. 4 zeigt die Einrichtung dieser Pumpe: Durch Oeffnen des Quetschhahns a gelangt das Wasser der Wasserleitung l in das erweiterte Glasgefäss b und fliesst durch das 8 Millimeter weite Bleirohr c ab. Dieses Bleirohr ist bis auf den Boden eines 30 bis 40 Fuss entfernten, auf dem Hofe des Laboratoriums befindlichen 36 Fuss tiefen Senklochs geleitet. Das in das Gefäss b luftdicht eingeschmolzene Rohr d reicht bis in das untere Ende des weiteren Rohres b und hat unten eine feine Oeffnung. Die obere Fortsetzung des Rohres d hat bei d₁ ein Seitenrohr, an dem sich das Quecksilbermanometer befindet und ist bei d₂ mit einem dickwandigen engen Caoutchoucrohr versehen, das man mit dem Gefässe, welches luftleer gemacht werden soll, durch Aufstecken auf das verjüngt zulaufende Rohr k verbindet. Zwischen der Luftpumpe und dem luftleer zu machenden Gefässe befindet sich der kleine gläserne Behälter f eingeschaltet, um darin, wenn man heisses Wasser zum Auswaschen benutzt, mit übergelassene Wasserdämpfe zurückzuhalten. Alle am Apparate befindlichen Caoutchoucverbindungen bestehen aus sehr dickwandigen Röhren mit nur grashalmdicken Oeffnungen. Die ganze Vorrichtung ist auf ein in der Wand befestigtes Brett so angeschraubt, dass zwischen je zwei Caoutchoucverbindungen niemals mehr als eine Anschraubung stattfindet, um zu verhindern, dass die Glasröhren durch Verziehen des Brettes sich

spannen und in Folge dessen zerbrechen. Lässt man das Wasser der Wasserleitung durch Oeffnen des Quetschhahns a bei c abfliessen, so saugt die mehr als 30 Fuss hohe hängend abfliessende Wassersäule die Luft aus der freien von Wasser umgebenen Oeffnung des Rohres d auf und führt sie in Form eines Strahls von Luftblasen mit sich fort. Bei voller Geschwindigkeit des Wasserabflusses gelingt es selbst durch eine 40 Fuss lange Wassersäule nicht, eine erhebliche Luftverdünnung zu erzeugen, weil die mit der Geschwindigkeit in einer raschen Progression wachsende Reibung, welche das Wasser an den Wänden des Bleirohres erleidet, gleich einem Gegendrucke wirkt. Es ist daher noch ein zweiter Quetschhahn bei g angebracht, mit dem man den Wasserzufluss ein für allemal so regulirt, dass diese Reibung durch langsameren Abfluss des Wassers hinlänglich verringert ist, um bei völliger Oeffnung des Hahnes a das Maximum der Luftverdünnung zu gestatten. Ein solcher ein für allemal mittels des Hahnes g gut regulirter Apparat pumpt in verhältnissmässig sehr kurzer Zeit beliebig grosse Gefässe genau bis zu dem Quecksilberdruck aus, welcher derjenigen Wasserdampftension gleich ist, die der Temperatur des in der Wasserleitung befindlichen Wassers entspricht. Dieser Druck beträgt bei den in meinem Laboratorium befindlichen, zum Filtriren benutzten sechs Luftpumpen nicht mehr als ungefähr 7 Millimeter im Winter und 10 Millimeter im Sommer. Die Filtration geschieht auf folgende Weise. Der in dem Becher stehende Glaskolben Fig. 3 wird durch Aufstecken des Schlauches h auf das etwas zugespitzte Rohr k mit der Luftpumpe verbunden, nachdem man zuvor den Hahn a geöffnet und das vollkommen an der Trichterwandung anliegende befeuchtete Filter mit Flüssigkeit gefüllt hat. Die über dem Niederschlage befindliche, aus dem Becherglase wie gewöhnlich zuerst aufgegonnene klare Flüssigkeit läuft schon nach wenigen Augenblicken in einem continuirlichen Strahl ab, so schnell oft, dass man mit dem Nachgiessen zu eilen hat, um das Filter stets vollgefüllt zu erhalten, was so viel als möglich geschehen muss. Ist die Fällung übergespült, so geht der Wasserstrahl nach und nach in einen Tropfenstrahl über, während das Manometer allmählig nicht selten bis zu einem ganzen Atmosphärendruck steigt. Man kann das Filter, und diess ist selbst zu empfehlen, bis auf ein Millimeter unter den Rand mit Niederschlag anfüllen; letzterer wird sehr bald durch den hohen bei der Filtration wirkenden Druck zu einer dünnen Lage zusammengepresst und dabei von Sprüngen durchzogen. Sobald die Flüssigkeit abgetropft ist und die ersten Spuren der Sprünge sichtbar werden, ist der Niederschlag so fest an das Filterpapier angesogen, dass er von vorsichtig zugegossenem Wasser nicht mehr aufgerührt wird. Die

Auswaschungen vollführt man dadurch, dass man die Trichter bis ein Centimeter hoch über den Filterrand mit vorsichtig von der Seite zugegossenem Wasser anfüllt, wozu man sich keiner Spritzflaschen, sondern eines kleinen Gefässes mit offenem Ausguss bedient. Ist die Auswaschung nach einer bis vier solcher Auffüllungen und die Abtropfung nach einigen Minuten vollendet, so lässt sich das in Folge der Auspressung unter hohem Druck schon halbtrockene Filter sogleich aus dem Trichter nehmen und ohne weiteres Trocknen mit dem darauf befindlichen Niederschlag im Tiegel glühen, wenn man dabei die weiter unten angegebenen Vorsichtsmaassregeln beobachtet.

Wären Papierfilter mit den darauf befindlichen Niederschlägen in Beziehung auf Porosität so unveränderlich, wie ein Bimssteinfilter, so würde den oben mitgetheilten Versuchen zufolge nach dem alten Filtrirverfahren einerseits und nach dem neuen andererseits die zum Filtriren nöthige Zeit sich umgekehrt verhalten, wie die in beiden Fällen in Betracht kommenden Druckdifferenzen, also für den Fall, dass man mit vollem Druck der Wasserluftpumpe arbeitet, etwa wie 740 zu 6, d. h. ein Niederschlag, dessen Auswaschung nach dem alten Verfahren eine Stunde Zeit erforderte, würde in höchstens 30 Secunden ausgewaschen sein. Hat man auf Bimssteinfiltern, wie sie weiter unten beschrieben werden sollen, Krystalle von Mutterlauge zu befreien, also z. B. krystallisirte Chromsäure mit concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure auszuwaschen, so nimmt in der That das Filtriren kaum eine längere Zeit in Anspruch, als man zum langsamen Uebergiessen von Flüssigkeiten aus einem Gefäss in das andere nöthig hat.

Bei Papierfiltern und Niederschlägen, welche die Filterporen verstopfen, lässt sich eine so ungewöhnliche Beschleunigung nicht mehr erwarten. Welche Ersparung an Zeit und Arbeit aber selbst dann noch unter den allerungünstigsten Umständen erreicht wird, mag folgendes Beispiel zeigen, zu dem ich den Niederschlag des Chromoxydhydrats gewählt habe, weil er zu denen gehört, welche sich am schwierigsten auswaschen lassen. Die zu den Versuchen benutzten, durch Behandeln von reinem chromsaurem Kali mit rauchender Salzsäure dargestellten Chromchloridlösungen wurden unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln mit Ammoniak gefällt und waren sämmtlich in einem Messgefäss auf die Weise abgemessen, dass ihr Gehalt an Chromoxyd bis auf eine Unsicherheit von höchstens 0,0001 Grm. verbürgt war. Das Flüssigkeitsvolumen, die Menge des zur Fällung verwandten Ammoniaks, die Zeit des Kochens und Absetzens, die Neigung der Trichterwände und die Grösse des Filters war bei allen Versuchen genau dieselbe. Sämmtliche Niederschläge wurden mit kochendem Wasser ausgewaschen, nach der Filterverbrennung noch

einige Minuten mit der Glasbläserlampe erhitzt, der Platintiegel durch eine gleich schwere Platinmasse bei der Wägung tarirt und die Ruhelage des Wagebalkens durch Schwingungen bestimmt.

Zunächst wurde versucht, einen der Niederschläge auf gewöhnliche Weise zu filtriren. $\frac{V}{v}$ war gleich 2 und daher nach der Tabelle 8,4 Aufgüsse erforderlich, um eine Auswaschung bis auf $\frac{1}{10000}$ zu erhalten. Es ergaben sich folgende Zeiten:

Ueberspülen aus dem Becherglase und Abtropfenlassen	40'
Erster Aufguss und Ablauf	48'
Zweiter Aufguss und Ablauf	70'
Dritter Aufguss und Ablauf	80'
Gesamtzeit des Auswaschens	238'

Der Versuch musste schon bei dieser dritten Auswaschung aufgegeben werden, da die Flüssigkeit anfang trübe durchs Filter zu laufen. Ein zweiter Versuch misslang aus demselben Grunde.

Es wurde darauf eine Auswaschung mit Decantation durch ein Filter versucht. Das Volumen des jedesmal aufgegossenen Wassers betrug das siebenfache Volumen des Niederschlags, der 30 Cubikcentimeter in der Flüssigkeit nach dem Absetzen einnahm. $\frac{V}{v}$ war daher 7 und die nöthige Zahl der Auswaschungen, um die Verunreinigungen auf $\frac{1}{50000}$ herabzubringen, 5,2. Die Zeiten waren folgende:

II.

Erster Aufguss abgesetzt und abfiltrirt	15'
Zweiter Aufguss abgesetzt und abfiltrirt	12'
Dritter Aufguss abgesetzt und abfiltrirt	18'
Vierter Aufguss abgesetzt und abfiltrirt	15'
Fünfter Aufguss abgesetzt und abfiltrirt	18'
Ueberspülen aus dem Becherglase	30'
Gesamtzeit des Auswaschens	108'
Gewicht des Niederschlags	0,2458 Grm.
Menge des Waschwassers n V	1050 CC.

III.

Bei Wiederholung des Versuchs mit siebenmaliger Auswaschung unter sonst gleichen Umständen ergab sich:

Gesamtzeit des Auswaschens	140'
Gewicht des Niederschlags	0,2452 Grm.
Waschwasser	1200 CC.

IV.

Eine zehnmalige Auswaschung ergab:

Gesamtzeit der Auswaschung	180'
Gewicht des Niederschlags	0,2443 Grm.
Waschwasser	1750 CC.

Die Filtration mit Platinconus und Wasserluftpumpe lieferte dagegen folgendes Ergebniss:

V.

Ueberspülen aus dem Becherglase mit 17 CC.

Wasser und Abtropfenlassen	6'
Erster Aufguss mit 25 CC. Wasser	2'
Zweiter Aufguss mit 25 CC. Wasser	3'
Dritter Aufguss mit 25 CC. Wasser	2'
Vierter Aufguss mit 25 CC. Wasser	2'
Fünfter Aufguss mit 25 CC. Wasser	2'
Niederschlag trocken gesogen	2'
Gesamtzeit des Auswaschens	19'
Gewicht des Niederschlags	0,2435 Grm.
Menge des Waschwassers	142 CC.
Manometer stieg auf	0 ^m ,576 Quecksilberdruck.

VI.

Ueberspülen aus dem Becherglase mit 18 CC.

Wasser und Abtropfenlassen	8'
Erster Aufguss mit 25 CC. Wasser	4'
Zweiter Aufguss mit 25 CC. Wasser	5'
Dritter Aufguss mit 25 CC. Wasser	5'
Vierter Aufguss mit 25 CC. Wasser	5'
Niederschlag trocken gesogen	1'
Gesamtzeit des Auswaschens	28'
Gewicht des Niederschlags	0,2434 Grm.
Menge des Waschwassers	118 CC.
Manometer stieg auf	0 ^m ,600 Quecksilberdruck.

VII.

Ueberspülen mit 20 CC. Wasser und Ablaufen-
lassen

lassen	4'
Erster Aufguss mit 25 CC. Wasser	3'
Zweiter Aufguss mit 25 CC. Wasser	3'
Dritter Aufguss mit 25 CC. Wasser	3'
Niederschlag trocken gesogen	3'
Gesamtzeit des Auswaschens	16'

Gewicht des Niederschlags	0,2432 Grm.
Menge des Waschwassers	95 CC.
Manometer stieg auf	0 ^m ,584 Quecksilberdruck.

VIII.

Ueberspülen mit 25 CC. Wasser und Abfließen lassen

lassen	8'
Erster Aufguss mit 25 CC. Wasser	5'
Zweiter Aufguss mit 25 CC. Wasser	5'
Niederschlag trocken gesogen	3'

Gesamtzeit des Auswaschens

Gewicht des Niederschlags	0,2435 Grm.
Menge des Waschwassers	72 CC.
Manometer stieg auf	0 ^m ,593 Quecksilberdruck.

IX.

Ueberspülen mit 15 CC. Wasser und Abfließen lassen

lassen	7'
Einziger Aufguss	3'
Niederschlag trocken gesogen	2'

Gesamtzeit des Auswaschens

Gewicht des Niederschlags	0,2439 Grm.
Menge des Waschwassers	41 CC.
Manometer stieg auf	0 ^m ,572 Quecksilberdruck.

X.

Ueberspülen mit 13 CC. Wasser und Abfließen lassen

lassen	5'
Einziger Aufguss mit 26 CC. Wasser	8'
Niederschlag trocken gesogen	1'

Gesamtzeit des Auswaschens

Gewicht des Niederschlags	0,2439 Grm.
Menge des Waschwassers	39 CC.
Manometer stieg auf	0 ^m ,530 Quecksilberdruck.

Durch Auswaschen mittelst Decantation nach dem gewöhnlichen Verfahren wurde mithin an Chromoxyd gefunden:

- II. 0,2458 Grm. durch 5 maliges Aufgiessen auf $\frac{1}{50000}$ ausgewaschen.
- III. 0,2452 Grm. durch 7 maliges Aufgiessen auf $\frac{1}{200000}$ ausgewaschen.
- IV. 0,2443 Grm. d. 10 maliges Aufgiessen auf $\frac{1}{100000000}$ ausgewaschen.
- 0,2451 Grm. im Mittel.

Durch Auswaschen mittelst der Wasserluftpumpe:

- V. 0,2435 Grm. durch 5 maliges Aufgiessen ausgewaschen.
- VI. 0,2434 Grm. durch 4 maliges Aufgiessen ausgewaschen.
- VII. 0,2432 Grm. durch 3 maliges Aufgiessen ausgewaschen.
- VIII. 0,2435 Grm. durch 2 maliges Aufgiessen ausgewaschen.
- IX. 0,2439 Grm. durch 1 maliges Aufgiessen ausgewaschen.
- X. 0,2439 Grm. durch 1 maliges Aufgiessen ausgewaschen.

0,2436 Grm. im Mittel.

Die Auswaschungen mit der Wasserluftpumpe gaben als wahrscheinlichsten Werth des in den Lösungen enthaltenen Chromoxyds 0,2436 Grm., die Auswaschungen nach dem alten Verfahren durch Decantation den etwas höheren 0,2451 Grm. Dieser Ueberschuss von 1,5 Milligramm zeigt, dass die Adhäsion der Salzlösung am Niederschlag und am Filterpapier, nach dem neuen Verfahren des Verdrängens und Auspressens, bei höherem Druck besser überwunden wird, als bei dem bisher üblichen Auswaschen durch blosse Verdünnung, und dass mithin das neue Verfahren ein vollständigeres Auswaschen bewirkt, als das alte. Das alte Verfahren der Decantation erfordert bei einer Auswaschung bis auf $\frac{1}{50000}$ 108 Minuten und 1050 CC. Waschwasser, das neue dagegen nur 12 bis 14 Minuten und dabei nicht mehr als 39 bis 41 CC. Waschwasser.

Wollte man einen wie gewöhnlich filtrirten Niederschlag unmittelbar nach der Abtropfung sogleich im Platintiegel erhitzen, so würde ein Verspritzen desselben unvermeidlich sein. Man hat sich daher bisher genöthigt gesehen, die Filter mit der darin befindlichen Substanz vor der Behandlung im Platintiegel zu trocknen. Bei Chromoxydhydrat, dessen Menge 0,2436 Grm. wasserfreiem Chromoxyd entspricht, beträgt die Zeit dieses Trocknens, selbst wenn man die Erhitzung im Wasserbade bei 100° C. bewirkt, nicht weniger als 5 Stunden; dabei ist das Uebertragen des trockenen Niederschlags in den Platintiegel, das Veraschen des Filters und das allmälige Anwärmen und Glühen höchst mühsam, zeitraubend und lästig. Alle diese Weitläufigkeiten fallen bei der Filtration unter hohem Druck hinweg. Die Niederschläge befinden sich nach ein bis fünf Minuten langem Verweilen auf dem Filter sogleich in einem solchen Zustande der Trockenheit, wie er sonst nur durch sechs- bis achtstündiges Erwärmen in einem Trockenraum herbeigeführt wird, und können sogleich mit dem Filter im Platin- oder Porzellantiegel ohne alle Gefahr des Verspritzens gegläht werden, wobei sich die auffallende aber leicht erklärliche Erscheinung zeigt, dass die Verbrennung des Papiers ohne Flamme, ohne Rauch und ohne Funkensprühen erfolgt, wenn

man auf folgende Weise verfährt: die nicht mit dem Niederschlage in Berührung gekommene Hälfte des Filters wird um den in der anderen Hälfte befindlichen Niederschlag in der Art fest herumgewickelt, dass der Niederschlag von einer vier- bis sechsfachen Lage reinen Papiers umgeben ist. Man bringt denselben in den schräg über der Lampe auf dem Drahtdreifuss liegenden Platin- oder Porcellantiegel, drückt ihn mit dem Finger etwas auf der Tiegelfläche an, lehnt den Deckel in bekannter Weise schräg an den Tiegelrand und beginnt die Erhitzung, wo der Deckel den Rand des offenen Tiegels berührt. Ob die Flamme richtige Grösse und Stellung hat, erkennt man daran, dass die Verkohlung des Filters ruhig, ohne Flamme und namhafte Rauchbildung vor sich geht. Schreitet die Verkohlung nur noch langsam oder gar nicht mehr fort, so rückt man die Flamme ein wenig nach dem Boden des Tiegels hin. Ist der Niederschlag nach einiger Zeit nur noch von einer Kohlenhülle umgeben, welche genau die Gestalt des ursprünglichen Filters, nur im verkleinerten Maassstabe, beibehält, so bringt man den ganzen vom Niederschlage eingenommenen Theil des stets offen erhaltenen Tiegels zum starken Glühen, bis auch die Kohlenhülle verbrannt und in eine weisse Aschenhülle verwandelt ist. Diese Verbrennungen gehen so ruhig vor sich, dass die den Niederschlag umhüllende Asche noch genau bis auf die kleinsten Falten die ursprüngliche Gestalt des Papierfilters besitzt. Zeigt die Asche an einzelnen Stellen noch eine dunkle Färbung, so reicht schon eine wenige Minuten lange Glüthung vor der Glasbläserlampe aus, dieselbe zum Verschwinden zu bringen. Diese Art der Filterverbrennung ist äusserst sicher und bequem; man hat nur Anfangs ein wenig Aufmerksamkeit auf das langsame Verkohlen des Papiers zu verwenden und kann den weiteren Verlauf der Operation ganz sich selbst überlassen.

Schleimige, pulverige, sandige und krystallinische Niederschläge, wie Thonerdehydrat, oxalsaurer Kalk, schwefelsaurer Baryt, Kieselerde, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia u. s. w. lassen sich mit gleicher Leichtigkeit auf diese Art behandeln, so dass auch in dieser Beziehung die Arbeit im Vergleich mit dem bisher üblichen Verfahren bedeutend abgekürzt und vereinfacht wird.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, dass die zum Filtriren und Trocknen der in Betracht gezogenen Niederschläge nöthige Zeit, welche nach dem alten Verfahren gegen 7 Stunden beträgt, durch das neue auf 13 Minuten verkürzt wird. Diese Zeitersparung ist für Niederschläge, die sich weniger schwierig als Chromoxydhydrat filtriren lassen, noch verhältnissmässig grösser. Namentlich ist dies bei geringen Fällungen der Fall, die in grossen Flüssigkeitsmengen suspendirt sind. Unter die-

sen Umständen läuft die klare, über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit in Gestalt eines starken Strahles so schnell ab, dass man dem Ablaufe mit dem Nachgiessen kaum folgen kann und die ganze Operation nicht viel mehr Zeit erfordert, als das Uebergiessen von Flüssigkeiten aus einem Gefässe in das andere. Dabei geht die Filtration durch das kleinste Filter eben so schnell vor sich als durch ein sehr grosses. Die Vortheile reichen aber noch weiter: die zur völligen Auswaschung nöthige höchst geringe Wassermenge macht die lästigen und Zeit raubenden Abdampfungen entbehrlich, welche unvermeidlich sind, um die durch die übliche Art des Filtrirens übermässig verdünnten Flüssigkeiten in der zur weiteren Bearbeitung geeigneten Concentration wiederherzustellen. Alle Verunreinigungen, welche sonst bei diesen Concentrationen aus der Substanz der Abdampfungsgefässe in die Flüssigkeiten der Analyse gelangen, bleiben bei dem neuen Verfahren ganz ausgeschlossen; auf der anderen Seite werden die Verluste, welche aus der geringen Löslichkeit der meisten Niederschläge entspringen, in Folge der ungewöhnlich kleinen zum Auswaschen nöthigen Wassermengen auf ein Minimum reducirt. Handelte es sich z. B. um die Analyse eines chromsauren Alkalis, dessen Chromsäuregehalt der bei den oben mitgetheilten Versuchen gefundenen Menge Chromoxyd (0,2436 Grm.) entsprechen mag, so würde zur Bestimmung des Alkalis nach dem gewöhnlichen Verfahren eine Abdampfung von ungefähr 1050 CC., nach dem neuen Verfahren dagegen nur eine solche von 40 CC. Waschwasser nöthig sein. Nun verdampft auf den besten Wasserbädern mit constantem Wasserniveau, wie ich sie in meinem Laboratorium benutzen lasse, in einer Porcellanschale unter den günstigsten Umständen 1 CC. Wasser in 27 Secunden. Die Verdampfung erfordert daher nach dem alten Verfahren gegen 8 Stunden, nach dem neuen 18 Minuten. Die bisher auf Filtriren, Auswaschen, Trocknen und Abdampfen insgesamt verwandte Zeit von 14 bis 15 Stunden verkürzt sich also auf 32 Minuten.

Mit diesem Resultate stimmen die Erfahrungen vollkommen überein, welche ich im Laboratorium, wo die neue Filtrirmethode seit einem halben Jahre allgemein befolgt wird, gemacht habe. Es hat sich gezeigt, dass in derselben Zeit, welche sonst eine einzige Analyse in Anspruch nahm, jetzt durchschnittlich deren drei bis vier ausgeführt werden können.

Ein anderer Vortheil, der nicht hoch genug angeschlagen werden kann, ergiebt sich aus der eigenthümlichen Beschaffenheit der unter so hohen Druckdifferenzen filtrirten Niederschläge. Durch das bisher unerlässliche Aufrühren des Filterinhalts leidet besonders bei Anwendung von heissem Wasser die Festigkeit der Filter in einer Weise, die nicht

selten selbst unter den Händen geübter Arbeiter eine Beschädigung des Papiers und ausserdem noch den Uebelstand zur Folge hat, dass der Niederschlag mit abgespritzten Papierfasern verunreinigt wird. Bei den Hydraten vieler dreisäuriger Oxyde, wenn dieselben zu einer weiteren Trennung wieder in Säuren gelöst werden, hindern diese Fasern, ähnlich wie Weinsäure, eine vollständige Ausscheidung bei späteren Fällungen, so dass z. B. bei der Trennung des Eisenoxys von Thonerde die letztere nicht selten eisenhaltig wird und bei der Ausscheidung mit Schwefelammonium eine schwarze Färbung zeigt. Die unter hohem Druck benutzten Filter gewinnen dagegen bedeutend an Dichte und Festigkeit, so dass selbst bei grobem, grauem, Löschpapier jene Verunreinigung nicht zu befürchten ist und man die Filter unmittelbar nach dem Ablauf der Flüssigkeit schon halb trocken aus dem Trichter entfernen kann. Selbst die schleimigsten Substanzen, wie Eisenoxydhydrat, Thonerde u. s. w., liegen als eine dünne, von Rissen durchzogene Schicht auf dem Papier und lassen sich unmittelbar nach beendeter Filtration so vollständig abbröckeln, dass das darunter befindliche Papier völlig weiss und rein erscheint. Welche Vortheile sich aus diesem Umstande ziehen lassen, wenn es darauf ankommt, auf Filtern gesammelte Niederschläge zur weiteren Bearbeitung in andere Gefässe zu übertragen, liegt auf der Hand.

Ganz unersetzliche Dienste aber leistet die Wasserluftpumpe, wo es sich darum handelt, Niederschläge oder krystallinische Ausscheidungen von syrupdicken Mutterlaugen zu trennen. Auf einem Filter von grobem grauem Löschpapier lässt sich der feste Zucker aus breiigem, zähflüssigem Honig so vollständig abfiltriren, dass man denselben als nur noch wenig gelblich gefärbte krümlige Substanz erhält, die schon durch einmaliges Umkrystallisiren aus Weingeist in kleinen, blendend weissen Nadeln dargestellt werden kann. Von besonderem Werthe ist es ferner, dass das Volumen der Niederschläge, besonders der voluminösen schleimigen, unter dem oft eine volle Atmosphäre betragenden Drucke um das drei- bis sechsfache kleiner ist, als dasjenige, welches sie nach dem gewöhnlichen Filtriren einnehmen, so dass drei- bis sechsmal kleinere Filter angewandt werden können und daher der Aschenrückstand drei- bis sechsmal kleiner ausfällt als sonst.

Da die beschriebene Luftpumpe durch corrodirende Dämpfe und Gase nicht leidet, so lässt sie sich zu Filtrationen von Flüssigkeiten benutzen, welche salpetrige Säure, schweflige Säure, rauchende Salpetersäure, Chlor, Brom, flüchtige Chloride u. s. w. enthalten. Ich bediene mich bei Darstellungen für solche Fälle einer eigenthümlichen Filtervorrichtung, welche Fig. 5 abgebildet ist. Dieselbe besteht aus einem vor der

Lampe geblasenen cylindrischen Gefäss, in dessen schwach conisch zulaufendem unterem Theile ein ungefähr 1 bis 2 Millimeter dickes, mit biegsamem langfaserigem Asbest wasserdicht eingesetztes Scheibchen von künstlichem Bimsstein, wie ihn die Handwerker zum Poliren benutzen, sich befindet. Dieser Apparat kann zu dem erwähnten Zwecke ganz wie die zu Druckfiltrirungen eingerichteten Trichter benutzt werden. Um die Bimssteinscheibchen leicht und in grösserer Anzahl in Vorrath herzustellen, lässt man sich Bimssteincylinder von dem erforderlichen Durchmesser auf der Drehbank anfertigen und zersägt dieselben mit einer feinen Handsäge auf der kleinen Unterlage Fig. 6. Beim Sägen bewirkte kleine Unebenheiten beseitigt man mit einer groben Metallfeile.

Mittelt dieser Bimssteinfilter lassen sich viele Darstellungen ausführen, die auf andere Weise nicht bewerkstelligt werden können. Ich erwähne beispielsweise nur einer, nämlich der Gewinnung zolllanger Krystalle von chemisch reiner Chromsäure, die sich mit Hilfe der beschriebenen Filtrirvorrichtung in dem Zeitraum von nur einer Stunde bequem filtriren, auswaschen und trocknen lassen. Eine Lösung von 2 Theilen sauren chromsauren Kalis in 20 Theilen Wasser scheidet, mit 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure versetzt, nach 24 Stunden lange, fast demantglänzende Nadeln von wasserfreier Chromsäure aus. Die nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf das Bimssteinfilter Fig. 5 gebrachten Krystalle lassen sich mittelst der Wasserluftpumpe mit sehr wenig rauchender Salpetersäure, die keine Untersalpetersäure enthalten darf, in wenigen Minuten vollständig auswaschen. Verschliesst man darauf die obere Mündung der Röhre Fig. 5 mit einem Caoutchoucstöpsel, in welchem sich ein Chlorcalciumrohr befindet, und erhitzt man die Röhre mittelst der über dieselbe gesteckten Kupferblechhülse durch eine oder zwei auf die Arme gehängte Lampen auf 60° C. bis 80° C., während man mit der Wasserluftpumpe einen durch ein Chlorcalciumrohr getrockneten Luftstrom durch die Krystalle saugt, so erhält man die Säure in völlig trockenen, grossen, glänzenden Krystallen frei von allen Verunreinigungen.

Ich habe die Erfahrung gemacht, dass 5 bis 6 Wasserluftpumpen, die keinen grösseren Raum einnehmen, als eben so viele an der Wand hängende Barometer und deren jede mit Einschluss der Bleiröhren mit einem Kostenaufwande von etwa 8 Thalern herzustellen ist, für ein Laboratorium von 50 bis 60 Arbeitenden ausreichen. Verzichtet man auf eine Benutzung der Pumpen zum Zwecke der Abdampfungen im luftleeren Raume, wozu sie sich ganz besonders eignen, so genügt schon eine Fallhöhe von 10 bis 15 Fuss, um die Filtrationen nach dem beschriebenen

System ausführen und die Filter ohne vorheriges Trocknen sogleich verbrennen zu können.

Zum Zwecke der Filtrationen kann man sogar die Luftpumpe ganz entbehren. Jeder Apparat, durch welchen sich eine Druckdifferenz von etwa einer viertel Atmosphäre bequem hervorbringen lässt, genügt schon. Vortreffliche Dienste leistet z. B. die einfache, häufig in meinem Laboratorium benutzte Vorrichtung Fig. 7, welche Jeder leicht sich selbst herstellen kann. a, a_1 sind zwei gleich grosse, etwa 2 bis 4 Liter fassende, dicht über dem Boden mit einem Hahn zur Regulirung des Wasserabflusses versehene Flaschen, deren eine a mit Wasser gefüllt ist. Wird a möglichst hoch, z. B. auf das Repositorium des Arbeitstisches, a_1 möglichst tief, z. B. auf den Fussboden gestellt, so bewirkt das bei geöffneten Hähnen durch das Caoutchoucrohr c abfliessende Wasser eine Luftverdünnung in der oberen Flasche. Um die dadurch gewonnene, gegen $0^m,2$ Quecksilberhöhe betragende Druckdifferenz zum Filtriren zu benutzen, braucht man nur die obere Flasche mit dem Filtrirkolben durch ein Caoutchoucrohr in Communication zu setzen. Ist das Wasser abgelaufen, so genügt es einfach, die obere Flasche an die Stelle der unteren und die untere an die Stelle der oberen zu setzen, um den Apparat von Neuem benutzen zu können. Schon ein geringerer Druck als $0^m,2$ genügt, um die Filter so ausgesogen zu erhalten, dass sie unmittelbar aus dem Trichter in den Platintiegel gebracht und verbrannt werden können. Was man selbst durch diese einfache Vorrichtung an Zeitersparniss erreichen kann, lässt sich aus folgendem mit derselben Chromoxydlösung wie früher angestellten Versuche entnehmen.

XI.

Ueberspülen mit 14 CC. Wasser und Ablaufen-

lassen 14'

Einziger Aufguss mit 26 CC. Wasser . . . 7'

Niederschlag trocken gesogen 4'

Gesamtzeit des Auswaschens 25'

Gewicht des Niederschlags 0,2435 Grm.

Menge des Waschwassers 40 CC.

Manometer stieg auf $0^m,184$ Quecksilberdruck.

Dieser Chromoxydgehalt von 0,2435 Grm. weicht von dem früher als Mittel aus sechs Versuchen zu 0,2436 Grm. gefundenen nur um 0,0001 Grm. ab und zeigt, dass schon bei $0^m,184$ Quecksilberdruck durch einmaligen Aufguss von 26 CC. Wasser die Auswaschung eine vollständige war und die Dauer der Filtration, im Vergleich mit der oben bei

0^m,53 bis 0^m,572 Druckdifferenz zu 12 bis 14 Minuten gefundenen bei der Druckdifferenz 0^m,184 nur auf 25 Minuten, also ungefähr auf das Doppelte sich verlängert. Die Abkürzung der oben als Beispiel gegebenen Analyse des chromsauren Kalis von 14 Stunden auf 32 Minuten, verkürzt sich daher für den vorliegenden Fall von 14 Stunden auf 44 Minuten.

Das Auswaschen mittelst zweier in verschiedenem Niveau aufgestellter Flaschen ist besonders Anfängern bei der qualitativen Analyse zu empfehlen. Der Untersuchende bedarf dabei nur eines einzigen Trichters, ist gezwungen, sorgfältig und reinlich zu arbeiten und sieht sich für das von Zeit zu Zeit erforderliche Umstellen der Flaschen reichlich entschädigt durch eine das vier- bis sechsfache betragende Ersparung an Zeit und Arbeit.

Die beschriebene Wasserluftpumpe dürfte in den chemischen Laboratorien bald eins der unentbehrlichsten Instrumente werden. Sie bietet nicht bloß zum Filtriren und zur Herstellung der zu Abdampfungen nöthigen luftverdünnten Räume das bequemste Mittel dar, sondern gestattet noch besondere Anwendungen, zu denen weder eine gewöhnliche, noch eine Quecksilberluftpumpe tauglich ist. So kann man mit Hilfe derselben jedes fertige Thermometer mit grosser Genauigkeit calibriren, und Spannkraftcurven flüchtiger, selbst corrodirender Stoffe, wie Brom, Chromoxychlorid u. s. w. nach einem höchst einfachen Verfahren bestimmen, welches kaum mehr Zeit und Arbeit in Anspruch nimmt, als gewöhnliche Kochpunktsbestimmungen.

Ich werde auf diese Anwendung des Instrumentes in einer anderen Mittheilung zurückkommen.

Ueber Filter. Nach Charles E. Avery*) kann man Filter, welche Flüssigkeiten rascher als die gewöhnlichen glatten Filter durchlaufen lassen, in der Weise anfertigen, dass man an dem Papier, nachdem es einmal zu einem halbkreisförmigen Segment zusammengelegt ist, anstatt in der allgemein üblichen Weise in der Mitte die eine Hälfte auf die andere umzufalten, auf jeder Seite eine Falte anbringt, die den vierten Theil des Halbkreises ausmacht und hierauf die beiden dadurch entstandenen Sektoren von 45° auf einander umlegt. Das Filter wird beim Einlegen in den Trichter geöffnet, ohne dass man die Falten verletzt. — Bei drei Filtrirversuchen mit solchen Filtern erhielt der Verf. in derselben Zeit,

*) Americ. Journ. of Pharm. (III) 16. p. 200.

in welcher ein gewöhnliches glattes Filter 100 Maasstheile Flüssigkeit durchfliessen liess, 111, 133 und 205 Theile. Bei einem anderen Versuche verwechselte er zwei glatte Filter, durch welche in gleichen Zeiten gleiche Flüssigkeitsmengen durchfiltrirt waren, in ihren Trichtern und fand, dass das eine nun 33 pCt. weniger lieferte als das andere. Er trocknete dasselbe, faltete es in der beschriebenen Weise um und legte es wieder in denselben Trichter, worauf 32 pCt. mehr hindurchliefen, als durch das zweite. — Der Verf. hat auch Versuche über den Einfluss der Weite der Trichterröhre, sowie äusserer faltiger Filter von größerem Papier, in die die eigentlichen Filter hineingelegt werden, oder von äusseren Filtern mit Einschnitten etc. etc. auf die Beschleunigung des Filtrirgeschäftes angestellt. Bezüglich dieser Versuche und ihrer Resultate müssen wir auf unsere Quelle verweisen.

Ueber die Anwendung des Principis der Aräometrie bei der quantitativen chemischen Analyse. W. Gintl *) benutzt, hierzu ein Instrument, welches als eine Combination eines Gewichtsaräometers mit einem Scalenaräometer bezeichnet werden kann. Im Allgemeinen stimmt der Apparat seiner Form und Einrichtung nach mit dem bekannten Nicholson'schen Aräometer überein. Das an beiden Enden konisch zulaufende, aus möglichst dünnem Blech angefertigte Gefäss — „der Schwimmcylinder“ — besteht aus zwei Theilen, von denen der obere sich wie der Deckel einer Federbüchse wasserdicht auf den unteren aufschieben lässt, A, A in Fig. 2 Taf. III., und hat im geschlossenen Zustande, von a bis b gemessen, eine Länge von 23 bis 24 CM. und einen Durchmesser von $3\frac{1}{2}$ bis 4 CM. Die Länge des bei b abschraubbaren Stäbchens k — des Halstheils, von welchem man übrigens zweckmässig mehrere Exemplare verschiedenen Calibers vorrätig hält, — beträgt 17 bis 18 CM., seine Breite etwa 4 MM. und seine Dicke $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{4}$ MM. Die Länge der an der breiten Seite aufgetragenen hunderttheiligen Scala ist 15 CM., so dass jeder Theil derselben $1\frac{1}{2}$ MM. umfasst. Der Nullpunkt der Scala befindet sich etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 CM. über dem Ansatzpunkte des Halstheils bei b. Die einzelnen Scalentheile sind entweder nur Hundertstel, oder jeder derselben ist nochmals in Viertel getheilt. Das leichte, bequem abnehmbare Schälchen h hat $2\frac{1}{2}$ bis 3 CM. Durchmesser.

*) Berichte der königl. böhm. Gesells. der Wissensch. Naturwiss. mathem. Sect. 20. April 1868. p. 3.

Fresenius, Zeitschrift. VIII. Jahrgang.

Der Verf. hatte bei der Construction des Apparates vornehmlich den Vortheil des technischen Chemikers im Auge, dem häufig keine, oder doch selten eine gute Wage zu Gebote steht, und dem darum zu thun ist, in möglichst kurzer Zeit und mit der geringsten Mühe quantitative Werthbestimmungen auszuführen, und gedachte dabei zumal solcher Bestimmungen, die sich leicht auf Gewichtsverluste oder Gewichtszunahmen reduciren lassen. — Die Art und Weise, wie mit dem Instrument gearbeitet werden soll, erläutert er beispielsweise an der Bestimmung des Wassergehaltes einer Gypssorte. Man bringt zu dem Ende in den Hohlraum des Apparates, den man ein für allemal durcheingebrachte Schrotkörner so weit belastet hat, dass er im Wasser etwas über drei Viertel der Länge des Schwimmcyinders einsinkt, einen für die Vornahme der Entwässerung bestimmten Tiegel und senkt nun das wohl geschlossene Gefäss in ein mit Wasser gefülltes, genügend hohes und weites Cylinder-glas. Auf das Schälchen h wird sodann ein für die Aufnahme des Gypses bestimmtes Gefäss, ein dünnes Uhrgläschen, eine Scheibe Glanzpapier u. s. w. gelegt nebst so viel Schrotkörnern oder Eisenfeilspänen, dass das Instrument genau bis zum Nullpunkt der Scala einsinkt. Dieses Einstellen des Instrumentes lässt sich bei einiger Uebung, namentlich bei Anwendung feiner Eisenfeilspäne leicht mit ziemlicher Genauigkeit erzielen, zumal wenn man in der Weise abliest, dass man das Auge in die Ebene des Flüssigkeitsniveaus bringt und den Moment des Erscheinens des betreffenden Theilstriches unter dem Niveau als Normale festhält. Hierauf bringt man auf das Uhrgläschen langsam und in kleinen Portionen so viel Gyps, bis das Instrument eben bis zum Theilstriche 100 einsinkt und diesen Stand constant beibehält. Man nimmt nunmehr das Uhrgläschen mit Gyps von dem Schälchen h ab, entfernt das Instrument selbst aus dem Wasser, trocknet von Aussen gut ab und bringt, nachdem man den im Inneren des Schwimmcyinders befindlichen Tiegel aus diesem entnommen, die auf dem Uhrgläschen enthaltene Gypsmenge — natürlich mit Vermeidung eines Gewichtsverlustes — in denselben und vollführt die Entwässerung auf die geeignete Weise. Nach Vollendung dieser Operation stellt man den erkalteten Tiegel wieder in den Schwimmcyylinder und senkt das verschlossene Instrument im Uebrigen unter derselben Belastung, welche vorher für die Einstellung auf den Nullpunkt der Scala erforderlich war, wieder in das Wasser, worauf sich der Procentgehalt an Wasser im Gyps aus der Anzahl der Theilstriche ergibt, um welche das Instrument weniger tief als bis zum Theilstrich 100 einsinkt.

Ist das Instrument nur irgend gut gearbeitet, ist es ferner so be-

lastet, dass es völlig lothrecht schwimmt, und ist der Halstheil desselben möglichst gleichmässig, sowie die Scalentheilung richtig, so sind, sofern die Temperatur des Wassers sich zwischen dem Anfangs- und Endversuche nicht wesentlich geändert hat, die in solcher Weise erzielbaren Resultate mehr als hinreichend genau, um mit den mittels einer guten Wage erreichten gut übereinzustimmen. Verringerung der Dicke des Halstheiles und Verlängerung desselben, und somit auch der Scala, werden natürlich noch zur Vermehrung der Genauigkeit der Resultate beitragen können, namentlich wenn man die Grösse der unvermeidlichen Fehler bestimmt und in Rechnung bringt. Zur Beseitigung der Fehler, welche aus der ungleichen Dicke verschiedener Parthien des Halstheils und aus den Mängeln der Scalentheilung entstehen können, empfiehlt der Verf. ein- für allemal eine corrigirte Scala herzustellen, indem man die einem der Scalentheile entsprechende Belastung ermittelt und mit dieser Grösse alle anderen Scalenintervalle vergleicht. — Schwankungen der Temperatur der Flüssigkeit während der zwischen einem Anfangs- und Endversuch verstreichenden Zeit werden im Allgemeinen so gering sein, dass sie kaum in die Wagschale fallen, und für Bestimmungen, die keinen hohen Grad von Genauigkeit erfordern, namentlich wenn der zwischen den beiden Versuchen liegende Zeitraum nicht bedeutend ist, vernachlässigt werden können, umsomehr, als sie ja ohnedies, wenigstens theilweise, durch die gleichzeitige und in demselben Sinne erfolgende Volumensveränderung des Apparates compensirt werden dürften. Wollte man indess zum Behufe genauerer Bestimmungen eine Correctur für derartige Fehler eintreten lassen, so hätte man einfach die Temperaturveränderung ihrem Werthe nach zu bestimmen und die von der Grösse derselben abhängige Vermehrung oder Verminderung der Dichte der Flüssigkeit in Rechnung zu bringen. — Dass man Unreinheit des Schwimmgefässes (namentlich anhaftendes Fett) und Benetzung der über der Flüssigkeit befindlichen Parthie des Halstheils vermeiden muss, ist selbstverständlich.

Um Kohlensäurebestimmungen, Braunsteinprüfungen etc. mit dem Instrument ausführen zu können, construirte der Verf. noch den in Fig. 3, Taf. III. abgebildeten Apparat. Zwei cylindrische Glasgefässe B und C durch gut schliessende Korkpfropfen verschliessbar, sind mittelst der durch Bohrungen der Pfpöpfe hindurchgehenden, gut eingepassten Glasröhren aaa und bbb mit einander so verbunden, dass das kleinere B über dem weiteren C steht und getragen wird. Beide Röhren, aaa sowohl wie bbb, münden in das Gefäss B unmittelbar unter dem Pfpופן, während aber bbb frei in das grössere Gefäss C hineinragt und hier nahe beim Boden des Gefässes mündet, führt das Rohr aaa, nachdem es

den Pfropfen des Gefässes C durchsetzt hat, in ein kleineres eben auch durch einen Pfropfen verschliessbares Gefäss D, und reicht bis nahe an den Boden dieses Gefässes. Durch ein zweites kurzes Röhrenstück ee communicirt dieses Gefäss D mit der äusseren Atmosphäre, während es andererseits, wenn die Pfropfen aufgesetzt werden, durch diese Röhrenverbindungen gehalten, in das Innere des Gefässes C etwas excentrisch zu stehen kommt. Durch das stumpfwinklig gebogene Rohr ddd wird für das Gefäss C, durch das gerade Röhrenstück ii für das Gefäss B die Verbindung mit der äusseren Atmosphäre hergestellt. Der Zwischenraum zwischen den Gefässen B und C muss so gewählt sein, dass man das Gefäss B, während man den Pfropfen desselben festhält, bequem abnehmen kann. Soll der Apparat gebraucht werden, so füllt man das Gefäss D bis etwa über die Hälfte mit conc. Schwefelsäure (beziehungsweise mit conc. Salpetersäure), den durch das Gefäss D nicht erfüllten Raum des Gefässes C mit Chlorcalciumstückchen, in das Gefäss B aber bringt man etwas Wasser und setzt nun sämtliche Pfropfen auf. Um nun eine Kohlensäurebestimmung auszuführen, verfährt man in folgender Weise: Man bringt den, wie oben angegeben, gefüllten Kohlensäurebestimmungs-Apparat in den Hohlraum des Instrumentes, verschliesst dieses, setzt das für die Aufnahme der zu untersuchenden Substanz bestimmte Uhrgläschen o. d. a. auf, senkt das Instrument in den mit Wasser gefüllten Cylinder und belastet noch so weit, bis es zur Marke 0 der Scala einsinkt. Man legt nun wieder auf das Uhrgläschen vorsichtig soviel von der zu untersuchenden Substanz auf, bis das Instrument bis zum Theilstrich 100 der Scala einsinkt. Die so abgemessene Substanz bringt man nunmehr in das Gefäss B des inzwischen wieder aus dem Instrumente entnommenen Kohlensäurebestimmungs-Apparates, setzt den Pfropfen desselben alsdann wieder gut auf, und schliesst die Aussenmündung des Röhrchens ii mit einem kleinen Wachspfröpfchen. Saugt man nun mittelst eines an das Rohr ddd angesetzten Cautchoucschlauches vorsichtig Luft aus dem Gefässe C, so steigt die Säure aus dem Gefässe D durch das Rohr aaa nach aufwärts, gelangt so in das Gefäss B und in Berührung mit der zu zersetzenden Substanz, während die durch die Zersetzung frei gewordene Kohlensäure durch das Rohr bbb in das Gefäss C gelangt, und nachdem sie durch das in diesem enthaltene Chlorcalcium getrocknet wurde, durch ddd entweicht, oder sie tritt, wenn man nach dem Saugen die Mündung von ddd verschliesst, durch das Rohr aaa in das Gefäss D und entweicht, durch den Rest der in diesem Gefässe enthaltenen Schwefelsäure getrocknet, durch das Rohr ee. Nachdem so die Zersetzung der betreffenden Substanz völlig erreicht ist, entfernt man durch Saugen bei ddd, während das Wachspfröpfchen

bei ii entfernt wird, oder durch Saugen bei ee, während ii geschlossen bleibt, den Rest der Kohlensäure aus dem Apparate, bringt denselben, nachdem er gehörig erkaltet ist, wieder in das Instrument, senkt dieses gehörig verschlossen und unter derselben Belastung, wie sie vor dem Versuche zum Einsenken auf die Marke 0 nöthig war, in die Flüssigkeit, und liest, nachdem dasselbe einen constanten Stand angenommen hat, an der Scala den Theilstrich ab, bis zu welchem das Instrument nunmehr einsinkt. Die Anzahl der Theilstriche, die über dem Flüssigkeitsniveau erscheinen, ist gleich der Anzahl der Procente an Kohlensäure in der untersuchten Substanz.

Es mögen hier die Resultate einiger vergleichender Bestimmungen, die der Verf. mit dem in Rede stehenden Instrumente angestellt hat, einen Platz finden. — In einer Probe calcinirter Soda, deren Kohlensäuregehalt er mittelst eines Geissler'schen Kohlensäure-Bestimmungssapparates auf dem Wege der Wägung = 39,75 und 39,48% bestimmt hatte, fand er mit dem in Rede stehenden Instrumente 39,5% CO_2 . — In einer Probe kohlensauren Kalkes fand er an der Wage den Gehalt an Kohlensäure = 41,9%, an dem Instrumente = 41,5%. — In einer Probe verdorbener caustischer Magnesia betrug der an der Wage ermittelte Kohlensäuregehalt 4,48%, am Instrumente fanden sich 5%. — Den Silbergehalt in reinem äpfelsaurem Silberoxyd fand Verf. an der Wage = 62,14%, an dem Instrumente = 61,5%. — Den Aschengehalt eines Druckpapiers fand er an der Wage = 0,87%, am Instrumente = 1%.

Obwohl die sämmtlichen angeführten Zahlen an einer corrigirten Scala abgelesen sind, so dürften sie doch einen genügenden Beleg für die Brauchbarkeit des Instrumentes abgeben, und das um so mehr, als die Differenz der abgelesenen gegen die gefundenen Werthe durchschnittlich nicht mehr als 0,3, im Maximum 0,5% betrug.

Schliesslich macht der Verf. noch auf einige Aenderungen aufmerksam, die sich an dem Instrumente, für das er mit Hinblick auf seine Verwendbarkeit zur Bestimmung relativer Mengenverhältnisse den Namen „Procentometer“ vorschlägt, mit Vortheil werden anbringen lassen. So wird es beispielsweise ganz vortheilhaft sein, wenn man am Ende des Halstheiles statt des einfachen abnehmbaren Schälchens h ein leichtes, feststehendes Schälchen anbringt, das zur Aufnahme des zur Einstellung auf den 0 Punkt der Procentscala erforderlichen Belastungsmaterials zu dienen hätte, während sich als Träger für das zur Aufnahme der Substanz bestimmte Gefäss an dem ein wenig über dieses fixe Schälchen hinausragenden Halstheile ein Drahtkreuz oder dergleichen zu befinden hätte. Dessgleichen dürfte es von Vortheil sein, an dem Unter-

ende des Schwimmcyllinders ein kleines Häkchen anzubringen, das für den Fall der Bestimmung specifischer Gewichte fester Körper, die sich ja als relative Bestimmung mit dem Procentometer gut ausführen lassen muss, zur Befestigung eines kleinen Schälchens zu verwenden wäre.

Zum Schluss hebt der Verf. noch hervor, dass man das genaue Einstellen des Instrumentes auf 0 und 100, auch umgehen könne, dann aber eine kleine Berechnung ausführen müsse; denn wenn z. B. das nach Gutdünken belastete Instrument bis zum 10., nach Auflegen der zu untersuchenden Substanz bis zum 126. — vorausgesetzt, dass die Länge der Scala das ermögliche — und nach Vollendung des Versuches etc. etc. bis zum 69. Theilstrich einsinke, ergebe sich der procentische Gewichtsverlust aus der Proportion $116:57 = 100:x$.

Ueber Abänderungen an verschiedenen Gaslampen. In dem officiellen Bericht des österreichischen Central-Comité's über die Pariser Industrieausstellung vom Jahre 1867 hat A. Bauer *) ausser anderen Gegenständen auch die kleineren chemischen Apparate, welche sich in der Ausstellung vorfanden, behandelt und dabei einige Abänderungen an Gaslampen beschrieben, die wir im Nachstehenden mittheilen.

Wiesnegg in Paris hatte einfache Gasbrenner ausgestellt, welche im Allgemeinen nach Bunsen's Princip construiert waren, bei denen die Luft aber am unteren Ende der oben und unten ganz freien Brennröhre eintritt, während das Gas von der Seite zugeführt wird. Durch die Drehung des Gashahnes wird nicht nur der Gasstrom regulirt, sondern auch die zum Luftzutritt bestimmte untere Oeffnung des Brennröhres durch Verschieben einer Messingplatte gleichzeitig und in dem Maasse geschlossen oder geöffnet, wie die Gasleitungsröhre geschlossen oder geöffnet wird, so dass für viel Gas auch viel Luft und für wenig Gas auch wenig Luft in die Brennröhren eintritt. Diese Brenner sollen vorzüglich sein, nie zurückschlagen, immer eine schön blaue Flamme liefern und haben überdiess den Vortheil, sich durch darüber hinabgegossene Flüssigkeit nicht zu verstopfen.

Mechanicus Leopolder in Wien hat einen Ofen zum Erhitzen von Glasröhren bei Elementaranalysen etc. construiert, der die Eigenthümlichkeit zeigt, dass bei demselben alle Hähne vermieden sind, — Fig. 9 zeigt eine perspectivische Ansicht und einen senkrecht auf die Längsachse geführten Durchschnitt eines Theiles des Ofens, Fig. 10 stellt den untern Theil desselben im verticalen Durchschnitt dar.

Die Brennröhren sind selbstständig auf einer eigenen Eisenschiene

* Lieferung 15. pag. 264.

befestigt und mithin von der horizontalen Hauptgasröhre völlig getrennt. Diese letztere Röhre ist an ihrer oberen Seite mit eben so viel Löchern versehen, als Brenner vorhanden sind, und jedes Loch befindet sich unterhalb je eines Brenners. Durch dieses Loch strömt nun das Gas aus und tritt gleichzeitig mit der zur vollständigen Verbrennung desselben nöthigen Luft in das untere Ende des Brennerrohres ein. Ueber diesem Ende des Brenners ist ein zweites kurzes Röhrchen verschiebbar, welches, wenn es ganz hinabgeschoben wird, den Luftzutritt völlig verhindert, da es dann bis an das horizontale Hauptgasrohr reicht und vermöge seines sattelförmig ausgeschnittenen Endes genau auf dasselbe passt. Es ist einleuchtend, dass durch Heben und Senken dieses Röhrchens die Menge der zu dem Gas zutretenden Luft regulirt werden kann. Um die Menge des austretenden Gases zu reguliren und dasselbe auch ganz abzusperren, sind über jedes einzelne der am Hauptgasrohre angebrachten Löcher Messingringe geschoben, welche aneinander anschliessen, mit kurzen parallelen Spaltöffnungen versehen sind und durch die (in den Fig. 9 u. 10 dargestellten) Seitenarme auf- und abbewegt werden können.

Wenn ein solcher Seitenarm nach aufwärts gerichtet ist (Fig. 9 rechts), so ist der Ring völlig über das Gasausströmungsloch geschoben und die Ausströmung ganz verhindert; in dem Maasse aber, als dieser Arm nach abwärts bewegt wird, schiebt sich die oben erwähnte Spaltöffnung über das Gasausströmungsloch des Hauptrohres, der Austritt des Gases ist ermöglicht und findet in dem Maasse statt, als die Spaltöffnung sich über das runde Loch schiebt, bis endlich bei der horizontalen Stellung des Seitenarms (Fig. 9 links) das ganze Loch frei wird und die ganze Gasmenge entweichen kann. *)

Fig. 9.

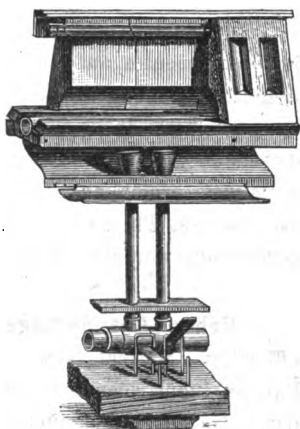
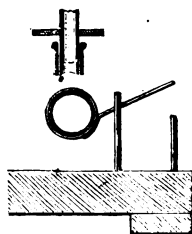


Fig. 10.

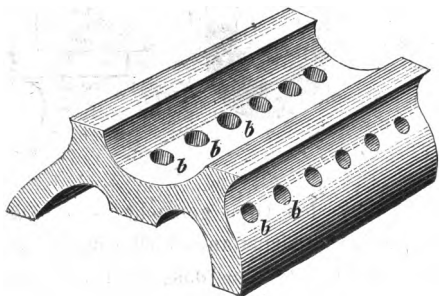


*) Der oben beschriebene Ofen war als Theil eines vollständig hergerichteten Apparats für Ausführung organischer Analysen ausgestellt. Die Zusammenstellung war nach v. Schrötter's Angaben gemacht und zeigte auch noch in einzelnen anderen Theilen von den gewöhnlichen abweichende Einrichtungen. Zur Befreiung des durch das Verbrennungsrohr zu leitenden Sauerstoffes von Kohlensäure und von Wasser, sowie zum Abschluss des Verbren-

Einen anderen Ofen zur Erhitzung von Röhren hatte J. Donny aus Gent ausgestellt. Bei der Construction desselben ist namentlich der Zweck verfolgt, der Röhre vor dem zu grellen Angriff der Flammen von unten Schutz zu bieten. *)

Seine Eigenthümlichkeit liegt darin, dass die Verbrennungsröhre c (Fig. 14 und 15) von einer Reihe neben einander gestellter, mit Löchern aa versehener Eisenstücke getragen wird, welche wieder mit Eisen- oder Thonstücken, die ebenfalls bei bb durchlöchert sind, bedeckt werden. Die heissen Verbrennungsgase der Flammen müssen durch diese beiden Systeme von Oeffnungen streichen und die Röhre

Fig. 14.



nungsrohrs nach hinten, waren die in Fig. 11 u. 12 abgebildeten Vorrichtungen bestimmt. Der Cylinder (Fig. 11) 35 CM. hoch und 8 CM. weit, sowie die beiden in seinem Stopfen eingekitteten, etwas weiten Glasröhren sind mit Natron-

Fig. 11.

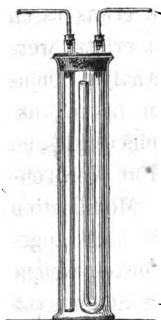


Fig. 12.

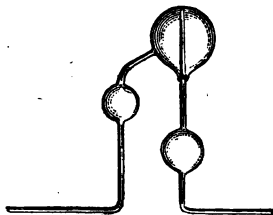
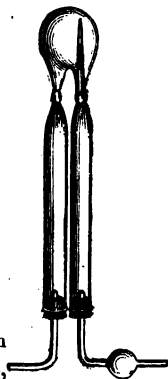


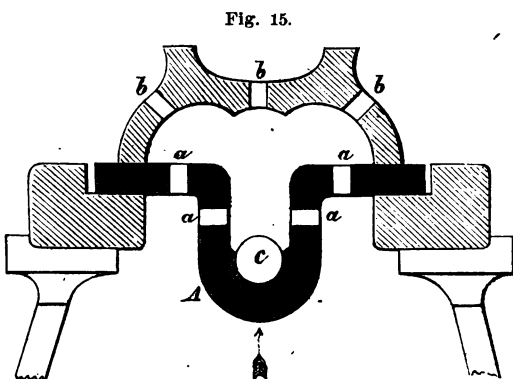
Fig. 13.



stücken gefüllt. Der Sauerstoff tritt aus dem Gasometer durch das Uförmig gebogene Rohr in den oberen Theil des Cylinders, senkt sich in letzterem nach unten, um durch das andere Rohr und durch den in Fig. 12 dargestellten Kugelapparat, welcher in seiner untersten Kugel einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure enthält, in das Verbrennungsröhr zu entweichen. — Der Apparat für die Wasserbestimmung hatte die in Fig. 13 abgebildete Form und enthielt in den beiden Röhren mit Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücke und in der Kugel einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure.

*) Vergl. die ähnliche Zwecke verfolgenden Einrichtungen von A. W. Hofmann. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 107. p. 37 und von Exlenmeyer. Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 139. p. 70; auch diese Zeitschrift 6. p. 110.

wird demnach von allen Seiten, und namentlich auch von oben erhitzt. Nach Versuchen, welche in A. Kekulé's Laboratorium mit dem Ofen angestellt worden sind, soll derselbe allen anderen Vorrichtungen für denselben Zweck vorzuziehen sein. — Der Verf. führt noch einige Mit-



theilungen an, welche ihm Kekulé über den Ofen gemacht hat. „Das chromsaure Bleioxyd schmilzt in der Röhre zunächst an der Oberfläche und kann sehr leicht zum Schmelzen gebracht werden, ohne dass die Röhre ihre Form ändert. Die aus Thon angefertigte Deckplatte wird anfangs in der durch die Fig. 14 angegebenen Stellung aufgesetzt. Die Flamme streicht dann durch alle vier Oeffnungen der Eisenstücke, welche die Rinne bilden. Später wird die Deckplatte umgekehrt. Man verschliesst so die äusseren Löcher und mässigt die Hitze. Der einzige Fehler, den der Ofen in der beschriebenen Form besitzt, ist der, dass sich die Hitze etwas rasch durch Leitung den Eisenstücken mittheilt, die noch nicht erhitzt werden sollen. Um diesen Uebelstand, welcher nur bei der Analyse flüchtiger Flüssigkeiten von Belang ist, zu heben, hat man nur nöthig, da, wo die Fortpflanzung der Wärme verhindert werden soll, einen kleinen Abstand zwischen den einzelnen Eisenstücken zu lassen. Für Verbrennung sehr flüchtiger Substanzen wird voraussichtlich eine Modification sehr gute Dienste leisten, die Donny in der letzten Zeit noch angebracht hat, und welche darin besteht, dass eins der Eisenstücke, welche den Canal bilden, so durchbohrt ist, dass es durch einen Strom von Wasser kalt gehalten werden kann. Dasselbe wird da eingeschaltet, wo man die Erhitzung unterbrechen will. Der Versuch hat gezeigt, dass sich so der hintere Theil des Verbrennungsrohres völlig kalt erhalten lässt, während man den vorderen zum Glühen erhitzt.“

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

W. Casselmann.

Spectrum des Berylliums. G. Klatzo *) hat eine Untersuchung über die Frage, ob die Beryllerde nach der Formel BeO oder nach der Be_2O_3 zusammengesetzt sei, durchgeführt und sich dabei für die erstere Annahme entschieden, weil die Beryllerde die Basen der Magnesiareihe ohne Aenderung der Krystallform und des Krystallwassergehaltes vertreten kann, weil die schwefelsauren Salze der Beryllerde bis 150° erhitzt, noch 1 Atom Wasser zurückhalten, welches analog dem Halbhydratwasser der Magnesiareihe durch schwefelsaures Kali ersetzt werden kann, und weil die Beryllerde, analog der Magnesia und dem Zinkoxyde, aus kohlensaurer Lösung als neutrales Salz krystallisirt, das mit kohlensaurer Alkalien gut krystallisirte Doppelsalze bildet. Gelegentlich dieser Untersuchung hat der Verf. das Spectrum des Chlorberylliums, als in einem rothen und einem intensiven grünen Streifen bestehend beobachtet, von denen ersterer von 32,5 bis 33, letzterer von 52 bis 52,5 der Scala reicht, wenn die Natriumlinie auf 40 und die charakteristische rothe Lithiumlinie auf 22 bis 23 fällt.

Trennung des Zinks von Kupfer. Die von A. W. Hofmann **) angegebene Trennungsmethode des Cadmiums vom Kupfer bewährt sich, nach G. C. Wittstein ***), auch für die Trennung des Zinks vom Kupfer. — Der Verf. erhitzte bei Analyse einer Bleisorte, worin ein kleiner Gehalt von Zinn, Kupfer und Zink zu bestimmen war, die, nach Abscheidung des Zinns und des Bleis in der gewöhnlichen Weise, aus ammoniakalischer Lösung durch Schwefelammonium gefällten Schwefelmetalle etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang mit verdünnter Schwefelsäure, sammelte das dadurch rein ausgeschiedene Schwefelkupfer auf einem gewogenen Filter, wusch, trocknete bei 100° und berechnete aus dem Gewicht das Metall. Die Zinklösung wurde mit kohlensaurem Natron heiss gefällt etc. etc.

*) Dissertation für die medicinische Facultät zu Dorpat 1868.

**) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 115 p. 286.

***) Vierteljahressch. f. prakt. Pharm. Bd. 17. p. 461.

Zur Trennung des Indiums vom Eisen. R. E. Meyer *) hat bei weiteren Untersuchungen über das Indium die Bestätigung der von ihm schon vor einiger Zeit **) ausgesprochenen Muthmaassungen erhalten, dass sich zur Trennung des Indiums vom Eisen das eigenthümliche Verhalten der Lösungen des ersteren benutzen lasse, mit Cyankalium eine weisse Fällung zu geben, welche sehr leicht im Ueberschuss des Fällungsmittels zu einer beim Kochen das Indium als Oxydhydrat abscheidenden Flüssigkeit löslich ist.

Er schreibt für die Ausführung der Trennung folgendes Verfahren vor:

„Die gemeinsam gefällten Oxyde des Indiums und Eisens werden in Schwefelsäure gelöst; die Lösung in der Hitze mit Soda annähernd neutralisirt und wenige Minuten zur Vertreibung der Kohlensäure gekocht. Nach dem Erkalten wird Cyankalium bis zur stark alkalischen Reaction hinzugesetzt. Es entsteht eine tiefrothe Lösung, welche das Eisen als rothes Blutlaugensalz enthält, während bei Anwendung von Salzsäure als Lösungsmittel zuerst ein brauner Niederschlag entsteht, der sich nicht immer im Ueberschuss des Cyankaliums löst. — Die Lösung wird auf das neun- bis zehnfache Volumen mit Wasser verdünnt und gekocht. Das anfänglich sehr voluminös sich abscheidende Indiumoxydhydrat wird bald dicht und setzt sich als schwerer flockiger Niederschlag schnell zu Boden. Er lässt sich leicht abfiltriren und auswaschen. — Aus der hellgelb gefärbten Lösung, welche das Eisen in Folge der reducirenden Wirkung des überschüssigen Cyankaliums nach dem Kochen als gelbes Blutlaugensalz enthält, würde man das Eisen, nachdem durch Eindampfen mit Schwefelsäure das Cyan zerstört, noch abscheiden und bestimmen können, wenn das angewandte Cyankalium kein Blutlaugensalz enthielt. Ist dieses aber, wie gewöhnlich, der Fall, so müssen die Oxyde zuerst gemeinsam bestimmt, sodann in schwefelsaure Lösung übergeführt und getrennt werden, worauf das Indium dann für sich bestimmt werden kann. Verdünnt man vor dem Kochen nicht stark genug, so fällt das Indiumoxydhydrat bräunlich gefärbt; doch rührt dies nicht von mitgefalltem Eisen her, sondern von Zersetzungsproducten der Blausäure, welche sich in indiumhaltigen Lösungen sehr leicht bilden. Verdünnt man gar nicht, so erhält man dieselben in grosser Menge als braunen schmierigen Niederschlag, während die Lösung tief roth, fast schwarz erscheint, was ein Filtriren fast unmöglich macht.“

*) Zeitsch. f. Chem. (N. F.) 4. p. 429.

**) Diese Zeitsch. Bd. 7. p. 253.

Bei zwei nach diesem Verfahren ausgeführten Analysen, bei denen die schwefelsauren Lösungen von 0,3146 und von 0,2548 Grm. Indiumoxyd und einer unbestimmten Quantität Eisenoxydhydrat angewandt waren, und das schliesslich gefällte Indiumoxydhydrat auf dem Filter in Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockene gebracht und der Rückstand gegläht wurde, erhielt der Verf. 0,3141 beziehungsweise 0,2538 Grm. Indiumoxyd, welches beim Befeuchten mit Wasser, selbst nach längerem Stehen, keine alkalische Reaction zeigte, auch zufolge der spectralanalytischen Prüfung kein Kalium enthielt und nach dem Auflösen in Salzsäure mit Rhodankalium einen kaum merklichen Stich in's Röthliche gab.

Es schien dem Verf. auch von Interesse, das Verhalten des Indiums gegen Schwefelammonium quantitativ festzustellen, welches, mag. es rein sein oder höhere Schwefelungsstufen enthalten, weisses Schwefelindium fällt, aber einen, wenn auch sehr geringen Theil desselben schon bei gewöhnlicher Temperatur wieder auflöst. — Zu dem Zwecke löste er das Indiumoxyd in Salzsäure, übersättigte die Lösung mit Ammon, versetzte mit Schwefelammonium, filtrirte, wusch den Niederschlag mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser, löste ihn in Salpetersäure, filtrirte von ausgeschiedenem Schwefel ab, fällte mit Ammon und bestimmte das gefällte Indiumoxyd wie bei den oben beschriebenen Versuchen. — 0,2608 Grm. InO lieferten unter Anwendung von gelbem Schwefelammonium 0,2577 Grm. (also 1,15 pC. Verlust), 0,3078 Grm. InO mit farblosem Schwefelammonium 0,3058 Grm. (0,65 pC. Verlust).

„Im ersten Falle schieden sich aus der vom Schwefelindium abfiltrirten Lösung nach etwa drei Tagen ganz geringe Flocken von Schwefelindium ab. Sie wurden abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne verdampft, mit Salpetersäure aufgenommen, vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirt und die Lösung mit Ammon versetzt. Nach längerem Stehen zeigten sich am Boden des Glases sehr wenige, aber deutliche Flocken von Indiumoxydhydrat. — Ein Theil des wenigen, in Lösung gebliebenen Schwefelindiums hatte sich also durch Stehen abgeschieden. — Eine solche Abscheidung fand im zweiten Falle nicht statt; wohl aber gelang es, wie im ersten Versuche, die Spuren gelösten Schwefelindiums in der Flüssigkeit auch hier als Oxydhydrat nachzuweisen. Durch Auflösen des geringen Niederschlages in warmem Schwefelammonium und Abscheiden desselben beim Erkalten, wurde noch besonders dargethan, dass er wirklich Indiumoxydhydrat sei. — Spuren bleiben also immer in Lösung; doch wird die Menge derselben, sowohl bei gelbem als bei farblosem Schwefelammonium gewöhnlich nicht in Betracht kommen.“

Für die Bestimmung des Indiums als Oxyd ist das Verhalten dieses

Körpers gegen Kohlensäure und gegen Feuchtigkeit von Wichtigkeit, weshalb der Verf. auch hierüber besondere Versuche anstellte.

Es wurden 0,3536 Grm. Oxyd, durch Glühen des Nitrats dargestellt, im Verlaufe mehrerer Stunden einigemal gewogen, während sie in den Zwischenzeiten unausgesetzt in feuchter Kohlensäure verweilten. Es betrugen die Schwankungen des Gewichts 0,0004 Grm. oder 0,11 pC., was wohl als mit einer völligen Indifferenz als gleichbedeutend angesehen werden kann. — 0,5541 Grm. des Oxyds, durch Glühen des Hydrats dargestellt, zeigten etwas grössere Schwankungen, im Maximum von 0,0020 Grm. oder 0,36 pC., die, wenn auch keine regelmässige Zunahme stattfand, doch, in Verbindung mit dem Umstande, dass auch die salpetersaure Lösung des Oxyds im letzteren Falle nach dem Abdampfen und Glühen des Rückstandes nur 0,5527 Grm. lieferte, die Bestimmung durch Verwandlung des Oxyds in salpetersaures Salz ohne Verbrennung des Filters immerhin empfehlenswerther erscheinen lassen dürften, als die durch einfaches Glühen des Hydrats.

Zur Bestimmung des Wismuthoxyds. H. Salkowski*) hat gelegentlich einer grösseren Arbeit über die arsensauren Salze die ältere Angabe von Scheele, dass das arsensaure Wismuthoxyd in Salpetersäure vollkommen unlöslich ist, bestätigt gefunden und empfiehlt dieses Salz daher zur quantitativen Bestimmung des Wismuthoxyds. Dasselbe ist nach dem Trocknen bei 100 bis 120° der Formel $\text{BiO}_3, \text{AsO}_3 + \text{HO}$, nach dem Glühen der $\text{BiO}_3, \text{AsO}_3$ entsprechend zusammengesetzt. Auch bei Anwesenheit von Arsensäure oder von arsensaurem Alkali ist die Verbindung selbst in starker Salpetersäure völlig unlöslich, bei vorwaltenden Wismuthverbindungen ist sie dagegen etwas löslich. In Salzsäure löst sie sich leicht auf; die Lösung wird durch eine hinreichende Menge Wasser so vollständig gefällt, dass das Filtrat keine Spur Wismuth mehr enthält. Die Fällung ist nicht frei von Arsensäure, man kann ihr aber durch Wiederholung der Operation mehr und mehr, vielleicht alle entziehen. Durch ätzende Alkalien und Ammoniak wird das Salz selbst in der Siedhitze und bei wiederholter Behandlung nicht vollständig zerlegt, durch wiederholtes Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammon kann man es dagegen leicht vollständig zersetzen. — Die Resultate der vom Verf. ausgeführten Analysen der Verbindung sind folgende:

*) Journ. f. prakt. Chem. 104. p. 170.

	Aeq.	Ber.	a.			b.			c.	d.
BiO_3	232	65,17	64,15	—	—	63,50	—	—	65,70	66,90
AsO_5	115	32,30	32,52	—	—	34,02	—	—	—	—
HO	9	2,53	—	2,24	2,34	—	3,78	2,57	1,91	2,44
		100,00								

Die Buchstaben a bis d bezeichnen Niederschläge, welche auf verschiedene Weise erhalten waren, a durch Fällung einer möglichst schwach sauren Wismuthlösung mit einer Lösung von 2NaO , AsO_5 , welche auf 2BiO_3 mehr als 3AsO_5 enthielt, b aus stark saurer Wismuthlösung durch einen grossen Ueberschuss von Arsensäure, c aus möglichst schwach saurer Wismuthlösung durch einen geringen Ueberschuss von 3NaO , AsO_5 , d wie c, nur noch mit Zusatz von so viel Ammon, dass die Flüssigkeit möglichst neutral reagirte. Der Niederschlag b gab beim Glühen auch etwas arsenige Säure aus. Die Analyse des wasserfreien Salzes ergab:

	ber.	gef.
BiO_3	66,86	64,97
AsO_5	33,14	33,37

Diese Ergebnisse sprechen nun gerade nicht sehr für die Anwendbarkeit der Methode. Bessere Resultate erhielt der Verf., als er gewogene Mengen frisch geglühten Wismuthoxyds in Salpetersäure löste, einen Ueberschuss des Fällungsmittels hinzufügte und einige Stunden stehen liess.

Angewandte Menge	Erhaltene Verbindung	also statt
BiO_3	$\text{BiO}_3, \text{AsO}_5, \text{HO} =$	BiO_3
0,6900	1,0575	0,68917
0,6910	1,0605	0,69113
0,6430	0,9860	0,64257
		100 gefunden
		99,88
		100,02
		99,93

Bei den beiden ersten Versuchen war neutrales arsensaures Natron, bei dem dritten Arsensäure zur Fällung angewandt.

Rührt man mit einem Glasstabe um, so muss man sich hüten, die Wände des Gefässes zu stark zu reiben, weil sich an diesen Stellen der Niederschlag sehr festsetzt. Erwärmen ist überflüssig. Das Auswaschen geschah durch Decantiren in ein bei 120° getrocknetes und gewogenes Filter und ging bei dem schnellen Absitzen des schweren Niederschlags sehr gut von statten. Das Waschwasser begann, wenn man bis etwa zur 10000-fachen Verdünnung gelangt war, in der Regel eine gelinde Trübung zu zeigen. Es wurde das Auswaschen alsdann unterbrochen und die Hauptmenge des Niederschlags in eine kleine gewogene Porcellanschale gespült.

Die sehr geringe, im Waschwasser enthaltene Menge des Niederschlags vernachlässigte der Verf. Filter und Schale wurden dann bei 120° getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand, welcher Zustand sehr bald eintrat. Glühen des Niederschlags empfiehlt sich nicht, weil selbst bei Anwendung von salpetersaurem Ammon die Filterkohle reducirend wirkt.

Der Verf. hält es für wahrscheinlich, dass sich das arsensaure Wismuthoxyd auch zur Trennung des Wismuthoxyds von den meisten anderen Oxyden (nicht von allen, Eisenoxyd z. B. wird mit niedergeschlagen) benutzen lasse; ein Versuch, welchen er mit Cadmiumoxyd anstellte, fiel übrigens vorläufig nicht sehr befriedigend aus, da er 101,45 pC. Wismuthoxyd lieferte.

Versuche, die Arsensäure mit salpetersaurem Wismuthoxyd zu bestimmen, scheiterten daran, dass das arsensaure Wismuthoxyd in saurer Wismuthlösung nicht ganz unlöslich, und zwar desto leichter löslich ist, je mehr Salpetersäure die Flüssigkeit enthält, während, wenn es an letzterer fehlt, besonders beim Auswaschen basisches Nitrat ausgeschieden wird.

Reagens für Kobaltsalze. Im sechsten Bande dieser Zeitschrift (p. 227) habe ich die von W. Skey angegebene Eigenschaft der Kobaltsalze, bei Zusatz von Weinsäure oder Citronensäure, überschüssigem Ammon und Ferridcyankalium eine dunkelrothe Färbung anzunehmen, mitgetheilt. Tyro *) fand später, dass für diese Reaction nicht gerade die genannten Säuren nothwendig sind, sondern dass dieselbe auch bei Anwendung von Oxalsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Chromsäure und vielen anderen Säuren eintritt, vorausgesetzt, dass das Kobaltsalz dem Gemisch von Säure, Ammon und Ferridcyankalium zugefügt wird.

*) Chem. News 1867 Nr. 395 p. 328.

III. Chemische Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Reagens auf freie Säure. Auf die Anwesenheit freier Säuren, seien dieselben organischen oder unorganischen Ursprungs, prüft man nach E. Smith *) in folgender Weise: Frisch gefälltes und ausgewaschenes Chlorsilber wird genau mit so viel Ammon versetzt, bis man eine klare Lösung hat, was leicht zu erzielen ist, wenn man etwas Chlorsilber ungelöst lässt und den Rest abfiltrirt. Dieses Reagens ist schärfer als Lackmuspapier. Schon die Kohlensäure in gewöhnlichem Brunnenwasser, indem sie einen Theil des Ammons neutralisirt, schlägt Chlorsilber nieder.

Ueber die Reduction des Kupferoxydes zu metallischem Kupfer mittelst Invertzuckers. A. Commaille **) hat gefunden, dass der Invertzucker dem Kupferoxyd unter Umständen allen Sauerstoff zu entziehen im Stande ist, so dass man je nach den Verhältnissen bald Metall, bald ein Gemenge von Kupferoxydul und Metall erhält. Versetzt man nach Commaille eine sehr verdünnte Kupferlösung mit Kalilauge, so löst sich der dadurch entstandene Niederschlag auf Zusatz einer Lösung vom Invertzucker wieder auf. Beim Kochen dieser nicht sauren Mischung scheidet sich jetzt Kupferoxydul aus, welches man abfiltrirt. Erhitzt man darauf das Filtrat abermals zum Sieden, so entsteht ein zweiter Niederschlag, ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxyd. Nach der Behandlung mit Salzsäure bleibt reines metallisches Kupfer zurück, welches nach dem Reiben mit einem harten Körper Metallglanz zeigt. Erhitzt man das abermals erhaltene Filtrat wieder zum Sieden, so entsteht ein dritter

*) Neues Jahrbuch f. Pharm. Bd. 30. p. 313.

**) Journ. de Pharm. et de Chimie. Tom. p. 8. 18.

rosenroth wie das galvanoplastische Kupfer gefärbter Niederschlag, der nur aus metallischem Kupfer besteht. — Man kann jedoch auch sogleich metallisches Kupfer nach folgendem Verfahren erhalten: bevor man den mit Kali in der Kupfervitriollösung erzeugten Niederschlag in der sauren Zuckerlösung wieder löst, neutralisirt man die zur Darstellung des Invertzuckers angewandte Schwefelsäure, filtrirt, wenn der Niederschlag sich fast vollständig aufgelöst hat und erhitzt die klare Lösung zum Sieden. Nach kurzer Zeit scheidet sich metallisches Kupfer aber weniger lebhaft gefärbt aus. — Bei den Zuckerbestimmungen unter den gewöhnlichen Verhältnissen wird jedoch kein metallisches Kupfer erhalten.

Prüfung des Glycerins auf Verunreinigungen mit Zucker und Dextrin. A. Vogel *) hat die zuerst von Hager **) angegebene Methode, Zucker im Glycerin mit molybdänsaurem Ammon und Salpetersäure nachzuweisen, einer Prüfung unterworfen und gefunden, dass wenn dem Glycerin auch nur die geringste Spur Zucker zugesetzt war, die bekannte intensiv-blaue Färbung nach dem Kochen mit molybdänsaurem Ammon und Salpetersäure auf das deutlichste eintrat. Minder sicher ist nach Vogels Versuchen die Reaction auf Dextrin; es trat in diesem Falle auch bei vermehrtem Zusatze von Dextrin stets nur eine wenig charakteristische grünliche Färbung ein. Da übrigens reines Glycerin ohne reducirende Wirkung auf die zur Traubenzuckerbestimmung dienende Kupferlösung ist, so kann nach Vogel ein Gehalt an Dextrin nach dieser Methode nachgewiesen werden. Bei absichtlichem Dextrinzusatz zum Glycerin fand nach Vogel stets eine reichliche Ausscheidung von Kupferoxydul nach dem Aufkochen statt. Wie der Zusatz von Zucker kann auch Gummi durch molybdänsaures Ammon im Glycerin nachgewiesen werden. — Die Angaben von Vogel, dass Dextrin die bekannte Kupferlösung reducirt, stehen im Widerspruch mit den Versuchen von C. G. Reischauer ***), welcher gefunden, dass eine verdünnte Dextrinlösung auf die nach Vorschrift verdünnte alkalische Kupferlösung erst nach lange fortgesetztem Sieden (etwa $\frac{1}{4}$ Stunde), und dann kaum merkbar einwirkt und ferner, dass eine stärkere Alkalinität die Dextrin-Reaction völlig auch für stundenlang fortgesetztes Sieden aufhebt.

*) Neues Repert. f. Pharm. Bd. 18. p. 24.

**) D. Zeitsch. Bd. 7. p. 287.

***) D. Zeitsch. Bd. 2. p. 234.

Fresenius, Zeitschrift. VIII. Jahrgang.

Ermittelung fremder Bitterstoffe im Biere. Zur Auffindung fremder Bitterstoffe im Biere und zur Trennung des Lupulins vom Quassiin, Absynthiin und Menyanthin gibt Levin Enders *) folgende Tabelle, die freilich bis jetzt noch an dem Mangel leidet, dass Menyanthin und Quassiin nicht getrennt werden können.

Die Bitterstoffe werden durch Alkohol vom Gummi, durch Aetherweingeist vom Zucker getrennt. Die Lösung der Bitterstoffe in wässerigem Weingeist wird mit Bleiessig versetzt.

Der Niederschlag enthält das Lupulin nebst Hopfenharz; er wird durch H_2S zersetzt, die Flüssigkeit vom Schwefelblei abfiltrirt, letzteres mit Weingeist nachgewaschen, die vereinigten Filtrate werden zur Trockene abgedampft, der Rückstand wird wiederholt in Chloroform gelöst und mit vielem Wasser erwärmt. Nach dem Verdampfen des Chloroforms wird die wässrige Flüssigkeit vom ausgeschiedenen Hopfenharz getrennt und zur Trockene verdampft. Der nun bleibende Rückstand ist bitter, reagirt in wässriger Lösung sauer, ist löslich in Weingeist, Aether und Chloroform; die wässrig weingeistige Lösung ist fällbar durch Bleiessig, nicht durch Gerbsäure; gibt mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Silberspiegel: **Lupulin.**

Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreit, filtrirt, mit heissem Wasser nachgewaschen, die Lösung durch Erwärmen vom Schwefelwasserstoff befreit und mit einer wässrigen Lösung von Gerbsäure versetzt. Ein hierdurch entstehender Niederschlag enthält Bitterstoffe; er wird auf dem Filter gesammelt, mit kohlensaurem Bleioxyd eingetrocknet, mit Weingeist ausgekocht, das Filtrat zur Trockene verdampft und mit reinem Aether ausgezogen.

Die ätherische Lösung wird zur Trockene verdampft; der Rückstand ist in Weingeist oder in vielem heissen Wasser löslich; die wässrige Lösung ist fällbar durch Gerbsäure, nicht durch Bleiessig; die Substanz mit conc. Schwefelsäure angerührt gibt bei vorsichtigem Zusatz von Wasser eine blauviolette Färbung; sie gibt mit ammoniakalischer Silberlösung gekocht einen Silberspiegel: **Absynthiin.**

Der in Aether unlösliche Rückstand ist in Weingeist löslich; die weingeistige Lösung mit Wasser verdünnt ist fällbar durch Gerbsäure, nicht durch Bleiessig; die Substanz wird mit ammoniakalischer Silberlösung erwärmt; es entsteht:

ein Silber-
spiegel:
Menyanthin.

kein Spiegel: ~
Quassiin.

*) Archiv. der Pharm. Bd. 185. p. 225.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Ueber den Einfluss der Deckgläschen für Beobachtungsröhren der optischen Zuckerbestimmung. C. Scheibler*) macht auf eine Fehlerquelle bei der optischen Zuckerbestimmung aufmerksam, die begründet ist in der Fähigkeit des Glases, in Folge innerer Spannung, sei diese durch schlechte Kühlung desselben oder durch Pressung bedingt, doppelte Brechung und farbige Polarisation zu zeigen. Der Verschluss der Beobachtungsröhren geschieht bekanntlich durch planparallel geschliffene Deckgläschen, die mittelst einer Schraubenkapsel an die Endflächen der Röhre angedrückt werden. Presst man die Deckgläschen zu stark an, so erlangen sie Doppelbrechung und zeigen im polarisirten Licht Farben, die die zu messende Drehung der Zuckerlösung mehr oder weniger fehlerhaft erscheinen lassen. Der dadurch entstehende Fehler kann, wie Scheibler gefunden, mitunter mehrere volle Grade der linearen Scala umfassen, sobald die Beobachtungsröhre hiefür eine günstige Lage hat. Namentlich ist dieses der Fall, wenn die Deckgläschen ungleichmässig oder einseitig durch die übergeschobene Kapsel an die Röhrenendflächen angepresst werden, wie dies bei schlechten Gummiringen oder mangelhafter Reinigung geschehen kann. Ausserdem scheint aber auch die Qualität des Glases von Einfluss hierbei zu sein und es wäre nicht unmöglich, dass die verschiedenen Glassorten je nach ihrem Gehalt an Kieselsäure oder Alkalien, oder je nach ihrer Elasticität mehr oder weniger befähigt sind, genannte Erscheinungen zu zeigen, denn Scheibler fand unter einer grösseren Anzahl eigens hierauf geprüfter Deckgläschen solche, die trotz eines sehr starken Anpressens keine polarisirenden Eigenschaften erlangten, während andere diese Eigenschaften schon bei Anwendung eines mässigen Drucks in mehr oder weniger erheblichem Maasse zeigten. — Um festzustellen, ob Deckgläschen bei der Pressung polarisirenden Einfluss ausüben, verfährt man am besten so, dass man beide Hälften des Gesichtsfeldes des Polarisationsinstrumentes ohne Anwendung einer Beobachtungsröhre genau auf gleichen Farbenton (Nullpunkt) einstellt und die Stellung an der Scala abliest. Alsdann legt man eine leere Beobachtungsröhre ein, deren Deckgläschen absichtlich möglichst fest angepresst wurden. Bei brauchbaren Deckgläschen darf alsdann die Lage der Farbenscheinung

*) Bericht der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 1. p. 268.

heit beider Bildhälften des Gesichtsfeldes nicht verändert sein, d. h. eine neue Einstellung muss dieselbe Ablesung an der Scala ergeben wie vorher. Um aber ganz sicher zu sein, dreht man jetzt die Beobachtungsröhre, während aufmerkssamer Beobachtung langsam um ihre Achse, wobei man alsdann eine abwechselnde Farbenänderung der beiden Bildhälften wahrnehmen wird, falls man es mit polarisirenden Deckgläschen zu thun hat. Scheibler hat so Deckgläschen gefunden, die im gepressten Zustande, je nach der Achsendrehung der Röhren, Ablesungen an der Scala nach Rechts und Links vom Nullpunkte ergaben, deren Summe im Maximum 3. 4. 5 und mehr volle Grade betrug, trotzdem alle erforderlichen Vorbedingungen (gute Reinigung der Innenseite der Schraubenskapsel, Anwendung guter Gummiringe) erfüllt waren. Wenn nun auch einzuräumen ist, dass bei diesen Versuchen ein möglichst starkes Anpressen der Deckgläschen bewirkt war, so wird man doch wohlthun, alle bei einer solchen Prüfung sich als „drehend“ ergebenden Gläser zu verwerfen, denn sie werden bei schwacher Pressung immerhin einen, wenn auch kleineren, so doch der Pressung proportionalen Fehler bedingen. Ferner empfiehlt es sich, die die Beobachtungsröhre schliessenden Kapseln, nach geschehener Füllung der Röhre, vor der Beobachtung so weit zu lüften, dass die Deckgläschen eben nur noch leicht angedrückt bleiben, was zuletzt geschehen kann, ohne dass man ein Ausfliessen der eingefüllten Flüssigkeit zu befürchten hat.

Bestimmung des Maischextractes für Malz und die Getreidearten. Will man bei der Prüfung des Malzes genaue Resultate erhalten, so genügt es nach den Untersuchungen von C. Zulkowsky*) nicht, dasselbe einfach zu schroten, sondern dasselbe muss durch Stossen in einem Mörser und - darauf folgendes Reiben in das feinste Pulver verwandelt werden. Für Darrmalz ist der gewünschte Grad der Feinheit bald erreicht, für Luft- oder Schwelchmalz dauert das Reiben etwas länger. Ein kleiner Theil wird zur Bestimmung des Wassergehaltes durch Trocknen bei 100° C. verwendet.

Die bisher übliche Methode der Malzprüfung besteht nun darin, dass man 100 Grm. Malzschrot mit 400 Grm. Wasser in einem tarirten Kesselchen einweicht und nach dem Einweichen ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde lang bei der Temperatur von 68—75° C. einmaischt. Nach erfolgter Umsetzung der Stärke steigert man die Temperatur bis zum anfangenden

*) Polytechn. Journ. Bd. 188. p. 237.

Sieden, lässt erkalten und verdünnt mit destillirtem Wasser, bis das Gewicht der Maische genau 533 Grm. beträgt. Um den Maischextract-Gehalt zu berechnen, muss das absolute Gewicht der Würze und ihr Saccharometergrad ermittelt werden. Den letzteren bestimmte man mit dem Saccharometer, das erstere ergab sich annäherungsweise durch eine einfache Subtraction, indem man der Unbekannten, welche eigentlich durch den Versuch zu bestimmen war, einen Durchschnittswerth ertheilte. Man nahm die Menge des Maischextractes zu 67% an; hat man also 100 Grm. Malzschrot angewendet und die Wassermenge auf 433 Grm. gebracht, so muss die Würzenmenge $433 + 67 = 500$ Grm. betragen. Zeigt nun der Saccharometer S ‰, so ist die Extractmenge in 500 Grm. Würze, entsprechend 100 Grm. Malz, = 5 S.

Wollte man die Würzenmengen genauer bestimmen, so mussten die Treber zuerst ausgesüsst und dann getrocknet werden. Die Maische wurde nicht auf 533 Grm. mit Wasser verdünnt, sondern nur das verdampfte Wasser bis zu ihrem ursprünglichen Gewicht nämlich 500 Grm. ergänzt. Das Gewicht der Würze ergab sich indem man von dem absoluten Gewicht der Maische $= 500$ Grm. das absolute Gewicht der Treber = A Grm. abzog. Aus diesen Daten konnte die Extractmenge leicht berechnet werden.

Die erstere Methode ist in dieser Form wohl nur zur Anwendung gekommen, weil das Filtriren der Würze und das Auswaschen der Treber mit Schwierigkeiten verbunden sind, die sich jedoch nach Zulkowsky in folgender Weise leicht beseitigen lassen.

Von dem zu prüfenden Malzmehl werden nur 25 bis höchstens 40 Grm. in Arbeit genommen. Das Malzmehl wird in einen Glaskolben geschüttet und mit etwas kaltem Wasser eingeweicht. Nach 1 Stunde giesst man etwa die 8fache Menge des Malzgewichts Wasser von 30 bis 40° C. hinzu und erwärmt allmählich im Wasserbade bis auf 68—75° C. Der Maischprocess muss 2 Stunden hindurch unterhalten werden und nach Verlauf dieser Zeit wird die Mischung rasch bis zum anfangenden Aufwallen erhitzt. Das gelöste Eiweiss coagulirt jetzt und scheidet sich in grossen Flocken aus. Die kochend heisse Maische wird darauf durch ein genügend grosses Faltenfilter in einen tarirten Kolben filtrirt. Das Filter muss so gross gewählt werden, dass die grösste Menge der Würze auf einmal aufgegossen werden kann, wobei man die Vorsicht gebrannt, dass dieselbe nicht zu viele Treber auf das Filter mitreisst. Die Flüssigkeit fliesst in einem continuirlichen Strahl durch und sobald dieselbe abgelaufen ist, wird der Rest auf das Filter gebracht und der Kolben mit heissem Wasser nachgespült. Ein 2 oder höchstens

3 maliges Aussüssen mit kochend heissem Wasser genügt vollkommen, um alle löslich gewordenen Malzbestandtheile aus den Trebern zu entfernen, wenn man die Vorsicht gebraucht nur dann eine neue Wassermenge nachzugießen, sobald die Flüssigkeit auf dem Filter abgelaufen ist. Die Trennung der Würze ist in $\frac{1}{4}$ Stunde bewerkstelligt, sobald man die Temperatur der filtrirenden Flüssigkeit kochend heiss erhält; geschieht dieses nicht, so scheidet sich ein Theil des gelösten Pflanzenleimes aus und verstopft die Poren des Filters. Die erhaltene abgekühlte Würze wird gewogen und ihre Concentration mit einem genauen Saccharometer bei einer Normaltemperatur bestimmt.

Die Extractmenge ergibt sich nun einfach: Es sei M das Gewicht des Malzes,

S die Saccharometeranzeige in Procenten,

W das Gewicht der Würze,

so beträgt die Gewichtsmenge (e) des Extractes in W Gewichtstheilen Würze:

$$e = \frac{W S}{100}.$$

Somit enthalten 100 Gewichtstheile Malz:

$$E = \frac{W S}{M} \text{ Gewichtstheile Extract.}$$

Prüfung der ungemalzten Getreidearten. Ist die Maischextractmenge einer Malzsorte bekannt, so lässt sich die Extract-Ausbeute für ungemalzte Getreidearten mit Leichtigkeit bestimmen. Man unterwirft ein entsprechendes Gewicht (z. B. 1 Th. Malz und 1 Th. Getreide) dem Maischprocess in der angegebenen Weise, bestimmt die Würzenmenge und ihren Saccharometergrad und berechnet die dem Getreide zukommende Extractmenge. — Wendet man zu diesen Bestimmungen Darrmalz an, so erfolgt häufig die vollständige Umsetzung der Stärke nur schwierig und die Resultate fallen nicht selten zu niedrig aus. In solchen Fällen ist es daher besser, die Stärke des Getreides mit einem kalt bereiteten Auszug von Grünmalz zu verflüssigen, wie dieses Otto empfiehlt.

Nach Zulkowsky verfährt man dabei in folgender Weise: Man nimmt 30—40 Grm. des auf das feinste gepulverten Getreidemehls und weicht dasselbe mit etwas Wasser in einem Kolben ein. Man bereitet sich einen Auszug von Grünmalz, welchen man vorher in einem Porcellanmörser so gut als möglich zerquetscht hat. Dieser Auszug wird filtrirt und ein Theil desselben (so viel als zur Saccharometerbestimmung nothwendig ist) zum anfangenden Kochen erhitzt, um das Eiweiss zum

Gerinnen zu bringen. Die Saccharometerprobe gibt darauf den Extractgehalt dieser Würze. Der andere Theil des Malzauszugs dient zum Einmaischen. Man bringt den Kolben auf die Wage und setzt dem eingeteigten Getreidemehl eine bestimmte Menge des Malzauszugs zu (etwa 400 bis 450 Grm). Das fernere Einmaischen geschieht genau nach der oben beschriebenen Methode. Ist der Process beendigt, so wird die Mischung zum Sieden erhitzt, filtrirt und ausgeseßt. Die ablaufende Würze wird in einem tarirten Kolben gesammelt, abgekühlt, ihr absolutes Gewicht bestimmt und ihre Concentration mit dem Saccharometer geprüft. Zieht man von der gesammten Extractmenge der erhaltenen gewogenen Würze die mit dem gewogenen Malzauszug zugeführte Quantität ab, so resultirt als Rest die dem angewandten Getreidemehl zukommende Extractausbeute, aus welcher dann der Procentgehalt zu berechnen ist. Nach diesem Verfahren findet man den Extractgehalt des Getreides um etwa 1% höher als nach der Berechnung von Otto (dessen Rationelle Praxis der landwirthschaftl. Gewerbe 6te. Aufl. Bd. 1 S. 24), die der Verf. als fehlerhaft bezeichnet.

Da man nicht immer Grünmalz bei der Hand hat, so ist es zweckmässig, reine Diastase vorrätzig zu halten. Nach Payen's Vorschrift bereitet man dieselbe auf folgende Weise:

Bestes Grünmalz wird rasch bei höchstens 50° C. getrocknet. Man zerreibt es darauf gröblich, macerirt 1—2 Stunden lang mit dem doppelten Volum Wasser von 30° C., filtrirt rasch und erhitzt das Filtrat in einem 75° C. warmen Wasserbade. Die von den Albuminaten abfiltrirte Flüssigkeit wird tropfenweise unter heftigem Umrühren mit Alkohol gefällt. Die gefällte Diastase wird abfiltrirt, noch feucht auf Glas oder Porcellan ausgebreitet und bei niederer Temperatur im Vacuum oder in einem Strome trockener Luft getrocknet. Erfahrungen über dieses Präparat hat der Verf. bis jetzt nicht.

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

W. Casselmann.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agriculture und Pharmacie bezügliche.

Ueber die Bestimmung von Salpetersäure im Trinkwasser.
E. F. Chapmann *) verfährt bei dem von J. Nessler im vorigen Jahrgange dieser Zeitschrift (S. 415) berührten Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure im Trinkwasser in der Weise, dass er zuerst durch einen vorläufigen Versuch den ungefähren Betrag der Salpetersäure feststellt, indem er etwas von dem Wasser mit kautistischem, von salpetersauren Salzen freiem Natron so lange kocht, bis eine Probe das Nessler'sche Reagens nicht mehr färbt, erkalten lässt, einen Aluminiumstreifen hineinstellt und nach dessen Auflösung die von der Nessler'schen Lösung in der Flüssigkeit hervorgerufene Färbung beobachtet. Ist dieselbe sehr intensiv oder entsteht gar ein Niederschlag, so dürfen nicht mehr als 10 bis 25 CC. Wasser zu der Bestimmung verwendet oder es muss das Ammoniak von einer grösseren Wassermenge durch Titriren bestimmt werden. Ist die Färbung im Gegentheil sehr schwach, so muss man 200 bis 300 CC. Wasser anwenden; für die gewöhnlichen Wasser sind 100 CC. eine geeignete Menge. Die abgemessene Wassermenge wird mit 50 bis 70 CC. Natronlauge, im Liter 100 Grm. Natron enthaltend, und wenn geringe Mengen des zu prüfenden Wassers in Arbeit genommen sind, unter Zusatz von destillirtem Wasser der Destillation unterworfen und letztere so lange fortgesetzt, bis in der Retorte etwa noch 100 CC. Flüssigkeit vorhanden sind, und mit dem Nessler'schen Reagens kein Ammoniak im Destillat mehr nachgewiesen werden kann.

Nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist, wird ein Stück Aluminium in die Lösung gebracht, der Hals der Retorte nach oben gerichtet und mit einem Stopfen verschlossen, durch welchen das engere Ende einer Röhre

*) Journ. of the chem. soc. (II) Bd. 6. p. 172.

von etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll Länge und von der Dicke einer Gänsefeder hindurchgeht, welche mit Stücken gebrannten Thons (von einer Thonpfeife) angefüllt ist.

Der Thon wird mit Wasser, oder besser mit verdünnter Salzsäure angefeuchtet. Andererseits wird die Röhre, um den Zutritt von Ammoniak aus der Luft fern zu halten, mit einer anderen Röhre verbunden, in welcher sich mit Schwefelsäure getränkte Bimssteinstücke befinden. Den so vorgerichteten Apparat überlässt man mehrere Stunden lang oder während der Nacht sich selbst, wäscht dann die Flüssigkeit von den Thonstücken in die Retorte, verbindet letztere mit einem Kühlapparat, dessen Röhre mit ihrem unteren Ende unter die Oberfläche von etwas destillirtem Wasser taucht, und destillirt die Hälfte der Flüssigkeit aus der Retorte über.

Von dem auf 150 CC. verdünnten Destillat werden hierauf 50 CC. auf den Ammoniakgehalt nach dem im vorigen Jahrgange dieser Zeitschrift (S. 478) beschriebenen Verfahren*) geprüft. Ist die dabei entstehende Färbung zu stark, so muss der rückständige Theil des Destillates mit mehr Wasser verdünnt werden. — Wenn man das Ammoniak durch Titriren bestimmen will, muss man ein halbes oder ein ganzes Liter Wasser bis auf ein kleines Volumen verdampfen und den Rückstand in der eben beschriebenen Weise behandeln, jedoch das Destillat, statt in Wasser, in verdünnter Säure auffangen.

Ueber die Auffindung des Nickels und Kobalts in Erzen.

Eine Lösung von reinem salpetersaurem Nickeloxydul gibt bekanntlich, mit Ammon im Ueberschuss versetzt, eine charakteristisch himmelblau gefärbte Flüssigkeit, in welcher Aetzkali einen apfelgrünen Niederschlag erzeugt; in den Lösungen eisenhaltiger Arsenverbindungen des Nickels und mancher anderer Nickelerze erzeugt aber Ammonüberschuss selten die blaue Färbung, sie werden oft schmutzig grünlich, bräunlich gelb oder braun gefärbt, so dass man das Nickel nicht mehr erkennen kann. Nach v. Kobell**) kann man den Umstand, dass mit Ammon gefälltes Nickeloxydul im Ueberschuss des Fällungsmittels leichter löslich ist als unter gleichen Umständen das Kobaltoxydul oder dessen basische Salze, benutzen, um die blaue ammoniakalische Lösung aus den verschiedensten Nickel enthaltenden Erzen auf eine sehr einfache Weise zu erhalten und

*) Man beachte übrigens auch die Abhandlung von Nessler, diese Zeitschr. Bd. 7. p. 415.

**) Sitzungsberichte der königl. bayr. Acad. d. W. zu München 1868. 1. p. 396.

daneben auch einen Gehalt von Kobalt aufzufinden. — Der Verf. mischte gleiche Theile salpetersaurer Lösungen der beiden Metalle von gleichem Gehalt und versetzte das Gemenge mit Ammon, jedoch nur bis zur deutlich alkalischen Reaction. Die eine Hälfte zeigte hierauf nach dem Filtriren die blaue Farbe, die andere wurde mit mehr Ammon versetzt, jedoch ohne den Niederschlag vollständig zu lösen und lieferte, je nach der Menge des hinzugefügten Ammons, ein rosenrothes bis bräunlich rothes Filtrat.

Das erste Filtrat ist selbstverständlich kobalthaltig, jedoch herrscht in ihm die Farbe der Nickelverbindung vor. — Bei den mit nickelhaltigen Erzen angestellten Proben wurden $1\frac{1}{2}$ bis 2 Grm. des Pulvers mit concentrirter Salpetersäure bis zur Dickflüssigkeit in einer Porcellanschale eingekocht, mit Wasser vermischt, die trübe Flüssigkeit in ein Glas entleert, und, ohne zu filtriren, unter Umrühren mit Ammon bis zur deutlichen alkalischen Reaction versetzt und dann filtrirt. Das Filtrat war rein blau und gab mit Aetzkali ein blass grünes oder, bei Gegenwart von Kobalt, etwas bläulich gefärbtes Präcipitat. Um in dem blauen Filtrat einen Kobaltgehalt bestimmt nachzuweisen, wird es mit Salpetersäure angesäuert und etwa mit dem 4fachen Wasservolumen verdünnt. Man setzt dann etwas Wasserglas zu (1 Vol. conc. Lösung 1 Vol. Wasser) und rührt um; es entsteht dabei keine Fällung, auf Zusatz von Kalilauge aber erhält man ein schön blaues Präcipitat oder eine blaue Gallerte, wenn Kobalt vorhanden ist. Reine Nickellösung, ebenso behandelt, gibt kein blaues, sondern ein blass apfelgrünes Präcipitat. — Bei Gegenwart von geringen Nickelmengen und viel Kobalt erhält man übrigens, nach dem Zusatz von Ammon bis zur alkalischen Reaction kein blaues, sondern ein rothes Filtrat. Die Methode liefert daher zuverlässige Resultate nur bei an Nickel reicheren Erzen, in denen die Nachweisung des Metalls durch das Löthrohr meistens nicht leicht möglich ist; bei solchen beseitigt sie aber die Nothwendigkeit, eine complicirtere Analyse durchzuführen.

Der Verf. führt auch noch die Resultate einiger Versuche über die Farbe gemischter saurer Nickel- und Kobaltlösungen an. Es zeigte sich, dass eine Lösung, welche gleich viel Kobalt und Nickel enthält, noch roth ist, bei $1\frac{1}{4}$ Nickel gegen 1 Kobalt bräunlich roth, bei 2 Nickel gegen 1 Kobalt bräunlich erscheint und dann mit wachsendem Nickelgehalt allmählich in's Olivengrüne übergeht, wobei die Farbe blässer wird: bei einem gewissen Grad von Verdünnung und einem bestimmten Verhältniss zwischen den beiden Metallen heben sich die Farben als complementäre, wie bekannt, ganz auf.

Der Verf. macht von den vorstehend erwähnten Reactionen namentlich zur Classification der Mineralien Gebrauch. Da die Verbindungen Smaltin, CoAs_2 , Chloanthit, NiAs_2 , Löllingit, FeAs_2 , in den mannigfaltigsten Verhältnissen gemischt vorkommen, so kann man, um diese Gemische zu ordnen, nicht wohl etwas anderes thun, als ihre Näherung an die Grenzglieber, welche nur selten, vielleicht niemals ganz rein vorkommen, zu berücksichtigen und die Varianten den vorwaltenden Grenzgliebern beizuordnen. In dieser Beziehung dürfte die Farbe der salpetersauren und der ammoniakalischen Lösung ein Kennzeichen darbieten und ebenso natürlich auch bei anderen Nickel- und Kobalterzen.

Neue Methode der Silberprobe mittelst Sauerstoffgases. Um die Umständlichkeit der Heizung und Wartung eines Probirofens zu umgehen, versuchte A. Christomanos *) das Abtreiben des Bleikorns bei der Silberprobe mit Gas vorzunehmen. Er erhielt dabei oft durch die Flamme des Bunsen'schen Gasgebläses aus silberreichem Blei ein Silberkorn, dessen Reinheit (durch die Analyse nachgewiesen) nichts zu wünschen übrig liess, das aber stets etwas kleiner als das im Ofen erhaltene ausfiel. In eine gewöhnliche Kapelle aus Knochenasche, die vorher stark ausgeglüht worden, legt man den Bleiregulus, lässt ihn erst bei ganz kleiner Flamme schmelzen und verstärkt sodann die Gasflamme bis das Blei zu treiben beginnt, d. h. eine glänzende Oberfläche bildet, auf welcher rothe oder bunte Häutchen in steter rotirender Bewegung begriffen sind. Entfernt man nun die Probe von der Flamme, so lässt sich der Bleirauch deutlich erkennen. Man kann die Operation beliebig unterbrechen; ein Erkalten der Probe schadet hier nicht, wie beim Verfahren im Ofen, denn sobald sie wieder auf die erforderliche Temperatur gebracht wird, beginnt regelmässig das Treiben. Man erhitzt nun bei gemässiger Temperatur, indem man die Flamme fast senkrecht auf die Kapelle richtet, so dass das Blei in der Mitte des Flammenkegels, d. h. fast ausschliesslich im Luftstrom sich befindet, während die denselben umhüllende Flamme besonders die Oberfläche der Knochenasche treffen und diese glühend erhalten muss. Auf diese Weise vermindert sich das Bleikorn augenscheinlich, das sich bildende Bleioxyd wird von der Knochenasche rasch aufgesogen und endlich verschwindet es gänzlich. Nach dem Erkalten zeigt sich an seiner Stelle ein Silberkörnchen in der Vertiefung einer kraterartigen Erhöhung von gelbem Bleioxyde.

*) Dingler polyt. Journ. Bd. 189. p. 318.

Dieses Körnchen nun ist, auf diese Weise dargestellt, stets etwas kleiner als es sein sollte. Es ist zwar dieser Fehler nicht gross, immerhin jedoch bedeutend, so zwar, dass man diese Art des Abtreibens nicht anwenden darf, wenn es sich um eine Genauigkeit von Procenttheilen handelt. Aus nachstehenden Analysen ergibt sich dessen Bedeutung. A, B und C sind Bleisorten aus verschiedenen Bleiglanzen vom Lauriongebirge in Attika, D ist eine künstliche Legirung von 0,1 Gramm chemisch reinem Silber und 20 Grammen chemisch reinem Blei.

An Silberprocenten wurden darin gefunden:

	A	B	C	D
im Muffelofen	0,15	0,372	0,88	0,50
durch das Gasgebläse	0,125	0,302	0,815	0,481

Um zu constatiren, in welcher Periode des Treibens der Verlust stattfindet, vollendete der Verf. dasselbe nicht in einer sondern in mehreren Kapellen. Nachdem 10 Gramm eines Bleiregulus in einer solchen theilweis abgetrieben waren, setzte er die Operation mit dem erkalteten Metall in einer zweiten, hernach in einer dritten etc. fort und vollendete sie erst in einer sechsten. Sämmtliche Kapellen wurden hierauf durch Reduction mit Kohle oder durch Kochen mit Salpetersäure auf Silber geprüft. Die fünf ersten zeigten sich frei davon, die letzte indess enthielt beträchtliche Antheile, und zwar ergab sich, dass auch in dieser letzten Kapelle das verschwundene Silber nicht in der ganzen Glätte vertheilt, sondern nur in den nächsten, das Silberkorn umgebenden Schichten vorhanden war, woraus folgt, dass das Silber sich nicht schon während der Oxydierung und Verflüchtigung des Bleies oxydirt, sondern erst dann, wenn es bereits vom Blei befreit ist. Und in der That als der Verf. gegen das Ende des Treibens möglichst wenig erhitzte, und nur mässig blies, erhielt er ein dem mit Hülfe des Ofens erzielten sich schon weit mehr annäherndes Resultat.

Um ein Bleistück von 10 Gramm abzutreiben, brauchte der Verf. beiläufig 20 bis 25 Minuten.

Eingedenk der Thatsache, dass das Blei im Sauerstoffstrome schon beim Rothglühen verbrennt, also in einer Temperatur, welche den Schmelzpunkt des Bleies nicht viel übersteigt und tief unter dem Schmelzpunkt des Silbers liegt, versuchte der Verf. bei Anwendung von Sauerstoff und einer niedrigeren Temperatur zu einem befriedigenderen Resultate zu kommen.

Eine lange Reihe von Versuchen liess folgende Ausführungsweise als die vortheilhafteste erkennen: Man bringt das zu probirende Blei, von welchem man sich bequem 20 Grm. abwägen kann, in beliebiger Form in eine Kapelle aus Knochenasche, welche man vor dem Gebrauche rasch

in Wasser eingetaucht und erst schwach, sodann bis zum Glühen erhitzt hat, nachdem vorher auf ihrer Vertiefung fein gesiebte und befeuchtete Knochenasche etwa 2 Millimeter hoch aufgetragen und aufgedrückt wurde. Nun erhitzt man mit der vollen Kraft des Leuchtgasgebläses die Kapelle zum Rothglühen, wodurch das Blei zum Schmelzen gebracht wird und stellt dann die Düse des Gebläses so, dass der grössere Theil der Flamme den Kapellenrand fast horizontal treffen und glühend erhalten kann, während nur ein kleiner Theil des Flammenmantels unter sehr stumpfem Winkel über das Blei zu streichen genöthigt ist.

Um die Kapelle während des Erhitzens bequem herumdrehen und in beliebige Höhen bringen zu können, stellt man sie auf ein einfaches Fussgestell aus Eisen, dessen drei conisch zulaufende Eisenstäbchen a. (Fig. 16) zur Aufnahme grösserer oder kleinerer Kapellen dienen, und welches bei b mit einer Stellschraube versehen ist, um nöthigenfalls höher gestellt werden zu können. Ist nun die Kapelle vollkommen erhitzt und beginnt das geschmolzene Blei eine glänzende, treibende Oberfläche zu zeigen, so ist der Augenblick gekommen, Sauerstoffgas zuzuführen. An einem beliebig grossen Gasometer mit Sauerstoffgas bringt man einen langen und dünnen Kautschukschlauch an, der mit einem in eine feine Platinspitze zulaufenden Messinghahn versehen ist. Durch Einstellen der Gasometerhähne und Oeffnen dieses Hahnes erzeugt man einen Sauerstoffstrom, dem man durch die Führung des Hahnes mit der Hand jede beliebige Richtung geben kann.

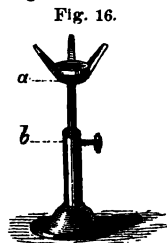


Fig. 16.

Man leitet also einen sehr schwachen Strom auf das treibende und immerwährend wie angegeben erhitzte Blei und verstärkt ihn successive, während man zugleich die Gasflamme soviel als thunlich verkleinert. Die treibende Bewegung wird dadurch eine stürmische, während zugleich sich auch die blaue Bleiflamme zeigt; das Volum des Bleies nimmt rasch ab und endlich bleibt nur noch ein glühendrothes Tröpfchen zurück. So bald dieses die Grösse eines kleinen Schrotkornes erreicht hat, unterbricht man den Sauerstoffstrom und fährt mit dem Gebläse in der Weise zu erhitzen fort, dass nur der Luftstrom das Tröpfchen trifft, die Flamme aber die kleinstmögliche Dimension angenommen hat, worauf in wenigen Sekunden der Silberblick erfolgt. Selbstverständlich ist es, dass während des Zuleitens von Sauerstoff die Kapelle, durch stetes Drehen und Erhitzen mit der Gebläselampe, immer fast im Glühen zu erhalten ist und dass man sich vor dem längeren Erhitzen des schon gebildeten Silberkornes sorgfältig hüten muss. — Nun lässt man erkalten, bricht mit einer Pin-

cette das Silberkorn heraus und wiegt es, oder, wenn es zu klein sein sollte, bestimmt man sein Gewicht mittelst des Plattner'schen Maassstabes aus der Länge seines Durchmessers.

Auf diese Weise erhielt der Verf. aus 20 Grm. Blei schon binnen 5—10 Minuten ganz erstaunliche Resultate. Das Silber verflüchtigt sich niemals in Form einer Bleilegierung, sondern stets nur, nachdem das flüchtigere Blei schon vollständig entfernt ist; ausserdem ist die angewandte Temperatur eine so niedrige, dass kein Silberverlust stattfinden kann.

Er erhielt also nach dieser Methode mit den oben erwähnten Bleisorten folgende Ergebnisse:

A	B	C	D
0,15	0,369	0,877	0,5

Ueber die Werthbestimmung des Indigs. Es haben schon früher mehrere Chemiker (O. L. Erdmann und K. Frisch *), sowie C. Ullgren**) nachgewiesen, dass die Methoden der Werthbestimmung des Indigs, welche auf der Anwendung von titrirten oxydirenden Flüssigkeiten beruhen, wenig zuverlässig sind, weil ausser dem blauen Farbstoff auch andere Bestandtheile des Indigs oxydirt werden. Neuerdings hat sich dadurch G. Leuchs ***) veranlasst gesehen, weitere Versuche über die Werthbestimmung des Indigs anzustellen und eine Methode für dieselbe mitgetheilt, welche auf dem Verblauen einer durch Alkalien und reducirende Stoffe erzeugten Indigweisslösung durch Einwirkung:

- a) des Sauerstoffs der Luft,
 - b) von oxydirenden Flüssigkeiten,
- beruht.

ad. a. Bringt man nämlich aufs feinste geriebenen Indig durch Alkalien und reducirende Stoffe in Lösung, entfernt, wenn erforderlich, die letzteren und lässt die Indigweisslösung durch Schütteln mittelst Luft verblauen, so sollte das verbrauchte Sauerstoff- resp. Luftvolumen ein genaues Maass für den Indigblaugehalt sein.

*) Journ. f. pract. Chem. Bd. 92. p. 485., diese Zeitsch. Bd. 3. p. 502.

**) Journ. f. pract. Chem. Bd. 94 p. 57., diese Zeitsch. Bd. 4. pag. 469.

***) Journ. f. pract. Chem. Bd. 105. p. 107.

Die angestellten Versuche bestätigten diese Voraussetzung.

Nach der Rechnung sollten nämlich

1,00 Grm. reines Indigblau, resp. Indigweiss bei 760 Mm. Bar.
46,29 C.C. mit Feuchtigkeit gesättigten Sauerstoff, resp. Luft von
17° C. verbrauchen.

Die Versuche ergaben bei durch Verblauen einer Indigweisslösung dargestelltem und durch Sublimation etc. weiter gereinigtem Indigblau bei demselben Barometerstand und derselben Temperatur:

für 0,50 Grm. Indigblau 23,03 CC., also für 1,00 Grm.
46,06 CC.;

für 0,50 Grm. Indigblau 22,75 CC., also für 1,00 Grm. 45,5 CC.

In gleicher Weise stimmten die Ergebnisse der Versuche, welche der Verf. mit Indigsorten des Handels anstellte, mit denjenigen, die derselbe Indig beim Wägen des aus der Indigweisslösung durch Luft einschlagen erhaltenen, ausgewaschenen und getrockneten Indigblaus gab.

Es wurden nämlich bei ordinärem Java durch Wägen genau 27 pC. reines Indigblau gefunden.

0,431 Grm. desselben Indigs brauchten 5,4 CC. Luft, entsprechend
0,1166 Grm. oder 26,8 pC. Indigblau.

0,2155 Grm. desselben Indigs 2,75 CC. Luft, entsprechend 27,5
p.C. Indigblau.

Zwei andere Versuche gaben 26,5 und 27 pC. Indigblau.

Von den verschiedensten Reductionsmitteln, welche der Verf. probirte, gaben ihm Eisenvitriol und Kalk die besten Resultate, wogegen die Anwendung von Kalilauge und Glukose leichtere und raschere Ausführung ermöglicht. Im Allgemeinen erhielt er gut stimmende Zahlen, in mehreren wiederholten Fällen aber auch nicht, ob in Folge unvollständigen Verblauens des Indigweisses oder des Gehaltes an durch den Sauerstoff der Luft oxydirbaren Stoffen oder gemachter Fehler bei der Ausführung lässt er unentschieden und geht sogleich zu der unter b) erwähnten Methode über:

der Bestimmung des Indigblaus resp. Indigweisses durch oxydirende
Flüssigkeiten,

welche stets nahezu übereinstimmende Zahlen geliefert und ausserdem vor der eben beschriebenen den Vorzug hat, dass sie auch von Nichtchemikern ausgeführt werden kann.

Führt man den Indig durch Vitriol und Kalkmilch in Indigweisskalklange über, nimmt einen Theil der klaren Indiglösung heraus und lässt ihn in eine mittelst Schwefelsäure angesäuerte schwefelsaure Eisenoxydammoniaklösung laufen, so findet sofort vollkommenes Verblauen statt

unter Bildung von Wasser und Reduction einer dem vorhandenen Indigweiss und gebildeten Indigblau entsprechenden Menge Eisenoxyds zu Oxydul, welches letzteres, nach dem Abfiltriren des Indigblaus, auf eine der bekannten Methoden, z. B. durch chromsaure Kalilösung, welche im Liter $\frac{1}{10}$ At. Indigblau entspricht, gemessen werden kann. Zur Begründung der Anwendbarkeit der Methode wurde eine Indigweisslösung bereitet durch Auflösen von 10 Grm. Indig in 3000 Grm. Wasser unter Zuhilfenahme von 35 Grm. Kalk und 30 Grm. Vitriol.

Das Verblauen dieser Lösung wurde durch Aufgiessen von etwas Petroleum zu verhüten gesucht.

Von der Lösung wurden 50 CC. herausgenommen und zu 100 CC. obiger Eisenoxydlösung gegeben. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Indigblaus wurden:

- a) für 50 CC. Flüssigkeit 1,75 CC.,
- b) für 50 CC. Flüssigkeit 1,75 CC.
- c) für 40 CC. Flüssigkeit 1,45, also für 50 CC. = 1,8 CC.
chromsaure Kalilösung

verbraucht.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wiederholt und das erste Mal ganz gleiche Zahlen erhalten, das zweite Mal dagegen

- a) für 50 CC. = 1,75 CC. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung,
- b) für 50 CC. = 1,8 CC. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung

verbraucht.

Hiermit ist der Beweis geliefert, dass gleiche Mengen Indigweiss gleiche Mengen Eisenoxyd reduciren.

In der Mehrzahl der Fälle wurden für 50 CC. Flüssigkeit 1,75 CC. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung verbraucht. Es wurden aber 50 CC. Indigweisslösung mit 100 CC. Eisenoxydlösung versetzt, wonach obige Zahlen zu verdreifachen sind, um die für 50 CC. Indigweisslösung verbrauchten CC. chromsaure Kalilösung zu finden; man erhält so 5,25 CC. $\frac{1}{10}$ chromsaure Lösung für 50 CC. Indigweisslösung.

Bei einem weiteren Versuch versetzte der Verf. 100 CC. derselben Indiglösung mit 20 CC. $\frac{1}{10}$ Eisenoxydlösung und gebrauchte nach der Filtration für je 50 CC. Flüssigkeit:

- a) 4,5 CC.
- b) 4,25 CC.

im Mittel 4,37 CC. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung, demnach für 120 C.C. Flüssigkeit oder 100 C.C. Indigweisslösung 10,49 CC. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung.

Es wurden ferner 200 CC. Indigweisslösung mit 20 CC. einer etwas stärkeren als $\frac{1}{10}$ normalen Eisenoxydlösung versetzt und vom Filtrat

für 50 CC. 4,7 CC.

für 100 " 9,3 "

also für 150 CC. 14,0 CC. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung und demnach für 220 CC. Flüssigkeit oder 200 CC. Indigweisslösung 20,54 CC. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung verbraucht.

Die oben genannten Versuche ergaben demnach

für 50 CC. Indigweisslösung 5,25 CC.

für 100 CC. Indigweisslösung 10,49 CC.

für 200 CC. Indigweisslösung 20,54 CC. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung.

In ähnlicher Weise wurden 3 weitere Versuche mittelst einer ganz schwachen Indiglösung angestellt und

für 50 CC. 0,8 CC.

für 100 CC. 1,5 CC.

für 150 CC. 2,4 CC. $\frac{1}{10}$ chromsaure Kalilösung verbraucht.

Diese Versuche liefern den Beweis, dass proportionale Mengen Indigweiss proportionale Mengen Eisenoxyd reduciren.

Diess wurde durch zwei weitere Versuche bewahrheitet. Zu dem ersten Versuch verwandte der Verf. 1,40 Grm. Indig, 3 Grm. schwefelsaures Eisen und Kalk und 340 CC. Wasser; zu dem zweiten 2,10 Grm. desselben Indigs, eben so viel Eisensalz, Kalk und Wasser. Von den erhaltenen Indigweisslösungen wurden je 100 CC. herauspipettirt, die ersten 100 CC. zu 20 CC., die zweiten 100 CC. zu 30 CC. $\frac{1}{10}$ Eisenoxydlösung gegeben und das Indigblau abfiltrirt. Das Filtrat von 1 brauchte

für 50 CC. a) 3,45 CC.

b) 3,45 CC. $\frac{1}{10}$ Chromlösung,

demnach 120 CC. = 100 CC. Indigweisslösung = 8,28 und 340 CC. Indigweisslösung (oder 1,40 Indig) = 28,152 CC. $\frac{1}{10}$ Chromlösung.

50 CC. von 2 brauchten:

a) 4,75 CC.

b) 4,75 CC. $\frac{1}{10}$ Chromlösung,

demnach 130 CC. = 100 Indigweisslösung = 12,35 CC. oder 340 Indigweisslösung (= 2,10 Indig) = 41,99 CC. $\frac{1}{10}$ Chromlösung.

Die bei 2 verwendete Indigmenge verhält sich zu der bei 1 verwendeten wie 3:2, und sollten demnach die gefundenen CC. $\frac{1}{10}$ Chromlösung in gleichem Verhältniss stehen, wie es in der That der Fall ist, denn

$$3:2 = 41,99:x$$

$x = 27,993$, anstatt der gefundenen 28,152 CC. Chromlösung.

Die Differenz beträgt 0,159 CC: Chromlösung und erscheint sehr klein, wenn man bedenkt, dass das Endergebniss durch nahezu Verzehnfachung der ursprünglich für 50 CC. Eisenlösung verbrauchten CC. $\frac{1}{10}$ Chromlösung erhalten wurde.

Es blieb noch übrig, zu entscheiden, ob obige Methode im Princip richtig ist. Zu diesem Zwecke wurden von der unterdessen mit der schwächeren Indigweisslösung vermischten stärkeren Lösung zweimal 100 CC. herausgenommen.

Die ersten 100 CC. wurden mit Luft geschüttelt, filtrirt, das Indigblau auf dem Filter mit destillirtem Wasser und Salzsäure und zu wiederholten Malen dann noch mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Man erhielt 0,1175 Gramm Indigblau.

Die zweiten 100 CC. wurden in Eisenoxydlösung gegeben, mittelst $\frac{1}{10}$ Chromlösung gemessen und für die ganze Menge 9,1 CC. gebraucht.

1 Aeq. Indigweiss ist im Stande aus 1 Aeq. Eisenoxyd 2 Aeq. Oxydul zu bilden, denn



1 CC. $\frac{1}{10}$ Chromlösung entspricht aber $\frac{2}{10000}$ At. Eisenoxydul oder $\frac{1}{10000}$ At. Eisenoxyd, Indigweiss oder Indigblau in Grammen ausgedrückt, also ist 1 CC. $\frac{1}{10}$ Chromlösung = 0,0131 Grm. Indigblau.

Obige 9,1 CC. entsprechen also 0,11921 Grm. Indigblau, welche Zahl mittelst der oben auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen genügend stimmt.

Für 1,4 Grm. einer Indigsorte, welche nach früheren Versuchen 27 pC. Indigblau enthielt, verbrauchte der Verf. 28,152 CC. $\frac{1}{10}$ Chromlösung, welche für 1,31 Grm. 26,34 CC. entsprechen und diese Zahl ist gleich dem Procentgehalt der Substanz an Indigblau. Die Umwandlung erfolgt demnach nach Atomgewichten.

Damit 1 CC. $\frac{1}{10}$ Chromlösung = 1 pC. Substanz anzeige, hat man 1,31 Grm. Indigblau oder Indig abzuwägen.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass zur Erlangung guter Ergebnisse für gehörig feine Vertheilung des Indigs, für Anwendung der genügenden, aber nicht allzugrossen Menge Kalk und Vitriol und für Herstellung einer vollkommen gelben Indiglösung und für möglichste Verhütung des Verblauens durch die atmosphärische Luft Sorge getragen werden muss. In letzterer Hinsicht könnten verschiedene Vorrichtungen angewandt werden. Der Verf. bedient sich zur Herstellung der Indigweisslösung einfacher, hoher, cylinderförmiger, mit gut schliessenden Glasstopfen versehener Gläser, welche genau 300 CC. fassen oder, wenn etwas mehr, eine entsprechende Menge Kiesel oder böhmische Granaten zugesetzt erhalten und löst darin von der zu prüfenden Indigsorte je 1,31 Grm. Ist vollkommene Lösung erfolgt, so nimmt er 100 CC. davon heraus, gibt sie zu $66\frac{2}{3}$ CC. einer mittelst Schwefelsäure angesäuerten $\frac{1}{10}$ Eisenalaunlösung, filtrirt und misst 100 CC. vom Filtrate mittelst $\frac{1}{10}$ Chromlösung entweder in einer Messröhre, welche in $\frac{1}{3}$ CC. eingetheilt ist oder in einer eigens hierfür bestimmten, bei welcher ein Raum von 20 CC. in 100 Th. getheilt ist. Jeder verbrauchte Theilstrich entspricht dann 1 pC. Indigblau im Indig.

Auf diese Weise wurden nachstehende Versuche ausgeführt. Es wurden je 1,257 Grm. eines feinen Indigs in zwei Stöpselgläsern gelöst. 100 CC. von dem im Glase zu $66\frac{2}{3}$ mittelst Schwefelsäure angesäuerten $\frac{1}{10}$ Eisenalaunlösung gegeben und hiervon 100 CC. mittelst $\frac{1}{10}$ chromsaurer Lösung gemessen. Man verbrauchte 56 Theilstriche ($= \frac{56}{5} = 11,2$ CC.). Würde zu dem Versuche 1,31 Grm. Indig verwendet worden sein, so würden 58,36 Theilstriche verbraucht worden sein und diese Zahl dem Procentgehalt an Indigblau entsprechen.

100 CC. der zweiten Indiglösung wurden durch Lufteinschlagen blau gemacht, mittelst Salzsäure übersättigt, der Niederschlag mittelst Wasser gewaschen, getrocknet und gewogen. Der Verf. erhielt 0,234 Grm. Indigblau.

Diese 100 CC. Lösung (oder $= 0,2346$ Indigblau) entsprechen dem $\frac{1}{3}$ Theil der ganzen verwendeten Indigmenge, also: $\frac{1,257}{3} = 0,419$ Grm. Indig.

Nach obigem Versuch enthält dagegen 1,00 Grm. Indig 58,36 pC. Indigblau, demnach 0,419 Grm. 0,244 Grm. Indigblau, welche Zahl nahezu mit der durch Wägen erhaltenen stimmt. Es wurden ferner in beiden Stöpselgläsern die herausgenommenen 100 CC. Indiglösung durch Wasser ersetzt, die Gläser wieder zugekorkt, nach vollkommenem Gelb-

werden je 100 CC. mit $66\frac{1}{2}$.CC. Eisenaunlösung versetzt und von der filtrirten Lösung 100 CC. mittelst chromsaurer Lösung bestimmt.

Man gebrauchte in beiden Fällen 37,5 Theilstriche, da die Indigolösung, welche 56 Theilstriche chromsaurer Lösung verbrauchte, um $\frac{1}{2}$ verdünnt war, so hätten nach der Rechnung gebraucht werden sollen:

$$\begin{array}{r} 56 \\ - 18,66 \\ \hline 37,34 \text{ Theilstriche.} \end{array}$$

Also auch hier Uebereinstimmung.

Der Versuch beweist ausserdem, dass im Indigsatz kein Indigweiss gebunden, d. h. ungelöst enthalten war.

P. Bolley bemerkt zu der beschriebenen Methode*), dass ihm eine Schwierigkeit darin zu liegen scheine, Sicherheit zu erhalten, dass aller Indigo reducirt werde und in die Lösung übergehe, was bekanntlich nicht immer geschehe und wofür kein hinlänglich deutliches Merkmal vorliege.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber die Wirkung des Ammoniaks, des Arsen- und Antimonwasserstoffs auf die Blutpigmente. Koschlakoff und S. Bogomoloff**) haben bei Fortsetzung ihrer Versuche gefunden, dass Arsen- und Antimonwasserstoffgas nur auf Kohlenoxyd-Hämoglobin dem Phosphorwasserstoff analog wirken, während Ammoniak in seiner Wirkung auf Oxy- und Kohlenoxydhämoglobin fast dem Phosphorwasserstoff identisch ist. Folgendes sind die Resultate ihrer Versuche:

1) Die Wirkung des Ammoniaks auf Oxy- und Kohlenoxydhämoglobin. Leitet man auf 0° abgekühltes Ammoniak durch die ebenfalls auf 0° abgekühlten Lösungen der genannten Körper, so treten in denselben gleiche Veränderungen ein. Die Lösungen bekommen eine gelbliche Färbung, sie werden allmählich gelbbraun und endlich braungrün. Verfolgt man diese Veränderungen mit dem Spectroskop, so bemerkt man ausser dem allmählichen Verschwinden der bekannten Absorptions-

*) Schweizer polyt. Zeitschr. p. 13. 175.

**) Centralblatt f. d. med. Wissenschaft 1868 p. 609, vergleiche auch diese Zeitschrift Bd. 6. p. 495.

streifen keine andere Veränderung, d. h. niemals tritt der Absorptionsstreifen des reducirten Oxyhämoglobins noch der des Hämatins auf, so dass am Ende der Wirkung des Ammoniaks wie des Phosphorwasserstoffs alle Absorptionsstreifen verschwunden sind.

2) Die Wirkung des Ammoniaks auf Hämatin zeigt einige Unterschiede von der des Phosphorwasserstoffs. Eine alkalische Hämatinlösung bekommt dadurch eine orange Färbung und wird etwas trübe; der Absorptionsstreifen verbleicht allmählich. Im grünen Theile des Spectrums erscheint ein breiter aber diffuser Schatten und nach einiger Zeit fällt aus der trüben Lösung ein amorpher Niederschlag zu Boden. Die Verf. vermuthen, dass derselbe eine chemische Verbindung von Hämatin mit Ammoniak ist. In Essigsäure löst sich der fragliche Niederschlag auf und diese Lösung zeigt den Streifen des sauren Hämatins. Leitet man nicht erkaltetes Ammoniak in eine Hämatinlösung, so bilden sich in dieser grünbraune Flocken, welche bald zu Boden sinken, so dass die Flüssigkeit ganz durchsichtig wird. In essigsaurer Lösung gibt dieser Niederschlag ebenfalls den Streifen des sauren Hämatins.

3) Die Wirkung des Arsenikwasserstoffs auf Oxy- und Kohlenoxydhämoglobin. Leitet man Arsenwasserstoff durch eine Oxyhämoglobinlösung, so wird diese gelbbraun, dann grünbraun, die Absorptionsstreifen verschwinden allmählich und an ihre Stelle tritt der Streifen des reducirten Hämoglobins, wobei die Lösung etwas roth wird. Am nächsten Tage verliert sich der Streifen des reducirten Hämoglobins wieder und Spuren der Absorptionsstreifen des Hämoglobins bleiben zurück. — Auf das Kohlenoxydhämoglobin wirkt der Arsenikwasserstoff ganz so wie Ammoniak und Phosphorwasserstoff, d. h. er vernichtet allmählich die Absorptionsstreifen, wobei die Lösung schmutzig grün wird.

4) Bei der Wirkung des Arsenwasserstoffs auf die alkalische Lösung des Hämatins geht die Farbe derselben allmählich in roth über und nach einiger Zeit wird sie der Oxyhämoglobinlösung analog. In der rothen Lösung bemerkt man zwei Absorptionsstreifen des reducirten Hämatins; schüttelt man mit Luft, so verschwindet die rothe Farbe und es tritt die früher bemerkte Farbe des alkalischen Hämatins auf. Nach einigen Augenblicken aber fängt die Lösung rasch an sich zu röthen und erlangt von Neuem die Farbe des alkalischen Hämatins. Diese Farbenwechsel kann man bis 10mal erzeugen. Beim Schütteln mit Luft erscheint der Streifen des alkalischen Hämatins, dann fängt dieser an rasch zu verschwinden und sobald die letzten Spuren desselben verschwunden sind, erscheint ein Streifen des reducirten Hämatins, welcher noch vor D liegt. Dann wird derselbe deutlicher, links von ihm erscheint ein Schatten und

zu derselben Zeit erscheint ein zweiter Streifen, welcher neben E liegt. Die Lösung des alkalischen Hämatins, welche bei der Wirkung des Arsenwasserstoffs roth wird, färbt sich bei längerer Durchleitung dunkler, und zuweilen scheiden sich in derselben am nächsten Tage eine grosse Menge von stahlgrauen Arsenkrystallen als rhombische, dünne und zuweilen sehr lange Tafeln aus, die in eine Spirale uhrfederähnlich gewunden sind. — Lässt man die alkalische Lösung des Hämatins, welche durch Arsenwasserstoff reducirt wurde, stehen, so bekommt man am nächsten Tage die Farbe des alkalischen Hämatins, aber man kann in derselben keine Streifen, weder des reducirten, noch des alkalischen Hämatins entdecken, jedoch kann man in dieser Lösung die Gegenwart des Hämatins mittelst der Reductionsmittel (ammoniakalische Lösung von weinsaurem Eisenoxydul) beweisen. Dabei ist zu bemerken, dass die Absorptionsstreifen des reducirten Hämatins ein weit empfindlicheres Reactiv zur Entdeckung kleiner Mengen des Hämatins sind, als der Streifen des alkalischen oder sauren Hämatins. Verdünnt man z. B. eine alkalische Lösung des Hämatins so weit mit Wasser, bis in derselben der ihr eigene Absorptionsstreifen gar nicht mehr zu sehen, so bemerkt man nach Zusatz einer reducirenden Flüssigkeit sehr deutlich zwei Absorptionsstreifen des reducirten Hämatins; bei sehr starker Verdünnung aber nur einen neben D gelegenen. Mittelst dieser Reaction konnte man sich immer überzeugen, dass nach der Wirkung des Arsenwasserstoffs ein Theil des Hämatins in der Lösung ohne Veränderung blieb.

5) Die Wirkung des Antimonwasserstoffs auf Oxy- und Kohlenoxydhämoglobin und auf Hämatin ist mit der des Arsenikwasserstoffs identisch.

Ueber die quantitative Bestimmung des Jods im Harn. H. Struve*) gründet auf die charakteristische Färbung, die Jod dem Schwefelkohlenstoff erteilt, eine colorimetrische Methode des ersteren.

Bereitet man sich eine Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt und setzt man zu bestimmten, verschiedenen Quantitäten derselben gleiche Mengen Schwefelkohlenstoff und darauf einige Tropfen Untersalpetersäure oder auch nur rauchende Salpetersäure, so wird bekanntlich alles Jod in Freiheit gesetzt und nach dem Umschütteln von dem Schwefelkohlenstoff aufgenommen.

Durch Auswaschen mit reinem Wasser kann man leicht die Säure entfernen, so dass man schliesslich in jedem Fläschchen unter einer Schicht reinen Wassers gleiche Quantitäten Schwefelkohlenstoff hat, die von ver-

*) Journ. f. pract. Chemie Bd. 2. 105. p. 424.

schiedenen, aber bestimmten Jodmengen gefärbt sind. Struve benutzte eine Lösung von 1 Grm. Jodkalium in 1000 CC. Wasser; 1 CC. derselben enthielt mithin 0,001 Grm. KJ oder 0,00076 Grm. Jod. Die benutzte Bürette war derartig, dass 21 Tropfen derselben 1 CC. entsprachen. Vom Schwefelkohlenstoff wurden zu einem jeden Versuch 5 CC. verwendet. Unter Beobachtung dieser Verhältnisse wurde folgende Reihe von Normal-Färbungen dargestellt:

Anzahl der Tropfen der Normallösung	Jodkalium.	Jod.
1.	0,000048.	0,000036.
2.	0,000096.	0,000072.
3.	0,000144.	0,000108.
4.	0,000192.	0,000144.
6.	0,000288.	0,000216.
8.	0,000384.	0,000288.
10.	0,000480.	0,000360.
12.	0,000576.	0,000432.
14.	0,000672.	0,000504.
18.	0,000864.	0,000648.
21.	0,001000.	0,000756.
30.	0,001440.	0,001080.

Sämmtliche Normallösungen werden in Glasröhren von reinem weissem Glase und gleicher Stärke, die eine Länge von 15 CM. bei 8 MM. innerem Durchmesser haben, gefüllt, und diese später zugeschmolzen, so dass sich in denselben der Schwefelkohlenstoff unter einer dünnen Wasserschicht befindet. In solchen Röhren sollen sich die Farben des Schwefelkohlenstoffs sehr lange ohne merkliche Veränderungen halten, nur muss man sehr reine Röhren verwenden, da namentlich organische Substanzen in kurzer Zeit Schwächungen der Färbungen bewirken. Ferner muss man die Röhren vor grellem Licht und noch mehr vor den directen Sonnenstrahlen schützen und sie also an einem kühlen dunklen Ort aufbewahren.

Soll nach dieser Methode der Jodgehalt eines Urins bestimmt werden, so ist besonders auf 2 Umstände aufmerksam zu machen, nämlich:

1) Beim Zusatz der Untersalpetersäure zu dem zu prüfenden Harn darf keine Gasentwickelung, kein Aufbrausen durch entweichende Kohlensäure stattfinden.

2) Nach dem Zusatz der Säure und nach dem Umschütteln muss sich der Schwefelkohlenstoff als eine klare zusammenhängende Flüssigkeit abscheiden.

Etwa vorhandene Kohlensäure entfernt man am einfachsten, wenn man die zu prüfende Lösung mit einigen Tropfen einer concentrirten Salmiaklösung versetzt und darauf so lange kocht, bis aller Ammoniakgeruch verschwunden ist. — In Bezug des zweiten Punktes ist zu erwähnen, dass, sobald zu einem Versuch 1 CC. Urin hinreichend ist, in den meisten Fällen der Schwefelkohlenstoff sich wieder als klare Flüssigkeitsschicht abscheidet. Hat man aber zu einem Versuch 10 CC. Harn oder mehr nöthig, so bildet der Schwefelkohlenstoff nach dem Umschütteln meistens eine Masse unzähliger, kleiner, nicht zusammenhängender, zum Theil selbst an der Oberfläche schwimmender Tropfen, die nicht wieder zum Zusammenfließen zu bringen sind. — Bei der folgenden Methode kann jedoch dieser Missstand mit Leichtigkeit umgangen werden.

In ein birnförmiges Fläschchen von 50 CC. Inhalt mit gut schliessendem Glasstöpsel gießt man 20 CC. Wasser, darauf 1 CC. des zu untersuchenden Urins und nun 5 CC. Schwefelkohlenstoff. Der Inhalt wird leicht umgeschüttelt und darauf aus einer kleinen Pipette einige Tropfen rauchender Salpetersäure zu der Mischung gegeben. Schüttelt man jetzt um und überlässt darauf der Ruhe, so sammelt sich der Schwefelkohlenstoff rasch am Boden an. Man lüftet vorsichtig den Stöpsel, füllt das Fläschchen mit möglichst kaltem Wasser voll, schüttelt um, lässt absitzen und zieht mit einem kleinen Heber das saure Wasser wieder ab. So wäscht man den Schwefelkohlenstoff 2 bis 3 mal mit Wasser aus und der Versuch ist dann so weit gediehen, dass man zum Vergleich den gefärbten Schwefelkohlenstoff in die vorbereitete kleine Glasröhre übergießen kann. Muss man aber zu dem Versuch eine grössere Quantität Harn verwenden, z. B. 10 oder 100 CC., so muss man diese Harnmenge zunächst unter Zusatz von Aetzkali im Wasserbade fast zur Trockne verdampfen, dem dunkelbraunen Rückstand eine concentrirte Salmiaklösung zufügen und nun wieder so lange erhitzen, bis die Flüssigkeit neutral reagirt und nicht mehr nach Ammoniak riecht. Ist dieses erfolgt, so gießt man die erkaltete Flüssigkeit in's Fläschchen und führt wie angegeben die Abscheidung und Bestimmung des Jods aus. — Sollte es sich aber ereignen, dass nach diesen soeben auseinander gesetzten Operationen sich doch der Schwefelkohlenstoff nicht als zusammenhängende Masse abscheidet, was freilich kaum vorkommen soll, so hat man nur nöthig, das bestimmte Volum Harn nach Zusatz von Kalihydrat im

Wasserbade zur Trockne zu bringen, zu verkohlen, den Rückstand mit Wasser auszulaugen und die klare Lösung, nachdem sie durch Kochen mit Salmiak neutral gemacht, wie angegeben zu prüfen.

Struve kam bei seinen Untersuchungen zu folgenden Resultaten:

1) Von eingenommenem Jodkalium wird nur ein Theil resorbirt und später durch die Harnwege wieder ausgeschieden.

2) Von 100 Th. KJ werden ungefähr nur 65 Theile resorbirt.

3) Die Resorption und Ausscheidung des KJ aus dem Körper ist in 92—97 Stunden beendet.

4) In gleichen Zeiten werden gleiche Quantitäten von Jodkalium durch den Harn ausgeschieden.

Auffindung des überchlorsauren Kalis im Urin. Rabuteau*), welcher das überchlorsaure Kali gegen Intermittens anwendet, befolgt zur Auffindung desselben im Urin die folgende Methode: Aus dem zu untersuchenden Urin fällt man zunächst das darin vorkommende Chlor mit salpetersaurem Silberoxyd, filtrirt, befreit die Lösung von dem überschüssig zugesetzten Silberoxyd durch Natron, filtrirt abermals und verdunstet das Filtrat zur Trockne. Wird der so erhaltene Rückstand jetzt zum Rothglühen erhitzt, so geht das vorhandene überchlorsaure Kali in Chlorkalium über, dessen Menge sich leicht auf die gewöhnliche Weise bestimmen lässt.

3. Auf gerichtliche Chemie bezügliche analytische Methoden.

Von

C. Neubauer.

Ueber den Nachweis der Blausäure im Blute mittelst Wasserstoffsperoxyds. Die zuerst von Schönbein angegebene, von Buchner neuerdings empfohlene Reaction auf blausäurehaltiges Blut mit Wasserstoffhyperoxyd, wird nach den Untersuchungen von D. Huizinga**) in ihrem Werth dadurch geschmälert, das jede saure Reaction des Blutes jene Bräunung durch Wasserstoffhyperoxyd veranlasst. Die verschiedensten Säuren (Schwefel-, Salpeter-, Phosphor-, Essig-, Oxal-, Ameisen-, Wein-, Milchsäure) stimmen in dieser Hinsicht überein. Es

*) Neues Repert. f. Pharm. Bd. 18 p. 43.

**) Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1868 p. 865.

wurde defibrinirtes Blut mit dem 10fachen Volum Wasser verdünnt, 30 CC. dieser Mischung mit wechselnden Mengen der verdünnten Säure versetzt und in zwei Hälften getheilt. Zu der einen wurde 1 CC. neutrale Wasserstoffhyperoxydlösung gegeben, zu der anderen 1 CC. Wasser und dann die Färbungen verglichen. Sobald das Blut durch die Säure neutralisirt ist, reicht eine Spur überschüssig zugesetzte Säure hin, die Bräunung durch HO_2 zu veranlassen. Wenn die Säuerung so stark ist, dass der entstandene Globulin-Niederschlag sich wieder löst, tritt immer die Bräunung auf Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd stark auf, während das einfach angesäuerte Blut noch längere Zeit roth bleibt. — Das durch neutrales HO_2 gebräunte cyankaliumhaltige Blut zeigt zwei Absorptionsstreifen gleich denen des Oxyhämoglobins und an derselben Stelle (50—55. μ — 71. μ $D = 50$), die noch nach 27 Stunden deutlich sind, obgleich die Flüssigkeit dunkelbraun ist. Durch Ansäuern verschwinden diese Streifen schnell und der saure Hämatinstreif (33—36) erscheint. Gegen Alkalien sind sie viel resistenter; nachdem die braune Mischung 24 Stunden mit Kali gestanden hat, sind die zwei Streifen noch vollkommen deutlich und der alkalische Hämatinstreif (40—48) ist nur schwach bemerkbar. Wird das durch neutrales HO_2 gebräunte cyankaliumhaltige Blut mit weinsaurem Eisenoxydul-Ammon versetzt, so verschwinden die zwei Streifen und es tritt ein Absorptionsstreif auf, der schmaler ist und mehr nach dem rothen Ende hinliegt (37—41) als das bekannte Band des reducirten Hämoglobins (48—65). — Das saure cyankaliumfreie Blut, durch neutrales HO_2 gebräunt, zeigt nur den Streifen des sauren Hämamins (33—36). — Die Bräunung des Blutes durch HO_2 ist also an sich noch kein Beweis für die Anwesenheit von Cyankalium oder Blausäure; diese wird erst durch die Untersuchung der Reaction und des spectroscopischen Verhaltens der braunen Flüssigkeit sicher gestellt.

Ueber den gerichtlich-chemischen Nachweis des Strychnins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben. G. A. Masing*) hat eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt, die zunächst den Zweck hatten, die über den genannten Gegenstand von Cloetta**) erhaltenen Resultate einer Prüfung zu unterziehen. Masing bespricht daher die von Cloetta a. a. O. beschriebene und benutzte Methode. Schon in der ersten Operation, dem Befreien der Flüssigkeit von eiweissartigen Körpern durch Erhitzen allein, findet Ma-

*) Pharm. Zeitsch. f. Russland Bd. 7 p. 639.

**) Diese Zeitschrift Bd. 5 p. 265.

sing eine Fehlerquelle, denn angenommen, dass in der zu untersuchenden Flüssigkeit wirklich Strychnin vorhanden wäre, so kann ein grosser Theil desselben, wie dies z. B. für Atropin und Morphin bereits nachgewiesen ist, durch die sich ausscheidenden eiweissartigen Stoffe mechanisch mit niedergerissen werden und sich so der Auffindung entziehen. Die von den albuminartigen Stoffen abfiltrirte Flüssigkeit wird darauf mit Bleiessig gefällt und das überschüssige Bleioxyd aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff entfernt. Abgesehen von anderen Einwürfen, welche man gegen die Anwendung von Blei und Schwefelwasserstoff vorbringen könnte, hebt M. nun hervor, dass das gefällte Schwefelblei in Folge seiner voluminösen Beschaffenheit Strychnin an sich zu fixiren im Stande ist und so dieses Alkaloid in den Niederschlag überführt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit soll darauf zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Ammon übersättigt und das Ganze 24 Stunden der Ruhe überlassen bleiben. Ein grosser Uebelstand liegt hier schon darin, dass das sich durch Ammon anfangs amorph ausscheidende Alkaloid, im Verlauf von 24 Stunden bestimmt in den krystallinischen und schwer löslichen Zustand übergegangen ist. — Die Methode, welche Masing zur Wiederholung der Versuche Cloëtta's benutzte, besteht in Folgendem: Es wird zunächst die zu untersuchende Substanz mit schwefelsäurehaltigem Wasser zwei bis dreimal ausgekocht, die Auszüge vereinigt, darauf mit dem 3—4fachen Volum höchst rectificirten Alkohols versetzt und 24 Stunden der Ruhe überlassen. Die Flüssigkeit wird jetzt filtrirt, der Alkohol abdestillirt, und der saure Rückstand mit Benzin bei 60—70° C. unter öfterem Umschütteln digerirt. Das Benzin entzieht der Flüssigkeit die meisten färbenden Stoffe und ist daher diese Operation nach Bedarf mehrmals zu wiederholen. Hat man nun nach Möglichkeit die färbenden Stoffe durch Benzin entfernt, welches in der Regel und besonders schön beim Blute gelingt, so scheidet man dasselbe ab, versetzt die saure Flüssigkeit mit Ammon bis zur alkalischen Reaction, fügt sogleich eine neue Quantität gutes Benzin hinzu, stellt das Gemisch an einen warmen Ort (60—70° C.) und schüttelt häufig um. Schliesslich scheidet man beide Flüssigkeiten in einem Scheidetrichter, wäscht das Benzin gut mit Wasser aus und verdunstet es dann auf mehreren Uhrgläsern. Hat man viel Benzin genommen, so kann man auch den grössten Theil durch Destillation wieder gewinnen und den Rest auf Uhrgläsern verdunsten. Der Rückstand wird in wenigen Tropfen conc. Schwefelsäure gelöst und mit chromsaurem Kali versetzt, bei Anwesenheit von Strychnin sogleich die bekannte violette Färbung geben. — Hat man Urin auf Strychnin zu untersuchen, so braucht man denselben nicht mit Alko-

hol zu versetzen, sondern gibt sogleich schwefelsäurehaltiges Wasser hinzu, darauf Benzin und verfährt im Uebrigen nach der beschriebenen Methode. — Das Blut wird am besten nach der von Dragendorff vorgeschlagenen Modification behandelt. (s. diesen Band p. 106). — Nach dieser Methode gelang es Masing bis zu 0,00012 Grm. Strychnin in 500 CC. Harn mit aller Sicherheit nachzuweisen, dagegen blieb bei 0,0001 Grm. die Reaction aus.

Die Zahl der bei Anwendung von Benzin mit dem Strychnin zugleich abscheidbaren Alkaloide verringert sich, wenn man nach Dragendorff das Benzin durch Petroleumaether ersetzt. Hier würde man es besonders noch mit Veratrin, Brucin, Emetin und Chinin zu thun haben. Dass aber auch diese keine grossen Störungen der Strychninreaction verursachen, geht aus Masing's Versuchen hervor. Strychnin konnte noch ganz deutlich in einem Gemisch von 0,000102 Grm. Veratrin und 0,000034 Grm. Strychnin nachgewiesen werden. Ist Brucin neben Strychnin zugegen, so wird durch conc. Schwefelsäure und chroms. Kali die Strychninreaction so lange maskirt, bis alles Brucin höher oxydirt ist, wonach erst die Strychninreaction deutlich hervortritt. Will man beide von einander trennen, so gelingt dieses durch Ausziehen des Strychnins mit wasserfreiem Aether. Eine etwaige Beimischung von Emetin könnte vom Strychnin durch absoluten Alkohol getrennt werden. Chinin und Strychnin beeinträchtigen sich in ihren Reactionen gegenseitig fast gar nicht. Will man das Strychnin von dem Chinin trennen, so kann dieses durch wasserfreien Aether geschehen. Wären Strychnin, Veratrin, Chinin und Emetin in einer Benzinlösung zusammen vorhanden, so könnte man die beiden ersten von den letzteren aus saurer Lösung durch doppelt-kohlensaures Natron trennen. Das Strychnin wäre dann durch Aether vom Veratrin wie auch das Chinin vom Emetin ebenso zu trennen. Eine Verwechslung mit Curarin, welches eine dem Strychnin gleiche Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali gibt, ist hier nicht möglich, da ersteres weder aus saurer, noch alkalischer Lösung in das Benzin übergeht. Ebenso wird Morphin so gut wie gar nicht von Benzin, namentlich aber von Petroleumaether aufgenommen. Hätte man endlich bei Anwendung von Amylalkohol ein Gemenge von Strychnin und Morphin erhalten, so hätte auch dieses nach Masing nicht viel zu sagen. Jedenfalls war nach den angestellten Versuchen die Reaction auf Strychnin durch den Morphingehalt ein wenig beeinträchtigt, da das Strychnin nur noch in einem Gemenge von 0,005 Grm. Morphin und 0,0005 Grm. Strychnin nachweisbar war. Wenn aber bei gleichem Morphingehalt weniger Strychnin vorhanden war, so wurde es durch ersteres verdeckt. Morphin dagegen lässt sich neben Strychnin durch

Fröhde's Reagens selbst noch in einem Gemenge von 0,0005 Grm. Strychnin und 0,00001 Grm. Morphin, wobei alle anderen Reactionen den Dienst versagten, entdecken. — Caffein verdeckt die Strychninreaction nicht im Mindesten.

Masing zieht aus seinen Untersuchungen folgende Schlüsse:

1. Der Magen und der obere Theil des Dünndarms gehören zu den wichtigsten Objecten bei einer Strychninvergiftung. In dem unteren Theil des Darmkanals, ebensowenig wie in den Fäces konnte Strychnin gefunden werden.

2. Aus dem Blute scheint das Strychnin äusserst schnell wieder abgeschieden zu werden.

3. Das Organ, welches das Strychnin am reichlichsten zurückhält, ist jedenfalls die Leber.

4. Der Harn ist bei acuten Vergiftungen ausser Acht zu lassen; bei allen von Masing angestellten Untersuchungen lieferte er stets ein negatives Resultat. Bei chronischen Vergiftungen mit Strychnin scheint jedoch mit dem Urin das Gift allmählich wieder aus dem Körper entfernt zu werden. In solchen Fällen wäre dann auch die einzige Möglichkeit die Vergiftung nachzuweisen durch den Harn geboten, wobei allerdings berücksichtigt werden muss, dass die Abscheidung erst ziemlich spät beginnt und sich äusserst langsam vollendet.

5. Das Gehirn wurde stets mit negativem Resultat untersucht.

Cloetta *) zog aus seinen Untersuchungen folgende Schlüsse:

1. Es ist möglich, dass das Strychnin in so geringen Mengen resorbiert wird, dass es durch die uns zu Gebote stehenden Reagentien nicht mehr nachweisbar ist.
2. Dass das Strychnin mit den organischen Stoffen des Blutes Verbindungen eingeht, welche die Reaction verdecken und die Abscheidung desselben durch die gewöhnlichen Methoden unmöglich machen.

Gestützt auf seine Untersuchungen, glaubt Masing sich dagegen zu folgenden Betrachtungen berechtigt:

Ad 1. Das Strychnin wird in sehr geringen, aber mitunter noch in nachweisbaren Mengen im Blute angetroffen. Es scheint schnell wieder aus dem Pfortaderblute der Leber abgegeben zu werden und von hier aus sehr langsam in die allgemeine Circulation zu kommen und endlich durch die Nieren abgeschieden zu werden.

*) A. a. O.

Ad. 2. Konnten für die Annahme bestimmter Verbindungen zwischen Strychnin und den organischen Stoffen des Blutes keine Beweise erlangt werden. Offenbar müssten diese Verbindungen sehr lockerer Natur sein und das Strychnin könnte aus ihnen wieder frei gemacht werden. Für eine Zersetzung des Strychnins im lebenden Organismus liegen keine Beweise vor. — Der Grund der abweichenden Resultate Cloetta's liegt wohl wahrscheinlich in der Unvollkommenheit der von ihm gewählten Methode.

Ueber den gerichtlich-chemischen Nachweis des Veratrins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben. Zur Abscheidung des Veratrins in gerichtlichen Fällen kann man nach Masing *) ähnlich wie bei der Auffindung des Strychnins verfahren, doch wird ein sehr kleiner Theil des Veratrins schon aus saurer Lösung von Benzin aufgenommen, daher man zweckmässiger Petroleumaether anwendet. Dafür ist allerdings das Alkaloid bei Behandlung der alkalischen Lösung mit Petroleumaether schwer vollständig in letzteren überzuführen. Hat man es neben Veratrin mit Alkaloiden zu thun, die aus saurer Lösung nicht in Petroleumaether übergehen, so kann man zuerst den sauren Auszug mit Petroleumaether behandeln, den vom Petroleumaether abgeschiedenen sauren Auszug mit Ammon alkalisch machen und nun mit Benzin ausziehen. — Sollte der so gewonnene und verdunstete Benzinauszug zu dunkel erscheinen, so dass die Reactionen dadurch beeinträchtigt werden, so muss man den Rückstand nochmals in schwefelsäurehaltigem Wasser lösen, den sauren Auszug mit Petroleumaether behandeln, von letzterem scheiden, darauf mit Ammon alkalisch machen und die alkalische Flüssigkeit mit Benzin ausziehen. Gewöhnlich genügt schon eine einmalige Reinigung vollkommen, um die Reaction deutlich hervortreten zu lassen.

Zunächst wurden nur die für das Veratrin charakteristischen Reactionen auf ihre Empfindlichkeit geprüft und hierzu eine Lösung von 0,1 Grm. Veratrin in 60 CC. Benzin benutzt.

1. Zuerst untersuchte Masing die Schwefelsäurereaction, wozu eine Mischung von 3 Unzen conc. Schwefelsäure mit 8 Tropfen reiner concentrirter Salpetersäure verwendet wurde. Das Veratrin muss sich mit diesem Säuregemisch anfangs gelb, später (in $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde) roth bis rothviolett färben, welche Färbung sich dann lange unverändert hält. Die kirschrothe Färbung trat noch deutlich bei 0,00034 Grm. Veratrin ein, bei 0,00017 und 0,000085 Grm. konnte nur eine schwach gelblich

*) Pharm. Zeitschrift f. Russland Bd. 7. p. 657.

rothe Färbung wahrgenommen werden, bei 0,000017 Grm. blieb die Reaction gänzlich aus. — Da die Schwefelsäurereaction ein absolut reines Veratrin verlangt, so ist es besser in gerichtlichen Fällen die Trapp'sche Salzsäurereaction anzuwenden, nach welcher der Veratrinrückstand mit 1 CC. rauchender Salzsäure 2 Minuten lang im Sieden erhalten wird. Es konnten so noch 0,00017 Grm. Veratrin deutlich erkannt werden; bei einer Probe von 0,000085 Grm. war die Lösung nur noch schwach gelblich gefärbt, bei 0,000017 Grm. dagegen blieb sie farblos.

Da selbst sehr kleine Gewichtsmengen von Veratrin eine verhältnissmässig intensiv rothe Färbung beim Kochen mit Salzsäure liefern, so versuchte M., sowohl auf die intensive Färbung als auch auf die grosse Haltbarkeit dieser salzsauren Lösung gestützt, eine colorimetrische Bestimmung des Veratrins zu erzielen. Zu diesem Zweck stellte der Verf. folgende Versuche an:

Es wurde zunächst eine Lösung von Veratrin in Benzin mit einem Gehalt von 0,00136 Grm. Veratrin abgedampft, der Rückstand darauf 2 Minuten lang mit concentrirter rauchender Salzsäure im Sieden erhalten und schliesslich die Lösung mit so viel destillirtem Wasser versetzt, bis die rothe Färbung vollständig verschwunden war. Um das Verschwinden der rothen Farbe zu beobachten, muss man sich bei allen Proben eines und desselben Glasgefässes bedienen und zwar so, dass man das Gefäss, am besten einen Glaszylinder, auf einen weissen Bogen Papier bringt, wodurch die schwächste rothe Färbung noch deutlich hervortritt. Die zugesetzte Menge Wasser wird in CC. gemessen und notirt. Zu diesem Veratrin gebrauchte M. bis zur vollständigen Entfärbung 1225 CC. Wasser, die also einem Gehalt von 0,00136 Grm. Veratrin entsprachen.

So ging Verf. abwärts mit dem Veratringehalt um je 0,00017 Grm, und stellte so eine colorimetrische Tabelle dar, die dazu diente bei den späteren Versuchen den Veratringehalt annähernd quantitativ zu bestimmen. Ich lasse die von Masing benutzte Tabelle hier folgen:

1.	0,00136	Grm. Veratrin verbr. zu vollständ. Entfärb.	125 CC. HO ₂
2.	0,00119	„ „ „ „ „	1025 „ „
3.	0,00102	„ „ „ „ „	845 „ „
4.	0,00085	„ „ „ „ „	845(?) „
5.	0,00068	„ „ „ „ „	715 „ „
6.	0,00051	„ „ „ „ „	500 „ „
7.	0,00034	„ „ „ „ „	380 „ „
8.	0,00017	„ „ „ „ „	280 „ „
9.	0,000085	„ „ „ „ „	15 „ „
10.	0,000017	konnte nicht mehr bestimmt werden.	

Masing prüfte dann alle Alkaloide in gleicher Weise, um zu sehen ob nicht ein oder das andere durch diese Reaction mit dem Veratrin verwechselt werden kann. Es ergab sich Folgendes:

1. Das Thebain färbt sich beim Uebergiessen mit Salzsäure mit einer dem Brom ähnlichen Farbe und löst sich während des Kochens mit dunkelorange-gelber Farbe auf. Die Lösung wird schliesslich farblos.
2. Das Sanguinarin löst sich mit fast blutrother Farbe schon in der Kälte auf und wird beim Kochen dunkler.
3. Das Solanin löst sich zuerst farblos, nimmt dann noch kalt eine gelblich rothe Färbung an und wird beim Kochen blassrosa.
4. Das Coniin löst sich schon gleich mit brauner Farbe auf.
5. Das Physostigmin löst sich mit rother Farbe und trübt sich beim Kochen.

Genannte Alkaloide geben also wohl eine dem Veratrin ähnliche Reaction mit Salzsäure, unterscheiden sich aber doch in ihrem Gesamtverhalten wesentlich.

Masing zieht aus seinen mit Katzen angestellten Untersuchungen folgende Schlüsse:

1. Im Magen wird Veratrin gefunden, da sich aber gewöhnlich Erbrechen einstellt, so wird der grösste Theil des Giftes im Erbrochenen zu suchen sein.
2. Im oberen Dünndarm konnte Veratrin nachgewiesen werden; dagegen in der unteren Hälfte nicht mehr.
3. Im Blute war Veratrin deutlich nachweisbar.
4. Durch den Harn wird entschieden eine bedeutende Menge des Veratrins eliminiert, daher auch eine Veratrinvergiftung an noch lebenden Individuen durch Prüfung des Harns constatirt werden kann.
5. Die Leber gestattete in keinem Falle den Nachweis des Veratrins.
6. Im Herzen wie auch in den Lungen konnte das Veratrin ganz deutlich nachgewiesen werden.

Gerichtlich-chemischer Nachweis von Morphin und Narcotin. Dragendorff *) untersuchte die Leichentheile eines Selbstmörders und musste zur Prüfung auf Alkaloide, da der Verdacht vorlag Defunctus habe verschiedene Gifte genommen, das folgende Ver-

*) Neues Repert f. Phar. Bd. 17. p. 705. Fortsetzung der Abhandlung von pag. 103 dieses Bandes.

fahren einschlagen. Die Untersuchung wurde zunächst mit 125 Grm. des fein zerschnittenen und dann mit dem Inhalte gemischten Magens vorgenommen. Die bezeichnete Menge wurde mit dem 10fachen Gewicht schwefelsäurehaltigen Wassers 24 Stunden lang bei 60 — 70° C. digerirt und dann colirt. Die Colatur wurde im Wasserbade bis zur beginnenden Syrupsconsistenz eingeeengt, sodann mit dem 3fachen Gewicht Weingeist von 95 % Tr. gemengt, das Gemisch 24 Stunden lang der Ruhe überlassen und dann filtrirt. Aus dem Filtrat wurde der Weingeist abdestillirt, der Rückstand filtrirt und noch sauer mehrmals mit neuen Portionen Amylalkohol geschüttelt, so lange dieser noch gefärbte Stoffe aufnahm. Die von der wässerigen Flüssigkeit abgehobenen, vereinigten, gehörig mit destillirtem Wasser gewaschenen und filtrirten Portionen des Amylalkohols lieferten verdunstet einen Rückstand, in welchem vergeblich auf Mekonsäure und Alkaloide reagirt wurde. Piperin, Caffein, Theobromin, Delphinin, Veratrin, Narkotin, Papaverin und Thebain hätten eventuell zum Theil auf diesem Wege gewonnen werden müssen. Die durch Ausschütteln mit Amylalkohol gereinigte Flüssigkeit wurde mit $\frac{1}{2}$ ihres Volums Benzin überschichtet, durch Ammon deutlich alkalisch gemacht und sogleich anhaltend geschüttelt. Das später wieder abgetrennte Benzin wurde auf mehrere Uhrgläser vertheilt und bei circa 60° C. verdunstet. Es hinterblieb ein unkrystallinischer Rückstand, in welchem (Portion 1) die Gruppenreagentien für Alkaloide, namentlich auch Kalium-Wismuthjodid, die Gegenwart einer Pflanzenbase constatirten. Portion 2 des Rückstandes wurde durch reine conc. Schwefelsäure auch nach halbstündigem Stehen und Erwärmen nicht auffallend gefärbt (Abwesenheit von Veratrin, Narkotin, Papaverin, Thebain). Portion 3 gab mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine mahagonifarbene, aber durchaus nicht blaue Färbung (Beweis von der Abwesenheit des Strychnins). Portion 4 mit Fröhde'schem Reagens behandelt, lieferte deutliche Morphinreaction. Portion 5 wurde in conc. Schwefelsäure gelöst und 24 Stunden lang der Einwirkung der letzteren ausgesetzt. Nach Zusatz von einigen Salpeterkrystallen entstand eine schöne, blaue, schnell in roth und dann in orange übergehende Streifung. Portion 6 wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung verdunstet und der Rückstand in wenig destillirtem Wasser aufgenommen. Auf Zusatz einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid erfolgte deutliche Blaufärbung. Portion 7 in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und auf die Conjunctiva eines Katzenauges applicirt, wirkte nicht pupillenerweiternd. (Abwesenheit von Atropin und Hyoscyamin.) Es lag also offenbar Morphin vor. Dieses sollte zwar aus alkalischer wässriger Lösung nicht in

Benzin übergehen. Es ist indessen zu berücksichtigen, dass bei der vorausgeschickten Behandlung der sauren Lösung mit Amylalkohol kleine Mengen des letzteren in der zu extrahirenden Flüssigkeit sich gelöst haben mussten. Indem dieser Amylalkohol der inzwischen alkalisch gemachten wässerigen Lösung durch Benzin entzogen wurde, führte er seinerseits Spuren von Morphin in den Benzinauszug über, die dann hier zum Nachweis kamen. Die mit Benzin erschöpfte wässerige Flüssigkeit musste demnach beträchtliche Mengen von Morphin enthalten. Es wurde daher dieselbe wieder angesäuert, mit $\frac{1}{4}$ Volum Amylalkohol überschichtet, dann wieder durch Ammon alkalische Reaction herbeigeführt und durch anhaltendes Schütteln das in Amylalkohol Lösliche der wässerigen Solution entzogen. Nachdem diese Operation wiederholt, wurde der mit Wasser gewaschene und filtrirte Amylalkohol zum grössten Theil abdestillirt und der Rest der Verdunstung überlassen. Es hinterblieb ein amorpher, harzartiger, wenig gefärbter Rückstand, von dem $\frac{1}{3}$ genügte, um sämtliche Reactionen auf Morphin in schönster Weise hervorzurufen. Die noch übrigen $\frac{2}{3}$ des Rückstandes wurden aufs Neue in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, filtrirt, mit Ammon versetzt und 24 Stunden lang in einem offenen Bechergläse der Luft exponirt. Nach dieser Zeit hatten sich zwei kugelförmige Krystallgruppen von etwa 2''' im Durchmesser und ein ziemlich reichlicher, wenig gefärbter, pulverförmiger Bodensatz abgeschieden. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und gewogen; er betrug 0,0216 Grm. Die grössere Menge des Alkaloids war noch in dem Filtrate gelöst und wurde diesem durch erneutes Schütteln mit Amylalkohol entzogen. Beim Verdunsten des letzteren blieb ein reichlicher, schwach gelblich gefärbter, amorpher, harzartiger Rückstand. Derselbe löste sich in Weingeist vollständig und hinterblieb bei freiwilliger Verdunstung der alkoholischen Lösung in wenig gefärbten, schön ausgebildeten, stern- und büschelförmigen Drusen von 0,0836 Grm. Gewicht, die aus mehrseitigen, schief abgestumpften Pyramiden bestanden. Ein Theil dieser Krystalle wurde dem Gutachten als Corpus delicti beigegeben, ein anderer Theil zu weiteren Reactionen verwandt. Die bekannte Jodsäurereaction änderte D. in der Art ab, dass die Lösung von schwefelsaurem Morphin nach dem Zusatz von jodsaurem Natron mit Schwefelkohlenstoff geschüttelt wurde, welcher das reducirte Jod in exquisiter Weise kenntlich machte. Der Darm lieferte Morphin in geringer Menge; Leber und Gehirn ergaben ein negatives Resultat; Blut und Harn (52 Grm.) waren dagegen reich an Morphin.

In diesem Falle war Gerbsäure als Antidot gegeben, von der ein Theil noch bei der Section im Mageninhalte anwesend war, ohne die

Abscheidung des Alkaloides zu stören. Ferner bemerkt D., dass auch die nicht ganz geringen Mengen von Eisenoxydhydrat, die dem Magen-inhalte beigemengt waren, keine Störung bei der Analyse veranlassten.

Th. Kauzmann hat nach der im Bde. 8, pag. 103 d. Zeitschrift mitgetheilten Methode zur Auffindung von Morphin eine grosse Reihe von Untersuchungen ausgeführt, deren wichtigste Resultate nach Dragendorff folgende sind:

1) Im Magen ist Morphin nach Einführung durch den Mund oder Oesophagus stets gefunden worden, falls nicht bereits mehrere Tage zwischen dieser Einführung und dem Tode verflossen waren. Nach subcutaner Application fand sich im Magen niemals Alkaloid.

2) Der Darm ist für dieses, wie für andere Alkaloide offenbar kein so ungünstiges Untersuchungsobject, als man früher hie und da behauptet hat.

3) Das Blut bot in den Fällen, wo die modificirte Methode (siehe diese Zeitschrift Bd. 8 pag. 106) der Abscheidung zur Anwendung gekommen war, Morphin dar, und zwar gleichgültig ob das Gift subcutan oder durch den Mund resp. Oesophagus beigebracht war. Sollte daher bei vermutheter Morphinvergiftung die Transfusion ausgeführt werden, so möge man doch ja das gewonnene Blut zu einer Analyse auf Morphin verwenden.

4) Durch den Urin wird unzweifelhaft eine reichliche Menge des Morphins eliminirt, mag dasselbe vom Darne oder vom Unterhautzellgewebe aus resorbirt sein. — Dragendorff verwirft mit Recht die von Bauchardat und Lefort zur Prüfung des Urins auf Morphin angewandten Methoden. Bei Dragendorff's Untersuchungen wurde der Harn auf circa $\frac{1}{4}$ verdunstet, dann die Alkoholbehandlung vorgenommen und im Uebrigen nach der in dieser Zeitschrift Bd. 8 pag. 105 beschriebenen Methode verfahren.

5) Die Leber gestattete in allen Fällen, wo Morphin vom Tractus intestinalis aus resorbirt war, den Nachweis dieses Alkaloids. Bei subcutaner Behandlung liess sich dagegen das Gift nicht in der Leber nachweisen, offenbar, weil die Pfortader dann nur Spuren zuführt. Die Galle lieferte in einem Versuch entschieden Morphin. Für den Gerichtschemiker verspricht ihre Untersuchung, wenn man die Mühe, welche durch die Reinigung des Alkaloids verursacht wird, mit in Anschlag bringt, kein günstiges Resultat. Dagegen sollte ebenso wie beim Blute, wenigstens der Versuch nicht unterlassen werden, Morphin in der Leber aufzufinden.

6) Das Gehirn hat stets negative Resultate geliefert.

7) Die auch von anderer Seite constatirte Widerstandsfähigkeit des Morphins gegen die in Leichen stattfindenden Fäulnißprocesse ist auch durch diese Arbeit wiederum bestätigt worden.

Die Abscheidung des Narkotins macht, wie das aus Dragendorff's früheren Versuchen und denjenigen Kubly's hervorgeht, keine Schwierigkeiten, wenn man in der oben beschriebenen Methode überall statt des Amylalkohols das Benzin benutzt. Zur Nachweisung des Alkaloids steht besonders die von Husemann empfohlene Methode durch Erwärmen mit Schwefelsäure zu Gebot, namentlich aber ist die Isolirung des Narkotins in Krystallen weit leichter als beim Morphin, da jenes schwieriger durch Ammon und fremde Stoffe in Lösung erhalten wird. Die Fällung der Krystalle wurde nach Aufnahme des aus der Benzinslösung gewonnenen Rückstands in verdünnter Schwefelsäure durch Ammon bewirkt.

Bei einer Vergiftung mit Opiumpulver wurden die für Morphin und für Narkotin gegebenen Methoden combinirt. Es wurde der gehörig vorbereitete saure wässrige Auszug durch Schütteln mit Benzin gereinigt, dann alkalisch gemacht und ihm durch mehrmaliges Ausschütteln mit Benzin das Narkotin entzogen. Nach Abnahme der letzten Benzportion wurde die wässrige Flüssigkeit wieder sauer gemacht und nun durch Amylalkohol die darin löslichen fremden Stoffe aufgenommen (auch Mekonsäure ist in diesem Auszug zu erwarten). Nach dem Uebersättigen der wässrigen Flüssigkeit mit Ammon lieferte ein Ausschütteln mit Amylalkohol das Morphin.

Des beschränkten Raums wegen muss ich, was die höchst interessanten und belehrenden analytischen Belege betrifft, auf die Originalabhandlung verweisen.

Berichtigungen:

Auf Seite 1 dieses Bandes Zeile 6 von oben lies „6,8 und mehr Zoll“, anstatt „68 und mehr Zoll“.

Auf Seite 5 Zeile 14 von unten müssen die Worte „in irgend einer Weise“ wegfallen.

A n z e i g e n.

Die früheren Jahrgänge der

Zeitschrift für analytische Chemie.

Herausgegeben von

Dr. C. R. Fresenius,

sind, nachdem der erste Jahrgang in zweiter Auflage erschienen ist, wieder durch jede Buchhandlung zu dem seitherigen Preise zu beziehen.

C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden.

C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden.

Casselman, Dr. W., Leitfaden für den wissenschaftlichen Unterricht in der Chemie. Für Gymnasien, Realschulen und zum Selbstunterrichte. Zweiter Cursus. Zweite gänzlich umgearbeitete Auflage mit vielen Holzschnitten und einer Farbentafel. Geh. Preis 2 Thlr.

Im ersten Cursus des Leitfadens hat der Verfasser die anorganische und die organische Chemie in mehr übersichtlicher Weise, jedoch nach streng wissenschaftlicher Methode, für den ersten Anfangsunterricht bearbeitet. Der vorliegende zweite Cursus enthält dagegen die Lehren aus beiden Gebieten der Wissenschaft in einer Ausführlichkeit, welche für Jeden, der die Chemie als Hilfswissenschaft studirt, ausreichen; ja selbst dem angehenden Chemiker zur Vorbereitung für seine Specialstudien genügen wird. — Derselbe beginnt mit einer Begründung der neueren Theorien der Chemie (Typentheorie) und einer auf dieselben gestützten Anleitung zur Entwerfung der betreffenden Constitutionsformeln. Da letztere jedoch von einer grossen Anzahl von Lehrern beim Unterricht noch nicht gebraucht werden, so sind in dem von der anorganischen Chemie handelnden Abschnitte alle Formeln ausser nach typischer auch nach dualistischer Auffassungsweise (deren Begründung bereits im ersten Cursus enthalten ist) dargestellt, und ist an den wenigen Stellen, wo es erforderlich war, auch die Redaction des Textes in doppelter Weise, nach beiden Theorien, durchgeführt worden. — Die organische Chemie wurde dagegen lediglich auf die Typentheorie gegründet. — Besondere Berücksichtigung haben diejenigen Prozesse und Verbindungen gefunden, welche im Leben und in den Gewerben zur praktischen Anwendung kommen, sodann namentlich auch diejenigen, welche für qualitativ analytische Versuche von Wichtigkeit sind, wie denn auch in einem besonderen Anhang eine Anleitung zur qualitativen Analyse in tabellarischer Form angefügt ist.

Die dritte Auflage des ersten Cursus ist im Druck und erscheint in Kürze.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Lehrbuch der Chemie

für den Unterricht auf Universitäten, technischen Lehranstalten und für das Selbststudium, bearbeitet von

Dr. E. F. v. Gorup-Besanez.

In drei Bänden. Zweiter Band: **Organische Chemie.**

Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Dritte, mit besonderer Berücksichtigung der neueren Theorien vollständig umgearbeitete und verbesserte Auflage. gr. 8. Fein Velinpapier. geh.

Erschienen sind bis jetzt erste bis dritte Lieferung. Preis à Lieferung 1 Thlr.

Verlag von Friedrich Vieweg u. Sohn in Braunschweig.
(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Graham-Otto's

Ausführliches Lehrbuch der Chemie.

Neue umgearbeitete Auflage.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Stahlstichtafel. gr. 8. Fein Velinpapier. geh.

Erschienen sind bis jetzt:

Erster Band: Physikalisches, Allgemeines und Theoretisches der Chemie, von den Professoren Buff, Kopp und Zaminer in Giessen und Heidelberg, zweite Auflage. In zwei Abtheilungen.

Erste Abtheilung. Preis 3 Thlr.

Zweite Abtheilung. Preis 2 Thlr.

Zweiter Band: Anorganische Chemie, von Professor Otto in Braunschweig, vierte Auflage (in drei Abtheilungen).

Erste Abtheilung, compl. in 13 Lfrgn. Preis (à Lfrg. 15 Sgr.) 6 Thlr. 15 Sgr.

Zweite Abtheilung. Erschienen ist: Lieferung 1—8. Preis à Lieferung 15 Sgr.

Dritte Abtheilung, compl. in 12 Lfrgn. Preis (à Lfrg. 15 Sgr.) 6 Thlr.

Dritter bis fünfter Band: Organische Chemie, von Professor Kolbe in Leipzig.

Dritter Band, complet in 11 Lieferungen. Preis (à Lieferung 15 Sgr.) 5 Thlr. 15 Sgr.

Vierter Band, complet in 10 Lieferungen. Preis (à Lieferung 15 Sgr.) 5 Thlr.

Fünfter Band, bearbeitet von Prof. Kolbe in Leipzig und Prof. H. v. Fehling in Stuttgart. Erschienen ist:

Zweite Abtheilung von Prof. H. v. Fehling, erste bis vierte Lieferung.

Preis à Lieferung 15 Sgr.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Lehrbuch der reinen und technischen Chemie.

Zum Gebrauche an Real- und Gewerbeschulen, Lyceen, Gymnasien, technischen Lehranstalten etc. und zum Selbstunterrichte

von

D. J. Gottlieb,

Professor der Chemie an der st. l. technischen Hochschule am Joanneum zu Gratz, wirkliches Mitglied der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, Ehrenmitglied des deutschen Apothekervereins, corresp. Mitglied der physikalisch-medizinischen Societät in Erlangen u. s. w.

Dritte verbesserte Auflage.

Mit 255 in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Vollständig in zwei Lieferungen. Preis complet 2 Thlr. 12 Sgr.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Ueber die chemische Constitution

der

organischen Kohlenwasserstoffe.

Vortrag nebst Eröffnungsrede gehalten bei Einweihung des neuen chem. Laboratoriums der Universität Leipzig am 16. November 1868.

Von Dr. Hermann Kolbe.

gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 8 Sgr.

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn** in **Braunschweig**.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Das Mikroskop und seine Anwendung.

V o n

Dr. Leopold Dippel.

Zweiter Theil: Erste Abtheilung:

Anwendung des Mikroskopes auf die Histologie der Gewächse.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen und 8 lithographirten Tafeln. gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 4 Thlr.

Verlag von **Friedrich Vieweg und Sohn** in **Braunschweig**.

(Zu beziehen durch jede Buchhandlung.)

Regnault-Strecker's

Kurzes Lehrbuch der Chemie.

In zwei Theilen. Erster Band: **Anorganische Chemie.**

Achte verbesserte Auflage.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel. 8.

Fein Velinpapier. geh. Preis 2 Thlr.

Zweiter Band: **Organische Chemie.**

Fünfte verbesserte Auflage.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 2 Thlr.

In der **C. F. Winter'schen** Verlagshandlung in **Leipzig** und **Heidelberg** ist erschienen und in allen Buchhandlungen vorrätbig:

Chemische Briefe

von

Justus von Liebig.

Wohlfeile Ausgabe. 8. geh. Preis 1 Thlr. 18 Ngr.

In dem unterzeichneten Verlage erscheinen:

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN.

Zweiter Jahrgang (in 21 Heften) Preis 3 Thlr.

Der erste Jahrgang (Preis 2 Thlr.) liegt vollständig vor.

Die „Berichte“ haben vom zweiten Jahrgange ab eine wichtige Erweiterung erhalten. Es sind nämlich geeignete Correspondenten gewonnen worden, welche über die Fortschritte der reinen sowohl wie der angewandten Chemie in andern Ländern, namentlich Frankreich und England, regelmäßig und in kürzester Frist Mittheilung machen werden. Neben der Entfaltung eines anschaulichen Bildes von den Fortschritten der Chemie im Auslande wird sich auch die Deutsche Chemie immer vollständiger in den „Berichten“ darstellen.

Jede solide Buchhandlung kann auf Verlangen das erste Heft des zweiten Jahrganges zur Ansicht vorlegen.

Berlin.

Ferd. Dümmler's Verlagsbuchhandlung
(Harrwitz und Gossmann).

Bei **August Hirschwald** in Berlin erschien soeben (durch alle Buchhandlungen zu beziehen):

Handbuch der gerichtlichen Chemie.

Nach eigenen Erfahrungen bearbeitet

von

Dr. F. L. Sonnenschein.

35 Bogen. gr. 8. Mit 6 Tafeln. Preis: 4 Thlr.

Schwanthaler's Bildhauer-Atelier
hat der Unterzeichneten den alleinigen Debit der

B ü s t e

von **Dr. J. Freiherr von Liebig**

übergeben. Dieselbe wurde **nach dem Leben** in zwei Drittel Lebensgrösse modellirt und kann durch alle Kunsthandlungen des In- und Auslandes um 8 Thaler in f. Alabastermassa bezogen werden.

Photographie, genau in ein Zehntel der Grösse dieser äusserst ähnlichen Büste steht auf gef. Verlangen zur Ansicht zu Diensten.

München, April 1869.

Die kgl. Hofkunsthandlung Hermann Manz in München.

Chemisches Laboratorium und Pharmaceutische Lehr-Anstalt zu Wiesbaden.

Das chemische Laboratorium verfolgt wie bisher den Zweck, junge Männer, welche die Chemie als Haupt- oder Hilfsfach erlernen wollen, aufs Gründlichste in diese Wissenschaft einzuführen und mit ihrer Anwendung im praktischen Leben bekannt zu machen, — die pharmaceutische Lehranstalt ist bestimmt, jungen Pharmaceuten, welche in ihrem Fache bereits praktisch erfahren sind, eine gründliche und umfassende wissenschaftliche Ausbildung in den Naturwissenschaften und der Pharmacie zu geben und denselben namentlich auch Gelegenheit zu bieten, sich mit allen Theilen der praktischen Chemie tüchtig vertraut zu machen.

Der Besuch der pharmaceutischen Lehranstalt (während $1\frac{1}{2}$, 2 oder 3 Semestern) wird nach Verfügung des Herrn Ministers der geistlichen, Unterrichts- und Medicinal-Angelegenheiten, d. d. Berlin 20. Juli 1867, beim Preussischen Staats-Examen den Pharmaceuten gleich einem Servirjahr angerechnet.

Der Sommer-Cursus beider Anstalten beginnt am 24. April, der Winter-Cursus am 15. October.

Statuten und Vorlesungs-Verzeichniss sind durch C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden oder durch den Unterzeichneten unentgeltlich zu beziehen.

Wiesbaden.

Dr. B. Fresenius, Geh. Hofrath und Professor.

C. F. Winter'sche Buchdruckerei in Darmstadt.

Im Verlage von Johann Ambrosius Barth in Leipzig ist jüngst erschienen:

Zur K r y s t a l l k u n d e.

Von

Dr. M. L. Frankenheim,

ordentl. Professor an der Universität Breslau.

Erster Band:

Charakteristik der Krystalle.

Nebst einer Steindrucktafel.

14 Bogen gr. 8. geh. Preis: 1 Thlr. 20 Ngr.

Es bietet dieses Werk ein von sachkundiger Hand systematisch geordnetes Verzeichniss der bis jetzt hinreichend sicher gemessenen und beschriebenen, sowohl natürlichen als auch künstlich dargestellten krystallisirten Körper (gegen 2000), unter Beifügung der bezüglichlichen chemischen Zusammensetzung und der wissenschaftlichen Nomenclatur und nebst Bezeichnung der Beobachter, auf deren Autorität die Angaben beruhen.

Ueber die Gliederung und Gruppierung des reichhaltigen Stoffes ertheilt besten Aufschluss nachstehende

Inhalts-Übersicht:

Erstes Buch.

Grundsätze der Charakteristik.

- §. 1. Das Wesen der Krystalle.
- §. 2. Die Species in der Krystallkunde.
- §. 3. Das Gesetz der Rationalität.
- §. 4. Die krystallographische Bezeichnungsweise.
- §. 5. Die Charaktere der Art.
- §. 6. Die Symmetrie.
- §. 7. Die Klasse.
- §. 8. Die sechs Klassen der Krystalle.
- §. 9. Die Familie.
- §. 10. Die Ausbildung.
- §. 11. Die Spaltungsflächen.
- §. 12. Die Ordnungen.
- §. 13. Die Gattungen.

Zweites Buch.

Verzeichniss der Krystalle.

- §. 1. Die chemischen Zeichen.
- §. 2. Die Aequivalente als ganze Zahlen.

§. 3. Die chemischen Formeln.

§. 4. Die krystallographische Formel.

I. Die tesserale Klasse.

- §. 5. Die Ordnungen.
- §. 6. Die symmetrischen Gruppen.
- §. 7. Die Holoëdrie.
- §. 8. Die Hemiëdrien.
- §. 9. Die Anordnung.

Tabelle der tesserale Krystalle.

- §. 10. Einfache Körper.
- §. 11. Legirungen.
- §. 12. Chloride, Bromide und Iodide.
- §. 13. Doppel-Chloride, Doppel-Bromide und Doppel-Iodide.
- §. 14. Fluoride.
- §. 15. Sulfide, Selenide und Telluride.
- §. 16. Oxyde.
- §. 17. Doppel-Oxyde.
- §. 18. Schwefel-, selen- und chromsaure Salze.
- §. 19. Schwefelhaltige Verbindungen.

- §. 20. Chloride u. s. w. mit Oxyden.
- §. 21. Chlor-, brom- und jodsaure Salze.
- §. 22. Silikate.
- §. 23. Phosphor-, arsenik- und borsauré Salze.
- §. 24. Verschiedene Metallsalze.
- §. 25. Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Verbindungen.
- §. 26. Salpetersaure Salze.
- §. 27. Salpetrigsäure Salze.
- §. 28. Cyan- u. s. w. Verbindungen.

II. Die tetragonale Klasse.

- §. 29. Die Ordnungen.
- §. 30. Die holoëdrische Familie.
- §. 31. Hemiedrien.
- §. 32. Tetartoëdrien.
- §. 33. Die Anordnung der Tabelle.

Tabelle der tetragonalen Krystalle.

- §. 34. I. Stumpfe Oktaëder.
- §. 35. II. Spitze Oktaëder.
- §. 36. Unbestimmte tetragonale Krystalle.

III. Die hexagonale Klasse.

- §. 37. Bezeichnungsweise.
- §. 38. Die Ordnungen.
- §. 39. Die Familien.
- §. 40. Die Hemiedrien.
- §. 41. Die Tetartoëdrien.
- §. 42. Die rhomboëdrischen Krystalle.
- §. 43. Die Familien der rhomboëdrischen Krystalle.
- §. 44. Die rhomboëdrischen Hemiedrien.
- §. 45. Anordnung der hexagonal-prismatischen Krystalle.
- §. 46. Anordnung der rhomboëdrischen Krystalle.

Tabelle der hexagonalen Krystalle.

- §. 47. A. Prismatische Ordnung.
- §. 48. B. Rhomboëdrische Ordnung.
- §. 49. I. Stumpfe Rhomboëder.
- §. 50. II. Spitze Rhomboëder.

Unbestimmte hexagonale Krystalle.

- §. 50. Prismatische Krystalle.
- §. 51. Rhomboëdrische Krystalle.

IV. Die orthoklinische Klasse.

- §. 52. Die Ordnungen.
- §. 53. Die Familien.

- §. 54. Die Anordnung der Tabelle.
- §. 55. Die Reihenfolge der Krystalle.
- §. 56. Tabelle der orthoklinischen Krystalle.

Unbestimmte orthoklinische Krystalle.

- §. 57. Krystalle anorganischen Ursprungs.
- §. 58. Krystalle organischen Ursprungs.

V. Die monoklinische Klasse.

- §. 59. Die Lage der Axen.
- §. 60. Die Ordnungen.
- §. 61. Die Familien.
- §. 62. Die Anordnung der Tabelle.

Tabelle der monoklinischen Krystalle.

- §. 63. I. Krystalle, in denen A die grösste Axe ist.
- §. 64. II. Krystalle, in denen A die mittlere Axe ist.
- §. 65. III. Krystalle, in denen A die kleinste Axe ist.

Unbestimmte monoklinische Krystalle.

- §. 66. Krystalle anorganischen Ursprungs.
- §. 67. Krystalle organischen Ursprungs.

VI. Die triklinische Klasse.

- §. 68. Die Grundform.
- §. 69. Die Grösse der Winkel.
- §. 70. Die Ordnungen.
- §. 71. Die Familien.
- §. 72. Die Anordnung der Tabelle.

Tabelle der triklinischen Krystalle.

- §. 73. I. Spitze Winkel.
- §. 74. II. Stumpfe Winkel.
- §. 75. Unbestimmte triklinische Krystalle.

Die Vertheilung der Krystalle.

- §. 76. Die Anzahl der Krystalle nach den Klassen.
- §. 77. Vergleichung dieses Verzeichnisses mit dem von 1842.
- §. 78. Vertheilung der Krystalle nach ihrem Inhalte.

Tabelle über die Vertheilung der Krystalle nach ihrem Inhalte.

- §. 79. Anmerkungen zur Tabelle.

Berichtigungen und Nachträge.

Alle Buchhandlungen Deutschlands und des Auslandes nehmen Bestellungen auf dieses Werk entgegen und sind vielfältig im Stande, es sofort zur Ansicht vorzulegen.

Fig. 1.

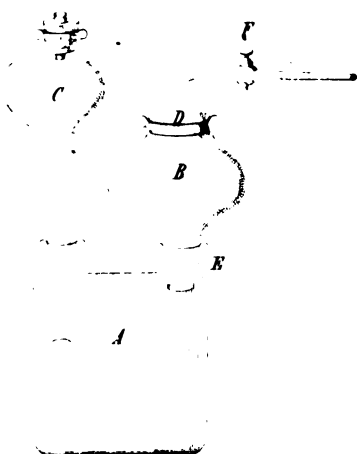
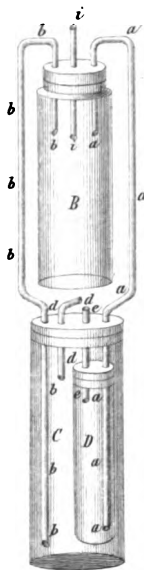


Fig. 2.



Fig. 3.



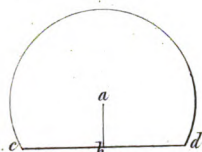
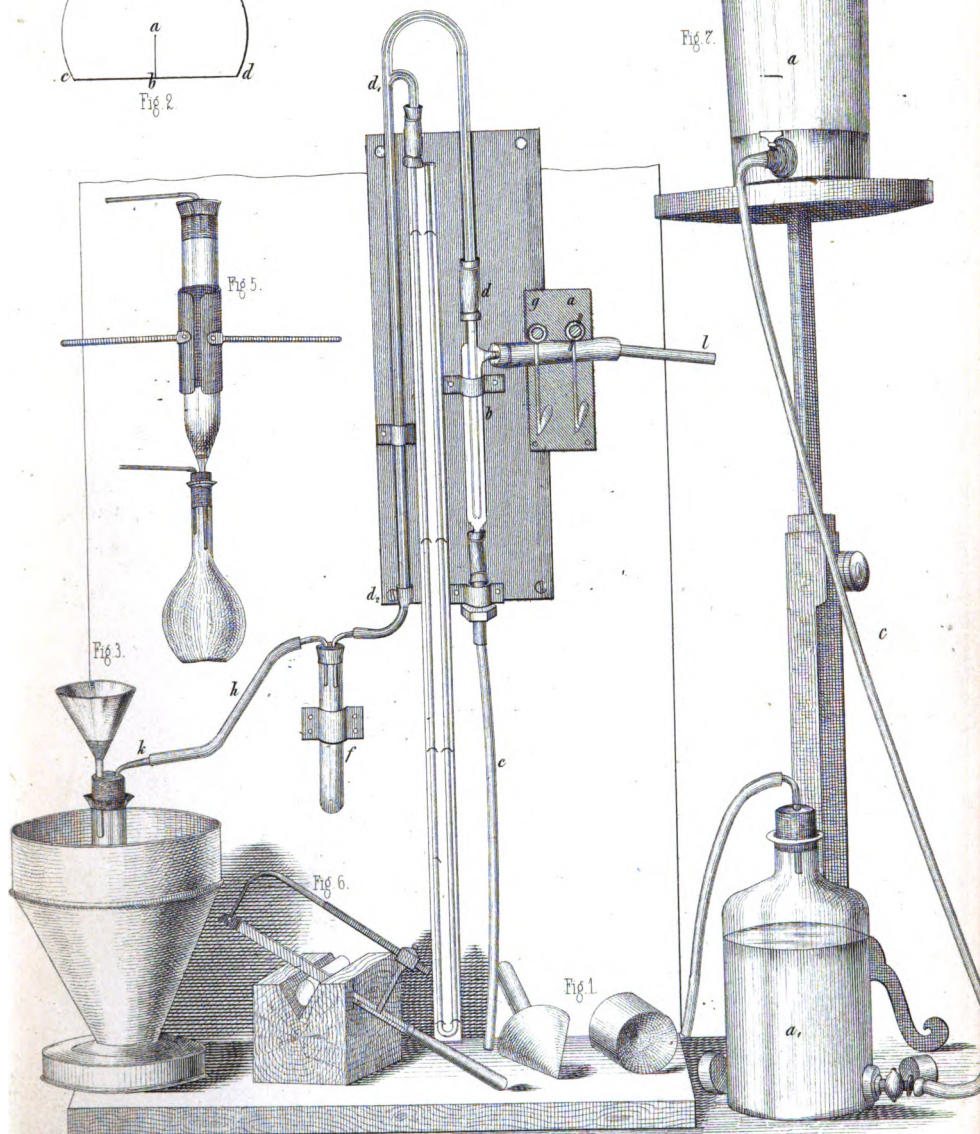


Fig. 2.

Fig. 4.

Fig. 7.



Sammlung der specifischen Gewichte von wässrigen Lösungen.

Von

Dr. G. Th. Gerlach

in Kalk bei Köln a./Rh.

Während der Veröffentlichung meiner Schrift: „Die specifischen Gewichte der gebräuchlichsten Salzlösungen. Freiberg. 1859“, erschienen die umfangreichen Arbeiten von P. Kremers „über die Aenderung des Volumen, welche die Lösung wasserfreier Salze in Wasser und die Verdünnung wässriger Salzlösungen begleiten“ in Poggendorffs Annalen B. 95. u. B. 96, und ebenso die Untersuchungen von H. Schiff „Berechnung des specifischen Gewichtes von in den flüssigen Zustand übergeführten Gasen und starren Körpern“ in den Annalen der Chemie und Pharmacie von Wöhler, Liebig und Kopp B. 107, B. 108, B. 110, B. 113. — Auch anderwärts sind in verschiedenen Journalen und Zeitschriften einzelne Untersuchungen über die specifischen Gewichte wässriger Lösungen veröffentlicht, so dass ein reicher Schatz nach dieser Richtung vorhanden ist, dessen Sammlung und Zusammenstellung nach einer gemeinsamen Betrachtungsweise höchst wünschenswerth erschien. Es haben in dieser Beziehung vielfache Umrechnungen der vorhandenen Angaben mehrerorts Statt gefunden, welche zur Aufstellung der folgenden Tabellen führten.

Zunächst wendet sich das Interesse der praktischen Bedeutung und Anwendung der specifischen Gewichte zu, aber die Auffindung mancher Gesetzmässigkeiten, welche die specifischen Gewichte der wässrigen Lösungen betreffen, haben auch in wissenschaftlicher Hinsicht belehrende Resultate geliefert. In möglichst kurzgedrängter Fassung habe ich diese Ergebnisse mit Angabe der Quellen zusammengestellt.

Fresenius, Zeitschrift. VIII. Jahrgang.

Ueber die Einrichtung der beifolgenden Tabellen.

Colonne A enthält den Namen, die chemische Formel und das Mischungsgewicht des gelösten Bestandtheils, und zwar sowohl in seinem wasserfreien Zustande, als auch in seinem mit Krystallwasser oder Hydratwasser verbundenen Zustande.

Colonne B enthält die Gewichtstheile des gelösten Körpers in seinem mit Krystallwasser oder Hydratwasser verbundenen Zustande in 100 Gewichtstheilen der Lösung; bei Salzen, welche mit Krystallwasser krystallisiren, also das Salz im krystallisirten Zustande, wie es die Formel der Colonne A ausweist.

Colonne C enthält die Gewichtstheile des gelösten Körpers im wasserfreien Zustande. Sind die Werthe der Colonne B bekannt, so sind die Werthe der Colonne C demnach:

$$C = \frac{\text{Mischungsgewicht des wasserfreien Salzes} \times B}{\text{Mischungsgewicht des krystallisirten Salzes.}}$$

Colonne D enthält die Gewichtstheile des Körpers im wasserfreien Zustande, welche in 100 Gewichtstheilen Wassers gelöst sind.

$$D = \frac{C \times 100}{100 - C.}$$

Colonne E enthält die Anzahl der Atome des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen Wassers. Der Ausdruck Atom ist hier gleichbedeutend mit Aequivalent. Der Wasserstoff ist hier $= \frac{1}{100}$ angenommen.

$$E = \frac{D \times 100}{A \text{ (wasserfrei).}}$$

Colonne F enthält die Volumina der Lösungen, wenn die zur Lösung verwendeten 100 Gewichtstheile Wassers = 100 Volumina gesetzt werden.

$$F = \frac{D + 100}{\text{spec. Gew. (G).}}$$

Colonne G enthält das specifische Gewicht der Lösung.

Colonne H enthält die Volumetergrade an der Scala nach Gay-Lussac, welche dem gefundenen specifischen Gewichte entsprechen.

$$H = \frac{100}{G.}$$

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungs- gewicht des gelösten Be- standtheils.	Gewichtstheile an Gewässert Substanz in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile an wasserfreier Substanz in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile, des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Atome des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser, 100 Vo- lumeinheiten Lösung gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beob- achters, Tempera- tur und Angabe der Quelle.
Aetzammoniak								
NH ³	NH ³ O	NH ³				Otto		Carlius 14° C. Ann. der Chem. und Pharm. B 99 S. 129.
17	7,647	5	5,263	30,96	107,60	0,9783	102,22	0,9790
NH ³ O	9,176	6	6,283	37,55	109,16	0,9745	102,62	0,9749
26	10,706	7	7,527	44,27	110,78	0,9707	103,02	0,9709
	12,235	8	8,696	51,15	112,41	0,9669	103,42	0,9670
	13,725	9	9,890	58,18	114,10	0,9631	103,83	0,9631
	15,294	10	11,111	65,36	115,82	0,9593	104,24	0,9593
	16,824	11	12,359	72,70	117,65	0,9555	104,65	0,9556
	18,353	12	13,636	80,21	119,41	0,9517	105,07	0,9520
NH ³ ,	NH ³ O	NH ³						
17	7,647	5	5,263	30,96	107,52	0,9790	102,14	Carlius 14° C. Annalen der Chemie u. Pharm. B. 99, S. 129.
NH ³ O	15,294	10	11,111	65,36	115,82	0,9593	104,24	
26	22,941	15	17,647	103,81	124,97	0,9419	106,23	
	30,588	20	25,000	147,06	135,12	0,9251	108,10	
	38,235	25	33,333	196,07	146,42	0,9106	109,82	
	45,882	30	42,857	252,10	159,16	0,8976	111,41	
	53,529	35	53,846	316,74	173,57	0,8864	112,82	
NH ³ O	—	NH ³ O						
26		7,647	8,280	31,847	110,60	0,9790	102,14	Berechnet nach Carlius 14° C.
		15,294	18,055	69,444	122,78	0,9593	104,24	
		22,941	29,771	114,50	137,85	0,9419	106,23	
		30,588	44,077	169,49	155,74	0,9251	108,10	
		38,235	61,904	238,10	177,80	0,9106	109,82	
		45,882	84,782	326,08	205,86	0,8976	111,41	
		53,529	115,19	443,03	242,77	0,8864	112,82	
Aetz-Kali								
KO	KO+HO	KO						
47,11	5,958	5,002	5,265	11,177	100,46	1,0478	95,438	Tünner- mann 15° C.
KO+HO	12,804	10,750	12,045	25,567	101,31	1,1059	90,424	
56,11	18,195	15,277	18,032	38,276	102,03	1,1568	86,445	
	23,586	19,803	24,693	52,416	102,86	1,2122	82,495	
	28,304	23,764	31,172	66,168	103,71	1,2648	79,064	
	33,695	28,290	39,451	83,742	104,85	1,3300	75,188	
KO	KO+HO	KO						
47,11	10	8,396	9,165	19,456	101,35	1,077	92,851	H. Schiff Annalen der Chemie u. Pharm. B. 107, S. 300.
KO+HO	20	16,792	20,176	42,828	102,28	1,175	85,106	
56,11	30	25,188	33,669	71,469	103,78	1,288	77,640	
	40	33,584	50,567	107,34	106,71	1,411	70,872	

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile an gewässerter Substanz in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile an wasserfreier Substanz in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Gewichtstheile Wasser.	Atome des wasserfreien Salzes + 100 Gewichtstheile Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volumen gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beobachters, Temperatur und Angabe der Quelle.
Aetz-Kali	50	41,980	72,371	153,62	112,00	1,539	64,977	
	60	50,376	101,52	215,49	120,89	1,667	59,988	
	70	58,772	142,56	302,60	135,51	1,790	55,866	

Nach den specifischen Gewichten, welche H. Schiff aus den Angaben von Tünnermann und Dalton für die Lösungen von Kalihydrat als berechnet angiebt, würde sich Ausdehnung ergeben, wenn man eine 15procentige Lösung mit Wasser verdünnt; diess ist offenbar unrichtig und hatte ich deshalb die Angaben von Tünnermann für richtiger; die Angaben Schiff's weichen übrigens wenig von den Tünnermann'schen ab und fallen von 15—28 % ganz mit den von Tünnermann gefundenen specifischen Gewichten zusammen. Ob vielleicht die Angaben von Dalton grösseres Vertrauen verdienen, lasse ich dahingestellt, will nur bemerken, dass sie von L. Mehrens bestätigt wurden; vergl. Otto's Lehrbuch.

Um den Gehalt an Ammoniak mit dem Gehalte an Kali und Natron vergleichbar zu machen, wurde die Tabelle, welche von Carius für den Gehalt an ammoniak (NH_3) angegeben wird, auch für den Gehalt an Ammoniumoxyd, (NH_4O) umgerechnet.

Aetz-Natron								
NaO	NaO+HO	NaO	NaO					
30,97	7,800	6,044	6,433	20,771	98,047	1,0855	92,123	Tanner- mann 15° C.
NaO	15,601	12,088	12,750	44,398	96,065	1,1841	84,453	
+ HO	23,401	18,132	22,148	71,514	96,121	1,2708	78,691	
39,97	31,202	24,176	31,884	102,95	98,227	1,3426	74,482	
	39,002	30,220	43,308	139,84	100,322	1,4285	70,003	
NaO	NaO+HO	NaO						
NaO	10	7,748	8,399	27,120	97,220	1,115	89,686	H. Schiff Annalen der Chemie u. Pharm. B.107.8.301.
30,97	20	15,497	18,339	59,216	96,604	1,225	81,632	
NaO	30	23,245	30,285	97,788	97,808	1,332	75,075	
+ HO	40	30,993	44,913	145,02	100,84	1,437	69,590	
39,97	50	38,742	63,245	204,21	106,01	1,540	64,935	
	60	46,490	86,883	280,54	113,74	1,643	60,864	
	70	54,139	118,05	381,18	124,75	1,748	57,208	

Lösungen von kohlensauren Salzen.

Kohlensaures Kali								
KO.CO ²	KO.CO ² +2HO	KO.CO ²						
69,11	6,302	5	5,263	7,615	100,66	1,04572	95,630	Eigene Beobachtung 15° C.
KO.CO ²	12,604	10	11,111	16,077	101,68	1,09278	91,508	Gerlach's Salzlösung S. 19.
+ 2HO	18,907	15	17,647	25,535	103,04	1,14179	87,581	
87,11	25,209	20	25,000	36,175	104,79	1,19286	83,829	
	31,511	25	33,333	48,232	107,03	1,24575	80,270	
	37,813	30	42,857	62,013	109,80	1,30105	76,864	
	44,115	35	53,846	77,735	113,22	1,35885	73,589	
	50,418	40	66,666	96,464	117,48	1,41870	70,487	
	56,720	45	81,818	118,377	122,82	1,48041	67,549	
	63,022	50	100,000	144,70	129,53	1,54408	64,762	

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungs- gewicht des gelösten Be- standtheils.	Gewichtstheile des kristallisirten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Atome des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Vo- lumen gesetzt.	Spezifisches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beob- achters, Tempera- tur und Angabe der Quelle.
Kohlensaures Natron								
NaO.CO ²	NaO.CO ² + 10 HO	NaO.CO ²						
52,97	5,398	2	2,041	3,853	99,941	1,02101	97,943	Eigene Beobachtung 15° C. Gerlach's Salzlösungen. S. 18.
NaO.CO ²	10,796	4	4,167	7,867	99,971	1,04201	95,970	
+ 10H ² O	13,496	5	5,263	9,936	100,01	1,05255	95,011	
142,97	16,195	6	6,383	12,050	100,06	1,06809	94,064	
	21,593	8	8,695	16,415	100,24	1,08480	92,225	
	26,991	10	11,111	20,975	100,49	1,10571	90,440	
	32,389	12	13,636	25,743	100,80	1,12740	88,700	
	37,787	14	16,161	30,510	101,05	1,14950	86,994	
NaO.CO ²	10	3,706	3,849	7,262	99,971	1,0388	96,265	H. Schiff 23° C. Annalen der Chemie und Pharmacie. Bd. 113. S. 186.
53	20	7,412	8,005	15,104	100,10	1,0789	92,687	
NaO.CO ²	30	11,118	12,509	23,601	100,22	1,1200	89,286	
+ 10H ² O	40	14,824	17,404	32,837	101,03	1,1620	86,058	
143	50	18,530	22,744	42,914	101,90	1,2045	83,022	
Lösungen von Chlorverbindungen.								
Chlor-Ammonium								
NH ⁴ .Cl	5	5,263	9,845	103,62	1,01580	98,445	1,0145	Eigene Beobachtung 15° C. Gerlach's Salzlösungen S. 11.
53,46	10	11,111	20,784	107,79	1,03081	97,012	1,0293	
	15	17,647	33,011	112,56	1,04524	95,672	1,0438	
	20	25,000	46,764	118,00	1,05929	94,402	1,0579	
	25	35,680	66,741	126,03	1,07304	93,195	1,0714	
Chlor-Kalium								
K Cl	5	5,263	7,058	101,95	1,03250	96,852	1,0319	Eigene Beobachtung 15° C. Gerlach's Salzlösungen S. 10.
74,57	10	11,111	14,900	104,25	1,06580	93,826	1,0655	
	15	17,647	23,666	106,92	1,10036	90,879	1,1008	
	20	25,000	33,526	110,03	1,13608	88,022	1,1372	
K Cl	5,979	6,36	8,52	102,45	1,0382	96,320	H. Schiff 17° C. Annal. der Chem. u. Pharm. B. 110. S. 74.	
74,57	11,269	12,70	17,03	105,01	1,0732	93,179		Kremers 19° C. Pog- gendorff's Annalen B. 96. S. 62.
	16,269	19,43	26,06	107,85	1,1074	90,301		

Eine Anzahl von Bestimmungen der spezifischen Gewichte von Chlor-, Brom- und Jodverbindungen von Li, Mg, Zn und Cd findet man noch in Poggendorff's Annalen Bd. 104, S. 155.

250 Gerlach: Sammlung der spezifischen Gewichte von wässrigen Lösungen.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Molekulargewicht des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des krystallisirten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Gewichtstheil. Wasser.	Atome des wasserfreien Salzes + 100 Gewichtstheil. Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volumina gesetzt.	Spezifisches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beobachters, Temperatur und Angabe der Quelle.
Chlor-Kalium		21,309	27,08	36,31	111,14	1,1435	87,451	H. Schiff 20° C. Annal. d. Chem u. Pharm. B. 110. S. 76.
		25,133	33,57	45,02	113,98	1,1718	85,339	
Chlor-Natrium						Eigene Beobachtung 15° C. Gerlach's Salzlösungen S. 9.		
NaCl	5	5,263	9,008	101,58	1,03624	96,503	1,0340	
58,48	10	11,111	19,016	103,52	1,07335	93,166	1,0705	
	15	17,647	30,203	105,85	1,11146	89,972	1,1090	
	20	25,000	42,786	108,60	1,15107	86,876	1,1490	
	25	35,860	61,373	112,80	1,19228	83,872	1,1906	
NaCl	6,402	6,84	11,71	102,15	1,0459	95,611		Kremers 19° C. Poggendorff's Annalen B. 96. S. 62.
58,43	12,265	13,98	23,92	104,62	1,0894	91,793		
	17,533	21,26	36,39	107,30	1,1301	88,488		
	22,631	29,25	50,06	110,38	1,1710	85,397		
	26,530	36,11	61,80	113,11	1,2034	83,096		
Chlor-Lithium								
LiCl	10	11,111	26,462	105,02	1,0580	94,518		Eigene Beobachtung 15° C. Gerlach's Salzlösungen S. 10.
41,99	20	25,000	59,540	111,89	1,1172	85,324		
	30	42,857	102,06	120,87	1,1819	84,609		
	40	66,666	158,77	132,73	1,2557	79,637		
LiCl	4,798	5,04	12,00	102,20	1,0278	97,295		Kremers 19° C. Poggendorff's Annalen B. 99. S. 444.
41,99	9,404	10,38	24,72	104,72	1,0541	94,864		
	15,533	18,39	43,79	108,65	1,0896	91,777		
	21,316	27,09	64,51	112,99	1,1247	88,913		
	30,248	43,51	103,59	121,29	1,1832	84,517		
	37,601	60,26	143,47	129,64	1,2362	82,778		
Chlor-Aluminium								
Al ³ Cl ³	9,039	5	5,263	7,872	101,59	1,0361	96,518	Eigene Beobachtung 15° C. Gerlach's Salzlösungen S. 16.
133,72	18,077	10	11,111	16,618	103,52	1,0734	93,164	
2	27,116	15	17,647	26,394	105,75	1,1125	89,889	
	36,154	20	25,000	37,392	108,35	1,1537	86,678	
Al ³ Cl ³	45,193	25	33,333	49,855	111,16	1,1968	83,559	
+ 12HO	54,231	30	42,857	64,091	115,00	1,2422	80,502	
241,72	63,269	35	53,846	80,535	119,22	1,2905	77,492	
2	72,308	40	66,666	99,710	124,23	1,3415	74,544	

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungs- gewicht des festen Be- standtheils.	Gewichtstheile des krystallisirten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Atome des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser + 100 Vo- lumen gesätt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beob- achters, Tempera- tur und Angabe der Quelle.
Chlor-Magnesium								
MgCl	10,606	5	5,263	10,928	101,00	1,04222	95,949	Eigene Beobach- tung 15° C. Gerlach's Salzlösun- gen S. 12.
48,16	21,213	10	11,111	23,071	102,32	1,08592	92,088	
MgCl	31,819	15	17,647	36,643	104,01	1,13106	88,413	
+ 6 HO	42,426	20	25,000	51,910	106,11	1,17800	84,890	
102,16	53,032	25	33,333	69,214	108,64	1,22737	81,475	
	63,639	30	42,857	88,989	111,66	1,27937	78,164	
	74,259	35,007	53,863	111,840	115,33	1,33406	74,964	
MgCl	16,401	7,732	8,379	17,4	101,69	1,0658	93,826	Kremera 18° C. Poggendorff's Annalen B. 105. S. 368.
48,16	29,394	13,857	16,085	33,4	103,69	1,1195	89,325	
MgCl	41,036	19,345	23,984	49,8	105,95	1,1702	85,455	
+ 6 HO	55,625	26,222	35,542	73,8	109,60	1,2366	80,867	
102,16	68,577	32,328	47,775	99,2	113,54	1,3016	76,829	
MgCl	10	4,680	4,910	10,345	101,88	1,0545	96,665	H. Schiff 24° C. Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 110. S. 72.
47,46	20	9,360	10,326	21,758	103,13	1,0698	93,476	
MgCl	30	14,040	16,333	34,415	105,16	1,1062	90,400	
+ 6 HO	40	18,720	23,032	61,093	107,53	1,1441	87,405	
101,46	50	23,400	30,548	64,366	110,30	1,1836	84,488	
	60	28,080	39,043	82,265	113,48	1,2252	81,619	
	70	32,760	48,721	102,66	117,18	1,2692	78,790	
	80	37,440	59,846	126,10	121,47	1,3159	75,994	
Chlor-Calcium								
CaCl	9,869	5	5,263	9,490	100,96	1,04259	95,915	Eigene Beobach- tung 15° C. Gerlach's Salzlösun- gen S. 13.
55,46	19,737	10	11,111	20,034	102,22	1,08695	92,000	
CaCl	29,606	15	17,647	31,820	103,78	1,13360	88,215	
+ 6 HO	39,474	20	25,000	45,078	105,74	1,18222	84,587	
109,46	49,342	25	33,333	60,103	108,08	1,23365	81,060	
	59,211	30	42,857	77,276	110,92	1,28789	77,646	
	69,079	35	53,846	97,068	114,44	1,34430	74,388	
	90,440	40,656	68,509	123,529	119,42	1,41104	71,261	
CaCl								
55,46	19,884	10,075	11,203	20,2	102,47	1,0852	92,149	Kremera 19° C. Poggendorff's Annalen B. 105. S. 368.
CaCl	36,709	18,600	22,849	41,2	105,43	1,1652	85,823	
+ 6 HO	52,297	26,497	36,049	65	109,30	1,2447	80,341	
109,46	63,988	32,421	47,973	86,5	113,01	1,3094	76,371	
	75,457	38,232	61,893	111,6	117,65	1,3760	72,674	

252 Gerlach: Sammlung der specifischen Gewichte von wässrigen Lösungen.

A)	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungs- gewicht des gelösten Be- standtheils.	Gewichtstheile des krystallisirten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtstheil Wasser.	Atome des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtstheil Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Vo- lumen gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumetergrade nach Gay-Lussac.	Name des Beob- achters, Tempera- tur und Angabe der Quelle.
Chlor-Calcium								
CaCl	12,860	6,516	6,97	12,56	101,44	1,0545	94,832	Kremers 1905 C. Pog- gendorff's Annalen B. 99. S. 444.
55,46	22,055	11,174	12,58	22,66	102,77	1,0954	91,291	
CaCl	37,336	18,917	23,33	42,04	105,58	1,1681	85,609	
+ 6HO	52,596	26,648	36,33	65,47	109,34	1,2469	80,199	
109,46	66,374	33,630	50,67	91,29	113,85	1,3234	75,563	H. Schiff 1893 C. Annalen der Chemie u. Pharm. B. 110. S. 71.
	76,209	38,613	62,90	113,33	117,99	1,3806	72,432	
CaCl	10	5,068	5,339	9,626	101,22	1,0407	96,089	
45,46	20	10,136	11,279	20,385	102,68	1,0838	92,268	
CaCl	30	15,204	17,931	32,330	104,44	1,1292	88,558	Eigene Beobach- tung 15° C. Gerlach's Salzlösun- gen S. 15.
+ 6HO	40	20,272	25,427	45,847	106,59	1,1768	84,976	
109,46	50	25,340	33,941	61,198	109,23	1,2262	81,553	
	60	30,408	43,696	78,786	112,50	1,2773	78,290	
	70	35,476	54,982	99,138	116,53	1,3300	75,188	Kremers 1905 C. Pog- gendorff's Annalen B. 99. S. 444.
Chlor-Strontium								
SrCl	8,401	5	5,263	6,630	100,70	1,04533	95,664	Kremers 1905 C. Pog- gendorff's Annalen B. 99. S. 444.
79,38	16,803	10	11,111	13,993	101,67	1,09287	91,502	
SrCl	25,204	15	17,647	22,232	102,85	1,14387	87,423	
+ 6HO	33,606	20	25,000	31,494	104,26	1,19890	83,410	
133,38	42,008	25	33,333	41,992	105,98	1,25806	79,488	Kremers 1905 C. Pog- gendorff's Annalen B. 105. S. 362.
	50,609	30	42,857	53,990	108,06	1,32199	75,643	
	56,084	33,378	50,101	63,115	109,68	1,36847	73,073	
SrCl	15,011	8,934	9,81	12,37	101,46	1,0823	92,396	
79,38	28,145	16,750	20,12	25,37	103,27	1,1632	85,970	Eigene Beobach- tung 15° C. Gerlach's Salzlösun- gen S. 14.
+ 6HO	39,340	23,413	30,57	38,55	105,29	1,2401	80,639	
133,38	48,893	29,098	41,04	51,76	107,55	1,3114	76,254	
	57,257	34,076	51,69	65,18	109,79	1,3816	72,380	
SrCl	18,936	11,270	12,701	16,0	102,03	1,1046	90,530	Kremers 1905 C. Pog- gendorff's Annalen B. 105. S. 362.
79,38	34,543	20,558	25,877	32,6	104,39	1,2059	82,925	
+ 6HO	47,742	28,413	39,690	50,0	107,34	1,3014	76,841	
133,38	57,304	34,103	51,756	65,2	109,79	1,3823	72,344	
Chlor-Baryum								
BaCl	5,864	5	5,263	5,056	100,65	1,04584	95,617	Kremers 1905 C. Pog- gendorff's Annalen B. 105. S. 362.
104,10	11,729	10	11,111	10,674	101,46	1,09508	91,317	
BaCl	17,593	15	17,647	16,952	102,44	1,14846	87,073	
+ 2HO	23,458	20	25,000	24,015	103,64	1,20611	82,911	
122,10	30,461	25,97	35,080	33,573	105,31	1,28267	78,730	Eigene Beobach- tung 15° C. Gerlach's Salzlösun- gen S. 14.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungsverhältnis des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des krystallisirten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Gewichtstheile wässriges Wasser.	Atome der wasserfreien Salze + 100 Theile wässriges Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser + 100 Volumina Gasetat.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beobachters, Temperatur und Angabe der Quelle.
Chlor-Baryum								
BaCl	9,566	8,156	8,88	8,54	101,19	1,0760	92,937	Kremers 1895 C.
104,10	18,094	15,426	18,24	17,54	102,63	1,1521	86,806	Poggendorff's Annalen B. 99. S. 444.
BaCl	25,319	21,587	27,53	26,47	104,35	1,2245	87,666	
+ 2HO	30,691	26,166	35,44	34,08	105,51	1,2897	77,906	
122,10								
BaCl	5	4,263	4,453	4,279	100,68	1,0374	96,398	H. Schiff 215 C.
104,05	10	8,526	9,299	8,937	101,43	1,0776	92,799	Annalen d. Chemie und Pharmacie B. 110. S. 76.
BaCl	15	12,789	14,664	14,094	102,27	1,1211	89,198	
+ 2HO	20	17,051	20,556	19,756	103,19	1,1683	85,594	
122,05	25	21,314	27,025	25,973	104,14	1,2197	81,987	
	30	25,577	34,377	33,030	105,40	1,2750	78,431	
Chlor-Cadmium								
CdCl		14,899	17,508	19,2	103,06	1,1402	87,704	Kremers 195 C.
91,19		25,935	35,017	38,4	106,39	1,2690	78,796	Pogg. Ann. B. 105. S. 367.
CdCl		35,631	55,352	60,7	110,65	1,4040	71,223	
+ 2HO		41,627	71,911	78,2	114,21	1,5000	66,666	
?		53,230	113,810	124,8	123,86	1,7266	57,917	
Chlor-Zink								
ZnCl	15,713	13,876	16,111	23,7	102,98	1,1275	88,692	Kremers 195 C.
76,98	29,238	25,819	34,806	51,2	108,14	1,2466	80,218	Pogg. Ann. B. 105. S. 367.
ZnCl	42,446	37,483	59,959	88,2	115,34	1,3869	72,103	
+ HO	55,778	49,257	97,075	142,8	126,73	1,5551	64,304	
67,98								
Zinn-Chlorür								
SnCl	5	4,198	4,382	4,648	101,03	1,0331	96,80	Eigene Beobachtung 15° C.
94,28	10	8,397	9,167	9,723	102,18	1,0684	93,60	Manatschrift des Gewerbevereins zu Cöln.
SnCl	15	12,595	14,410	15,285	103,54	1,1050	90,50	Augustheft 1867 S. 281.
+ 2HO	20	16,794	20,183	21,408	105,04	1,1442	87,40	
112,28	25	20,992	26,570	28,181	106,77	1,1855	84,35	
	30	25,190	33,673	35,716	108,68	1,2300	81,30	
	35	29,389	41,621	44,146	110,82	1,2779	78,25	
	40	33,587	50,574	53,642	113,23	1,3298	75,20	
	45	37,786	60,735	64,420	116,05	1,3850	72,20	
	50	41,984	72,367	76,757	119,28	1,4451	69,20	
	55	46,183	85,814	91,021	123,00	1,5106	66,20	
	60	50,381	101,54	107,70	127,37	1,5823	63,20	
	65	54,579	120,16	127,45	132,64	1,6598	60,25	
	70	58,778	142,59	151,24	139,01	1,7452	57,30	
	75	62,976	169,64	179,93	149,96	1,8399	54,35	
	80	67,175	204,65	217	156,59	1,9455	51,40	

254 Gerlach: Sammlung der spezifischen Gewichte von wässrigen Lösungen.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungs- gewicht des gelösten Be- standtheils.	Gewichtstheile des kry- stallisirten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Atome des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Vo- lumen gesetzl.	Spezifisches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beob- achters, Tempera- tur und Angabe der Quelle.
Zinnchlorid								
SnCl_2	13,469	10	11,111	8,564	102,69	1,082	92,42	Eigene Beobachtung 15° C.
129,74	26,937	20	25,000	19,270	106,48	1,174	85,18	Monatschrift des Gewerbe-Vereins zu Köln Augustheft 1865 S. 235
SnCl_2	40,405	30	42,857	33,033	111,70	1,279	78,19	
+ 5H ₂ O	53,874	40	66,666	51,384	118,70	1,404	71,22	
174,74	67,342	50	100,000	77,077	128,54	1,556	64,26	
	80,811	60	150,000	115,62	143,43	1,743	57,37	
	94,279	70	233,333	179,84	168,94	1,973	50,68	
	—	100	—	—	—	2,234	44,76	
Lösungen von Bromverbindungen.								
Brom-Kalium								
KBr	10,088	11,22	9,42	103,42	1,0754	92,987	Kremers 19° C.	
119,11	19,015	23,48	19,72	107,35	1,1503	86,934	Poggendorff's Annalen B. 96 S. 62.	
	26,670	36,37	30,54	111,61	1,2219	81,840		
	34,080	51,70	43,40	116,77	1,2992	76,971		
	39,500	65,29	54,81	121,42	1,3613	73,459		
KBr	17,412	21,082	17,7	103,59	1,1359	88,036	Kremers 19° C.	
119,11	29,304	41,450	34,8	113,38	1,2476	80,154	Pogg. Ann. B. 105 S. 369.	
	37,789	60,746	51,0	119,90	1,3407	74,588		
Brom-Natrium								
NaBr	13,104	15,08	14,64	103,75	1,1092	90,155	Kremers 19° C.	
102,97	24,093	31,74	30,82	108,23	1,2172	82,156	Pogg. Ann. B. 96 S. 63.	
	33,083	49,44	48,02	113,20	1,3202	75,741		
	41,643	71,36	69,30	119,53	1,4337	69,749		
	46,981	88,61	86,05	124,66	1,5130	66,094		
NaBr	16,935	20,388	19,8	105,15	1,1450	87,336	Kremers 19° C.	
102,97	29,888	42,630	41,4	111,20	1,2826	77,966	Pogg. Ann. B. 105 S. 369.	
	38,383	62,297	60,5	116,88	1,3885	72,020		
	46,819	88,089	85,5	124,50	1,5096	66,243		
Brom-Lithium								
LiBr	16,357	19,556	22,6	106,26	1,1252	88,873	Kremers 19° C.	
86,53	31,766	46,553	53,8	115,22	1,2719	78,622	Pogg. Ann. B. 105 S. 371.	
	41,712	71,560	82,7	123,67	1,3872	72,087		
	52,842	112,06	129,5	137,01	1,5478	64,608		
Brom-Magnesium								
MgBr	16,848	20,2	22,0	103,97	1,1561	86,498	Kremers 19° C.	
92,05	28,033	38,9	42,3	108,12	1,2847	77,839	Pogg. Ann. B. 108 S. 118.	
	35,041	53,9	58,6	111,76	1,3774	72,768		
	41,415	70,7	76,8	115,74	1,4748	67,806		
	47,781	91,5	99,4	121,00	1,5826	63,187		

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungsverhältnis des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des krystallisirten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen wässrig. Wasser.	Atome des wasserfreien Salzes + 100 Gewichtstheile wässrig. Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volumina gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumetergrade nach Gay-Lussac.	Name des Beobachters, Temperatur und Angabe der Quelle.
Brom-Calcium								
CaBr 100	15,002	17,65	17,65	103,33	1,1386	87,827	Kremers 1906 C. Poggendorff's Annalen B.99. S. 445.	
	26,161	35,43	35,43	106,97	1,2660	78,989		
	35,860	55,91	55,91	111,50	1,3983	71,516		
	43,516	77,04	77,04	116,37	1,5214	65,729		
	50,749	102,56	102,56	122,64	1,6517	60,544		
CaBr 100	15,183	17,9	17,9	103,37	1,1406	87,674	Kremers 1905 C. Poggendorff's Annalen B.108. S.116.	
	27,431	37,8	37,8	107,49	1,2820	78,003		
	36,184	56,7	56,7	111,79	1,4018	71,337		
	43,246	76,2	76,2	116,23	1,5160	65,963		
	48,770	95,2	95,2	120,84	1,6153	61,908		
	56,064	127,6	127,6	129,66	1,7554	56,967		
Brom-Strontium								
SrBr 123,79	13,905	16,15	13,04	102,54	1,1327	88,284	Kremers 1905 C. Poggendorff's Annalen B.99. S.445.	
	24,841	33,05	26,70	105,43	1,2620	79,239		
	33,115	49,51	39,99	108,47	1,3784	72,548		
	41,027	69,57	56,19	112,26	1,5106	66,199		
	49,528	98,13	79,27	117,87	1,6809	59,492		
SrBr 123,79	20,399	25,625	20,7	104,17	1,2059	82,926	Kremers 1905 C. Pog- gendorff's Annalen B.105. S.372. B.108. S.115.	
	36,182	56,697	45,8	109,79	1,4273	70,062		
	45,923	84,924	68,6	115,37	1,6028	62,391		
Brom-Baryum								
BaBr 148,50	15,080	17,81	11,99	102,98	1,1440	87,413	Kremers 1905 C. Poggendorff's Annalen B.99. S.444.	
	27,970	38,83	26,15	106,75	1,3005	76,893		
	37,857	60,92	41,03	110,92	1,4507	68,933		
	45,046	81,97	55,20	115,05	1,5816	63,227		
	51,143	104,68	70,49	119,59	1,7115	58,428		
BaBr 148,50	24,201	31,928	21,5	105,63	1,2490	80,064	Kremers 1905 C. Pog- gendorff's Annalen B.105. S.372.	
	39,083	64,153	43,2	111,59	1,4710	67,981		
	49,039	96,230	64,8	117,93	1,6639	60,100		
Brom-Cadmium								
CdBr 136	24,839	33,048	24,3	105,85	1,2570	79,554	Kremers 1905 C. Pog- gendorff's Annalen B.108. S.117.	
	37,703	60,520	44,5	111,24	1,4430	69,300		
	48,082	92,616	68,1	117,38	1,6413	60,927		

256 Gerlach: Sammlung der spezifischen Gewichte von wässrigen Lösungen.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungsverhältnis des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des krystallisierten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Gewichtstheil Wasser.	Atome des wasserfreien Salzes + 100 Gewichtstheil Wasser.	Relatives Volumen des wasserfreien Salzes + 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volumen gesetzt.	Spezifisches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beobachters, Temperatur und Angabe der Quelle.
Brom-Zink								
ZnBr	18,801	22,4	19,9	103,30	1,1849	84,395	Kremers	
112,58	31,694	46,4	41,2	108,29	1,3519	73,970	1905 C. Pog-	
	43,182	76,0	67,5	115,21	1,5276	65,462	gendorff's	
	52,652	111,2	98,8	123,64	1,7082	58,541	Annalen B.	
	59,083	144,4	128,2	131,93	1,8525	53,981	108. S. 117.	
	68,057	213,0	189,2	148,86	2,1027	47,558		
Lösungen von Jodverbindungen.								
Jod-Kalium								
KJ	18,073	22,06	13,29	106,21	1,1492	87,017	Kremers	
165,99	31,588	46,17	27,81	113,20	1,2913	77,441	1905 C. Pog-	
	43,528	77,08	46,44	122,34	1,4474	69,079	gendorff's	
	52,855	112,11	67,54	132,96	1,5958	62,684	Annalen B.	
	58,996	143,88	86,68	142,65	1,7096	58,493	96. S. 63.	
KJ	22,008	28,219	17,0	108,15	1,1856	84,346	Kremers	
165,99	35,941	56,104	33,8	116,10	1,3445	74,377	1905 C. Pog-	
	48,086	92,622	55,8	127,20	1,5144	66,033	gendorff's	
	57,587	135,78	81,8	140,16	1,6822	59,446	Annalen B.	
KJ	10	11,111	6,694	102,95	1,0793	92,653	H. Schiff	
165,99	20	25,000	15,061	106,79	1,1705	85,433	210 C. Annalen	
	30	42,857	25,819	111,75	1,2784	78,223	der Chemie	
	40	66,666	40,183	121,13	1,4079	71,028	und Pharmacie	
	50	100,000	60,244	127,88	1,5640	63,939	B. 110. S. 75.	
	60	150,000	90,367	142,72	1,7517	57,088		
Jod-Natrium								
NaJ	24,128	31,8	21,2	107,73	1,2234	81,740	Kremers	
150	38,838	63,5	43,0	115,50	1,4155	70,647	1905 C. Pog-	
	49,958	99,9	66,6	125,45	1,5942	62,727	gendorff's	
	57,983	138,0	92,0	135,20	1,7603	56,809	Annalen B.	
							108. S. 120.	
Jod-Lithium								
LiJ	19,562	24,320	18,2	104,23	1,1656	85,793	Kremers	
133,62	33,775	51	38,1	113,79	1,3270	75,358	1905 C. Pog-	
	43,576	77,235	57,8	121,02	1,4646	68,278	gendorff's	
	51,667	106,9	80,0	128,90	1,6052	62,298	Annalen B.	
	60,867	155,54	116,4	141,87	1,7971	55,645	111. S. 60.	

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungsverhältnis des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des krystallisirten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Gewichtsh. Wasser.	Atome des wasserfreien Salzes + 100 Gewichtsh. Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volumina gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beobachters, Temperatur und Angabe der Quelle.
Jod-Magnesium								
MgJ	20,319	25,5	18,3	104,74	1,1982	83,459		Kretzschmar
139,08	85,746	55,63	40,0	110,81	1,4045	71,200		1895 C. Pog-gendorff's Annalen B. 111. S. 62.
	43,250	76,22	54,8	115,02	1,5320	65,274		
	52,290	109,6	78,8	121,92	1,7192	58,167		
	57,100	133,1	95,7	127,10	1,8840	54,526		
Jod-Calcium								
CaJ	23,547	30,8	20,9	105,68	1,2377	80,795		Kremers
147,08	40,873	69,18	47,0	113,48	1,4605	67,092		1895 C. Pog-gendorff's Annalen B. 111. S. 63.
	49,135	96,6	65,7	118,94	1,6529	60,500		
	60,394	151,49	103,0	131,73	1,9188	52,170		
	61,715	161,2	109,6	133,31	1,9594	51,036		
Jod-Strontium								
SrJ	22,840	29,6	17,3	105,01	1,2342	81,024		Kremers
170,89	37,560	60,15	35,2	110,35	1,4513	68,904		1895 C. Pog-gendorff's Annalen B. 111. S. 64.
	49,213	96,9	56,7	117,53	1,6753	59,692		
	57,323	134,32	78,6	124,75	1,8783	53,240		
	63,544	174,3	102,0	138,11	2,0607	48,527		
Jod-Baryum								
BaJ	32,341	47,8	24,4	107,91	1,3696	73,014		Kremers
195,67	46,488	86,88	44,4	115,00	1,6251	61,534		1895 C. Pog-gendorff's Annalen B. 111. S. 63.
	55,831	126,4	64,6	122,21	1,8526	53,978		
	62,538	166,94	84,8	130,80	2,0487	48,812		
Jod-Cadmium								
CdJ	29,258	41,358	22,6	107,94	1,3096	76,359		Kremers
183	45,921	81,912	46,4	116,13	1,5923	62,802		1895 C. Pog-gendorff's Annalen B. 111. S. 61.
Jod-Zink								
ZnJ	23,077	30	18,8	105,35	1,2340	81,037		Kremers
159,58	42,650	74,36	46,6	115,17	1,5121	66,133		1895 C. Pog-gendorff's Annalen B. 111. S. 61.
	56,332	129	80,8	128,14	1,7871	55,957		
	63,496	173,94	109,0	138,74	1,9746	50,643		
	75,996	316,6	198,4	173,76	2,3076	41,709		

Lösungen von unterschwefligsauren Salzen.

Unterschwefligsaures Natron

NaO.S ₂ O ₂	10	6,371	6,805	8,613	101,45	1,0529	94,976	H. Schiff 190 C. Annalen der Chemie und Pharmacie B. 113. S. 187.
79	20	12,742	14,603	18,484	103,36	1,1087	90,196	
NaO.S ₂ O ₂	30	19,113	23,629	29,911	105,88	1,1676	85,646	
+ 5H ₂ O	40	25,484	34,199	43,291	109,13	1,2297	81,321	
124	50	31,855	46,746	59,172	113,29	1,2954	77,196	

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungs- gewicht des gelösten Be- standtheils.	Gewichtstheile des krystallisierten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Atome des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Relatives Volumen des Gewichtstheils Wasser = 100 Vo- lumen gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beob- achters, Tempera- tur und Angabe der Quelle.
Lösungen von schwefelsauren Salzen.								
Schwefelsaures Ammoniak								
NH ⁴ O.SO ³	10	11,111	16,835	105,07	1,0575	94,562		H. Schiff
66	20	25,000	37,879	112,12	1,1149	89,694		19° C.
	30	42,857	64,935	121,85	1,1724	85,295		Annalen
	40	66,666	101,01	135,67	1,2284	81,407		der Chemie
	50	100,000	151,51	155,16	1,2890	77,580		und
								Pharmacie
								B. 110. S. 74.
Schwefelsaures Kali								
KO.SO ³	1	1,000	1,149	100,18	1,00820	99,186		Eigene Be-
87,11	3	3,093	3,550	100,63	1,02447	97,608		obachtung
	5	5,268	6,042	101,13	1,04091	96,071		15° C.
	7	7,527	8,641	101,66	1,05776	94,536		Gerlach's
	9	9,890	11,354	102,23	1,07499	93,023		Salz-
	9,92	11,013	12,642	102,50	1,08305	92,328		lösungen
								S. 21.
KO.SO ³	2,401	2,46	2,83	100,53	1,0192	98,116		Kremers
87,11	4,744	4,98	5,72	101,10	1,0384	96,302		19° C.
	6,968	7,49	8,60	101,73	1,0567	94,634		Pogg. Ann.
	9,264	10,21	11,72	102,41	1,0762	92,920		B. 96. S. 63.
	10,945	12,29	14,11	102,94	1,0908	91,676		
Schwefelsaures Natron								
NaO.SO ³	2	2,041	2,876	100,21	1,01822	98,211		Eigene Be-
70,97	4	4,167	5,871	100,50	1,03650	96,478		obachtung
NaO.SO ³	6	6,383	8,994	100,83	1,05500	94,786		15° C.
+ 10HO	8	8,696	12,252	101,23	1,07375	93,127		Gerlach's
160,97	10	11,111	15,654	101,67	1,09275	91,510		Salz-
	11,952	13,575	19,127	102,16	1,11170	89,953		lösungen
	12	13,636	19,214	102,17	1,11217	89,912		S. 20.
NaO.SO ³	2,894	2,98	4,20	100,35	1,0262	97,447		Kremers
70,97	5,589	5,92	8,34	100,80	1,0508	95,166		19° C.
NaO.SO ³	7,995	8,69	12,24	101,28	1,0732	93,179		Pogg. Ann.
+ 10HO	10,539	11,78	16,60	101,84	1,0976	91,108		B. 96. S. 63.
160,97	12,473	14,25	20,08	102,36	1,1161	89,598		
NaO.SO ³	5	2,205	3,177	100,27	1,0198	98,059		H. Schiff
70,97	10	4,410	6,501	100,61	1,0398	96,173		19° C.
NaO.SO ³	15	6,615	9,981	101,01	1,0601	94,331		Annalen
+ 10HO	20	8,820	9,673	101,48	1,0807	92,532		der Chemie
160,97	25	11,025	12,391	17,460	1,1015	90,785		und
	30	13,230	15,074	21,239	1,1226	89,079		Pharmacie
								B. 101. S. 70.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungsverhältniß des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des krystallisirten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Gewichtstheile Wasser.	Atome des wasserfreien Salzes + 100 Gewichtstheile Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volumen gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumeterngrade nach Gay-Lussac.	Name des Beobachters. Temperatur und Angabe der Quelle.
Schwefelsaures Manganoxydul								
MnO.SO ³	5	3,387	3,506	4,639	100,30	1,0320	96,9	Eigene Beobachtung 15° C. Monats-schrift des Gewerbe-vereins zu Köln
75,57	10	6,773	7,265	9,614	100,71	1,0650	93,9	
MnO.SO ³	15	10,160	11,309	14,965	101,18	1,1001	90,9	
+ 4HO	20	13,546	15,668	20,734	101,80	1,1363	88,0	
111,57	25	16,933	20,384	26,975	102,44	1,1751	85,1	
	30	20,319	24,920	32,976	102,81	1,2150	82,3	
	35	23,706	31,072	41,117	104,20	1,2579	79,5	
	40	27,093	37,462	49,175	105,43	1,3038	76,7	
	45	30,479	43,842	58,015	106,59	1,3495	74,1	
	50	33,866	51,208	67,768	108,12	1,3986	71,5	
	55	37,253	59,371	78,564	109,80	1,4514	68,9	
						Eigene Beobachtung 15° C. Monats-schrift des Gewerbe-vereins zu Köln	H. Schiff 172 C. Annalen der Chemie und Pharmacie B. 110. S. 73.	
Schwefelsaures Eisenoxydul								
FeO. SO ³	5	2,734	2,811	3,698	100,14	1,0267	97,4	1,0266
76	10	5,468	5,784	7,611	100,39	1,0537	94,9	1,0547
FeO. SO ³	15	8,201	8,934	11,755	100,65	1,0823	92,4	1,0842
+ 7HO	20	10,935	12,277	16,155	100,94	1,1124	89,9	1,1151
139	25	13,669	15,834	20,834	101,34	1,1430	87,5	1,1473
	30	16,403	19,622	25,818	101,91	1,1738	85,2	1,1808
	35	19,137	23,672	31,147	102,52	1,2063	82,9	1,2154
	40	21,870	27,995	36,836	103,29	1,2391	80,7	1,2513
Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak. Doppelsalz								
			200	200	200			
			Wasser	Wasser	Wasser			
FeO.SO ³ + NH ⁴ O.SO ³	5,87	4,253	8,882	6,256	201,80	1,0351	96,609	H. Schiff 165° C. Annalen der Chemie und Pharmacie B. 106. S. 337.
142	8,80	6,376	13,619	9,591	202,89	1,0529	94,976	
FeO.SO ³ + NH ⁴ O.SO ³	11,74	8,506	18,592	13,093	204,08	1,0711	93,362	
+ 6HO	17,60	12,751	29,230	20,584	206,83	1,1083	90,228	
196	26,40	19,126	47,298	33,310	211,98	1,1666	85,719	
Schwefelsaure Magnesia								
MgO.SO ³	10,244	5	5,263	8,671	100,10	1,05154	95,099	Eigene Beobachtung 15° C. Gerlach's Salzlösungen S. 22.
60,70	20,487	10	11,111	18,305	100,53	1,10529	90,474	
MgO.SO ³	30,731	15	17,647	29,073	101,23	1,16322	86,043	
+ 7HO	40,975	20	25,000	41,186	102,28	1,22212	81,825	
123,70	51,218	25	33,333	54,914	103,77	1,28478	77,834	
	51,726	25,248	33,776	55,644	103,86	1,28802	77,640	

260 Gerlach: Sammlung der specifischen Gewichte von wässrigen Lösungen.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungs- gewicht des gelösten Be- standtheils.	Gewichtstheile des krystallisirten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Atome des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Vo- lumen gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beob- achters, Tempera- tur und Angabe der Quelle.
Schwefelsaure Magnesia								
MgO.SO ³	10	4,878	5,128	8,547	100,25	1,0487	95,356	H. Schiff 23° C. Annalen der Chemie und Pharmacie B. 113. S. 186.
60	20	9,756	10,811	18,018	100,76	1,0997	90,934	
MgO.SO ³	30	14,634	17,142	28,570	101,55	1,1536	86,685	
+ 7HO	40	19,512	24,242	40,404	102,61	1,2108	82,590	
123	50	24,390	32,258	53,763	103,96	1,2722	78,604	
Schwefelsaure Magnesia-Kali. Doppelsalz								
KO.SO ³ +			200 Wasser	200 Wasser	200 Wasser			H. Schiff 15° C. Annalen der Chemie und Pharmacie B. 113. S. 197.
MgO.SO ³	5	3,658	7,594	5,162	201,01	1,0327	96,833	
147,11	10	7,316	15,787	10,731	202,27	1,0668	93,738	
KO.SO ³ +	15	10,974	24,654	16,759	203,84	1,1021	90,736	
MgO.SO ³	20	14,632	34,280	23,302	205,73	1,1388	87,812	
+ 6HO								H. Schiff 20° C. Annalen der Chemie und Pharm. B. 110. S. 72.
201,11								
Schwefelsaures Zinkoxyd								
ZnO.SO ³	5	2,805	2,886	3,584	100,00	1,0288	97,2	1,0289
80,52	10	5,611	5,944	7,382	100,01	1,0593	94,4	1,0588
ZnO.SO ³	15	8,416	9,189	11,411	100,13	1,0905	91,7	1,0899
+ 7HO	20	11,221	12,639	15,696	100,25	1,1236	89,0	1,1222
143,52	25	14,027	16,316	20,260	100,50	1,1574	86,4	1,1560
	30	16,832	20,238	25,132	100,76	1,1933	83,8	1,1914
	35	19,637	24,435	30,344	101,05	1,2315	81,2	1,2285
	40	22,443	28,938	35,934	101,45	1,2709	78,7	1,2674
	45	25,248	33,776	41,845	102,12	1,3100	76,3	1,3083
	50	28,054	38,994	48,421	102,71	1,3532	73,9	1,3511
	55	30,859	44,632	55,423	103,41	1,3986	71,5	1,3964
	60	33,664	50,748	63,018	104,32	1,4451	69,2	1,4439
Schwefelsaures Kupferoxyd								
CuO.SO ³	5	3,195	3,300	4,142	100,11	1,0319	96,909	H. Schiff 18° C. Annalen der Chemie und Pharmacie B. 110. S. 71.
79,72	10	6,391	6,827	8,568	100,32	1,0649	93,906	
CuO.SO ³	15	9,586	10,603	13,306	100,61	1,0993	90,967	
+ 5HO	20	12,782	14,655	18,393	100,99	1,1354	88,075	
124,72	25	15,977	19,015	23,864	101,39	1,1738	85,193	
	30	19,173	23,721	29,755	101,86	1,2146	82,331	

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungs- gewicht des gelösten Be- standtheils.	Gewichtstheile des krystallisirten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wassererfreiten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wassererfreiten Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Atome des wassererfreiten Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Vo- lumina gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beob- achters, Tempera- tur und Angabe der Quelle.

Lösungen von chromsauren Salzen.

Chromsaures Kali KO.CrO^3 97,4	10,566 19,094 26,939 38,854 42,409	11,84 23,60 36,91 51,18 73,64	12,16 24,23 37,89 52,53 75,60	102,75 105,94 109,88 114,37 121,84	1,0885 1,1667 1,2460 1,3219 1,4251	91,869 85,731 80,257 75,648 70,171	Kremers 19° C. Poggen- dorff's Annalen B. 96. S. 63.
KO.CrO^3 97,4	10 20 30 40	11,111 25,000 42,857 66,666	11,408 25,667 44,001 68,446	102,53 106,25 111,54 119,12	1,0837 1,1765 1,2808 1,3991	92,276 84,998 78,076 71,475	H. Schiff 19° C. Annalen der Chemie und Pharmacie B. 110. S. 74.
Doppelt chromsaures Kali KO.2CrO^3 147,8	5,731 11,583	6,08 13,10	4,11 8,86	101,95 104,27	1,0405 1,0847	96,107 92,191	Kremers 18° C. Pog- gen-dorff's Annalen B. 96. S. 63.

Lösungen von phosphorsauren Salzen.

Neutrales phosphorsaures Natron NaO.HO + PO^5 142 3 3 NaO.HO + PO^5 + 24HO 358 3	2 4 6 8 10 12	0,794 1,588 2,382 3,176 3,970 4,764	0,800 1,614 2,440 3,280 4,134 5,002	1,691 3,409 5,155 6,930 8,734 10,568	99,971 99,951 99,941 99,961 99,952 99,971	1,0083 1,0166 1,0250 1,0332 1,0418 1,0503	99,177 98,367 97,561 96,787 95,988 95,211	H. Schiff 10° C. Annalen der Chemie und Pharmacie B. 110. S. 70.
Basisch phosphorsaures Natron NaO.PO^5 164,36 3 NaO.PO^5 + 24HO 380,36 3	5 10 15 20	2,161 4,322 6,483 8,644	2,209 4,517 6,933 9,462	4,032 8,245 12,653 17,271	100,03 100,07 100,11 100,19	1,0218 1,0445 1,0681 1,0925	97,867 95,740 93,624 91,533	H. Schiff 15° C. Annalen der Chemie und Pharmacie B. 113. S. 197.

Lösungen von arsensauren Salzen.

Neutrales arsensaures Natron NaO.HO + AsO^5 186 3 NaO.HO + AsO^5 + 24HO 402 3	10 20 30 40	4,626 9,252 13,878 18,504	4,850 10,196 16,114 22,706	7,823 16,444 25,991 36,622	100,49 101,07 101,76 102,67	1,0434 1,0904 1,1410 1,1952	95,841 91,710 87,642 83,668	H. Schiff 14° C. Annalen der Chemie und Pharmacie B. 113. S. 195.
---	----------------------	------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	---

262 Gerlach: Sammlung der spezifischen Gewichte von wässrigen Lösungen.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungs- gewicht des gelösten Be- standtheils.	Gewichtstheile des krySTALLisirten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtstheile Wasser.	Atome des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtstheile Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Vo- lumina gesetzt.	Specificches Gewicht der Lösung.	Volumetergrade nach Gay-Lussac.	Name des Beob- achters, Tempera- tur und Angabe der Quelle.
Basisch arsensaures Natron								
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ 208 3	5 10	2,453 4,906	2,515 5,159	3,627 7,441	99,825 99,706	1,0270 1,0547	97,371 94,814	H. Schiff 17° C. Annalen der Chemie und Pharmacie B. 113. S. 196.
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ + 24H ₂ O 424 3	15 20	7,359 9,812	7,944 10,880	11,457 15,691	99,667 99,712	1,0830 1,1120	92,336 89,928	
Lösungen von salpetersauren Salzen.								
Salpetersaures Kali								
$\text{KO} \cdot \text{NO}^5$ 101,11	5 10 15 20 21,074	5,263 11,111 17,647 25,000 26,7	5,204 10,985 17,453 24,717 26,398	101,99 104,31 106,97 110,04 110,74	1,03207 1,06524 1,09977 1,13599 1,14417	96,890 93,879 90,926 88,028 87,398	Eigene Be- obachtung 15° C. Gerlach's Salzlösun- gen S. 23.	
$\text{KO} \cdot \text{NO}^5$ 101,11	4,871 9,618 14,044 17,965 21,488	5,12 10,64 16,34 21,90 27,37	5,07 10,52 16,16 21,66 27,07	101,99 104,21 106,55 108,87 111,20	1,0307 1,0617 1,0919 1,1197 1,1455	97,021 94,188 91,584 89,310 87,298		
Salpetersaures Natron								
$\text{NaO} \cdot \text{NO}^5$ 84,98	12,057 22,736 31,987 39,860 46,251	13,71 29,41 47,03 66,28 86,05	16,13 34,62 55,35 78,00 101,26	104,86 110,94 118,13 126,23 134,78	1,0843 1,1665 1,2447 1,3172 1,3804	92,225 85,529 80,341 75,918 72,443	Kremers 19° C. Poggendorff's Annalen B. 96. S. 63.	
$\text{NaO} \cdot \text{NO}^5$ 84,98	10 20 30 40 50	11,111 25,000 42,857 66,666 100,000	13,075 29,419 50,432 78,449 117,67	104,07 109,48 116,73 126,69 141,04	1,0676 1,1418 1,2239 1,3155 1,4180	93,668 87,582 81,706 76,016 70,522		
Salpetersaure Magnesia								
$\text{MgO} \cdot \text{NO}^5$ 74	10 20	5,780 11,560	6,135 13,071	8,290 17,663	102,00 104,28	1,0405 1,0843	96,108 92,226	H. Schiff 21° C. Annalen der Chemie und Pharmacie B. 110. S. 70.
$\text{MgO} \cdot \text{NO}^5$ + 6H ₂ O 128	30 40 50	17,348 23,120 28,900	20,990 30,073 40,647	28,364 40,639 54,928	106,96 109,87 113,98	1,1312 1,1811 1,2340	88,402 84,667 82,925	

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungs- gewicht des gelösten Be- standtheils.	Gewichtstheile des krystallisirten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Atome des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Vo- lumina gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumetergrade nach Gay-Lussac.	Name des Beob- achters, Tempera- tur und Angabe der Quelle.
Salpetersaurer Strontian								
SrO.NO ^s	5,195	5,48	5,18	101,16	1,0427	95,905		Kremers
105,92	10,873	12,20	11,52	102,66	1,0929	91,500		1995 C.
	12,694	14,54	13,73	103,23	1,1095	90,131		Poggendorff's
	22,003	28,21	26,63	106,62	1,2025	83,160		Annalen
	29,967	42,79	40,40	110,48	1,2924	77,376		B. 96. S. 64.
	32,396	47,92	45,24	111,91	1,3218	75,654		
	36,265	56,90	53,72	114,52	1,3701	72,988		
	37,308	59,51	56,18	115,11	1,3857	72,166		
	83,830	63,48	59,93	116,26	1,4062	71,113		
Salpetersaurer Baryt								
BaO.NO ^s	1,768	1,80	1,38	100,34	1,0145	98,571		Kremers
130,7	3,503	3,63	2,78	100,69	1,0292	97,163		1995 C.
	5,186	5,47	4,19	101,06	1,0436	95,822		Poggendorff's
	6,959	7,48	5,73	101,46	1,0593	94,402		Annalen
	8,265	9,01	6,89	101,81	1,0707	93,397		B. 96. S. 64.
Salpetersaures Bleioxyd								
PbO.NO ^s	9,991	11,10	6,70	101,62	1,0933	91,466		Kremers
165,56	18,460	22,64	13,67	103,45	1,1854	84,360		1995 C.
	25,772	34,72	20,97	105,47	1,2772	78,296		Poggendorff's
	32,332	47,78	28,86	107,77	1,3712	72,929		Annalen
	37,115	59,02	35,65	109,74	1,4490	69,013		B. 96. S. 64.
PbO.NO ^s								
165,56	5	5,263	3,179	101,06	1,0416	96,006		H. Schiff
	10	11,111	6,711	102,23	1,0869	92,005		1795 C.
	15	17,647	10,659	103,57	1,1359	88,035		Annalen
	20	25,000	15,100	105,02	1,1902	84,020		der Chemie
	25	33,333	20,134	106,71	1,2495	80,032		und
	30	42,857	25,886	108,72	1,3140	76,103		Pharmacie
	35	53,846	32,524	110,85	1,3848	72,213		B. 110. S. 75.
Lösungen von chlorsauren Salzen.								
Chlorsaures Kali								
KO.ClO ^s	4,871	5,12	4,18	101,96	1,0311	96,984		Kremers
122,57	5,882	6,25	5,10	102,39	1,0377	96,376		1995 C. Pog-
								gendorff's
								Annalen
								B. 96. S. 68.
Chlorsaures Natron								
NaO.ClO ^s	9,008	9,90	9,30	103,43	1,0625	94,118		Kremers
106,43	17,232	20,82	19,56	107,41	1,1248	88,905		1995 C.
	24,346	32,18	30,24	111,69	1,1834	84,502		Poggendorff's
	31,521	46,03	43,25	117,05	1,2476	80,154		Annalen
	36,266	56,90	53,47	121,32	1,2933	77,321		B. 96. S. 68.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungs- gewicht des gelösten Be- standtheils.	Gewichtstheile des krystallisirten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Atome des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser, 100 Vo- lumen gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beob- achters, Tempera- tur und Angabe der Quelle.

Lösungen von bromsauren Salzen.

Bromsaures Kali								Kremers 1905 C. Pog- gendorff's Annalen B. 96. S. 64.
KO.BrO^5 167,11		6,068	6,46	3,86	101,75	1,0463	95,575	
Bromsaures Natron								
NaO.BrO^5 150,97		6,925	7,44	4,93	101,74	1,0560	94,697	Kremers 1905 C. Pog- gendorff's Annalen B. 96. S. 64.
		13,051	15,01	9,94	103,62	1,1099	90,098	
		18,798	23,15	15,34	105,71	1,1650	85,837	
		23,658	30,99	20,52	107,73	1,2158	82,251	
		27,974	38,84	25,73	109,82	1,2642	79,101	

Lösungen von jodsauren Salzen.

Jodsaures Kali								Kremers 1905 C. Pog- gendorff's Annalen B. 96. S. 64.
KO.JO^5 214,15		8,324	9,08	4,24	101,55	1,0741	93,101	
Jodsaures Natron								
NaO.JO^5 198		7,519	8,13	4,11	101,08	1,0698	93,475	Kremers 1905 C. Pog- gendorff's Annalen B. 99. S. 444.

Lösungen von Cyan-Eisenverbindungen.

Ferrocyanalium. Gelbes Blutlaugensalz								
FeCy + 2KCy 184,22	5	4,360	4,559	2,475	101,56	1,0295	97,134	H. Schiff 15° C. Annalen der Chemie und Pharmacie B. 113. S. 199.
FeCy + 2KCy + 3HO 211,22	10	8,720	9,553	5,186	103,30	1,0605	94,295	
	15	13,080	15,048	8,169	105,24	1,0932	91,474	
	20	17,440	21,124	11,467	107,42	1,1275	88,692	

Ferridcyanalium. Rothcs Blutlaugensalz

Fe^2Cy^3 + 3KCy 329,33	5	5,263	1,598	102,58	1,0261	97,457	H. Schiff 13° C. Annalen der Chemie und Pharmacie B. 113. S. 199.
	10	11,111	3,374	105,44	1,0538	94,895	
	15	17,647	5,358	108,63	1,0831	92,328	
	20	25,000	7,591	112,22	1,1139	89,775	
	25	33,333	10,121	116,32	1,1462	87,245	
	30	42,857	13,013	121,06	1,1802	84,738	

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungs- gewicht des gelösten Be- standtheils.	Gewichtstheile des krystallisirten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Atome des wasserfreien Salzes + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Relative Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Vo- lumen gesetzt.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beob- achters, Tempera- tur und Angabe der Quelle.

Lösungen von essigsauren Salzen.

Essigsaures Bleioxyd

PbO + A.	5	4,288	4,480	2,756	101,25	1,0319	96,91	Eigene Be- obachtung
162,56	10	8,576	9,279	5,708	102,57	1,0654	93,86	15° C.
PbO. A	15	12,864	14,596	8,979	104,09	1,1010	90,83	Monatssch.
+ 3HO	20	17,151	20,704	12,737	106,04	1,1384	87,84	des
189,56	25	21,439	27,289	16,787	108,02	1,1784	84,86	Gewerbe-
	30	25,727	34,639	21,308	110,26	1,2211	81,89	Vereins
	35	30,015	42,888	26,383	112,78	1,2669	78,93	zu Cöln.
	40	34,303	52,214	32,120	115,63	1,3163	75,97	
	45	38,591	62,843	38,658	118,90	1,3695	73,02	
	50	42,879	75,067	46,178	122,68	1,4271	70,07	

Lösungen von weinsauren Salzen.

Weinsaures Kali

KO. T	18,067	17,376	21,03	18,58	108,08	1,1198	89,302	Kramers
113,11	32,643	31,394	45,76	40,42	118,51	1,2299	81,307	1905 C.
KO. T	45,150	43,423	76,75	67,80	132,35	1,3355	74,879	Poggendorff's
+ 1HO	54,142	52,071	108,64	95,97	146,99	1,4194	70,452	Annalen
117,61	62,734	60,333	152,10	134,36	167,50	1,5051	66,441	B. 98. S. 73.

Weinsaures Natron

NaO. T	9,710	8,189	8,92	9,20	102,88	1,0587	94,455	Kramers
96,97	18,358	15,483	18,32	18,88	106,25	1,1136	89,799	1905 C.
NaO. T	26,360	22,234	28,59	29,48	110,20	1,1669	85,697	Poggendorff's
+ 2HO	33,917	28,607	40,07	41,31	114,82	1,2199	81,974	Annalen
114,97	39,925	33,674	50,77	52,34	119,32	1,2636	79,139	B. 98. S. 73.

Weinsaures Kali-Natron. Doppelsalz

Tartarus natronatus

KO. NaO			200 Wasser	200 Wasser	200 Wasser			
+ 2T	13,022	9,698	21,48	10,22	207,49	1,0674	93,685	Kramers
210,08	23,102	17,205	41,56	19,77	215,15	1,1228	89,063	1905 C.
KO. NaO	33,566	24,998	66,66	31,71	225,22	1,1840	84,459	Poggendorff's
+ 2T	42,794	31,871	93,56	44,51	236,55	1,2410	80,580	Annalen
+ 8HO	51,034	38,008	122,62	58,34	249,16	1,2948	77,232	B. 98. S. 73.
282,08								

266 **Gerlach:** Sammlung der specifischen Gewichte von wässrigen Lösungen.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungs- gewicht des gelösten Be- standtheils.	Gewichtstheile des Säurehydrats, oder der Krystalle, Säure in 100 Gew. der Lösung.	Gewichtstheile wasserfreier Säure in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile wasserfreier Säure + 100 Ge- wichtstheil Wasser.	Atome der wasserfreien Säure + 100 Ge- wichtstheil Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Vo- lumen.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beoh- achters, Tempera- tur und Angabe der Quelle.

Säuren.

Salzsäure.

CHL 36,46	10,194	11,351	31,133	106,08	1,0497	95,265	Ure 15-65 C.
	15,087	17,768	48,732	109,67	1,0738	93,127	
	19,980	24,969	68,483	113,82	1,0980	91,075	
	25,282	33,837	92,805	119,00	1,1247	88,913	
	30,174	43,213	118,53	124,60	1,1494	87,001	
	35,068	54,008	148,13	131,17	1,1741	85,172	
	37,923	61,090	167,55	135,66	1,1875	84,211	
	39,554	65,437	179,47	138,49	1,1946	83,710	
CHL 36,46	40,477	68,002	186,51	140,00	1,2000	83,333	Kremers 1895 C. Poggendorff's Annalen B.108 S.141.
	8,171	8,9	24,3	104,66	1,0401	96,144	
	14,237	16,6	45,5	108,94	1,0704	93,423	
	20,319	25,5	69,8	113,96	1,1010	90,826	
	26,362	35,8	98,2	119,90	1,1330	88,261	
	31,787	46,6	127,7	126,30	1,1608	86,147	

Schwefelsäure.

SO ³	10	8,16	8,889	22,222	101,96	1,068	93,633	Bineau, berechnet von Otto für 15° C.
40	20	16,32	19,512	48,781	104,47	1,144	87,413	
SO ³	30	24,49	32,433	81,082	108,28	1,223	81,766	
+ HO	40	32,65	48,485	121,21	113,70	1,306	76,570	
49	50	40,81	68,966	172,41	120,86	1,398	71,531	
	60	48,98	96,001	240,00	130,58	1,501	66,622	
	70	57,14	133,34	333,34	144,48	1,615	61,919	
	75	61,22	157,86	394,66	153,94	1,675	59,701	
	80	65,30	188,24	470,59	166,23	1,734	57,670	
	85	69,38	226,58	566,46	182,86	1,786	55,991	
	90	73,47	276,93	692,33	206,87	1,822	54,885	
	95	77,55	345,44	863,58	242,40	1,8376	54,419	
	100	81,63	444,44	1111,11	295,48	1,8426	54,271	

Schweflige Säure.

SO ²	5	5,263	16,45	103,91	1,0130	98,717	H. Schiff 4° C. Annalen der Chemie und Pharmacie B.107. S.312.
32	10	11,111	34,72	108,10	1,0278	97,295	
	15	17,647	55,15	112,64	1,0445	95,740	
	20	25,000	78,12	117,60	1,0629	94,082	

A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.	H.	I.
Formel und Mischungs- gewicht des gelösten Be- standtheils.	Gewichtstheile des Säurehydrates oder der kristallisi. Säure in 100 Gewth. der Lösung.	Gewichtstheile wasserfreier Säure in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile wasserfreier Säure in 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Atome der wasserfreien Säure + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Vo- lumen.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beob- achters, Tempera- tur und Angabe der Quelle.

Phosphorsäure.

PO ⁵	10	7,260	7,828	10,970	102,04	1,0567	94,634	H. Schiff 15 ^o C. Ann. der Chemie und Pharm. B.113. S.192.
71,36	20	14,520	16,987	23,804	104,49	1,1196	89,318	
PO ⁵	30	21,780	27,844	39,020	107,53	1,1889	84,112	
+ 3HO	40	29,040	40,925	57,349	111,39	1,2651	79,045	Phosphor- säure ist eine drei- basische Säure.
98,36	50	36,300	56,986	79,857	116,41	1,3486	74,151	
	60	43,560	77,179	108,16	128,89	1,4395	69,468	

Arsensäure.

AsO ⁵	10	8,10	8,814	7,664	101,80	1,0690	93,546	H. Schiff 15 ^o C. Ann. der Chemie und Pharm. B.113. S.193.
115	20	16,20	19,332	16,810	104,15	1,1457	87,283	
AsO ⁵	30	24,30	32,100	27,914	107,03	1,2342	81,024	
+ 3HO	40	32,40	47,928	41,678	110,54	1,3382	74,727	Arsensäure ist eine dreibasische Säure.
142	50	40,50	68,068	59,189	114,98	1,4617	68,413	
	60	48,60	94,553	82,220	120,94	1,6086	62,166	
	70	56,70	130,95	113,87	129,55	1,7827	56,094	

Die Tabelle über den Gehalt an wasserfreier schwefliger Säure, welche Schiff durch Berechnung lieferte, weicht sehr bedeutend von derjenigen ab, welche F. Anthon im österreichischen Gewerbeblatt veröffentlichte.

Nach F. Anthon ist das specifische Gewicht dieser Lösungen:

Procentgehalt.	Spec. Gewicht.	Procentgehalt.	Spec. Gewicht.
9,54	1,046	4,77	1,020
8,59	1,036	3,82	1,016
7,63	1,031	2,86	1,013
6,68	1,027	1,90	1,009
5,72	1,023	0,95	1,005

Ueber den Gehalt an wasserfreier Phosphorsäure in der wässrigen Phosphorsäure liefert auch John Watts*) eine Tabelle. Diese Tabelle weicht von den Angaben Schiffs ab, weil Watts eine Volumenveränderung beim Vermischen der Säure mit Wasser leugnet. Diese Verdichtung ist auch nach Schiff gering, sicher aber nicht in Abrede zu stellen.

*) Journ. of the chem. soc. [N. S.] Bd. 4. p. 499. — Diese Zeitschr. Bd. 7. p. 357.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungs- gewicht des gelösten Be- standtheils.	Gewichtstheile des Säurehydrates oder der krySTALL. Säure in 100 Gewth. der Lösung.	Gewichtstheile wasserfreier Säure in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile wasserfreier Säure + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Atome der wasserfreien Säure + 100 Ge- wichtsth. Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Vo- lumen.	Specifisches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beob- achters, Tempera- tur und Angabe der Quelle.

Salpetersäure.

						J. Kolb 15°C. Compt. roudu B. 58. S. 514. Aug. 1866. Chemisches Centralblatt 1866. p. 1022.		Ure 15°C. = 60° F.
NO ⁵	11,41	9,77	10,829	20,054	103,87	1,067	93,721	1,066
54	15,00	12,85	14,746	27,309	105,37	1,089	91,827	1,089
NO ⁵	20,00	17,14	20,688	38,311	107,76	1,120	89,286	1,120
+ HO	30,00	25,71	34,612	64,097	113,59	1,185	84,388	1,185
63	40,00	34,28	52,168	96,608	121,64	1,251	79,936	1,252
	49,97	42,83	74,930	138,76	132,82	1,317	75,930	1,315
	60,00	51,43	105,91	196,13	149,86	1,374	72,780	1,370
	69,96	60,00	150,00	279,06	175,68	1,423	70,274	1,420
	80,00	68,57	218,24	404,14	217,97	1,460	68,493	1,460
	90,00	77,15	337,79	625,53	292,83	1,495	66,890	1,491
	95,27	81,66	445,50	825,00	360,30	1,514	66,050	—
	100,00	85,73	600,00	1111,11	457,51	1,530	65,359	—

OH

Essigsäure.

$\bar{A} =$	10	8,50	9,290	18,215	107,67	1,015	98,522	
C ⁴ H ³ O ³	20	17,00	20,482	40,161	117,31	1,027	97,371	
51	30	25,50	34,228	67,114	129,06	1,040	96,154	
Essig-	40	34,00	51,515	101,01	144,17	1,051	95,148	
säure-	50	42,50	73,913	144,93	164,07	1,060	94,340	
hydrat,	60	51,00	104,08	204,08	191,27	1,067	93,721	
Eisessig	70	59,50	146,91	288,06	230,76	1,0700	93,458	
C ⁴ H ³ O ³	75	63,75	175,87	344,82	257,34	1,0720	93,284	
+ HO	80	68,00	212,50	416,67	291,10	1,0735	93,153	
60	82	69,70	230,04	451,05	307,58	1,0730	93,196	
	90	76,50	325,53	638,30	396,58	1,0730	93,196	
	92	78,20	358,71	703,37	428,06	1,0716	93,318	
	94	79,90	397,52	779,44	464,71	1,0706	93,406	
	96	81,60	443,48	869,57	508,40	1,0690	93,546	
	98	83,30	498,80	978,04	561,20	1,0670	93,721	
	100	85,00	566,67	1111,11	626,87	1,0635	94,029	

Mohr.

A	B	C	D	E	F	G	H	I
Formel und Mischungsverhältnis des gelösten Bestandtheils.	Gewichtstheile des Säurehydrates oder der Krystalle. Säure in 100 Gewth. der Lösung.	Gewichtstheile wasserfreier Säure in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Gewichtstheile wasserfreier Säure in 100 Gewth. wässrig. Wasser.	Atome der wasserfreien Säure + 100 Gewichtstheile Wasser.	Relatives Volumen 100 Gewichtstheile Wasser = 100 Volumen.	Specificsches Gewicht der Lösung.	Volumengrade nach Gay-Lussac.	Name des Beobachters, Temperatur und Angabe der Quelle.

Weinsäure.						Eigene Beobachtung 15° C. Gerlach's Salzlösungen S. 42.	H. Schiff 15° C. Ann. der Chemie und Pharm. B. 113. S. 188.
T =							
C ⁴ H ² O ⁵	10	8,800	9,650	14,621	104,74	1,04692	1,0529
66	20	17,600	21,361	25,708	110,64	1,09693	1,1087
C ⁴ H ² O ⁵	30	26,400	35,874	54,355	118,10	1,15047	1,1676
+ HO	40	35,200	54,328	82,315	127,78	1,20785	1,2297
75	50	44,000	78,584	119,07	140,66	1,26962	1,2954

Citronensäure.						Eigene Beobachtung 15° C. Gerlach's Salzlösungen S. 43.	H. Schiff 15° C. Ann. der Chemie und Pharm. B. 113. S. 190.
Ci =							
C ⁴ H ² O ⁴	10	9,062	9,966	17,182	105,82	1,03916	1,0387
58	20	18,125	22,138	38,168	113,04	1,08052	1,0805
Ci	30	27,187	37,339	64,377	122,14	1,12439	1,1254
40	40	36,250	52,339	90,240	130,11	1,17093	1,1733
+ 1/2 HO	50	45,312	82,857	142,86	149,84	1,22041	1,2244
64	60	54,375	119,18	205,48	172,07	1,27382	—

Die Essigsäure ist nach Liebig einbasisch und hat die Formel C⁴H³O³ + HO.

Die Weinsäure ist nach Liebig zweibasisch und hat die Formel C⁴H²O¹⁰ + 2HO.

Die Citronensäure ist nach Liebig dreibasisch und hat die

Formel C¹²H⁵O¹¹ + 5HO,

in aus einer bei 100° C. gesättigten Lösung ausgeschiedenen

Krystallen C¹²H⁵O¹¹ + 4HO.

Eine bei 100° C. getrocknete Citronensäure ist nach Liebig C¹²H⁵O¹¹ + 3HO.

Sieht man mit Berzelius von der Theorie mehrbasischer Säuren ab, so erhält man folgende Formeln:

Essigsäure C⁴H³O³ + HO.

Weinsäure C⁴H²O⁵ + HO.

Citronensäure, C⁴H²O⁴ + 1 1/2 HO, enthält nach Berzelius 17,32 % Wasser, aus einer bei 100° C. gesättigten Auflösung beim Erkalten ausgeschiedene Krystalle, C⁴H²O⁴ + HO, enthalten nach Berzelius 13,424 % Wasser, verwirrtete, oder eine bei 100° C. getrocknete Säure hat nach Berzelius die Zusammensetzung C⁴H²O⁴ + 2/3 HO und enthält 9,368 % Wasser.

Nach C. Neubauer*) entsprechen 258 Gewichtstheile getrockneter citronensaurer Kalk 3(CaO + C⁴H²O⁴) 192 Gewichtstheilen krystallisirter Citronensäure 3(C⁴H²O⁴) + 2HO.

*) Diese Zeitschrift Bd. 1. p. 385.

Die gesetzmässige Reihenfolge der specifischen Gewichte gleich concentrirter Lösungen.

Zeichnet man die Curven der specifischen Gewichte in der Art auf, dass die verticalen Linien des Curvennetzes den Gewichtsprocenten in 100 Theilen der Lösung entsprechen, während die horizontalen Linien die specifischen Gewichte darstellen, so kommt selbst bei Gliedern ein und derselben Salzgruppe ein Durchkreuzen der Curven vor und keineswegs lässt sich eine bestimmte Gesetzmässigkeit in der Uebereinanderlagerung derselben erkennen.

So z. B. liegt bei den Chlorverbindungen der Alkalien die Curve der specifischen Gewichte von LiCl-Lösungen über der Curve der specifischen Gewichte von KCl-Lösungen und diese wieder über der Curve der specifischen Gewichte von NaCl-Lösungen; während bei den Bromverbindungen der Alkalien die Lithiumcurve zwar bei den niederen Concentrationsgraden ebenfalls über der Kalicurve liegt, bei den höheren Concentrationsgraden aber von derselben durchkreuzt wird; und endlich bei den Jodverbindungen der Alkalien die Kalicurve am höchsten liegt und darunter die Lithiumcurve.

Ein ganz ähnliches Verhalten kann man beim Vergleich der Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen der Magnesiagruppe beobachten.

Bei den Chlorverbindungen liegt die Magnesiumcurve am höchsten, dann folgt die Zinkcurve und zuletzt die Cadmiumcurve; bei den Bromverbindungen liegt zwar noch die Magnesiumcurve am höchsten, aber die Zinkcurve durchschneidet schon die Cadmiumcurve; während bei den Jodverbindungen die Zinkcurve am höchsten liegt, darauf die Magnesiumcurve folgt und die unterste Curve die Cadmiumcurve ist.

Auch bei den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen von Kalk, Strontian und Baryt findet man nicht die gleiche Uebereinanderlagerung.

Ebenso wenig kann man sie bei den phosphorsauren und arsensauren Salzen auffinden.

Wenngleich für die praktische Benutzung gerade die specifischen Gewichte der Lösungen, bezüglich auf den Gewichtsprocentgehalt der gelösten Körper von Interesse und Bedeutung sind, so beweisen die soeben erwähnten Umstände, dass die absoluten Gewichtswerthe es nicht sein können, nach welchen eine Gesetzmässigkeit in der Uebereinanderlagerung der Curven zu erkennen ist; man muss vielmehr die Körper nach dem Verhältniss in Betracht ziehen, in welchem sie sich chemisch äussern und dies sind die äquivalenten Verhältnisse oder die Atomgewichte.

Zeichnet man die Werthe der Colonne E (die Anzahl der Atome, welche in 100 Gewichtstheilen Wassers, also in einer constanten Wassermenge gelöst sind) und die Werthe der Colonne C, also die specifischen Gewichte, in derselben Weise graphisch auf, dass die Abscissen der Anzahl der gelösten Atome, die Ordinaten dagegen den specifischen Gewichten entsprechen, so findet bei Gliedern gleicher Salzgruppen niemals ein Schneiden der Curven Statt und die Uebereinanderlagerung der Curven ist eine solche, dass stets diejenige Lösung das grösste specifische Gewicht, bei gleicher Anzahl gelöster Atome, zeigt, deren gelöster Bestandtheil das grösste Atomgewicht hat.

Solche Aufzeichnungen hat Kremers*) für eine grosse Reihe von Salzlösungen vorgenommen und ich selbst**) habe eine solche Tafel für eine Anzahl der verschiedensten Salze entworfen.

Ueber die Volumenänderung beim Lösen von Salzen.

Es ist Thatsache, dass fast stets beim Lösen eines Salzes in Wasser eine Volumenverminderung, also Verdichtung, eintritt, d. h. das Volumen der Lösung ist ein kleineres als die Summe des Volumen vom Salz und Wasser vor dem Acte der Lösung. Ausnahme hiervon bildet, bei wasserfreien Salzen einzig und allein der Salmiak***), welcher beim Lösen sein Volumen vermehrt; bei Krystallwasser haltenden Salzen, wahrscheinlich auch $\text{MgCl} + 6\text{HO} +$

Beim Eintritte dieser Verdichtung ist es ganz gleichgültig, ob beim Acte der Lösung Wärme frei wird, wie z. B. beim Lösen entwässerter Salze, oder ob Erkältung beobachtet wird, wie z. B. beim Lösen Krystallwasser enthaltender Salze oder auch wasserfrei krystallisirender Verbindungen (z. B. NaCl).

Bei ein und demselben Salze aber (z. B. Glaubersalz) ist jederzeit diese Volumenverminderung beim Lösungsacte grösser beim entwässerten Salze, als bei dem Krystallwasser enthaltenden Salze, was zu dem Schlusse führt, dass während der Aufnahme von Krystallwasser die Salze ihr Volumen verringern.

*) Poggendorff's Annalen B. 95. Tafel III. und B. 104. Tafel I.

**) Gerlach's Salzlösungen Tafel II.

***) Gerlach's Salzlösungen S. 68.

†) Gerlach's Salzlösungen S. 71.

Die Atome der Salze haben also das grösste Volumen im wasserfreien Zustande, sie verringern ihr Volumen, sobald sie Krystallwasser chemisch binden und haben das kleinste Volumen, wenn sie sich in Lösung befinden. *)

Eine vergleichende Zusammenstellung der Volumina von Salzen und Wasser, vor und nach dem Acte der Lösung, für eine Anzahl wasserfreier und Krystallwasser haltender Salze, berechnet für den Grad der Sättigung der Lösungen, findet man in „Gerlach's Salzlösungen“, S. 67 und S. 70. Auch Schiff**) hat solche Zusammenstellungen in seinen Abhandlungen „Ueber Volumenveränderung beim Lösen von Salzen“ geliefert. Nach Schiff weicht die Grösse der Condensation bei den einzelnen Salzen nicht bedeutend ab und schwankt das Volumen nach dem Lösen bei den untersuchten wasserfreien Salzen zwischen 0,954 bis 0,990, bei den Krystallwasser haltenden Salzen zwischen 0,961 bis 0,996, wenn das Volumen vor dem Lösen = 1 gesetzt wird.

Den Raum, welchen 1 Gramm Krystallwasser bei den krystallisirten Salzen in ungelöstem Zustande einnimmt, fand Schiff***) schwankend bei den untersuchten Salzen zwischen 0,70 und 0,92 Cubikcentimeter.

P. Kremers hat bei seinen Untersuchungen die Concentrationsgrade der Lösungen in Betracht gezogen, welche resultiren, wenn in einer constant bleibenden Gewichtsmenge Wassers, = 100 gesetzt, die Anzahl der gelösten Salzatome wächst. Diese Concentrationsgrade sind in vorstehenden Tabellen in Colonne E enthalten.

Kremers berechnet das Volumen der Salzlösungen, wie es sich ergeben würde, wenn beim Acte der Lösung keine Modification des Volums eintrete und vergleicht dasselbe mit dem wirklich gefundenen Volumen. Das erstere Volumen nennt er mit Kopp das mittlere hypothetische Gesamtvolumen (h), das letztere das modificirte Gesamtvolumen (m). Die Grösse dieses modificirten Gesamtvolumen findet man in Colonne F der vorstehenden Tabellen und das mittlere hypothetische Gesamtvolumen berechnet sich nach der Formel $\frac{C}{s} + 100$, wenn C die Gewichtstheile des gelösten Salzes sind, s das beobachtete specifische Gewicht des Salzes im ungelösten Zustande und 100 die Wassermenge. Die Grösse der eingetretenen Verdichtung beim Acte der Lösung findet man dann nach der Formel $\frac{h - m}{h}$

*) Gerlach's Salzlösungen S. 73.

**) Annalen der Chemie und Pharmacie B. 109. S. 325. u. B. 113. S. 349.

***) Annalen der Chemie und Pharmacie B. 109. S. 328.

Kremers*) hat für eine grosse Anzahl von Salzen bei gleichmässig wachsendem Concentrationsgrad diese Contraction aufgezichnet, und knüpft daran folgende Resultate:

Die Contraction wächst stetig in allen Fällen, wenn in einer constant bleibenden Wassermenge eine stetig wachsende Anzahl gleicher Salz-atome gelöst wird. Die Zunahme der Contraction steht indess keineswegs in einfachem Verhältniss mit der Zunahme der gelösten Salz-atome: Ist letztere eine stetig gleiche, so ist erstere eine stetig abnehmende.

Vergleicht man die eintretende Verdichtung beim Lösen von Salzen ein und derselben Gruppe bei gleichem Concentrationsgrad so ergibt sich nach Kremers**), dass bei den einzelnen Gliedern ein und derselben Salzgruppe die Grösse der Contraction für ein und dieselbe Menge gelöster Salz-atome meistens zunimmt mit dem wachsenden Gewichte. Die Contraction nimmt also stets zu mit dem Gewichte gelöster Materie, aber keineswegs ist die Lösung gleicher Gewichte verschiedener Salze von einer gleichen Contraction begleitet***).

Sofern die Grösse der Contraction ein Maass der zwischen den Salzen und dem Wasser vorhandenen Verwandtschaft ist, und diese Verwandtschaft verschieden ist, je nach der Temperatur, werden auch die Grössen beim Lösen eintretender Verdichtungen sich für ein und denselben Concentrationsgrad mit Zunahme der Temperatur der Lösungen ändern, nämlich verringern.

Ueber die Volumenänderung beim Verdünnen wässriger Salzlösungen mit Wasser.

Ebenso wie beim Lösen der Salze in Wasser fast stets eine Volumverringering Statt findet, ist die Allgemeingültigkeit dieses Gesetzes auch beim Verdünnen wässriger Lösungen mit Wasser nachgewiesen. Fände keine Verdichtung beim Vermischen der concentrirten Salzlösungen mit Wasser Statt, so würde der Procentgehalt einer Lösung genau proportional den Aräometergraden sein, oder sich umgekehrt verhalten müssen wie die Volumetergrade.

*) Poggendorffs Annalen B. 96. S. 42 bis 44.

**) Poggendorffs Annalen B. 96. S. 45.

***) Poggendorffs Annalen B. 96. S. 47.

Eine 10procentige Kochsalzlösung zeigt bekanntlich nach Baumé 10 Grad. Falls keine Verdichtung Statt fände, müsste also zeigen:

eine 25procentige Kochsalzlösung 25° Baumé

"	20	"	"	20°	"
"	15	"	"	15°	"
"	10	"	"	10°	"
"	5	"	"	5°	"
"	0	"	"	0°	"

es hat aber bei 15°C.

					Differenz
eine 25procentige Kochsalzlösung	23°,60	Baumé		4,40	
" 20	"	"	19°,20	"	4,56
" 15	"	"	14°,64	"	4,64
" 10	"	"	10°,00	"	4,88
" 5	"	"	5°,12	"	5,12
" 0	"	"	0°,00	"	

Man ersieht aus diesem Beispiel sehr deutlich, dass beim Vermischen einer concentrirten Lösung mit Wasser wirklich Verdichtung Statt findet und keineswegs das arithmetische Mittel der Aräometergrade resultirt. Eine 20procentige Kochsalzlösung von 19°2 B mit gleichen Gewichtstheilen Wasser verdünnt, zeigt am Aräometer nicht $\frac{19,2}{2} = 9,6$ B, sondern 10°B; und eine 10procentige Kochsalzlösung von 10°B mit gleichen Gewichtstheilen Wasser verdünnt, zeigt nicht 5°B, sondern 5,12 B.

Man ersieht ferner aus diesem Beispiel wie mit gleichmässig wachsendem Procentgehalte einer Lösung die Differenzen der Aräometergrade abnehmen, es geht daraus hervor, dass die Salzatome in den verdünnten Lösungen in verdichteterer Form vorhanden sind als in den concentrirten Lösungen.

Ferner ersieht man aus diesem Beispiele, dass beim Vermischen von gleichweit entfernten Concentrationsgraden die Verdichtungen der Mischungen um so grösser sein müssen, je verdünnter die resultirende Lösung ist.

Beim Verdünnen einer 25procentigen Lösung mit einer 15procentigen Lösung, so dass eine 20procentige Lösung resultirt, ist die Verdichtung nicht so gross, als beim Verdünnen einer 20procentigen Lösung mit einer 10procentigen Lösung, so dass eine 15procentige Lösung resultirt; oder beim Vermischen einer 15procentigen Lösung mit einer 5procentigen Lösung, so dass eine 10procentige Lösung resultirt, ist die Verdichtung nicht so gross als beim Verdünnen einer 10procentigen Lösung mit Wasser, so dass eine 5procentige Lösung resultirt.

Bei gleichmässig wachsendem Procentgehalte nähern sich die Differenzen der betreffenden Aräometergrade um so mehr einer constanten Grösse, je concentrirter die Salzlösungen sind, ja bei sehr leicht löslichen Salzen scheinen deshalb oft bei den höchsten Concentrationsgraden die Aräometergrade beinahe vollkommen dem Procentgehalte der Lösung proportional zu sein.

Es lässt sich nicht leugnen, dass die gleichgradigen Aräometerscalen (ebenso wie die Volumeterscala) deshalb weit geeigneter sind, um die eingetretene Verdichtung sofort zu messen, als die specifischen Gewichte.

Der Umstand, dass die Aräometergrade wenigstens annähernd dem Gehalte an Gewichtsprocenten in 100 Gewichtstheilen der Lösung proportional sind, erklärt die weitverbreitete Anwendung des Baumé'schen Instrumentes in allen Zweigen des chemischen Fabrikbetriebes.

Umgekehrt bietet die Anwendung der specifischen Gewichte wesentlich praktische Vortheile, wenn der Procentgehalt in 100 Volumtheilen der Lösung zu vergleichen ist.

1000 Litres einer Kochsalzlösung von $1,15107 = 1151,07$ Kilo.
mit 1000 Litres Wasser von $1,00000 = 1000,00$ „
müssten 2000 Litres einer Kochsalzlösung geben von Gewicht $2151,07$ Kilo.

Das specifische Gewicht müsste also sein $\frac{2151,07}{2000} = 1,0755$.

Dieser arithmetische Mittelwerth wird nur durch die beim Mischen eintretende Verdichtung etwas modificirt; denn eine solche Lösung nimmt nur das Volumen von 1994,06 Litres ein und hat das specifische Gewicht 1,0787.

Beim Verdünnen wässriger Salzlösungen wird also jederzeit das berechnete specifische Gewicht, oder das berechnete mittlere Volumen modificirt. Um Vergleiche über die Modification des mittleren hypothetischen Volumen beim Verdünnen von Lösungen anstellen zu können, muss man auch gleiche Concentrationsgrade der Lösung in Betracht ziehen.

Um die Grösse der Verdichtung in Zahlen auszudrücken, braucht man nur das wirkliche (modificirte) Volumen = m mit dem mittleren hypothetischen Volumen = h zu vergleichen. Die eingetretene Verdichtung ergibt sich aus der Formel $\frac{h - m}{h}$

Ausführliche Untersuchungen über diesen Gegenstand verdanken wir P. Kremers *) in seiner Abhandlung „Ueber die Aenderungen des Volums,

*) Poggendorff's Annalen B. 95. S. 110 und B. 96. S. 39.

welche die Lösung wasserfreier Salze in Wasser und die Verdünnung wässriger Salzlösungen begleiten“. Wie ich schon zu bemerken Gelegenheit hatte, hat Kremers die Concentrationsgrade der Salzlösungen nicht nach den absoluten Gewichtswerthen der gelösten Substanz in Betracht gezogen, sondern nach dem Verhältniss gelöster Salzatome in 100 Gewichtstheilen Wassers. Es sind dies also die Zahlen, welche sich in Colonne E der vorstehenden Tabellen befinden.

Durch eine Reihe von Beispielen kommt Kremers zur Aufstellung folgender Sätze:

Wenn verschiedene Concentrationsgrade ein und derselben Salzlösung so gewählt sind, dass bei der Vermischung je zweier immer ein und derselbe Concentrationsgrad resultirt, so ist die Mischung von einer um so grösseren Contraction begleitet, je grösser der Unterschied der Concentrationsgrade der Mischtheile ist.

Ferner:

Die Contraction wird ebenfalls stetig grösser, wenn man irgend einen stets gleichbleibenden Concentrationsgrad mit einem immer grösseren Concentrationsgrad vermischt.

Ferner:

Wenn zwei Concentrationsgrade, deren Unterschied derselbe ist, mit einander vermischt werden, so ist, mit nur wenigen Ausnahmen, die Contraction um so geringer, je grösser der Concentrationsgrad der resultirenden Mischung ist.

Ueber die Aenderung des Volums beim Vermischen concentrirter Salzlösungen mit Wasser habe ich*) vielfache Versuche angestellt und das Resultat in einer graphischen Darstellung niedergelegt, aus welcher man für alle Mischungsverhältnisse zweier Concentrationsgrade ein und derselben Salzlösung nicht nur die Grösse der Contraction, sondern auch die Lage des Modifications-Maximum entnehmen kann.

Ueber die Volumenänderung beim Vermischen verschiedener Lösungen.

Mischt man Säuren und Aetzlaugen von KO u. NaO bei gleichen äquivalenten Concentrationsgraden bis zur Sättigung, so erwartet man vielleicht wegen der grossen Verwandtschaft, die zwischen Säure und Basis Statt findet, eine besonders grosse Verdichtung; es lässt sich jedoch mit Leichtigkeit

*) Gerlach's Salzlösungen S. 59 und lithographirte Tafel IV.

aus dem Volumen, welches die entstehenden Salzlösungen einnehmen, nachweisen, dass im Gegentheile Ausdehnung Statt findet.¹⁾

Der Grund hiervon liegt in der grossen vorhergegangenen Volumenverminderung beim Lösen sowohl der Säuren in Wasser, als auch der Alkalien in Wasser; die entstehenden neutralen Salze bewirken beim Lösen nur eine weit geringere Contraction.

Beim Vermischen von Säuren mit Aetzammoniak findet aber eine Verdichtung Statt.

Kremers²⁾ hat in seiner Abhandlung „über die Contractionen, welche die Mischung verschiedener wässriger Salzlösungen begleiten“, sehr umfassende Versuche über die Modification des Volumens angestellt, welche vor und nach dem Mischen der verschiedenen Salzlösungen beobachtet werden.

Ich erwähne aus dieser Abhandlung nur folgende Resultate:

So weit die bisherigen Versuche reichen, findet eine Contraction überall da Statt, wo gelöste Salzatome sich zersetzen und die neu entstandenen Salzatome von dem lösenden Wasser gegen die früheren ausgetauscht werden; sie wird grösser mit der wachsenden Anzahl sich zersetzender Salzatome; sie wird ebenfalls grösser, wenn die Anzahl sich zersetzender Salzatome dieselbe bleibt, diese aber durch ähnliche, schwere substituirt werden. Hingegen, wenn die Lösungen zweier Salze, die sich durch doppelte Wahlverwandtschaft nicht zersetzen, mit einander vermischt werden, so findet ein Minimum der Contraction Statt, wenn die Concentrationsgrade genau gleich sind, d. h. wenn die Anzahl gelöster Salzatome in beiden Lösungen dieselbe ist; sobald indess der Concentrationsgrad beider Lösungen ein verschiedener wird, wird auch die Contraction grösser und zwar in dem Maasse als der Concentrationsunterschied grösser wird; bleibt ferner irgend ein Concentrationsunterschied derselbe, indem der Concentrationsgrad beider Lösungen gleichmässig zunimmt, so nimmt die Contraction stetig ab.

Bei Salzen, welche sich bei der Krystallisation zu Doppelsalzen vereinigen, haben die beiden ursprünglichen Volumina der Lösungen vor dem Mischen fast genau dasselbe Volumen, wie die Lösung des Doppelsalzes.

¹⁾ Gerlach's Salzlösungen S. 73.

²⁾ Poggendorff's Annalen B. 98. S. 58.

Es ist daher wohl Grund zu der Annahme vorhanden, dass die Verbindung der beiden einzelnen Salze zu dem Doppelsalze nicht in der Lösung, sondern erst im Augenblicke der Krystallisation vor sich geht, wogegen andererseits die Zersetzung durch doppelte Verwandtschaft schon in der Lösung stattfindet.

Ich lasse jetzt Zahlen-Tabellen über die specifischen Gewichte fast aller bis jetzt untersuchten wässrigen Lösungen folgen und will hierbei darauf aufmerksam machen, dass überall der Gewichtsprocentgehalt in ganzen Zahlen angegeben ist. Diese Tabellen sind Combinationen der Werthe aus Colonne B, resp. C, mit den Werthen der Colonne G derjenigen Tabellen, welche weiter vorn schon aufgeführt sind. Ueberall wo die Beobachter den Procentgehalt in Zahlen mit Bruchtheilen angegeben haben, oder wo sich aus den Angaben durch Rechnung ein solcher Procentgehalt mit Bruchtheilen ergab, sind durch graphische Interpolation die specifischen Gewichte für die Procentgehalte aufgesucht worden. In diesen Fällen findet man bei der Ueberschrift die Präposition „nach“ z. B. „nach Kremers“, „nach Schiff“, „nach Bineau“, „nach Ure“, „nach Kolb“; wo solche Interpolationen nicht nöthig waren, trägt die Ueberschrift einfach den Namen des Beobachters.

Die specifischen Gewichte nachstehender wässriger Lösungen haben hier Platz gefunden:

Aetzlaugen.

Lösungen von kohlensauren Salzen.

Lösungen von Chlorverbindungen.

Lösungen von Bromverbindungen.

Lösungen von Jodverbindungen.

Lösungen von salpetersauren Salzen.

Lösungen von arsensauren und phosphorsauren Salzen.

Lösungen von schwefelsauren und unterschwefligsauren Salzen.

Lösungen von chromsauren Salzen.

Lösungen von chlorsauren, bromsauren und jodsauren Salzen.

Lösungen von Cyaneisenverbindungen.

Lösungen von essigsauren und weinsauren Salzen.

Säuren:

Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, schweflige Säure, Phosphorsäure, Arsensäure, Essigsäure, Citronensäure und Weinsäure.

Zucker und Alcohol. —

Procentgehalt in 100 Gewichtstheil. der Lösung.	Aetzammoniak NH_3 Carius 15° C.	Aetzkalk, wasser- frei KO nach Schiff und Tünnermann 15° C.	Kalhydrat KO+HOSchiff und Tünnerman 15° C.	Aetznatron, wasser- frei NaO nach Schiff 15° C.	Natronhydrat $\text{NaO}+\text{HO}$ Schiff 15° C.	Kohlensaures Kalk, wasserfrei KO+CO ₂ Gerlach 15° C.	Kohlens. Kalk, krystallisiert KO.CO ₂ +2HO Gerlach 15° C.	Kohlensaures Natron, wasserfrei NaO.CO ₂ Gerlach 15° C.	Kohlens. Natron, krystallisiert NaO.CO ₂ +10HO Gerlach 15° C.
1	0,9959	1,010	1,009	1,015	1,012	1,00914	1,007	1,01050	1,004
2	0,9915	1,020	1,017	1,020	1,023	1,01829	1,015	1,02101	1,008
3	0,9873	1,030	1,025	1,043	1,035	1,02743	1,023	1,03151	1,012
4	0,9831	1,039	1,033	1,058	1,046	1,03658	1,030	1,04201	1,016
5	0,9790	1,048	1,041	1,074	1,059	1,04572	1,038	1,05255	1,020
6	0,9749	1,058	1,049	1,089	1,070	1,05513	1,045	1,06309	1,023
7	0,9709	1,068	1,058	1,104	1,081	1,06454	1,051	1,07369	1,027
8	0,9670	1,078	1,065	1,119	1,092	1,07396	1,058	1,08430	1,031
9	0,9631	1,089	1,074	1,132	1,103	1,08337	1,066	1,09500	1,035
10	0,9593	1,099	1,083	1,145	1,115	1,09278	1,073	1,10571	1,039
11	0,9556	1,110	1,092	1,160	1,126	1,10258	1,081	1,11655	1,043
12	0,9520	1,121	1,110	1,175	1,137	1,11238	1,089	1,12740	1,047
13	0,9484	1,132	1,111	1,190	1,148	1,12219	1,096	1,13845	1,050
14	0,9449	1,143	1,119	1,203	1,159	1,13199	1,104	1,14950	1,054
15	0,9414	1,154	1,128	1,219	1,170	1,14179	1,111		1,058
16	0,9380	1,166	1,137	1,233	1,181	1,15200	1,120		1,062
17	0,9347	1,178	1,146	1,245	1,192	1,16222	1,128		1,066
18	0,9314	1,190	1,155	1,258	1,202	1,17243	1,135		1,070
19	0,9283	1,202	1,166	1,270	1,213	1,18265	1,144		1,074
20	0,9251	1,215	1,177	1,285	1,225	1,19286	1,151		1,078
21	0,9221	1,230	1,188	1,300	1,236	1,20344	1,160		1,082
22	0,9191	1,242	1,198	1,315	1,247	1,21402	1,168		1,086
23	0,9162	1,256	1,209	1,329	1,258	1,22459	1,176		1,090
24	0,9133	1,270	1,220	1,341	1,269	1,23517	1,184		1,094
25	0,9106	1,285	1,230	1,355	1,279	1,24575	1,192		1,099
26	0,9078	1,300	1,241	1,369	1,290	1,25681	1,200		1,103
27	0,9052	1,312	1,252	1,381	1,300	1,26787	1,209		1,106
28	0,9026	1,326	1,264	1,395	1,310	1,27893	1,216		1,110
29	0,9001	1,340	1,278	1,410	1,321	1,28999	1,225		1,114
30	0,8976	1,355	1,288	1,422	1,332	1,30105	1,234		1,119
31	0,8953	1,370	1,300	1,438	1,343	1,31261	1,242		1,123
32	0,8929	1,385	1,311	1,450	1,351	1,32417	1,250		1,126
33	0,8907	1,403	1,324	1,462	1,363	1,33573	1,260		1,130
34	0,8885	1,418	1,336	1,475	1,374	1,34729	1,269		1,135
35	0,8864	1,431	1,349	1,488	1,384	1,35885	1,278		1,139

280 Gerlach: Sammlung der spezifischen Gewichte von wässrigen Lösungen.

Procentgehalt in 100 Theil. der Lösung.	Aetzammoniak NH_3 Carius 15° C.	Aetkali, wasser- frei, K_2O nach Schiff und Tünnermann 15° C.	Kalihydrat $\text{KO}+\text{HO}$, Schiff und Tünnermann 15° C.	Aetznatron wasser- frei, Na_2O nach Schiff 15° C.	Natronhydrat $\text{NaO}+\text{HO}$ Schiff 15° C.	Kohlensaures Kali, wasserfrei $\text{KO}+\text{CO}_2$ Gerlach 15° C.	Kohlens. Kali, krystallisiert $\text{KO}+\text{CO}_2+2\text{HO}$ Gerlach 15° C.	Kohlensaures Natron, wasserfrei $\text{NaO}+\text{CO}_2$ Gerlach 15° C.	Kohlens. Natron, krystallisiert $\text{NaO}+\text{CO}_2+10\text{HO}$ Gerlach 15° C.
36	0,8844	1,455	1,361	1,500	1,395	1,37082	1,286		1,143
37		1,460	1,374	1,515	1,405	1,38279	1,295		1,147
38		1,475	1,387	1,530	1,415	1,39476	1,304		1,150
39		1,490	1,400	1,543	1,426	1,40673	1,312		
40		1,504	1,411	1,558	1,437	1,41870	1,321		
41		1,522	1,425	1,570	1,447	1,43104	1,330		
42		1,539	1,438	1,583	1,456	1,44338	1,340		
43		1,564	1,450	1,597	1,468	1,44573	1,349		
44		1,570	1,462	1,610	1,478	1,46807	1,359		
45		1,584	1,475	1,623	1,488	1,48041	1,368		
46		1,600	1,488	1,637	1,499	1,49314	1,376		
47		1,615	1,499	1,650	1,508	1,50588	1,385		
48		1,630	1,511	1,663	1,519	1,51861	1,395		
49		1,645	1,527	1,678	1,529	1,53135	1,404		
50		1,660	1,539	1,690	1,540	1,54408	1,415		
51		1,676	1,552	1,705	1,550	1,55728	1,423		
52		1,690	1,565	1,719	1,560	1,57048	1,433		
53		1,705	1,578	1,731	1,570		1,443		
54		1,720	1,590	1,745	1,580		1,453		
55		1,733	1,604	1,760	1,591		1,463		
56		1,746	1,618	1,770	1,601		1,473		
57		1,762	1,630	1,785	1,611		1,483		
58		1,780	1,641	1,800	1,622		1,492		
59		1,795	1,655	1,815	1,633		1,502		
60		1,810	1,667	1,830	1,643		1,513		
61			1,682		1,654		1,523		
62			1,695		1,664		1,533		
63			1,705		1,674		1,543		
64			1,718		1,684				
65			1,729		1,695				
66			1,740		1,705				
67			1,751		1,715				
68			1,768		1,726				
69			1,780		1,737				
70			1,790		1,748				

Procentgehalt in 100 Gewichtsthl. der Lösung.	Salmiak NH_4Cl Gerlach 15° C.	Chlorlithium LiCl Gerlach 15° C.	Chlorkalium KCl Gerlach 15° C.	Chlornatrium NaCl Gerlach 15° C.	Chloraluminium AlCl_3 Gerlach 15° C.	Krystallisirtes Zinnchlorid $\text{SnCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ Gerlach 15° C.	Krystallisirtes Zinnarsen $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ Gerlach 15° C.	Chlormagnesium MgCl Gerlach 15° C.
1	1,00316	1,006	1,00650	1,00725	1,00721	1,006	1,007	1,00844
2	1,00632	1,012	1,01300	1,01450	1,01443	1,012	1,013	1,01689
3	1,00948	1,018	1,01950	1,02174	1,02164	1,018	1,020	1,02533
4	1,01264	1,024	1,02600	1,02899	1,02885	1,024	1,026	1,03378
5	1,01580	1,030	1,03250	1,03624	1,03606	1,0298	1,0331	1,04222
6	1,01880	1,035	1,03916	1,04366	1,04353	1,036	1,040	1,05096
7	1,02180	1,040	1,04582	1,05108	1,05099	1,042	1,047	1,05970
8	1,02481	1,046	1,05248	1,05851	1,05845	1,048	1,054	1,06844
9	1,02781	1,051	1,05914	1,06593	1,06591	1,053	1,061	1,07718
10	1,03081	1,0580	1,06580	1,07335	1,07337	1,0593	1,0684	1,08592
11	1,03370	1,064	1,07271	1,08097	1,08120	1,066	1,076	1,09495
12	1,03658	1,070	1,07962	1,08859	1,08902	1,072	1,083	1,10398
13	1,03947	1,076	1,08654	1,09622	1,09684	1,078	1,090	1,11300
14	1,04325	1,081	1,09345	1,10384	1,10466	1,084	1,097	1,12203
15	1,04524	1,086	1,10036	1,11146	1,11248	1,0905	1,1050	1,13106
16	1,04805	1,093	1,10750	1,11938	1,12073	1,097	1,113	1,14025
17	1,05086	1,099	1,11465	1,12730	1,12897	1,104	1,121	1,14984
18	1,05367	1,104	1,12179	1,13523	1,13721	1,110	1,128	1,15922
19	1,05648	1,110	1,12894	1,14315	1,14545	1,117	1,136	1,16861
20	1,05929	1,1172	1,13608	1,15107	1,15370	1,1236	1,1442	1,17800
21	1,06204	1,124	1,14348	1,15931	1,16231	1,130	1,152	1,18787
22	1,06479	1,130	1,15088	1,16755	1,17092	1,137	1,161	1,19775
23	1,06754	1,136	1,15828	1,17580	1,17953	1,144	1,169	1,20762
24	1,07029	1,142	1,16568	1,18404	1,18815	1,151	1,177	1,21750
25	1,07304	1,148		1,19228	1,19676	1,1581	1,1855	1,22737
26	1,07375	1,155		1,20098	1,20584	1,165	1,194	1,23777
27		1,161			1,21493	1,173	1,203	1,24817
28		1,168			1,22406	1,180	1,212	1,25857
29		1,175			1,23310	1,187	1,221	1,26897
30		1,1819			1,24219	1,1947	1,2300	1,27937
31		1,189			1,25184	1,202	1,240	1,29029
32		1,196			1,26149	1,210	1,249	1,30121
33		1,203			1,27115	1,218	1,259	1,31213
34		1,210			1,28080	1,226	1,268	1,32305
35		1,218			1,29046	1,233	1,2779	1,33397
36		1,225			1,30066	1,242	1,288	
37		1,232			1,31086	1,250	1,299	
38		1,240			1,32106	1,259	1,309	
39		1,248			1,33126	1,267	1,319	
40		1,2557			1,34146	1,2755	1,3298	
41					1,35224	1,284	1,341	
42						1,293	1,352	
43						1,302	1,363	
44						1,310	1,374	
45						1,3193	1,3850	
46						1,329	1,397	
47						1,338	1,409	
48						1,347	1,421	

282 Gerlach: Sammlung der spezifischen Gewichte von wässrigen Lösungen.

Procentgehalt in 100 Gewichtsthl. der Lösung.	Salmiak NH_4Cl Gerlach 15° C.	Chlorlithium LiCl Gerlach 15° C.	Chlorkalium KCl Gerlach 15° C.	Chlornatrium NaCl Gerlach 15° C.	Chloraluminium Al_2Cl_3 Gerlach 15° C.	Krystallisirtes Zinnchlorid $\text{SnCl}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ Gerlach 15° C.	Krystallisirtes Zinnessig $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ Gerlach 15° C.	Chlormagnesium MgCl Gerlach 15° C.
49						1,357	1,433	
50						1,3661	1,4451	
51						1,376	1,458	
52						1,386	1,471	
53						1,396	1,484	
54						1,406	1,497	
55						1,4154	1,5106	
56						1,426	1,525	
57						1,437	1,539	
58						1,447	1,554	
59						1,458	1,568	
60						1,4684	1,5823	
61						1,480	1,598	
62						1,491	1,613	
63						1,503	1,629	
64						1,514	1,644	
65						1,5255	1,6598	
66						1,538	1,677	
67						1,550	1,694	
68						1,563	1,711	
69						1,575	1,728	
70						1,5873	1,7452	
71						1,601	1,764	
72						1,614	1,783	
73						1,627	1,802	
74						1,641	1,821	
75						1,6543	1,8399	
76						1,669		
77						1,683		
78						1,698		
79						1,712		
80						1,7271		
81						1,743		
82						1,759		
83						1,775		
84						1,791		
85						1,8067		
86						1,824		
87						1,842		
88						1,859		
89						1,876		
90						1,8939		
91						1,913		
92						1,932		
93						1,950		
94						1,969		
95						1,9881		

Procentgehalt in 100 Gewichtstheil. der Lösung.	Krystallisirtes Chlormagnesium $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ Schiff 24° C.	Zinkchlorid $ZnCl_2$ nach Kremers 195° C.	Chlorcadmium $CdCl_2$ nach Kremers 195° C.	Chlorcalcium $CaCl_2$ Gerlach 15° C.	Krystallisirtes Chlorstrontium $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ Schiff 183° C.	Chlorstrontium $SrCl_2$ Gerlach 15° C.	Krystallisirtes Chlorstrontium $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ Gerlach 15° C.	Chlorbarium $BaCl_2$ Gerlach 15° C.	Krystallisirtes Chlorbarium $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ Schiff 21° 5 C.
1		1,010		1,00852	1,0039	1,00907	1,005	1,00917	1,0073
2	1,0069	1,020		1,01704	1,0079	1,01813	1,012	1,01834	1,0147
3		1,029		1,02555	1,0119	1,02720	1,017	1,02750	1,0222
4	1,0138	1,037		1,03407	1,0159	1,03626	1,023	1,03667	1,0298
5		1,045	1,045	1,04259	1,0200	1,04533	1,028	1,04584	1,0374
6	1,0207	1,053		1,05146	1,0241	1,05484	1,033	1,05569	1,0452
7		1,063		1,06033	1,0282	1,06435	1,038	1,06554	1,0530
8	1,0276	1,072		1,06921	1,0323	1,07385	1,043	1,07538	1,0610
9		1,082		1,07808	1,0365	1,08336	1,048	1,08523	1,0692
10	1,0345	1,091	1,089	1,08695	1,0407	1,09287	1,054	1,09508	1,0776
11		1,100		1,09628	1,0449	1,10307	1,060	1,10576	1,0861
12	1,0415	1,110		1,10561	1,0491	1,11327	1,066	1,11643	1,0947
13		1,120		1,11494	1,0534	1,12347	1,072	1,12711	1,1034
14	1,0485	1,128		1,12427	1,0577	1,13367	1,078	1,13778	1,1122
15		1,137	1,140	1,13360	1,0619	1,14387	1,083	1,14846	1,1211
16	1,0556	1,146		1,14332	1,0663	1,15488	1,090	1,15999	1,1302
17		1,155		1,15305	1,0706	1,16588	1,095	1,17152	1,1394
18	1,0627	1,165		1,16277	1,0750	1,17689	1,100	1,18305	1,1488
19		1,175		1,17250	1,0794	1,18789	1,106	1,19458	1,1584
20	1,0698	1,186	1,195	1,18222	1,0838	1,19890	1,112	1,20611	1,1683
21		1,196		1,19251	1,0882	1,21073	1,119	1,21892	1,1783
22	1,0770	1,207		1,20279	1,0927	1,22255	1,125	1,23173	1,1884
23		1,218		1,21308	1,0972	1,23439	1,130	1,24455	1,1986
24	1,0842	1,228		1,22336	1,1017	1,24622	1,136	1,25736	1,2090
25		1,238	1,256	1,23365	1,1062	1,25805	1,143	1,27017	1,2197
26	1,0915	1,249		1,24450	1,1107	1,27085	1,148		1,2304
27		1,260		1,25535	1,1153	1,28363	1,155		1,2413
28	1,0988	1,270		1,26619	1,1199	1,29642	1,161		1,2523
29		1,281		1,27704	1,1246	1,30920	1,168		1,2636
30	1,1062	1,291	1,321	1,28789	1,1292	1,32199	1,175		1,2750
31		1,304		1,29917	1,1339	1,33575	1,181		
32	1,1137	1,316		1,31045	1,1386	1,34951	1,188		
33		1,329		1,32174	1,1433	1,36327	1,195		
34	1,1212	1,340		1,33302	1,1480		1,201		
35		1,352	1,396	1,34430	1,1527		1,209		
36	1,1288	1,366		1,35610	1,1575		1,215		
37		1,380		1,36790	1,1622		1,222		
38	1,1364	1,392		1,37970	1,1671		1,229		
39		1,406		1,39150	1,1719		1,236		
40	1,1441	1,420	1,472	1,40830	1,1768		1,243		

284 Gerlach: Sammlung der specifischen Gewichte von wässrigen Lösungen.

Procentgehalt in 100 Gewichtsthl. der Lösung.	Krystallisirtes Chlormagnesium $MgCl \cdot 6H_2O$ Schiff 24° C.	Zinkchlorid $ZnCl$ nach Kremlers 19° C.	Chlorcadmium $CdCl$ nach Kremlers 19° C.	Chlorcalcium $CaCl$ Gerlach 15° C.	Krystallisirtes Chlorcalcium $CaCl + 6H_2O$ Schiff 18° C.	Chlorstrontium $SrCl$ Gerlach 15° C.	Krystallisirtes Chlorstrontium $SrCl + 6H_2O$ Gerlach 15° C.	Chlorbaryum $BaCl$ Gerlach 15° C.	Krystallisirtes Chlorbaryum $BaCl + 2H_2O$ Schiff 21° C.
41		1,432			1,1816		1,350		
42	1,1519	1,446			1,1865		1,259		
43		1,460			1,1914		1,265		
44	1,1598	1,473			1,1963		1,272		
45		1,488	1,561		1,2012		1,280		
46	1,1677	1,500			1,2062		1,288		
47		1,518			1,2112		1,295		
48	1,1756	1,533			1,2162		1,302		
49		1,550			1,2212		1,310		
50	1,1836	1,566	1,656		1,2262		1,318		
51		1,581			1,2312		1,325		
52	1,1918	1,600			1,2363		1,383		
53		1,615			1,2414		1,340		
54	1,2000	1,631			1,2465		1,349		
55		1,650	1,765		1,2516		1,358		
56	1,2083	1,669			1,2567		1,365		
57		1,686			1,2618		1,374		
58	1,2167	1,704			1,2669				
59		1,724			1,2721				
60	1,2252	1,740	1,890		1,2773				
61					1,2825				
62	1,2338				1,2877				
63					1,2929				
64	1,2425				1,2981				
65					1,3034				
66	1,2513				1,3087				
67					1,3140				
68	1,2602				1,3193				
69					1,3246				
70	1,2692				1,3300				
71									
72	1,2783								
73									
74	1,2875								
75									
76	1,2968								
77									
78	1,3063								
79									
80	1,3159								

Procentgehalt in 100 Gewichtstheil der Lösung.	Bromlithium LiBr nach Kremers 195° C.	Bromkalium KBr nach Kremers 195° C.	Bromnatrium NaBr nach Kremers 195° C.	Brommagnesium MgBr nach Kremers 195° C.	Bromzink ZnBr nach Kremers 195° C.	Bromcadmium CdBr nach Kremers 195° C.	Bromcalcium CaBr nach Kremers 195° C.	Bromstrontium SrBr nach Kremers 195° C.	Brombaryum BaBr nach Kremers 195° C.
5	1,035	1,037	1,040	1,043	1,045	1,043	1,044	1,046	1,045
10	1,072	1,075	1,080	1,087	1,093	1,090	1,089	1,094	1,092
15	1,113	1,116	1,125	1,137	1,196	1,141	1,139	1,146	1,144
20	1,156	1,159	1,174	1,191	1,204	1,199	1,194	1,204	1,201
25	1,204	1,207	1,226	1,247	1,265	1,260	1,252	1,266	1,262
30	1,254	1,256	1,281	1,310	1,330	1,326	1,315	1,332	1,329
35	1,309	1,309	1,344	1,377	1,400	1,400	1,385	1,410	1,405
40	1,368	1,366	1,410	1,451	1,475	1,481	1,461	1,492	1,485
45	1,432	1,430	1,483	1,535	1,560	1,578	1,549	1,590	1,580
50	1,500		1,565	1,625	1,650	1,680	1,641	1,694	1,685
55	1,580				1,755				1,800
60					1,875				

Procentgehalt in 100 Gewichtstheil der Lösung.	Jodkalium KJ nach Kremers 195° C.	Jodlithium LiJ nach Kremers 195° C.	Jodnatrium NaJ nach Kremers 195° C.	Jodzink ZnJ nach Kremers 195° C.	Jodeadmium CdJ nach Kremers 195° C.	Jodmagnesium MgJ nach Kremers 195° C.	Jodcalcium CaJ nach Kremers 195° C.	Jodstrontium SrJ nach Kremers 195° C.	Jodbaryum BaJ nach Kremers 195° C.
5	1,038	1,038	1,040	1,045	1,044	1,043	1,044	1,045	1,045
10	1,078	1,079	1,082	1,091	1,088	1,088	1,090	1,091	1,091
15	1,120	1,124	1,128	1,140	1,138	1,139	1,140	1,142	1,143
20	1,166	1,172	1,179	1,196	1,194	1,194	1,198	1,200	1,201
25	1,218	1,224	1,234	1,255	1,253	1,254	1,260	1,262	1,265
30	1,271	1,280	1,294	1,368	1,319	1,320	1,321	1,330	1,333
35	1,331	1,344	1,360	1,390	1,395	1,395	1,398	1,410	1,412
40	1,396	1,414	1,432	1,420	1,476	1,474	1,477	1,491	1,495
45	1,469	1,489	1,510	1,560	1,575	1,568	1,567	1,590	1,596
50	1,546	1,575	1,600	1,650	1,680	1,668	1,665	1,695	1,704
55	1,636	1,670	1,700	1,754		1,780	1,780	1,812	1,825
60	1,734	1,777	1,810	1,875		1,915	1,910	1,955	1,970
65				2,020				2,150	
70				2,180					
75				2,360					

Procenth. in 100 Gewth. d. Lösung.	Salpeters, Kali KO ₂ NO ₃ Gerlach 15° C.	Salpeters, Natron NaO ₂ NO ₃ Schiff 20° C.	Salpetersaure Magnesia, 100 Thell. H ₂ O, 100 Thell. Schiff 21° C.	Salpeters, Stron- tium, SrO ₂ NO ₃ nach Kremers 19° C.	Salpeters, Baryt, BaO ₂ NO ₃ nach Kremers 19° C.	Salpetersaures Bleioxyd PbO ₂ NO ₃ nach Schiff 17° C.	nach Kremers 19° C.	Neutrales arsens. Natron, 2NaO ₂ HO +AsO ₃ +2H ₂ O Schiff 14° C.	Basisch arsens. Natron 3 NaO +AsO ₃ +2H ₂ O Schiff 17° C.	Neutri. phosphor- Natron, 2NaO ₂ HO +PO ₄ +2H ₂ O Schiff 19° C.	Basisch phosphor- saures Natron 3NaO+PO ₃ +2H ₂ O, Schiff 13° C.
1	1,00641	1,0065		1,009	1,009	1,0080		1,0042	1,0053	1,0041	1,0043
2	1,01283	1,0131	1,0078	1,017	1,017	1,0163		1,0084	1,0107	1,0037	1,0086
3	1,01924	1,0197		1,025	1,025	1,0247		1,0126	1,0161	1,0125	1,0130
4	1,02566	1,0264	1,0158	1,034	1,034	1,0331		1,0168	1,0215	1,0166	1,0174
5	1,03207	1,0332		1,041	1,042	1,0416	1,045	1,0212	1,0270	1,0208	1,0218
6	1,03870	1,0399	1,0239	1,049	1,050	1,0502		1,0256	1,0325	1,0250	1,0263
7	1,04534	1,0468		1,059	1,060	1,0591		1,0300	1,0380	1,0292	1,0308
8	1,05197	1,0537	1,0321	1,068	1,069	1,0682		1,0344	1,0435	1,0332	1,0353
9	1,05861	1,0606		1,076	1,078	1,0775		1,0389	1,0491	1,0376	1,0399
10	1,06524	1,0676	1,0405	1,085	1,087	1,0869	1,093	1,0434	1,0547	1,0418	1,0455
11	1,07215	1,0746		1,095		1,0963		1,0479	1,0603	1,0460	1,0492
12	1,07905	1,0817	1,0490	1,103		1,1059		1,0525	1,0659	1,0503	1,0539
13	1,08596	1,0889		1,113		1,1157		1,0571	1,0716		1,0586
14	1,09286	1,0962	1,0577	1,122		1,1257		1,0618	1,0773		1,0633
15	1,09977	1,1035		1,131		1,1359	1,144	1,0665	1,0830		1,0681
16	1,10701	1,1109	1,0663	1,140		1,1463		1,0712	1,0887		1,0729
17	1,11426	1,1184		1,150		1,1569		1,0759	1,0945		1,0778
18	1,12150	1,1260	1,0752	1,160		1,1677		1,0807	1,1003		1,0827
19	1,12875	1,1338		1,170		1,1788		1,0855	1,1061		1,0876
20	1,13599	1,1418	1,0843	1,181		1,1902	1,203	1,0904	1,1120		1,0925
21	1,14361	1,1498		1,192		1,2016		1,0953	1,1179		1,0975
22		1,1578	1,0934	1,202		1,2132		1,1002	1,1238		1,1025
23		1,1659		1,213		1,2251		1,1052			1,1076
24		1,1740	1,1026	1,223		1,2372		1,1102			1,1127
25		1,1822		1,235		1,2495	1,266	1,1153			
26		1,1904	1,1120	1,246		1,2620		1,1204			
27		1,1987		1,257		1,2747		1,1255			
28		1,2070	1,1216	1,268		1,2876		1,1306			
29		1,2154		1,280		1,3007		1,1358			
30		1,2239	1,1312	1,292		1,3140	1,334	1,1410			
31		1,2325		1,304		1,3276		1,1463			
32		1,2412	1,1410	1,316		1,3416		1,1516			
33		1,2500		1,330		1,3558		1,1569			
34		1,2589	1,1508	1,340		1,3702		1,1623			
35		1,2679		1,354		1,3848	1,414	1,1677			
36		1,2770	1,1608	1,367		1,3996		1,1731			
37		1,2863		1,381		1,4146		1,1786			
38		1,2958	1,1709	1,395				1,1818			
39		1,3055		1,410				1,1896			
40		1,3155	1,1811	1,422				1,1952			
41		1,3255									
42		1,3355	1,1914								
43		1,3456									
44		1,3557	1,2019								
45		1,3659									
46		1,3761	1,2124								
47		1,3864									
48		1,3968	1,2231								
49		1,4074									
50		1,4180	1,2340								

Prozentgehalt in 100 Gewichtstheilen der Lösung.	Schwefelsaures Ammoniak $\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3$ Schiff	Schwefels. Kali KO, SO_3 Gerlach, 15°C	Schwef. Isaares Natron, wasserfrei NaO, SO_3 Gerlach, 15°C	Schwefelsaures Natron, kristallis. $\text{NaO}, \text{SO}_3 + 10\text{HO}$ Gerlach, 15°C	Schwefelsaure Magnesia, wasser- frei MgO, SO_3 Gerlach, 15°C	Schwefelsaure Magnesia, kristall. $\text{MgO}, \text{SO}_3 + 7\text{HO}$ Gerlach, 15°C	Schwefl. Magnesia- Kali, kristallisiert $\text{KO}, \text{SO}_3 + \text{NgSO}_3$ $+ 3\text{HO}$, Schiff.	Eisen- vitriol, kristallisiert $\text{FeO}, \text{SO}_3 + 7\text{HO}$ Gerlach, 15°C	Schwefels. Eisen- oxydul-Ammoniak krist. $\text{NH}_4\text{O}, \text{SO}_3$ $+ \text{FeO}, \text{SO}_3 + 6\text{HO}$ nach Schiff 15° C.
1	1,0057	1,00820	1,00911	1,004	1,01031	1,005	1,0064	1,005	1,006
2	1,0115	1,01635	1,01822	1,008	1,02062	1,010	1,0129	1,011	1,013
3	1,0172	1,02450	1,02736	1,013	1,03092	1,016	1,0195	1,016	1,018
4	1,0230	1,03277	1,03650	1,016	1,04123	1,021	1,0261	1,021	1,024
5	1,0287	1,04105	1,04575	1,020	1,05154	1,026	1,0327	1,027	1,030
6	1,0345	1,04947	1,05500	1,024	1,06229	1,031	1,0394	1,032	1,036
7	1,0403	1,05790	1,06437	1,028	1,07304	1,036	1,0462	1,037	1,042
8	1,0460	1,06644	1,07375	1,032	1,08379	1,040	1,0530	1,043	1,047
9	1,0518	1,07499	1,08325	1,036	1,09454	1,045	1,0599	1,048	1,054
10	1,0575		1,09275	1,040	1,10529	1,051	1,0668	1,054	1,060
11	1,0632		1,10246	1,044	1,11668	1,056	1,0737	1,059	1,066
12	1,0690			1,047	1,12806	1,061	1,0808	1,065	1,073
13	1,0747			1,052	1,13945	1,066	1,0878	1,071	1,080
14	1,0805			1,056	1,15083	1,071	1,0950	1,077	1,085
15	1,0862			1,060	1,16222	1,076	1,1021	1,082	1,092
16	1,0920			1,064	1,17420	1,082	1,1094	1,088	1,097
17	1,0977			1,069	1,18618	1,087	1,1167	1,094	1,104
18	1,1035			1,073	1,19816	1,092	1,1240	1,100	1,110
19	1,1092			1,077	1,21014	1,097	1,1314	1,106	1,116
20	1,1149			1,082	1,22212	1,102	1,1388	1,112	1,124
21	1,1207			1,086	1,23465	1,108	1,1463	1,118	1,130
22	1,1265			1,090	1,24718	1,114	1,1539	1,125	1,136
23	1,1323			1,094	1,25972	1,120		1,131	1,143
24	1,1381			1,098	1,27225	1,125		1,137	1,150
25	1,1439			1,103	1,28478	1,130		1,143	1,156
26	1,1496			1,107		1,135		1,149	1,164
27	1,1554			1,111		1,140		1,155	1,171
28	1,1612			1,116		1,146		1,161	1,179
29	1,1670			1,120		1,151		1,168	1,185
30	1,1724			1,125		1,156		1,174	1,193
31	1,1780					1,163		1,180	
32	1,1836					1,170		1,187	
33	1,1892					1,175		1,193	
34	1,1948					1,181		1,200	
35	1,2004					1,187		1,206	
36	1,2060					1,193		1,213	
37	1,2116					1,199		1,219	
38	1,2172					1,204		1,226	
39	1,2228					1,210		1,232	
40	1,2284					1,216		1,239	

Procentgehalt in 100 Gewichtsth. der Lösung.	Schwefelsaures Ammoniak $\text{NH}_4\text{O}\cdot\text{SO}_3$ Schiff	Schwefels. Kali $\text{KO}\cdot\text{SO}_3$ Gerlach. 15°C	Schwefelsaures Natron. wasserfrei $\text{NaO}\cdot\text{SO}_3$ Gerlach. 15°C	Schwefelsaures Natron. krystallis. $\text{NaO}\cdot\text{SO}_3+10\text{HO}$ Gerlach. 15°C	Schwefelsaure Magnesia, wasser- frei. $\text{MgO}\cdot\text{SO}_3$ Gerlach. 15°C	Schwefelsaure Magnesia, krystall. $\text{MgO}\cdot\text{SO}_3+7\text{HO}$ Gerlach. 15°C	Schwefls. Magnesia- Kali, krystallisirt: $\text{KO}\cdot\text{SO}_3+\text{MgO}$ SO_3+3HO Schiff.	Eisen- nitrit krystallisirt $\text{FeO}\cdot\text{SO}_3+7\text{HO}$ Gerlach. 15°C	Schwefels. Eisen- oxydul-Ammoniak kryst. $\text{NH}_4\text{O}\cdot\text{SO}_3$ $+ \text{FeO}\cdot\text{SO}_3+4\text{HO}$ nach Schiff 15° C.
41	1,2343					1,222			
42	1,2402					1,229			
43	1,2462					1,235			
44	1,2522					1,240			
45	1,2583					1,246			
46	1,2644					1,253			
47	1,2705					1,260			
48	1,2766					1,266			
49	1,2828					1,272			
50	1,2890					1,279			
51						1,285			
52						1,291			
53						1,299			

Procentgehalt in 100 Gewichtsth. der Lösung.	Zinkvitriol, krystallisirt $\text{ZnO}\cdot\text{SO}_3+7\text{HO}$ Gerlach. 15°C	Kupfervitriol, krystallisirt $\text{CuO}\cdot\text{SO}_3+5\text{HO}$ Schiff 15° C.	Manganvitriol, krystallisirt $\text{MnO}\cdot\text{SO}_3+4\text{HO}$ Gerlach. 15°C	Unterschwelligs. Natron $\text{NaO}\cdot\text{SO}_3+5\text{HO}$ Schiff 15° C.	Chroms. Kali $\text{KO}\cdot\text{CrO}_3$ Schiff wieKremers 15° C.	Saures chroms. Kali, $\text{KO}\cdot 2\text{CrO}_3$ nach Kremers 15° C.
1	1,006	1,0063	1,006	1,0052	1,0080	1,007
2	1,013	1,0126	1,013	1,0105	1,0161	1,015
3	1,019	1,0190	1,020	1,0158	1,0243	1,022
4	1,024	1,0254	1,025	1,0211	1,0325	1,030
5	1,0288	1,0319	1,0320	1,0264	1,0408	1,037
6	1,035	1,0384	1,038	1,0317	1,0492	1,043
7	1,041	1,0450	1,044	1,0370	1,0576	1,050
8	1,047	1,0516	1,050	1,0423	1,0663	1,056
9	1,053	1,0582	1,056	1,0476	1,0750	1,065
10	1,0593	1,0649	1,0650	1,0529	1,0837	1,073
11	1,066	1,0716	1,072	1,0584	1,0925	1,080
12	1,073	1,0785	1,079	1,0639	1,1014	1,095
13	1,079	1,0854	1,085	1,0695	1,1104	1,087
14	1,085	1,0923	1,093	1,0751	1,1195	1,102
15	1,0905	1,0993	1,1001	1,0807	1,1287	1,110
16	1,097	1,1063	1,106	1,0863	1,1380	
17	1,103	1,1135	1,114	1,0919	1,1474	
18	1,110	1,1208	1,121	1,0975	1,1570	
19	1,116	1,1281	1,129	1,1031	1,1667	
20	1,1236	1,1354	1,1363	1,1087	1,1765	

Procentgehalt in 100 Gewichtsth. der Lösung.	Zinkvitriol, krystallisirt $ZnO \cdot 8H_2O$ Gerlach. 15° C.	Kupfervitriol, krystallisirt $CuO \cdot 5H_2O$ Schiff 15° C.	Mangankvitriol, krystallisirt $MnO \cdot 8H_2O$ Gerlach. 15° C.	Unterschiedl. saures Natron $Na_2O \cdot 2H_2O + 5H_2O$ Schiff 15° C.	Chromsaures Kali $K_2O \cdot Cr_2O_3$ Schiff wiskremers 16° C.	Saures chroms. Kali $K_2O \cdot 2CrO_3$ nach Kremers 19° C.
21	1,130	1,1427	1,144	1,1145	1,1864	
22	1,137	1,1501	1,150	1,1204	1,1964	
23	1,143	1,1585	1,160	1,1263	1,2066	
24	1,150	1,1659	1,166	1,1322	1,2169	
25	1,1574	1,1738	1,1751	1,1381	1,2274	
26	1,164	1,1817	1,183	1,1440	1,2379	
27	1,171	1,1898	1,190	1,1499	1,2485	
28	1,179	1,1980	1,200	1,1558	1,2592	
29	1,185	1,2063	1,208	1,1617	1,2700	
30	1,1933	1,2146	1,2150	1,1676	1,2808	
31	1,200		1,224	1,1738	1,2921	
32	1,209		1,231	1,1800	1,3035	
33	1,216		1,244	1,1862	1,3151	
34	1,224		1,250	1,1924	1,3268	
35	1,231		1,2579	1,1986	1,3386	
36	1,240		1,268	1,2048	1,3505	
37	1,246		1,276	1,2110	1,3625	
38	1,255		1,285	1,2172	1,3746	
39	1,263		1,295	1,2234	1,3868	
40	1,2709		1,3038	1,2297	1,3991	
41	1,280		1,313	1,2362		
42	1,288		1,322	1,2427		
43	1,295		1,331	1,2492		
44	1,304		1,340	1,2558		
45	1,3100		1,3495	1,2624		
46	1,320		1,360	1,2690		
47	1,330		1,370	1,2756		
48	1,337		1,380	1,2822		
49	1,346		1,389	1,2888		
50	1,3532		1,3986	1,2954		
51	1,362		1,410			
52	1,370		1,420			
53	1,380		1,430			
54	1,390		1,440			
55	1,3986		1,4514			
56	1,406					
57	1,416					
58	1,425					
59	1,435					
60	1,4451					

290 Gerlach: Sammlung der spezifischen Gewichte von wässrigen Lösungen.

Procentgehalt in 100 Gew. d. Lösung	Chlorsaures Kali KClO_3 nach Kremers 19° C.	Chlors. Natron NaClO_3 nach Kremers 19° C.	Bromsaures Kali KBrO_3 nach Kremers 19° C.	Broms. Natron NaBrO_3 nach Kremers 19° C.	Jodsaures Kali $\text{K}_2\text{J}_2\text{O}_8$ nach Kremers 19° C.	Jodsaures Natron $\text{Na}_2\text{J}_2\text{O}_8$ nach Kremers 19° C.		Gelbes Blutlaugensalz $\text{Fe}^{+2}\text{Cy}^{+3}\text{Schiff}$ 15° C.	Roths Blutlaugensalz $\text{Fe}^{+3}\text{Cy}^{+3}\text{Schiff}$ 13° C.		Eisenzucker, kryst. $\text{FeO} + \text{A} + 3\text{HO}$ Gerlach 15° C.
1	1,007	1,007	1,009	1,009	1,010	1,010		1,0058	1,0051		1,0064
2	1,014	1,015	1,016	1,016	1,019	1,019		1,0116	1,0103		1,0127
3	1,020	1,021	1,024	1,025	1,027	1,028		1,0175	1,0155		1,0191
4	1,026	1,028	1,031	1,033	1,035	1,036		1,0234	1,0208		1,0255
5	1,033	1,035	1,039	1,041	1,044	1,044		1,0295	1,0261		1,0319
6	1,039	1,041	1,046	1,049	1,052	1,054		1,0356	1,0315		1,0386
7	1,045	1,048	1,054	1,056	1,061	1,065		1,0417	1,0370		1,0453
8	1,052	1,055	1,062	1,066	1,071	1,075		1,0479	1,0426		1,0520
9	1,059	1,063	1,070	1,075	1,080	1,085		1,0542	1,0482		1,0587
10	1,066	1,070	1,079	1,083	1,090	1,095		1,0605	1,0538		1,0654
11		1,078		1,093				1,0669	1,1202		1,0725
12		1,085		1,101				1,0734	1,1266		1,0796
13		1,094		1,110				1,0800	1,1331		1,0867
14		1,100		1,120				1,0866	1,1396		1,0939
15		1,108		1,129				1,0932	1,1462		1,1010
16		1,116		1,137				1,0999	1,1529		1,1084
17		1,124		1,146				1,1067	1,1596		1,1159
18		1,131		1,156				1,1136	1,1664		1,1234
19		1,140		1,166				1,1205	1,1732		1,1309
20		1,147		1,178				1,1275	1,1802		1,1384
21		1,155		1,188							1,1464
22		1,165		1,199							1,1544
23		1,174		1,210							1,1624
24		1,181		1,220							1,1704
25		1,190		1,231							1,1784
26		1,200		1,242							1,1869
27		1,208		1,253							1,1955
28		1,216		1,265							1,2040
29		1,225		1,277							1,2126
30		1,235		1,289							1,2211
31		1,244									1,2303
32		1,252									1,2395
33		1,262									1,2486
34		1,272									1,2578
35		1,282									1,2669

Procentgeh. in 100 Gewth. d. Lösung	Chlorsaures Kali KO.ClO_3 nach Kremers 19° C.	Chlors. Natron NaO.ClO_3 nach Kremers 19° C.	Bromsaures Kali KO.BrO_3 nach Kremers 19° C.	Broms. Natron NaO.BrO_3 nach Kremers 19° C.	Jodsaures Kali KO.JO_3 nach Kremers 19° C.	Jodsaures Natron NaO.JO_3 nach Kremers 19° C.	Gelbes Blutlaugensalz $\text{FeO} + 2\text{KCy}$ Schiff 15° C.	Roths Blutlaugensalz $\text{FeO} + 3\text{KCy}$ Schiff 13° C.	Bleizucker, kryst. $\text{PbO} + \text{A} + 3\text{HO}$ Gerlach 15° C.
36		1,291							1,2768
37		1,301							1,2867
38		1,311							1,2966
39		1,321							1,3064
40		1,331							1,3163
41									
42									1,3269
43									1,3376
44									1,3482
45									1,3588
									1,3695
46									
47									1,3810
48									1,3925
49									1,4041
50									1,4156
									1,4271

Procentgehalt in 100 Gewichtsb. der Lösung.	Weinsaures Kali, krystallisirt $\text{KO.T} + 4\text{HO}$ nach Kremers 19° C.	Weins. Natron, krystallisirt $\text{NaO.T} + 2\text{HO}$ nach Kremers 19° C.	Tartarus natro- natus, krystallisirt $\text{KO.NaO} + 2\text{T}$ $+ 8\text{HO}$ nach Kremers 19° C.
5	1,032	1,030	1,025
10	1,063	1,060	1,050
15	1,097	1,093	1,078
20	1,133	1,125	1,105
25	1,170	1,157	1,134
30	1,208	1,192	1,162
35	1,249	1,228	1,193
40	1,290	1,255	1,224
45	1,335		1,255
50	1,380		1,287
55	1,426		1,321
60	1,476		
65	1,533		

292 Gerlach: Sammlung der specifischen Gewichte von wässrigen Lösungen.

Procentgeh. in 100 Gewth. d. Lösung.	Wasserf. Schwe- felsäure, 80% nach Bineau 15° C.	Schwefelsäure- hydrat SO ₄ +H ₂ O Bineau 15° C.	Wasserf. Salpe- tersäure, 50% nach Bineau 15° C.	Salpetersäure, hydrat, NO ₃ +H ₂ O, nach Kolb 15° C.	Salzsäure ClH, nach Ure 15.56° C	nach Kramers 15% U.	Schweflige Säure SO ₂ Schiff 4° C.	Krystallisirte Phosphor-säure PO ₄ +3H ₂ O Schiff 15° C.	Wasserfreie Phos- phorsäure PO ₅ nach Schiff 15° C	Krystallisirte Arsensäure AsO ₄ +3H ₂ O Schiff 15° C.	Wasserf. Arsen- säure, AsO ₅ nach Schiff 15° C.
1	1,009	1,0064	1,007	1,006	1,005	1,005	1,0024	1,0054	1,009	1,0066	1,009
2	1,017	1,013	1,014	1,012	1,010	1,010	1,0049	1,0109	1,017	1,0133	1,017
3	1,025	1,019	1,021	1,018	1,015	1,015	1,0075	1,0164	1,025	1,0201	1,026
4	1,034	1,0256	1,027	1,024	1,020	1,020	1,0102	1,0220	1,032	1,0269	1,034
5	1,041	1,032	1,034	1,029	1,125	1,025	1,0130	1,0276	1,039	1,0337	1,042
6	1,049	1,039	1,040	1,035	1,130	1,030	1,0158	1,0333	1,047	1,0406	1,050
7	1,058	1,0464	1,047	1,040	1,134	1,034	1,0187	1,0390	1,055	1,0476	1,059
8	1,067	1,0536	1,053	1,045	1,139	1,039	1,0217	1,0449	1,063	1,0546	1,068
9	1,076	1,061	1,061	1,051	1,044	1,044	1,0247	1,0508	1,071	1,0618	1,077
10	1,085	1,068	1,069	1,057	1,048	1,048	1,0278	1,0567	1,080	1,0690	1,085
11	1,095	1,0756	1,076	1,064	1,053	1,053	1,0311	1,0627	1,089	1,0762	1,095
12	1,104	1,083	1,083	1,070	1,059	1,059	1,0343	1,0688	1,098	1,0835	1,104
13	1,114	1,091	1,091	1,077	1,064	1,065	1,0376	1,0749	1,106	1,0910	1,115
14	1,123	1,098	1,098	1,083	1,069	1,070	1,0410	1,0811	1,115	1,0985	1,124
15	1,133	1,106	1,104	1,089	1,074	1,075	1,0445	1,0874	1,124	1,1061	1,134
16	1,142	1,1136	1,112	1,095	1,079	1,080	1,0480	1,0937	1,133	1,1138	1,144
17	1,150	1,121	1,120	1,100	1,084	1,085	1,0517	1,1001	1,142	1,1216	1,154
18	1,160	1,129	1,126	1,106	1,089	1,090	1,0553	1,1065	1,151	1,1295	1,164
19	1,170	1,136	1,134	1,112	1,094	1,095	1,0591	1,1130	1,161	1,1376	1,175
20	1,180	1,144	1,141	1,120	1,098	1,100	1,0629	1,1196	1,171	1,1457	1,187
21	1,190	1,1516	1,149	1,126	1,104	1,105	1,0667	1,1262	1,182	1,1540	1,199
22	1,200	1,159	1,156	1,132	1,109	1,111		1,1329	1,192	1,1624	1,210
23	1,210	1,167	1,165	1,138	1,114	1,116		1,1397	1,202	1,1708	1,221
24	1,220	1,174	1,172	1,145	1,119	1,121		1,1465	1,212	1,1794	1,232
25	1,229	1,182	1,180	1,151	1,124	1,126		1,1534	1,223	1,1882	1,245
26	1,239	1,190	1,187	1,159	1,128	1,131		1,1604	1,233	1,1971	1,256
27	1,248	1,198	1,195	1,166	1,133	1,136		1,1674	1,244	1,2062	1,279
28	1,258	1,2066	1,202	1,172	1,138	1,141		1,1745	1,254	1,2154	1,280
29	1,268	1,215	1,211	1,179	1,143	1,146		1,1817	1,265	1,2247	1,294
30	1,278	1,223	1,218	1,185	1,147	1,151		1,1889	1,277	1,2342	1,306
31	1,288	1,231	1,225	1,192	1,153	1,157		1,1962	1,288	1,2438	1,320
32	1,300	1,239	1,232	1,198	1,157	1,163		1,2036	1,299	1,2536	1,334
33	1,310	1,2476	1,240	1,204	1,163	1,169		1,2111	1,310	1,2636	1,348
34	1,320	1,256	1,248	1,210	1,169	1,179		1,2186	1,321	1,2737	1,362

Procentgehalt in 100 Gew. d. Lösung.	Wässrige Schwefelsäure SO ₃ nach Bineau 15° C.	Schwefelsäure- hydrat SO ₃ +HO Bineau 15° C.	Wässrige Salpetersäure NO ₃ nach Kolb 15° C.	Salpetersäure- hydrat NO ₃ +HO nach Kolb 15° C.	Salzsäure ClH nach Ure 15,55° C.	Nach Kremers 19° C.	Schweflige Säure SO ₂ Schiff 4° C.	Krystallisierte Phosphorsäure PO ₃ +3HO Schiff 15° C.	Wasserfreie Phosphorsäure PO ₃ nach Schiff 15° C.	Krystallisierte Arsensäure AsO ₃ +3HO Schiff 15° C.	Wässrige Arsen- säure AsO ₃ nach Schiff 15° C.
35	1,332	1,264	1,255	1,218	1,174			1,2262	1,333	1,2840	1,378
36	1,344	1,272	1,264	1,225	1,179			1,2338	1,345	1,2945	1,391
37	1,354	1,281	1,271	1,230	1,183			1,2415	1,357	1,3051	1,407
38	1,367	1,289	1,280	1,236	1,188			1,2493	1,369	1,3160	1,422
39	1,378	1,2976	1,286	1,244	1,193			1,2572	1,381	1,3270	1,439
40	1,390	1,306	1,295	1,251	1,197			1,2651	1,393	1,3382	1,453
41	1,401	1,315	1,304	1,257	1,203			1,2731	1,407	1,3496	1,470
42	1,415	1,324	1,312	1,264				1,2812	1,420	1,3612	1,486
43	1,427	1,333	1,318	1,270				1,2894	1,432	1,3730	1,502
44	1,440	1,342	1,325	1,276				1,2976	1,445	1,3850	1,520
45	1,451	1,351	1,332	1,284				1,3059		1,3973	1,540
46	1,465	1,361	1,340	1,290				1,3143		1,4097	1,560
47	1,478	1,370	1,346	1,298				1,3227		1,4224	1,580
48	1,490	1,379	1,352	1,304				1,3313		1,4352	1,599
49	1,501	1,3886	1,360	1,312				1,3399		1,4483	1,619
50	1,517	1,398	1,366	1,316				1,3486		1,4617	1,635
51	1,530	1,408	1,372	1,323				1,3573		1,4753	1,658
52	1,545	1,418	1,378	1,329				1,3661		1,4891	1,678
53	1,556	1,428	1,385	1,335				1,3750		1,5031	1,700
54	1,573	1,438	1,390	1,341				1,3840		1,5174	1,720
55	1,585	1,448	1,396	1,346				1,3931		1,5320	1,742
56	1,600	1,4586	1,401	1,350				1,4022		1,5468	1,765
57	1,615	1,469	1,407	1,358				1,4114		1,5618	1,789
58	1,627	1,480	1,413	1,363				1,4207		1,5771	
59	1,642	1,490	1,418	1,369				1,4301		1,5927	
60	1,656	1,501	1,423	1,374				1,4395		1,6086	
61	1,675	1,512	1,427	1,380						1,6247	
62	1,689	1,523	1,432	1,386						1,6411	
63	1,701	1,534	1,436	1,390						1,6578	
64	1,716	1,545	1,440	1,395						1,6747	
65	1,730	1,557	1,445	1,400						1,6919	
66	1,742	1,578	1,449	1,405						1,7095	
67	1,755	1,580	1,452	1,410						1,7274	
68	1,770	1,592	1,457	1,414						1,7455	
69	1,781	1,604	1,461	1,419						1,7639	

294 Gerlach: Sammlung der specifischen Gewichte von wässrigen Lösungen.

Procentgehalt in 100 Gewth. d. Lösung.	Wasserfr. Schwefelsäure SO_3 nach Bineau 15°C .	Schwefelsäure- hydrat $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ Bineau 15°C .	Wasserfr. Salpetersäure NO_3 nach Kolb 15°C .	Salpetersäure- hydrat $\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ nach Kolb 15°C .	Salzsäure ClH nach Ure $15,55^\circ \text{C}$.	Nach Kremers $19,5^\circ \text{C}$.	Schweflige Säure SO_2 Schiff 4°C .	Krystallisirte Phosphorsäure $\text{PO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.	Wasserfreie Phosphorsäure PO_3 nach Schiff 15°C .	Krystallisirte Arsensäure $\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ Schiff 15°C .	Wasserfr. Arsensäure AsO_3 nach Schiff 15°C .
70	1,792	1,615	1,466	1,422						1,7827	
71	1,802	1,637	1,470	1,427							
72	1,810	1,639	1,474	1,430							
73	1,819	1,651	1,478	1,435							
74	1,825	1,663	1,482	1,439							
75	1,830	1,675	1,486	1,442							
76	1,834	1,686	1,490	1,445							
77	1,837	1,698	1,494	1,449							
78	1,839	1,710	1,499	1,452							
79	1,840	1,722	1,503	1,456							
80	1,841	1,734	1,507	1,460							
81	1,842	1,745	1,511	1,463							
82		1,756	1,515	1,467							
83		1,767	1,519	1,470							
84		1,777	1,523	1,474							
85		1,786	1,527	1,478							
86		1,794	1,530	1,481							
87		1,802		1,484							
88		1,809		1,488							
89		1,816		1,491							
90		1,822		1,495							
91		1,827		1,499							
92		1,831		1,503							
93		1,834		1,506							
94		1,8356		1,509							
95		1,8376		1,512							
96		1,8384		1,516							
97		1,840		1,520							
98		1,8406		1,523							
99		1,842		1,526							
100		1,8426		1,530							

	Essigsäurehydrat Mohr.		Krystallirte Weinsäure 15° C Gerlach.	Krystallirte Citronensäure 15° C. Gerlach.	Zucker 17,5°C. Gerlach.	Alkohol		
						Volumenpro- cente Trailes bei 15,35 C. Wasser v. 5:3 = 1.	Volumenpro- cente Gay-Lussac 15° C.	Gewichtsproc. Formen bei 15,35 C.
1	1,001		1,0045	1,0037	1,003880	0,9976		0,9981
2	1,002		1,0090	1,0074	1,007788	0,9961		0,9965
3	1,004		1,0136	1,0111	1,011725	0,9947		0,9947
4	1,005		1,0179	1,0149	1,015691	0,9933		0,9930
5	1,007		1,0224	1,0186	1,019686	0,9919		0,9914
6	1,008		1,0273	1,0227	1,023710	0,9906		0,9898
7	1,010		1,0322	1,0268	1,027765	0,9893		0,9884
8	1,012		1,0371	1,0309	1,031848	0,9881		0,9869
9	1,013		1,0420	1,0350	1,035961	0,9869		0,9855
10	1,015		1,0469	1,0392	1,040104	0,9857	0,9856	0,9841
11	1,016		1,0517	1,0431	1,044278	0,9845		0,9828
12	1,017		1,0565	1,0470	1,048482	0,9834		0,9815
13	1,018		1,0613	1,0509	1,052716	0,9823		0,9802
14	1,020		1,0661	1,0549	1,056982	0,9812		0,9789
15	1,022		1,0709	1,0588	1,061278	0,9802		0,9778
16	1,023		1,0761	1,0632	1,065606	0,9791		0,9766
17	1,024		1,0813	1,0675	1,069965	0,9781		0,9753
18	1,025		1,0865	1,0718	1,074356	0,9771		0,9741
19	1,026		1,0917	1,0762	1,078779	0,9761		0,9728
20	1,027		1,0969	1,0805	1,083234	0,9751		0,9716
21	1,029		1,1020	1,0848	1,087721	0,9741		0,9704
22	1,031		1,1072	1,0889	1,092240	0,9731		0,9691
23	1,032		1,1124	1,0930	1,096792	0,9720		0,9678
24	1,033		1,1175	1,0972	1,101377	0,9710		0,9665
25	1,034		1,1227	1,1014	1,105995	0,9700		0,9652
26	1,035		1,1282	1,1060	1,110646	0,9689		0,9638
27	1,036		1,1338	1,1106	1,115330	0,9679		0,9623
28	1,038		1,1393	1,1152	1,120048	0,9668		0,9609
29	1,039		1,1449	1,1198	1,124800	0,9657		0,9593
30	1,040		1,1505	1,1244	1,129586	0,9646		0,9578
31	1,041		1,1560	1,1288	1,134406	0,9634		0,9560
32	1,042		1,1615	1,1333	1,139261	0,9622		0,9544
33	1,044		1,1670	1,1378	1,144150	0,9609		0,9528
34	1,045		1,1726	1,1422	1,149073	0,9596		0,9511

	Essigsäurehydrat Mohr.		Kristallisierte Weinsäure 15° C. Gerlach.	Kristallisierte Citronensäure 15° C. Gerlach.	Zucker 17° 5 C. Gerlach.	Alkohol.		
						Volumenpro- cente Trailes bei 15° 55 C. Wasser v. 90,9 — 1.	Volumenpro- cente Gay-Lussac 15° C.	
35	1,046		1,1781	1,1467	1,154032	0,9583	0,9595	0,9490
36	1,047		1,1840	1,1515	1,159026	0,9570		0,9470
37	1,048		1,1900	1,1564	1,164056	0,9559		0,9452
38	1,049		1,1959	1,1612	1,169121	0,9241		0,9434
39	1,050		1,2019	1,1661	1,174222	0,9526		0,9416
40	1,051		1,2078	1,1709	1,179358	0,9510	0,9523	0,9396
41	1,051		1,2138	1,1756	1,184531	0,9494		0,9376
42	1,052		1,2198	1,1814	1,189740	0,9478		0,9356
43	1,053		1,2259	1,1851	1,194986	0,9461		0,9335
44	1,054		1,2317	1,1899	1,200269	0,9444		0,9314
45	1,055		1,2377	1,1947	1,205589	0,9427	0,9440	0,9292
46	1,055		1,2441	1,1998	1,210945	0,9409		0,9270
47	1,056		1,2504	1,2050	1,216339	0,9391		0,9249
48	1,058		1,2568	1,2103	1,221771	0,9373		0,9228
49	1,059		1,2632	1,2153	1,227241	0,9354		0,9206
50	1,060		1,2696	1,2204	1,232748	0,9335	0,9348	0,9184
51	1,061		1,2762	1,2257	1,238293	0,9315		0,9160
52	1,062		1,2828	1,2307	1,243877	0,9295		0,9135
53	1,063		1,2894	1,2359	1,249500	0,9255		0,9113
54	1,063		1,2961	1,2410	1,255161	0,9254		0,9090
55	1,064		1,3027	1,2462	1,260861	0,9234	0,9248	0,9069
56	1,064		1,3093	1,2514	1,266600	0,9213		0,9047
57	1,065		1,3159	1,2572	1,272379	0,9192		0,9025
58	1,066			1,2627	1,278197	0,9170		0,9001
59	1,066			1,2683	1,284054	0,9148		0,8979
60	1,067			1,2738	1,289952	0,9126	0,9141	0,8956
61	1,0670			1,2794	1,295890	0,9104		0,8932
62	1,0670			1,2849	1,301868	0,9082		0,8908
63	1,0680			1,2904	1,307887	0,9059		0,8886
64	1,0680			1,2960	1,313946	0,9036		0,8863
65	1,0680			1,3015	1,320046	0,9013	0,9027	0,8840
66	1,0690			1,3071	1,326188	0,8989		0,8816
67	1,0690				1,332370	0,8965		0,8793
68	1,0700				1,338594	0,8941		0,8769
69	1,0700				1,344860	0,8917		0,8745

	Essigsäurehydrat Mohr.		Krystallisirte Weinsäure 15° C. Gerlach.	Krystallisirte Citronensäure 15° C. Gerlach.	Zucker 17,5 O. Gerlach.	Alkohol.				
						Volumenpro- cente Trailes bei 19,55 C. Wasser v. 39,9 = 1.	Volumenpro- cente Gay-Lussac 19° C.	Gewichtsproc. Fowkes bei 19,55 C.		
70	1,0700				1,351168	0,8892	0,8907	0,8721		
71	1,0710				1,357518	0,8867		0,8696		
72	1,0710				1,363910	0,8842		0,8672		
73	1,0720				1,370345	0,8817		0,8649		
74	1,0720				1,376822	0,8791		0,8625		
75	1,0720				1,383342	0,8765	0,8799	0,8603		
76	1,0730					0,8739		0,8581		
77	1,0732					0,8712		0,8557		
78	1,0732					0,8685		0,8553		
79	1,0735					0,8658		0,8508		
80	1,0735					0,8631	0,8645	0,8483		
81	1,0732					0,8603		0,8459		
82	1,0730					0,8575		0,8434		
83	1,0730					0,8547		0,8408		
84	1,0730					0,8518		0,8382		
85	1,0730					0,8488	0,8502	0,8357		
86	1,0730					0,8458		0,8331		
87	1,0730					0,8428		0,8305		
88	1,0730					0,8397		0,8279		
89	1,0730					0,8365		0,8254		
90	1,0730					0,8332	0,8346	0,8228		
91	1,0721					0,8299		0,8199		
92	1,0716					0,8265		0,8172		
93	1,0708					0,8230		0,8145		
94	1,0706					0,8194		0,8118		
95	1,0700					0,8157	0,8168	0,8089		
96	1,0690					0,8118		0,8061		
97	1,0680					0,8077		0,8031		
98	1,0670					0,8034		0,8001		
99	1,0655					0,7988		0,7969		
100	1,0635					0,7939	0,7943	0,7938		

Zur Erkennung und Charakteristik der Citronsäure.

Von

Hermann Kæmmerer.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit über Citronsäure (Ann. d. Chem. u. Pharm. 148. 294 ff.) machte ich darauf aufmerksam, dass sich das von mir entdeckte neue Bariumsalz dieser Säure $\text{Ba}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ durch seine höchst charakteristische Krystallform und seine Unlöslichkeit in Wasser vorzüglich eigne, um Citronsäure qualitativ nachzuweisen, insbesondere wenn deren Gegenwart in nur kleinen Mengen neben anderen Fruchtsäuren constatirt werden soll, deren Trennung nach den üblichen Methoden keine scharfe ist, und den sicheren Nachweis nur bei Anwendung grösserer Mengen Materials gestattet.

Da ich inzwischen eine weit einfachere Entstehungsweise dieses Salzes gefunden habe, als die a. a. O. beschriebene, so erlaube ich mir, dieselbe hier kurz mitzuthellen.

Fällt man irgend ein lösliches citrinsaures Salz mit essigsaurem Barium, so entsteht in der Wärme sowohl, wie bei gewöhnlicher Temperatur ein amorpher Niederschlag des Salzes $\text{Ba}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$.

Fügt man nach der Fällung einen Ueberschuss von essigsaurem Barium zu, und erhitzt den Niederschlag mit der Flüssigkeit in einem bedeckten Gefässe im Wasserbade, so ist nach mehreren, gewöhnlich nach zwei Stunden, der anfangs sehr voluminöse Niederschlag zu einem kleinen Volum zusammengesunken, schwer und körnig geworden, und nun völlig in das neue mikrokrySTALLINISCHE Salz $\text{Ba}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ übergegangen. Die Gegenwart anderer Fruchtsäuren ist dabei ohne allen Einfluss.

In den Filtraten, auch wenn sie reichlich essigsaures Barium enthalten, erzeugte essigsaures Blei keinen Niederschlag von citrinsaurem Blei.

Es ergibt sich daraus für die qualitative Erkennung der Citronsäure, besonders in Fruchtsäften etc., ein höchst bequemes Mittel. Nachdem man aus der zu untersuchenden Flüssigkeit die etwa vorhandenen Basen, wie Kalk, Eisen, entfernt und das Filtrat neutralisirt hat, fällt man dieses mit essigsaurem Barium im Ueberschusse, digerirt den erhaltenen Niederschlag mit der Fällungsflüssigkeit im Wasserbade, und untersucht ihn dann unter dem Mikroskope.

Damit unter diesem Jeder das neue Salz sogleich zu erkennen vermöge, habe ich eine Zeichnung der verschiedensten Formen desselben nach dem Mikroskope in 80maliger Vergrößerung (Fig. 17) beigefügt, deren kunstvolle Ausführung ich der Güte meines verehrten Freundes Dr. Møesta verdanke.

Fig. 17.



Da die eigentliche Krystallform aus der Art, wie das Salz auf der vorstehenden Zeichnung und stets unter dem Mikroskope bei gewöhnlicher Vergrößerung erscheint, ebenso schwer zu erkennen ist, wie umgekehrt nach der geometrischen Form allein sich das

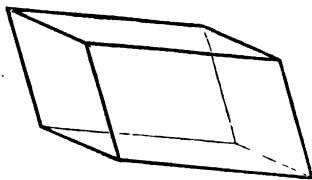
Salz unter dem Mikroskop wieder erkennen liesse, hat Dr. Møesta in Fig. 18 (auf S. 300) dieselbe dargestellt, wie sie bei 250facher Vergrößerung als klinorhombisches Prisma erscheint.

Will man Citronsäure mittelst essigsauren Bariums in sehr verdünnten Lösungen nachweisen, so ist es unbedingt nothwendig, dieselben nach dem Zusatze des essigsauren Bariums auf ein kleines Volum einzudampfen, da mir directe Versuche zeigten, dass bei grosser Verdünnung stets nur das nadelförmig krystallisirende Salz $\text{Ba}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ entsteht.

Als ich beispielsweise 1 grm. des Salzes $2\text{Na}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) + 11\text{H}_2\text{O}$ in 500 grm. Wasser löste und 50 grm. dieser Lösung mit essigsaurem Barium versetzte, entstand sofort kein Niederschlag, dagegen trat beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine amorphe Fällung ein, die nach kurzer Zeit nadelförmig krystallinisch, also in das Salz $\text{Ba}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ übergegangen war, aber so lange ich auch im bedeckten Gefässe erhitzen mochte, nicht in die charakteristischen Krystalle des Salzes $\text{Ba}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ übergeführt werden konnte. Dagegen war es vollständig in dieses Salz nach dem Einengen auf ein kleines Volum verwandelt. Es scheint daraus hervorzugehen, dass das essigsaure Barium die Umwandlung nur bei einer gewissen Concentration bewirkt, die am sichersten durch Eindampfen erreicht wird.

Um zu sehen, wie viel Citronensäure sich etwa noch auf diese Weise erkennen lasse, versetzte ich 10 grm. der erwähnten Lösung, die also 0,02 grm. citrinsaures Natrium oder 0,0107 grm. $C_6H_5O_7$ enthält, mit essigsauerm Barium und dampfte auf ein kleines Volum ein. Die Ausscheidung des Salzes $Ba_3(C_6H_5O_7)_4 + 7H_2O$ war so reichlich, dass wohl der 5te Theil hingereicht hätte, um die Citronensäure mit aller Bestimmtheit zu erkennen.

Fig. 18.



Als Belege für die Unsicherheit der Mittel zur Erkennung der Fruchtsäuren mögen die nachstehend beschriebenen Reactionen dienen.

Setzt man zu einer neutralen Lösung von Eisenchlorid vorsichtig mittelst einer kleinen Pipette verdünnte Ammoniaklösung, so entsteht ein hellfarbiger Niederschlag, der sich beim Erhitzen unter dunkler Färbung der Flüssigkeit zu basischem Eisenchloride auflöst, und sich dann selbst nach tagelangem Stehen nicht mehr ausscheidet.

Fügt man zu dieser heissen Lösung mittelst einer Pipette eine Lösung von neutralem citrinsaurem Ammonium, so entsteht ein hellgelber Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse von citrinsaurem Ammonium wieder vollständig auflöst. Es ist deshalb schwieriger, umgekehrt in einer Lösung von citrinsaurem Ammonium mittelst Eisenchlorids einen Niederschlag zu erzeugen, und es erklärt sich daraus leicht, warum diese Fällung häufig nicht erhalten wird, wenn nicht genau die angegebenen Bedingungen erfüllt sind.

Ganz gleich verhält sich eine Lösung von 3metallischem citrinsaurem Natrium gegen Eisenchlorid.

Auch wenn beide Lösungen kalt angewandt werden, entsteht der gelbe Niederschlag des (wahrscheinlich basischen) Eisensalzes, dann aber häufig erst nach einigen Minuten, und vermehrt sich mehrere Stunden hindurch.

Es folgt daraus, dass man Aconitsäure und Citronensäure durch ihr Verhalten zu Eisenchlorid nicht unterscheiden und auf dieses Verhalten keine Trennungsmethode beider Säuren basiren kann, weil es sich nicht wird vermeiden lassen, dass dem aconitsauren sich auch citrinsaures Eisen beimege.

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt das weinsaure Ammonium zu Eisenlösung.

Tropft man in eine heisse Lösung von neutralem weinsaurem Ammonium mittelst der Pipette eine neutrale Lösung von Eisenchlorid (die zu diesem Zwecke meist erst in der oben angegebenen Weise basisch gemacht werden muss), so entsteht sofort ein starker hellgelber Niederschlag.

Es ist deshalb auch zur Trennung und Unterscheidung der Weinsäure von Bernsteinsäure das Eisenchlorid ein ganz unbrauchbares Reagens.

Zur grössten Vorsicht bei Anwendung der gebräuchlichen Reactionen zur Erkennung der Fruchtsäuren mahnt uns das Verhalten der Bleisalze.

Fällt man citronensaures Natrium mit überschüssigem salpetersaurem Blei und erhitzt zum Sieden, so schmilzt der Niederschlag vollständig zu einem einzigen Klumpen zusammen, der sich mit dem Glasstabe kneten lässt, und nach längerem Erhitzen sowohl, wie nach dem Erkalten zu einem in mikroskopischen Säulen krystallisirten glasglänzenden Pulver des Salzes $\text{Pb}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ zerfällt. Dieses Salz erhält man auch sehr leicht durch Eingiessen von citronsaurem Natrium in eine heisse Lösung von salpetersaurem Blei in Form eines knetbaren Klumpens.

Aehnlich verhalten sich die Niederschläge, welche durch Vermischen von 2metall. weinsaurem Ammonium und von 2metallischem bernsteinsaurem Natrium mit salpetersaurem Blei entstehen.

Das weinsaure Ammonium erzeugt in salpetersaurem Blei einen amorphen Niederschlag, der rasch erhitzt zu einem knetbaren Klumpen zusammenbackt, wie das citronsaure Blei, und noch rascher wie dieses, zu einem Krystallpulver zerfällt.

Das in heisser Lösung von salpetersaurem Blei entstandene bernsteinsaure Blei schmilzt zu einer amorphen Masse fest an die Gefässwände an.

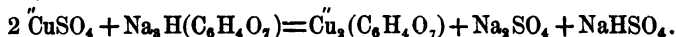
Obwohl diese Bleiniederschläge sich von dem äpfelsauren Blei dadurch unterscheiden, dass sie nicht zu einer klaren Flüssigkeit zusammenschmelzen wie dieses, so kann dennoch das Schmelzen des Bleisalzes nicht mehr zur Charakteristik der Aepfelsäure benützt werden, da, wenn die Aepfelsäure nicht ganz rein ist, und man erhält sie nach der gewöhnlichen Weise der Trennung von den anderen Fruchtsäuren niemals ganz rein, sich ihr Bleisalz ganz wie citronsaures oder weinsaures Blei verhält.

Ferner will ich noch bemerken, dass auch die Zersetzbarkeit oder Nichtzersetzbarkeit der organischen Silbersalze beim Kochen in neutraler oder ammoniakalischer Lösung als charakteristische Reaction ziem-

lich werthlos ist. Während man bisher annahm, gerade Citronsäure und Aconitsäure durch das Verhalten ihrer Silbersalze beim Erhitzen unterscheiden zu können, zeigte ich in der citirten Abhandlung, wie auch frisch gefälltes citronsaures Silber mit wenig Wasser oder mit Ammoniak erhitzt unter Ausscheidung von metallischem Silber in Spiegelform zer-
setzt wurde und fast alles Silber durch anhaltendes Kochen daraus ge-
fällt werden kann.

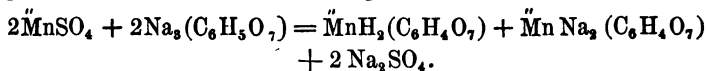
Versetzt man heisse concentrirte Silberlösung mit heisser Lösung von citronsaurem Natrium, so entsteht ein Niederschlag, der beim Erhitzen zusammenklumpt und knetbar ist, bei längerem Kochen aber zu einem Krystallpulver zerfällt. Dieselben Erscheinungen können auch umgekehrt durch Füllen einer heissen concentrirten Lösung von citronsaurem Natrium mittelst concentrirter Silberlösung hervorgerufen werden.

Man findet allgemein angegeben, Aconitsäure werde durch Kupferlösungen gefällt, Citronsäure dagegen nicht. Ich fand auch diese Angabe falsch und wies nach, dass schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen eine Fällung von 3metallischem citronsaurem Natrium durch schwefelsaures Kupfer eintritt, aber nur dann, wenn das letztere in solcher Menge vorhanden ist, um zur Bildung von 4metallischem citronsaurem Kupfer auszureichen, wie es die nachfolgende Gleichung verlangt:



Es kann in Form dieses unlöslichen Salzes das Kupfer so vollständig ausgefällt werden, dass die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint.

Während man nach Heldt's Angabe allgemein annahm, die neutralen Lösungen der Citronsäure würden durch Manganlösungen nicht gefällt, fand ich, dass beim Erhitzen der Lösungen von schwefelsaurem Mangan und citronsaurem Natrium allerdings eine mikroskopisch nadelförmig krystallisirte Fällung von 2metallischem citronsaurem Mangan entsteht, wie es die nachfolgenden Zeichen erklären:

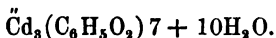


Wird essigsaures Mangan mit freier Citronsäure erhitzt, so entsteht, wenn die Säure überwiegt, das 2metallische Salz, wenn das essigsaure Mangan überwiegt, ein Niederschlag von charakteristischer, licht rosarother Farbe, unter dem Mikroskope in verzerrten rhombischen Prismen erscheinend. Seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel: $\text{Mn}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$.

Eine Lösung von schwefelsaurem Zink erzeugt in der Lösung des Na_2Ci *) in der Kälte nicht sogleich eine Fällung, wenn die Lösungen nicht sehr concentrirt sind; leichter tritt dieselbe beim Bewegen der Flüssigkeit mit dem Glasstabe ein. Dagegen ist die Fällung beim Erhitzen eine vollständige und das krystallisirte Product, das schon durch Heldt bekannt gewordene 3metallische citronsaure Zink.

Schwefelsaures Cadmium erzeugt in der Lösung von Na_2Ci einen amorphen Niederschlag, der sich im Ueberschusse der beiden Fällungsmittel leicht auflöst.

Bei längerem Stehen in der Flüssigkeit, gewöhnlich nach einem Tage, wird das Salz schon in der Kälte krystallinisch und hat dann die Zusammensetzung:



Wird das frisch gefällte amorphe Salz erhitzt, so schmilzt es unter Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei längerem Erhitzen zu einem Krystallpulver zerfällt: $(2\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) + \text{H}_2\text{O})$; wenn es erst krystallinisch geworden, so zeigt es diese Eigenschaft nicht mehr.

Die Reciprokenmethode bei Berechnung der Atomformeln insbesondere von Silicaten.

Von

Dr. Mohr.

Die gewöhnliche Art der Berechnung der Atomformeln aus dem Resultate der Analyse ist, wie sie in allen Stöchiometrien und auch in der Einleitung zu Rammelsberg's Handwörterbuch der Mineralogie vorgetragen wird, die, dass man die Wägungsergebnisse durch die Atomgewichte dividirt und dann das kleinste Verhältniss der Quotienten zu einander sucht. Da manche Atomgewichte dreiziffrige Zahlen sind, so ist die Division damit eine langwierige Arbeit, besonders wenn die zweite Ziffer des Divisors über 5 geht und man aus der ersten Ziffer nicht sogleich den Quotienten ableiten kann. Diese Arbeit wird bedeutend vereinfacht

*) $\text{Ci} = \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

und abgekürzt, wenn man die Division in eine Multiplication umwandelt, welche mit Hülfe der Crelle'schen Rechentafeln ohne Weiteres durch Ablesen ausgeführt wird. Ich habe diese Tafeln schon mehreremal in meinem Lehrbuche der Titrimethode empfohlen, finde dieselben aber bei Chemikern noch sehr wenig in Anwendung, weshalb eine neue Anwendung derselben hier als Empfehlung gelten kann. Die Crelle'schen Rechentafeln sind ein grosses Einmaleins, welches alle Producte von dreistelligen Zahlen enthält; sie gehen also von 1 mal 1 bis 999 mal 999. Sie haben vor den Logarithmen den Vorzug, dass sie absolut richtige Zahlen geben, während bei Logarithmen immer Zahlen wegfallen, die nur durch die Länge der ganzen Zahl unschädlich werden. Gegen das gewöhnliche Rechnen und mit Logarithmen geben sie einen grossen Gewinn an Zeit und eine grössere Sicherheit gegen Fehler. In Wurzelziehungen und höheren Potenzen werden allerdings die Logarithmen den Vorrang behalten, allein diese kommen in der Chemie nicht vor, sondern nur Multiplicationen und Divisionen, welche bedeutend durch die Rechentafeln abgekürzt werden. Eine Gebrauchsanweisung ist ihnen vorgedruckt, weshalb hier davon abgesehen werden kann.

Die Division wird in eine Multiplication verwandelt, wenn man den umgekehrten Werth oder die Reciproke anwendet. Diese können aus Weisbach's Ingenieur ohne Weiteres für alle dreistelligen Zahlen in der „Reciprokentafel“ abgeschrieben werden. Reciproke oder der umgekehrte Werth einer Zahl ist 1 dividirt durch dieselbe Zahl, oder diejenige Grösse, welche mit derselben Zahl multiplicirt 1 gibt.

Gesetzt, man hätte mit dem Atomgewichte der Thonerde 51,4 zu dividiren. Es findet sich nun die Reciproke von 51,4 = 0,00195, also von 51,4 = 0,0195; es ist nämlich $\frac{1}{51,4} = 0,0195$; hätte man nun

ferner durch die Analyse 1,234 Grm. Thonerde gefunden, so ist $\frac{1,234}{51,4} = 0,024$; statt dessen schlägt man in der Crelle'schen Tafel auf Seite 195 nach, und findet $1234 \times 195 = 240630$, und weil die Factoren 1,234 und 0,0195 7 Decimalen enthalten, so ist das Product 0,0240630, indem man von rechts 7 Stellen abschneidet.

Hat man sich nun einmal die Reciproken für die gewöhnlichsten Körper berechnet oder aus Weisbach ausgeschrieben, so geben sie mit Hülfe der Crelle'schen Rechentafeln mit den Grammen multiplicirt direct den Quotienten des Atomgewichtes in die gefundene Zahl Gramme. Der Bequemlichkeit halber mögen hier einige dieser Reciproken folgen.

Formel.	Atom- gewicht.	Reciproke.	Reciproke in Decimalen.
H	1	$\frac{1}{1}$	1
O	8	$\frac{1}{8}$	0,125
HO	9	$\frac{1}{9}$	0,111
SiO ₂	30	$\frac{1}{30}$	0,0333
Al ₂ O ₃	51,4	$\frac{1}{51,4}$	0,0195
CaO	28	$\frac{1}{28}$	0,0357
MgO	20	$\frac{1}{20}$	0,05
FeO	36	$\frac{1}{36}$	0,0278
Fe ₂ O ₃	80	$\frac{1}{80}$	0,0125
MnO	33,5	$\frac{1}{33,5}$	0,0299
BaO	76,5	$\frac{1}{76,5}$	0,013
SrO	51,7	$\frac{1}{51,7}$	0,0193
KO	47,1	$\frac{1}{47,1}$	0,0213
NaO	31	$\frac{1}{31}$	0,0323
NH ₃	17	$\frac{1}{17}$	0,0588
etc.			

Als Beispiel der Berechnung möge dasselbe dienen, welches Rammelsberg (l. c. S. XXIII.) anwendet. Nach Berthier ist die Zusammensetzung des Adulars

Kieselerde	64,2
Thonerde	18,4
Kali . . .	16,9
	<hr/> 99,5.

Rammelsberg dividirt nun diese Producte mit den entsprechenden Atomgewichten 577,31, 642,33 und 589,91, was dann auch jetzt mit den kleineren Atomgewichten geschieht, ohne dass darin eine Aenderung des Verfahrens läge. Dagegen haben wir mit den Reciproken, indem wir die Kommas erst ganz ausser Acht lassen, für Kieselerde $333 \times 642 = 213786$, welche Zahl wir in den Tafeln auf Seite 333 oder Seite 642 unmittelbar abschreiben. Da aber der eine Factor 0,0333 4 Decimalen und die Procente der Kieselerde 64,2 1 Decimale hat, so schneiden wir 5 Stellen ab, und haben den Quotienten 2,13786.

Ebenso gibt für Thonerde $184 \times 195 = 35880$ und wegen der 5 Decimalen 0,35880.

Für Kali haben wir $169 \times 213 = 35997$ und wegen der 5 Decimalen 0,35997.

Die Quotienten sind also:

		abgekürzt
für SiO_2	2,13786	2,14
Al_2O_3	0,35880	0,36
KO	0,35997	0,36

und da 0,36 in 2,14 6mal enthalten ist ($6 \times 0,36 = 2,16$), so haben wir 2 At. Basen und 6 At. Kieselerde, also ein Trisilicat. Zu dieser Berechnung haben wir nur die Seiten 333, 195 und 213 aufzuschlagen und auf diesen die fertigen Producte abzuschreiben gehabt.

Als zweites Beispiel diene ein Zeolith. Bei der Analyse des Analzims ergeben sich

-1,680	Grm.	SiO_2
0,721	"	Al_2O_3
0,434	"	NaO
0,252	"	HO

Von diesen Zahlen sind 3 unmittelbar gewogen; nur das Natron ist aus Chlornatrium berechnet. Die Multiplication mit den entsprechenden Reciproken ergibt

		oder	oder
für SiO_2	0,05594	56	4
Al_2O_3	0,01405	14	1
NaO	0,01401	14	1
HO	0,02797	28	2

also ein Monosilicat von 4 At. Basen und 4 At. Kieselerde. Die Vertheilung der Kieselerde ist hier, wie bei allen wasserhaltigen Zeolithen, unmöglich, weil man ein Kieselerdehydrat annehmen müsste, was sicherlich nicht vorhanden ist.

Rammelsberg hat noch in seinem Werke für Kieselerde die Formel SiO_3 , also $\text{Si} = 21$, statt, wie wir jetzt annehmen, 14. Dies ändert wesentlich nichts, als die Benennung der Silicate, und es lässt sich kein innerer Grund anführen, warum die eine oder die andere Formel richtiger wäre, als einige Analogieen, mit Zinnsäure etc. Rammelsberg nennt schlechthin Silicate solche Verbindungen, in denen der Sauerstoff der Säure gleich dem der Basen ist. Wenn er der Kieselsäure eine Formel wie die der Schwefelsäure gibt, so muss er auch

Silicate, ähnlich wie bei den Sulfaten, diejenigen Verbindungen nennen, worin der Sauerstoff der Kieselerde das Dreifache von jenem der Base ist. Wir nehmen jetzt die Kieselerde als SiO_2 an und befolgen die Regel, dass wir schlechthin Silicate solche Verbindungen nennen, worin 1 At. Kieselsäure mit 1 At. Basis verbunden ist, gleichgültig ob die Base zu der Classe RO oder R_2O_3 gehört. Das Verhältniss des Sauerstoffs ist dann ganz ausser Acht gelassen. Die Benennung der Silicate fällt dann ganz mit jener der kohlen sauren Salze zusammen. Beim Feldspath lässt sich die Vertheilung der Kieselerde leicht so bewerkstelligen, dass beide Basen auf gleicher Stufe der Kieselung stehen; das geht aber in vielen andern Fällen nicht an, und da wird die Kieselerde beliebig, ohne allen inneren Grund, den einzelnen Basen zugetheilt. Beim Alaun wissen wir bestimmt, dass von den 4 At. Schwefelsäure 3 auf die Thonerde und 1 auf das Kali kommt, weil wir diese Verbindungen einzeln darstellen können. Das findet bei Kieselerde nicht mehr statt und gibt Veranlassung, für ein Mineral 2 oder 3 Formeln aufzustellen, von denen keine einen Vorzug hat. Da kommen dann einfache und Bisilicate in derselben Formel vor. Bei der grossen Beweglichkeit der Kieselsäure in ihren Verbindungen ist es darum viel einfacher, die Basen zusammen zu rechnen und die Kieselung durch einen Bruch auszudrücken. Sind 4 Atome Basen und 3 Atome Kieselerde vorhanden, so heisst die Verbindung $\frac{3}{4}$ Silicat. Allgemein wird dieser Bruch im Zähler die Atome der Kieselerde und im Nenner die Atome der Basen haben. So lässt sich ein $\frac{3}{4}$ Silicat in keiner Weise so anordnen, dass alle Basen auf gleicher Kieselung stünden, weil auf 1 Atom Basis $\frac{3}{4}$ Atom Kieselerde kommen, was atomistisch ein Unsinn ist. Bei den Zeolithen muss das Wasser zu den Basen gerechnet werden, weil sie nach Austreiben des Wassers nicht mehr durch Säuren aufgeschlossen werden, was durch die höhere Kieselung des fixen Anthells der Basen erklärlich ist.

Eine andere beliebte Art der Berechnung geschieht durch die Sauerstoffantheile. Der Sauerstoff berechnet sich am einfachsten durch Multiplication des Oxydes mit der ersten Columne in Fresenius Tafeln unter Sauerstoff. Kürzt man diese 5stelligen Zahlen auf 3 ab, was in dieser Art von Berechnung vollkommen ausreicht, so kann man den Sauerstoffgehalt ebenfalls aus den Rechentafeln abschreiben.

So ist der Sauerstoffactor für $\text{SiO}_2 = 0,5334$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,466$; $\text{CaO} = 0,125$; $\text{MgO} = 0,4$; $\text{FeO} = 0,222$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,3$; $\text{MnO} = 0,225$; $\text{BaO} = 0,105$; $\text{KO} = 0,169$; $\text{NaO} = 0,258$. Man findet also den Gehalt an Sauerstoff, wenn man die Gramme des Oxydes mit der betreffenden Zahl multiplicirt, was durch Aufschlagen des obigen Factors

in den Tabellen ein blosses Abschreiben ist und jeden Fehler ausschliesst. Um aber diese Sauerstoffgehalte auf Atome des Oxydes zu berechnen, muss man den Sauerstoff der Kieselerde durch 2, den des Eisenoxydes und der Thonerde durch 3 dividiren; alsdann geben die Quotienten das Verhältniss der Atome.

Berechnen wir dasselbe Beispiel, wie oben, vom Adular, so haben wir für Kieselerde $64,2 \times 0,533 = 34,21$; für Thonerde $18,4 \times 0,466 = 8,5744$ und für Kali $16,9 \times 0,169 = 2,8561$. Die Sauerstoffgehalte sind also

$$\begin{array}{rcl} \text{für SiO}_2 & = & 34,21 \quad \text{oder } 12 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & = & 8,5744 \quad 3 \\ \text{KO} & = & 2,8561 \quad 1 \end{array}$$

Daraus würden wir die Atomgewichte nicht unmittelbar erkennen. Dividiren wir nun die 34,21 durch 2, die 8,5744 durch 3, und die 2,8561 gar nicht, so erhalten wir die relativen Atomzahlen

$$\begin{array}{rcl} \text{für SiO}_2 & = & 17,11 \\ \text{Al}_2\text{O}_3 & = & 2,858 \\ \text{KO} & = & 2,856 \end{array}$$

und nun ist $\frac{17,11}{2,856} = 6$, also wie oben 2 Atome Basis und 6 Atome

Kieselerde, folglich Trisilicat. Bei sehr zusammengesetzten Silicaten muss man erst den Sauerstoff von Eisenoxyd, Thonerde, Chromoxyd addiren und dann durch 3 dividiren; die Sauerstoffgehalte der starken Basen RO werden addirt, bleiben aber unverändert, weil jedes Atom des Oxyds auch 1 Atom Sauerstoff enthält. Wie man sieht, ist durch die Berechnung des Sauerstoffs gar nichts gewonnen, sondern man hat gegen die Anwendung der Reciproken des Atomgewichtes noch die Division des Sauerstoffs durch 2, resp. 3 mehr zu verrichten. Da nun der Sauerstoff in den starken Oxyden RO eine ganz andere Bedeutung zur Kieselerde hat, als in den schwachen Oxyden $R_2\text{O}_3$, so bleibt es gerathener, sich der Sauerstoffberechnung gar nicht zu bedienen. Zur Berechnung der Formeln organischer Körper bietet die Anwendung der Reciprokenmethode keine Vortheile, weil die Division durch die kleinen Atomgewichte 6, 8 und 14 auch aus freier Hand leicht ausgeführt wird.

Zur Mineralwasseranalyse.

Von

Dr. Mohr.

Wenn man grössere Mengen alkalischer Mineralwasser in einer Porcellanschale eindampft, so setzen sich die kohlensauen Erden so fest an die Schale, dass man sie nicht mehr loslösen kann. Auch ist die Bestimmung der Summe der Bestandtheile in der grossen Schale unmöglich. Um beide Uebelstände zu vermeiden, befolge ich das nachstehende Verfahren.

Man versetze das einzudampfende Mineralwasser mit einer genügenden Menge reiner Ameisensäure, so dass die Flüssigkeit entschieden sauer ist, und dampfe vorsichtig ein, zuletzt im Wasserbade oder Trockenschranke bis zur Trockne. Dann löse man in wenig destillirtem Wasser auf und filtrire durch ein kleines Filtrum in die Platinschale, welche noch ein genaues Auswägen auf der analytischen Wage zulässt. Man erhält so die ganze Kieselerde auf diesem ersten Filtrum, während sie sich sonst, wenn mit dem kohlensauen Natron eingedampft wird, durch eine Reihe von Niederschlägen durchzieht. Das Filtrat in der Platinschale wird zur Trockenheit eingedampft und dann zum gelinden Glühen erhitzt. Die Ameisensäure gibt hierbei keine Kohle, wie die Essigsäure, deren ich mich früher bedient hatte. Sie zerfällt einfach in 2 At. Kohlenoxyd und 1 At. Wasser. Es sind dadurch alle Salze wieder in den natürlichen Zustand zurückgekehrt, den sie vor dem Zusatz der Ameisensäure hatten. Man bestimmt nun die Summe der Bestandtheile in der Platinschale. Es wird jetzt in der Platinschale die Lösung in destillirtem Wasser kochend bewirkt. Eine kalte Lösung setzt beim Erhitzen nach dem Filtriren noch einmal kohlensaure Bittererde ab. Es wird mit heissem Wasser ausgewaschen. Die unlöslichen Bestandtheile auf dem Filtrum werden in bekannter Weise weiter behandelt.

Die löslichen Natronsalze enthalten 3 Säuren, Kohlensäure, Schwefelsäure und Chlor. Um mit derselben Substanz alle drei Säuren einzeln zu bestimmen, kann man auch so verfahren: Man bringt die Salzlösung zum Kochen und tröpfelt neutralen essigsauren Kalk hinzu, bis alles kohlensaure Natron zersetzt ist. Während des Kochens, wobei sich der kohlensaure Kalk in Arragonit umsetzt, erkennt man leicht, ob die Fällung

beendet ist, indem man einen Augenblick absetzt, die geradrandige Kochflasche zur Seite neigt und den essigsauen Kalk einfließen lässt. Wenn die schwefelsauren Salze bedeutend wären, müsste man die Menge des Wassers vermehren.

Man filtrirt in eine andere Kochflasche und sammelt den kohlensäuren Kalk auf einem Filtrum. Beim Auswaschen hat man nur auf Schwefelsäure zu achten, und das geschieht durch das nächste Fällungsmittel, den essigsauen Baryt. Auch diese Fällung bewirkt man heiss und gewinnt so das Aequivalent der Schwefelsäure; im Filtrat vom schwefelsauren Baryt fällt man das Chlor mit Silberlösung und etwas freier Salpetersäure. So erhält man drei Niederschläge, welche auf die entsprechenden Natronsalze berechnet werden.

Kohlensaurer Kalk $\times 1,06 =$ kohlensaures Natron, nämlich:

$$\frac{53}{50} = 1,06.$$

Volumetrisch bestimmt man zuerst das kohlensäure Natron mit Cochenilletinctur und $\frac{1}{10}$ Salpetersäure, dann in derselben Flüssigkeit das Chlor mit chromsaurem Kali und $\frac{1}{10}$ Silberlösung; man filtrirt nach vorherigem Zusatz von etwas Salzsäure und bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure nach Gewicht in bekannter Weise.

Die salinischen Mineralwasser kann man nach dem folgenden Verfahren leicht analysiren. Man dampft 1 oder 2 Liter vorsichtig ein zu einem kleinen Volum, dass sich die Carbonate der Erden und das Eisenoxyd ausscheiden, filtrirt und erhält so die in Wasser unlöslichen Bestandtheile, die man in bekannter Weise weiter trennt. Das Filtrat dampft man in einer Platinschale zu einem kleinen Volum ein, doch so, dass sich Chlormagnesium nicht zersetzt. Die concentrirte Flüssigkeit vermischt man mit einer ansehnlichen Menge des von Schaffgotsch empfohlenen Fällungsmittels aus 300 CC. Ammoniak von 0,96 und etwa 200 Grm. anderthalb kohlensauren Ammoniaks zu 1 Liter. Die Flüssigkeit lässt man bedeckt und kalt über Nacht stehen, und prüft am folgenden Tage, ob ein klar abgegossener Theil derselben mit einem ferneren Zusatz des Fällungsmittels einen neuen Niederschlag gibt, womit man ebenfalls 10—12 Stunden wartet. Ein Zusatz von Weingeist vermehrt die Unlöslichkeit der kohlensauren Ammoniak-Bittererde. Kalk und Bittererde fallen vereinigt heraus und werden in bekannter Weise getrennt. Das Filtrat dampft man ein und erhitzt vorsichtig, so erhält man das Kochsalz, welches gewogen wird. Man prüft es auf einen Gehalt von Schwefelsäure durch essigsauen Baryt, bestimmt solche in bekannter Weise und berechnet auf schwefelsaures Natron, welches man

vom Kochsalz abzieht. Ob man die Schwefelsäure als Gyps oder Glaubersalz in Rechnung stellen wolle, bleibt Jedem überlassen. Eine Kali-bestimmung wird mit einer besonderen Menge des Wassers vorgenommen.

Ueber R. Wagner's chlorometrisches Verfahren.

Von

Dr. Mohr.

Wagner hatte in Dingler's polyt. Journal (154, 146) ein chlorometrisches Verfahren, das wirksame Chlor in den Bleichsalzen zu bestimmen, bekannt gemacht, welches sich auf die Ausscheidung von Jod und Messung desselben mit $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaurem Natron gründet. Gegen diese Methode hatte ich in der zweiten Auflage meines Lehrbuches der Titrimethode (1. 254) Einwendungen gemacht und eine Reihe von Versuchen mitgetheilt, welche die Unbrauchbarkeit des Verfahrens darzuthun bestimmt waren. Hiergegen ist nun Hr. Wagner in Dingler's Journal (176, 131) aufgetreten und sagt dort: „Hätte Hr. Mohr sich die Mühe genommen, meine Methode der Chlorkalkprüfung, so wie ich sie beschrieben habe, einer vorurtheilsfreien Prüfung zu unterwerfen, so würde er, wenn er gerecht sein wollte, gefunden haben, dass der Vorwurf, man sei in der Lage Chlorsäure mit-zubestimmen, ein durchaus ungerechtfertigter ist, da verdünnte Salzsäure nur bis zur schwach sauren Reaction zugesetzt wird, folglich die zur Zersetzung des Chlorates erforderliche Säure gar nicht vorhanden ist.“

Ich wüsste gar nicht, aus welchen Gründen ich ein Vorurtheil gegen diese Methode hätte haben sollen, an der ich einen so grossen Antheil habe, dass ich sie an die Stelle der sonst vortrefflichen, aber sehr unständlichen Methode von Bunsen allgemein gesetzt habe. Auch hat Hr. Wagner die Richtigkeit der von mir beigebrachten Versuche nicht in Abrede gestellt, sondern einfach gesagt, man müsse so verfahren, wie er gethan. Das nothwendige Einhalten bestimmter Verhältnisse, Verdünnungen und Zusätze ist immer ein Zeichen einer schlechten Methode, und wenn man solche Verhältnisse genau beachtet, so kann man auch mit schlechten Methoden eine Reihe übereinstimmender Zahlen erlangen,

wie sie Hr. Wagner in Dingler's Journal mittheilt. Es ist dies ein Irrthum, der nur zu leicht von den Erfindern neuer Methoden begangen wird, dass sie einzelne günstige Resultate für den Beweis der Zuverlässigkeit eines Verfahrens halten. Wenn sich frisch bereitetes unterchlorigsaures Natron nicht zuverlässig bestimmen liess, so war Grund vorhanden, dies auch von Bleichkalk zu vermuthen. Ich habe nun die Methode nach Hrn. Wagner's Anweisung wiederholt, und finde auch jetzt keine gleichbleibenden Zahlen.

Es wurden 5 Grm. Chlorkalk in einem Schüttelglase mit Granaten aufgeschlämmt und eine 500 CC. Flasche damit gefüllt. Es wurden nun 10 CC. davon herausgenommen, dann 2,5 CC. Jodkaliumlösung und Salzsäure bis zur schwachsauren Reaction, die übrigens mit wenigen Tropfen Salzsäure eintritt, hinzugefügt und mit $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaurem Natron die gelbe Farbe weggenommen. Es wurden zum ersten male 6,5 CC. gebraucht. Da nun das Jodkalium wiederhergestellt ist, so wurden zu derselben Flüssigkeit hintereinander jedesmal 10 CC. Chlorkalklösung gesetzt und auf farblos titirt. Die verbrauchten Mengen waren 5,9; 5,2; 4,6; mit Zusatz von etwas Säure 5,7, dann ohne weitere Säure 4,6 CC. $\frac{1}{10}$ S_2O_2 , NaO . Diese Form der Probe muss jede gute Methode vertragen. Die ersten 10 CC. Chlorkalklösung geben ziemlich dieselbe Zahl, die folgenden aber immer weniger. Es geht also etwas Unregelmässiges in der Zersetzung vor.

Ich hatte schon früher, in der 2. Aufl. des Titrirbuches, bemerkt, dass wenn man dem Chlorkalk erst Jodkalium zusetzt und dann mit arsenigsaurem Natron ausmisst, dieselben Unregelmässigkeiten eintreten, wie bei dem unterschwefligsauren Natron. Die Ursache des Fehlers lag also in dem Zusatz von Jodkalium, und nicht im unterschwefligsauren Natron. Die ganze Methode beruht doch auf der Voraussetzung, dass das wirksame Chlor im Chlorkalk sich mit Jodkalium Zug um Zug umsetze und ein Aequivalent Jod frei mache. Dass das nicht der Fall ist, zeigt schon der Umstand, dass beim Zusatz von Jodkalium erst eine schwach gelbe Farbe, dann aber beim Zusatz der Salzsäure die tiefbraune Farbe der Jodlösung einstellt.

Nimmt man eine grössere Menge Chlorkalklösung und setzt das Jodkalium tropfenweise zu, so verschwindet die gelbe Farbe nach kurzer Zeit wieder, und man kann so eine ansehnliche Menge Jodkalium zusetzen, ehe die gelbe Farbe stehen bleibt. Erwärmt man nun in einem verschlossenen Glase, so verschwindet die gelbe Farbe noch mehrmal, und wenn man dies eine Zeit lang fortsetzt, so findet von Jodkalium überhaupt gar keine Ausscheidung von sichtbarem Jod mehr statt, sondern

die Flüssigkeit bleibt farblos. Es folgt daraus, dass in diesem Vorgange nicht nur das Kalium, wie es eigentlich sein soll, oxydirt wird, sondern auch das Jod. Wird nun Säure zugesetzt, so zersetzen sich allerdings die Säuren des Jods mit der Jodwasserstoffsäure, aber nicht regelmässig, wie die sehr ungleichen Zahlen beweisen.

Wirkt Chlorkalk auf arsenigsaures Natron in alkalischer Lösung, so ist kein anderer Körper zum Oxydiren vorhanden, als die arsenige Säure, und deshalb sind die Resultate constant, man mag mit viel oder wenig arbeiten.

Wenn Hr. Wagner bemerkt, dass eine verdünnte Lösung von chlorsaurem Kali mit Salzsäure kein Chlor entwickele, so ist das nur richtig, wenn kein Jodkalium vorhanden ist. Vermischt man Jodkalium, Stärke und Salzsäure, so bleibt die Flüssigkeit farblos; setzt man aber ein Körnchen chlorsaures Kali hinzu, so wird sie sogleich hellblau, nach kurzer Zeit tiefblau und endlich schwarz. Es findet also durch das Jodkalium eine Zersetzung des Chlorates statt. Ich habe eine mögliche Zersetzung eines Chlorates früher nur als eine Muthmaassung hingestellt, will aber jetzt nicht darauf bestehen, da die Unregelmässigkeiten grösser sind, als dass sie sich dadurch erklären liessen; auch ist die Anwesenheit von chlorsaurem Kalk im Chlorkalk weder bewiesen, noch wahrscheinlich. Dass sich aber Jodsäuren bilden, geht aus der Entfärbung der Flüssigkeit mit Bestimmtheit hervor. Eine solche aus Chlorkalk und Jodkalium erhaltene Flüssigkeit wurde mit Chlorkalium eingedampft und kalt gestellt. Es hatten sich lange Krystalle abgesetzt, welche mit reiner Salzsäure und Schwefelsäure sogleich Jod abschieden, also nicht aus Chlorsäure oder Jodsäure bestanden, sondern wahrscheinlich aus einer niedrigeren Säure des Jods, die man jodige Säure genannt hat.

Aus Allem geht hervor, dass die Methode ganz schwankende und unsichere Resultate gibt, und da wir eine sehr gute Bestimmung in dem Penot'schen Verfahren haben, so ist kein Grund vorhanden, dieselbe durch fernere Versuche zu retten. Die Giftigkeit des Arsens, welche Hr. Wagner hervorhebt, ist ohne Bedeutung in einem Laboratorium, denn Schwefelsäure, Salpetersäure, Kleesäure, Baryt sind auch Gifte; dagegen wird dem Fabrikanten vielleicht eher der Umstand einleuchten, dass von Jodkalium das Pfund 5 bis 6 Thaler, von arseniger Säure der Centner nur 1 $\frac{1}{2}$ Thaler kostet. Bei der Besprechung dieses Gegenstandes in Bd. 4, S. 223 dieser Zeitschrift wird über Wagner's Methode nur referendo gesprochen, von anderen Methoden aber gute Resultate erwähnt.

Zur Braunsteinanalyse.

Von

Dr. Mohr.

Es sind in neuerer Zeit bei den spanischen Braunsteinen Differenzen in der Analyse beobachtet worden, je nachdem sie nach Fresenius und Will oder nach der Eisenmethode (Iron test) bestimmt wurden. Der Grund stellte sich als ein Gehalt an Magneteisen dar, indem diese Braunsteine deutlich auf eine astatische Magnetnadel wirkten. Die Ursache ist leicht einzusehen. Nach Fresenius und Will ist dieser Gehalt an Magneteisen gleichgültig, denn Eisenoxydul und Oxyd wirken nicht auf Kleesäure. Dagegen bei dem Iron test wird das Eisenoxydul des Magneteisens in Chlorid verwandelt, und es bleibt eine entsprechend grössere Menge des zugesetzten Eisendoppelsalzes übrig. Da nun bei der Chlorbereitung dasselbe eintritt und das frei werdende Chlor nur diejenige Menge ist, welche nach Oxydation des Magneteisens übrig bleibt, so hat der Fabrikant ein Interesse, nur den nutzbaren Braunstein zu bezahlen, und es stellt sich die Lage so, dass der Minenbesitzer die Methode von Fresenius und Will, der Fabrikant aber den Iron test vorzieht. Das Verlangen des Fabrikanten ist an sich vollkommen gerechtfertigt. Man denke sich ein Gemenge von 1 At. Manganhyperoxyd (MnO_2) und 2 At. Magneteisen $2(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ oder 27,3 % vom ersten und 72,7 % vom letzten, so wird die Analyse nach Fresenius und Will die 27,3 % Manganhyperoxyd richtig angeben, dagegen wird durch Salzsäure keine Spur Chlor entwickelt werden, weil das freie Atom Sauerstoff im Manganhyperoxyd gerade hinreicht, die 2 At. Eisenoxydul im Magneteisen zu oxydiren; ebenso wird ein Gemenge von Braunstein mit Eisenvitriol, oder mit Spatheisenstein ganz werthlos sein können. Es ist nun bei den rheinischen Braunsteinen der Fall noch nicht vorgekommen, oder nicht beachtet worden, weil sie in der Regel nur nach einer Methode, jener von Fresenius und Will, untersucht werden. Eine Wahl in der Methode wird aber nur dann angezeigt sein, wenn die Erze auf eine astatische Magnetnadel wirken. So zeigte ein Braunstein nach Fresenius und Will bei Teschemacher $71\frac{1}{2}$ % und nach dem Iron test $70\frac{1}{2}$ %. Es wurde nun aus demselben Braunstein mit einem kräftigen Magnetstabe alles Anziehbare

ausgezogen und es ergab sich nach Fresenius und Will 72,5 % und nach dem Iron test 72,25 %.

Das Vorkommen von Magneteisen im Braunstein ist eine merkwürdige geologische Thatsache.

Es bleibt hier das eine Oxyd auf der niedersten Stufe stehen, während das andere in Hyperoxyd übergeht. Spatheseisenstein kann im Braunstein nicht vorkommen, wenigstens nicht innig gemengt; denn da aller Braunstein durch Oxydation von kohlensaurem Manganoxydul entsteht, so wird das gleichzeitig vorhandene kohlen saure Eisenoxydul sich immer zuerst oxydiren, weil es ungleich sauerstoffbegieriger ist, als das entsprechende Manganoxydulcarbonat. Im Manganspath können beide Carbonate zusammen vorkommen, aber bei seiner Oxydation geht zuerst das Spatheseisen in Oxyd über. Das Magneteisen kann sich aber durch seine Cohärenz der Sauerstoffwirkung entziehen, während neben ihm das Mangan in Hyperoxyd übergeht.

Die sicherste Braunsteinanalyse und nebenbei die kürzeste ist die Destillation des Braunsteins mit Salzsäure, Auffangen des Chlors in Jodkalium und Bestimmen des Jods mit $\frac{1}{10}$ unterschwefligsaurem Natron. Es ist dies derselbe Aufschliessungsprocess, dessen sich der Fabrikant bedient, um Chlor zu machen. Ein Gehalt von Magneteisen wird in beiden Fällen oxydirt und es bedarf keiner Prüfung auf Magneteisen, weil nur der nutzbare Braunstein bestimmt wird.

Ueber die Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd in der Luft.

Von

Heinr. Struve.

Diese Mittheilung enthält als Resultat eine Reihe von Untersuchungen, die Neuigkeit des Vorkommens von Wasserstoffhyperoxyd in der atmosphärischen Luft und den Nachweis desselben betreffend. Diese Thatsache, durch welche eine der vielen wichtigen Entdeckungen von Thénard eine grosse Ausdehnung und Bedeutung gewinnt, ist nicht durch blossen Zufall von mir aufgefunden worden, sondern als der Schluss einer Reihe von Erscheinungen anzusehen, die sich mir im Verlaufe meiner Untersuchungen des Wassers des Kur ergaben. Neben der Bestimmung

der organischen Substanzen in diesem Wasser, mit mangansauerm Kali, nahm ich regelmässig eine Prüfung des Wassers auf einen Gehalt an salpetersauren und salpetrigsauren Salzen vor, und war hierbei nicht wenig überrascht, als sich ergab, dass nach jedem Regen oder Schneefall im Wasser gleich aufs deutlichste die Gegenwart der salpetrigen Säure nachgewiesen werden konnte und zwar mit Hülfe verdünnter Jodkalium-Stärke-Lösungen und Schwefelsäure. Aber ungefähr 24 Stunden nach dem Aufhören der atmosphärischen Niederschläge trat im Wasser die Reaction auf salpetrige Säure nicht mehr ein. Die Stärke dieser Reaction war überaus verschieden, in der Regel trat sie erst nach 1 oder 2 Stunden ein, doch auch ereignete es sich, dass das Wasser sich momentan nach dem Zusatz der angesäuerten Jodstärke bläute. Diese Erscheinung veranlasste mich, den unmittelbaren Niederschlägen aus der Atmosphäre meine Aufmerksamkeit zuzuwenden und ausserdem im Journale für praktische Chemie die Arbeiten von Schönbein durchzugehen. Das Ergebniss dieser Studien war für mich die Ueberzeugung, dass die 3 Körper Ozon, Wasserstoffhyperoxyd und salpetrigsaures Ammoniak in einem überaus nahen Zusammenhange zu einander stehen müssten, so dass, wo einer dieser Körper nachzuweisen ist, auch die anderen aufzufinden sein müssen, wenn auch nur bewiesen werden kann, dass sie sich vorübergehend gebildet hatten. Schönbein zeigte ja schon bei der Gewinnung des Ozons mit Hülfe der langsamen Verbrennung von Phosphor das Auftreten von salpetrigsaurem Ammoniak und von Wasserstoffhyperoxyd, und ebenso, dass bei der Zersetzung von Wasser durch den galvanischen Strom immer ein Theil des Sauerstoffs als Ozon aufträte, während im Wasser sich Wasserstoffhyperoxyd bilde. Es war also gleichsam auf dem angebahnten Weg weiterzugehen, die Erscheinungen zu verfolgen und die Umstände festzustellen, welche bestimmten Erscheinungen feindlich entgegentreten können. Das Ergebniss eines solchen systematischen Vorschreitens war die Auffindung des Wasserstoffhyperoxyds in der Luft und zwar zum ersten Male am 13.25. Febr. nach einem starken Schneefall, später noch am 17.29. und 12.30. März nach starken Regengüssen mit Hagel und schliesslich am 5. April 1 St. nach einem Gewitter. Wir sehen hieraus schon, dass das Hyperoxyd häufig genug in der Atmosphäre enthalten ist, doch ob es immer vorkommt, das will ich noch nicht behaupten, da in manchen Regenwasserproben die Gegenwart desselben nachzuweisen mir nicht möglich war. Ich gedenke aber diese Frage noch weiter zu verfolgen. Sehr würde ich mich aber freuen, wenn ich durch diese Mittheilung schon veranlassen könnte, dass auch von anderen Chemikern und Me-

teorologen diesem Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds ihre Aufmerksamkeit zugewendet würde, und ich meine Entdeckung recht bald von anderer Seite her bestätigt sehen würde.

Räthselhaft bleibt es aber, dass Schönbein selbst nicht diese Entdeckung gemacht hat, ja nicht einmal auf die Wahrscheinlichkeit der Zusammengehörigkeit der genannten 3 Körper hingewiesen hat. Dass in den atmosphärischen Niederschlägen in der Umgegend von Basel kein HO^2 enthalten sein sollte, das ist nicht anzunehmen. Schönbein hat es unter Händen gehabt und zwar am 6. Januar 1867, und hätte er damals dem Schneewasser nur eine Jodkaliumstärkelösung und einen Tropfen der Eisenoxydullösung hinzugefügt, gewiss die Reaction wäre eingetreten. Auf HO^2 wurde aber nie geprüft, da Schönbein aus theoretischen Gründen ein gleichzeitiges Vorkommen von Ozon und HO^2 nicht zulassen konnte, da beide Körper beim Zusammenkommen sich in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umsetzen sollten.

Andere Ansichten finden wir im Kreise der Pariser Akademie, so sowohl Dumas, als auch besonders Frémy aus rein theoretischen Gründen auf das bestimmte Vorkommen des HO^2 in der Atmosphäre hingewiesen haben. Durch den Ausspruch dieser Männer sah sich auch W. Houzeau in Rouen veranlasst, im Sommer 1867 einige Versuche in dieser Richtung auszuführen, die als Resultat die Abwesenheit jeglicher Spuren von HO^2 im Regen und Thauwasser ergaben.

Kehre ich nun zu meinen eigenen Erfahrungen zurück, so möchte ich zuerst in aller Kürze die gewonnenen Resultate zusammenstellen und zwar in folgenden 7 Punkten:

- 1) Wasserstoffhyperoxyd bildet sich gleichzeitig mit Ozon und salpetrigsaurem Ammoniak in der Luft und scheidet sich mit den atmosphärischen Niederschlägen aus.
- 2) Wasserstoffhyperoxyd, Ozon und salpetrigsaures Ammoniak stehen in einer nahen Beziehung zu einander.
- 3) Die Aenderung, die das Ozonpapier in der Luft erleidet, wird von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd zusammen hervorgerufen.
- 4) Wasserstoffhyperoxyd zersetzt Jodkaliumlösung nicht unter Ausscheidung von Jod.
- 5) Freie Kohlensäure zersetzt Jodkaliumlösung unter Bildung von saurem kohlensaurem Kali und freier Jodwasserstoffsäure.
- 6) Finden die in 5) angegebenen Verhältnisse bei Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd statt, so erfolgt eine Jodausscheidung.
- 7) Das sicherste Reagens zum Nachweis kleiner Spuren von Wasserstoffhyperoxyd ist das Bleioxyd durch die Bildung von Bleihyperoxyd.

Aus diesen Resultaten, die fernerhin bewiesen werden sollen, ergibt sich zuerst, dass alle ozonometrischen Bestimmungen nur als das Resultat einer doppelten Reactions-Erscheinung angenommen werden müssen. Aufgabe der Wissenschaft bleibt es, neue Methoden aufzufinden und festzustellen, nach welchen jeder dieser beiden Körper einzeln und ebenso das salpetrigsaure Ammoniak nicht allein nachgewiesen, sondern auch quantitativ bestimmt werden können, um dadurch das gegenseitige Verhältniss derselben zu einander in der Atmosphäre festzustellen und hierdurch wiederum ihre gegenseitige Abhängigkeit von einander zu erkennen. In ferner Weite stehen dann als Schlussfolgerungen aus solchen Erfahrungen die Beziehungen dieser einzelnen Körper zur Entwicklung des Lebens auf der Erde überhaupt und ganz speciell noch dem Menschen gegenüber. Ueber solche theoretische Speculationen sich jetzt schon weiterauslassen zu wollen, wäre durchaus verfrüht und muss spätern Zeiten überlassen bleiben. Zuerst müssen wir die Erscheinungen dieser Körper in der Atmosphäre und ihre Abhängigkeit von anderen Naturerscheinungen verfolgen. Dieses kann aber nicht die Aufgabe des Chemikers allein sein, sondern hier müssen Chemiker und Meteorologen Hand in Hand vorschreiten. Leider begegnen wir aber auf diesem Gebiete der Naturuntersuchungen, dass viele Meteorologen, zumal deutsche, auf die Untersuchungen und Arbeiten über Ozon in der Atmosphäre mit einer gewissen Nichtachtung hinsehen, ja diesen Körper noch durchaus ableugnen wollen, ohne sich aber selbst durch irgend welche Versuche davon überzeugt zu haben. Ja in bekannten grossen Werken und Handbüchern der Meteorologie findet man nicht nur nichts über die bisherigen ozonometrischen Bestimmungen zusammengestellt, sondern nicht einmal das Wort Ozon erwähnt. Viele Meteorologen begnügen sich dabei mit der einfachen Ausrede, dass die Erscheinung des Ozons nicht in ihr Gebiet gehöre und man den Verfolg dieses Körpers in der Luft den Chemikern und vorzüglich den Ärzten überlassen müsse. Mit solchen Ansichten und Aussprüchen kann man gewiss nicht einverstanden sein.

Verlasse ich dieses Raisonement, das der Sache nichts hilft und mich zu weit von dem Gegenstande abführt, der ein so reichliches Material zu Mittheilungen abgibt und zumal von solchen, die gerade von mir gegeben werden müssen. Zuerst wäre hier eine Auseinandersetzung der Methoden nöthig, die von mir benutzt worden waren und werden, um die Gegenwart des HO^2 im Schnee- und Regenwasser nachweisen zu können. Natürlicherweise bilden hierbei die schönen Erfahrungen von Schönbein die Ausgangspunkte. Um im Schnee- oder Regenwasser die Gegenwart von HO^2 nachzuweisen, führe ich folgende Versuche aus.

1) Zu ungefähr 25 CC. Wasser setze ich 5 Tropfen einer klaren Jodkaliumstärkelösung und darauf einen Tropfen einer verdünnten Lösung des Doppelsalzes von schwefelsaurem Eisenoxydul mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd. Diesem Salze gebe ich bei dieser Reaction den Vorzug vor dem Eisenvitriol, der von Schönbein angegeben worden ist, indem das Doppelsalz leichter vollständig neutral erhalten werden kann und die Lösung desselben sich längere Zeit ohne Veränderung aufbewahren lässt. Sind im Wasser nur Spuren von HO^2 vorhanden, so tritt sehr bald nach dem Zusatz des Eisensalzes die schöne blaue Färbung der Stärke ein, die, aber, wenn nur Spuren vorhanden sind, nach einigen Augenblicken wieder verschwindet.

Sollte aber bei diesem ersten Versuch gar keine Reaction sich einstellen, so ist dieses noch kein schlagender Beweis der Abwesenheit von HO^2 , sondern es müssen nun folgende 2 Versuche nach derselben Weise, nur unter Beobachtung einiger Nebenumstände, ausgeführt werden. Zuerst muss man eine verdünntere Lösung des Eisensalzes anwenden und dann, wenn hier keine Färbung sich zeigt, ungefähr 50 CC. des Wassers während einiger Augenblicke bis auf 60° erwärmen, dann vollständig abkühlen und danach wie oben die Reaction ausführen.

Der Grund des Erwärmens liegt darin, dass die Reaction auf HO^2 durch Eisenoxydsalze durch das Vorhandensein von freier Kohlensäure bedeutend geschwächt wird. Dieses Factum führe ich hier nur an, hoffe später darauf ausführlicher zurückzukommen.

Sollte durch die genannten Versuche die Gegenwart von Wasserstoffhyperoxyd im Wasser angezeigt worden sein oder nicht, so muss man immer noch folgenden Versuch ausführen.

2) Zu ungefähr 100 CC. Wasser, das auf HO^2 geprüft werden soll, setzt man erst 4 Tropfen einer klaren Lösung von Bleioxyd-Kali, die in der Regel gleich eine schwache Trübung hervorruft und dann nach und nach einige Tropfen einer basisch-essigsäuren Bleioxydlösung, bis sich ein deutlicher Niederschlag eingestellt hat. Darauf schüttelt man das Ganze gehörig um und lässt ruhig abstehen, was in der Regel nach einigen Stunden erfolgt. Die überstehende, oft noch trübe Lösung giesst man vorsichtig ab, sammelt dann den Niederschlag auf einem kleinen Filter und wäscht ihn mit Wasser aus. Dieser unbedeutende Niederschlag enthält nun, selbst wenn im Wasser nur die unbedeutendsten Spuren von HO^2 enthalten sind, Bleihyperoxyd, von dessen Gegenwart man sich mit grösster Leichtigkeit in folgender Weise überzeugen kann.

Hierzu benutze ich zwei kleine Porcellanschalen, in jede wird 1 Tropfen der Jodkaliumstärkelösung gegeben, dann 2 Tropfen Wasser

und darauf mit Hilfe eines Glasstabes in jede Schale eine Spur vom gesammelten Bleiniederschlage hinzugefügt. Ist Bleihyperoxyd vorhanden, so zeigt sich ziemlich rasch eine blaue Färbung der Stärke und diese tritt augenblicklich ein, wenn man einer Schale einen Tropfen verdünnter Essigsäure hinzufügt. Diese Versuche mit Bleihyperoxyd sind die empfindlichsten Reactionen und dabei so charakteristisch, dass sie keine andere Deutung als das Vorhandensein von HO^2 im Wasser zulassen. Wollte man die Bildung von Bleihyperoxyd auf anderem Wege erklären, so müsste man zu dem Vorhandensein von im Wasser absorbirtem Ozon seine Zuflucht nehmen, doch hiergegen spricht die folgende Erscheinung. Lässt man zum Beispiel durch ein Wasser, das mit Bleioxyd geprüft das Hyperoxyd gegeben hat, vor dem Zusatz des Oxyds erst längere Zeit einen Strom von Kohlensäure hindurchstreichen und erwärmt das Wasser dann, wie schon oben angeführt, um die Kohlensäure wieder auszutreiben, so erhält man nach dem Erkalten doch auch mit Bleioxyd unter den angegebenen Umständen einen Bleioxydniederschlag, in dem man das Hyperoxyd nachweisen kann.

Aus dem Zusammenhalt dieser beiden Reactionen glaube ich mit vollem Recht den Schluss ziehen zu können, dass im Regen- und Schneewasser unter bestimmten Verhältnissen immer Spuren von Wasserstoffhyperoxyd enthalten sind. Quantitativ habe ich das Vorkommen dieses Körpers noch nicht bestimmen können, doch nach der Stärke der Reaction-Erscheinungen zu folgern, ist das Vorkommen im Schneewasser ein viel stärkeres gewesen, als in den späteren Fällen beim Regenwasser, bei Hagel oder Gewitter, und in diesem Wasser wiederum bedeutend stärker als in gewöhnlichem Regenwasser. Doch diesen Andeutungen darf man noch keinen zu grossen Werth beilegen.

Nach der Prüfung des Wassers auf Wasserstoffhyperoxyd wurde immer noch auf das Vorhandensein von salpetriger Säure und von Ammoniak besonders geprüft und zwar nach den Angaben von A. Schöyen. (Diese Zeitschrift 2. Jahrgang 1863 S. 330.) Immer konnten diese beiden Körper nachgewiesen werden, so dass das Auftreten von HO^3 nicht das des salpetrigsauren Ammoniaks ausschliesst.

Ich breche hiermit meine heutige Mittheilung ab und bleibe somit für die anderen 6 Punkte, die ich aufgestellt habe, in Schuld, hoffe aber auf den Gegenstand bald zurückkommen zu können. Indem ich schliesse, muss ich noch einmal den Wunsch aussprechen, bald meine Beobachtung auch in Europa bestätigt zu finden.

Sehr interessant wäre es zum Beispiel nach meiner Ansicht, im Laufe des Sommers in den Schneeregionen, auf den Spitzen der Alpen, zu ver-

schiedenen Zeiten Prüfungen des Schnees auf HO^2 vorzunehmen. Hier auf dem Kaukasus wird sich das schwer ausführen lassen, unvergleichlich leichter in der Schweiz, und hoffentlich findet sich ein oder der andere Freund von Naturforschungen, der schon recht bald eine solche Prüfung unternimmt.

Bevor ich meine heutige Mittheilung schliesse, muss ich noch Folgendes gleichsam als Nachsatz hinzufügen. In wie weit das salpetrigsaure Ammoniak bei Gegenwart von Kohlensäure auch zur Färbung des ozonometrischen Papiers beiträgt, kann ich noch nicht mit Bestimmtheit sagen. Die in dieser Richtung ausgeführten Versuche haben bis jetzt noch zu einander widersprechenden Resultaten geführt, so dass neue Versuche in dieser Richtung erforderlich sind, bevor ein bestimmter Ausspruch gethan werden kann. Dieses führe ich hier an in Berücksichtigung der Arbeit von Dr. Huizinga (J. für pr. Ch. 1867. 102. 197 Anmerkung).

Tiflis, 2/14 April 1869.

Zur Kenntniss des sogenannten „Salpetersauren Eisens“ des Handels.

Von

Ernst Lenssen.

Unter dem Namen: „salpetersaures Eisen“ wird schon seit langer Zeit ein chemisches Produkt in den Handel gebracht, welches in grossen Quantitäten für die Färberei der Seiden- und Baumwollen-Faser verbraucht wird. Dasselbe kommt in Form einer schweren, öligen Flüssigkeit vor, deren Farbe bei auffallendem Lichte schwarzbraun ist, die in dünnern Schichten aber bräunlichroth aussieht. Das normale specifische Gewicht ist $1,525 = 50^{\circ}$ Baumé. Der Geschmack ist stark zusammenziehend, wie der aller Eisensalze. Der Geruch erinnert an salpetrige Säure. Mit Wasser verdünnt, entstehen braunrothe Lösungen, die die Farbe basischer Eisenoxyd-Salz-Lösungen besitzen, und welche nach längerem Stehen sich trüben, indem basische Salze niederfallen. — In der Färberei wird das sogenannte salpetersaure Eisen, wie schon bemerkt, sowohl für die Baumwollen- als Seiden-Faser und zwar für schwarze, blaue und grüne Farben

verwandt. In Combination mit Ferrocyankalium und Zinnoxidbeizen liefert dasselbe das sogenannte Louisenblau oder Kaliblan, und stellt dann ein auf der Faser fixirtes, durch Zinnoxid avirtes Eisencyanürcyanid (Berliner-Blau) dar. Durch Hinzuziehung von Alaun und Quercitronabsud wird aus dem Berliner-Blau das s. g. Kaligrün erhalten. — Ganz erhebliche Quantitäten salpetersauren Eisens werden in der Seidenfärberei für das s. g. Schwer-schwarz verbraucht und es ist gerade ein salpetersaures Eisen von ganz bestimmter Zusammensetzung, was den meisten Erfolg hat.

Die Seidenfaser, bevor sie in die Farbe geht, muss degommirt werden, d. h. eine intensive Behandlung mit kochender Seife entzieht der Seide eine leimartige Substanz und verliert dieselbe dadurch circa 20 pCt. an Gewicht.

Bei dem hohen Handelswerth, welchen die Seide besitzt, bleibt der Färberei die Aufgabe gestellt, diesen Gewichtsverlust wieder zu ersetzen, und bei der gangbarsten Farbe, dem Schwarz, wird diese Aufgabe folgendermaassen gelöst:

Die entschälte Seide wird in einem concentrirten Bade von s. g. salpetersaurem Eisen (von 20° B.) mehrere Stunden kalt behandelt, sodann gewaschen und auf ein warmes Seifen-Soda-Bad gebracht, dann in reinem Wasser abgespült. Die Seidenfaser ist jetzt übersättigt mit Eisen-Oxyd und wird in einem angesäuerten Bade von Ferrocyankalium behandelt, um dadurch sämmtliches Eisenoxyd in Berliner-Blau zu verwandeln. Die Faser hat durch diese Ueberführung die Eigenschaft erlangt, ein neues Quantum Eisenoxyd fixiren zu können. Dieselbe gelangt daher wieder in ein Bad von salpetersaurem Eisen von 20° B. und bleibt darin mehrere Stunden, wird gewaschen und auf ein siedendes Bad von gelbem Catechu gebracht (auf 1 Pfd. Seide kommt 1 Pfd. Catechu). Nach längerem Digeriren kommt die Seide schliesslich auf ein Blauholzbad mit Zusatz von etwas Seife. Getrocknet hat die Faser nicht allein das verlorene Gewicht wieder gewonnen, sondern in der Regel noch ein bedeutendes Uebergewicht erhalten. Eine Probe chinesischer Seide nach obigen Angaben behandelt, zeigte die folgenden Gewichts-differenzen:

10,3856 Grm. lufttrockner Seide bei 100° getrocknet, bis das Gewicht constant geworden, gaben:

9,3262 Grm., d. i. 10,2 pCt. Wasserverlust.

Dieselben mit Seife*) 4 Stunden bei Siedhitze behandelt, dann gut gewaschen und bei 100° getrocknet, gaben: 8,0302 Grm., d. i. 12,48 pCt.

*) Auf 4 G. Th. Seide 1 G. Th. Marseiller Seife.

Verlust durch das Entschälen. Dieselben auf ein Bad von salpetersaurem Eisen von 20° B. 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gebracht, dann ausgewaschen, auf ein Seifen-Sodabad gebracht, wieder gewaschen und in einem angesäuerten Bade von Ferrocyankalium*) kalt digerirt, gewaschen und bei 100° getrocknet, gaben 8,440 Grm. Die Seide hatte also durch die letzte Procedur 4 pCt. an Gewicht wieder gewonnen.

Die Probe wurde nun, wie bereits oben angegeben, fertig schwarz gefärbt, und zeigte dieselbe schliesslich ein Gewicht von:

10,485 Grm., d. i. 1 pCt. Uebergewicht.

Aus Obigem ersieht man nun, dass die Behandlung hauptsächlich in der letzten Procedur der Seide das ursprüngliche Gewicht wiedergegeben hat, und ist es hier namentlich der Catechu, resp. die Catechugersäure, welche in Verbindung mit dem Eisenoxyd die Seidenfaser stark erschwert. Der Gewichtsverlust ergibt sich für die Seide folgendermaassen:

Wasser-Verlust	10,20 pCt.
Verlust durch Entschälung	12,48 „
Gesamt Gewichts-Verlust	22,68 pCt.

Die Gewichtszunahme ergibt für die Seide:

Durch Erzeugung von Berliner-Blau auf der Faser ergänzt	4 pCt.
Durch Behandlung mit salpetersaurem Eisen, Catechu etc. ergänzt	19,6 „
Gesamt-Gewichts-Zunahme	23,6 pCt.

Durch wiederholte Behandlung mit Eisenbädern kann man die Seidenfaser noch bedeutender erschweren, kommt es doch in der Praxis häufig vor, dass per Pfd. Seide 7 Loth und noch mehr Uebergewicht (d. i. also 23 pCt.) erlangt werden.

Das Hauptagens in dem Erschwerungsprocess der Seidenfaser ist das Eisenoxyd, denn die Bildung des Berliner-Blaus, sowie die Aufnahme der Catechugersäure beruht auf der vorhergehenden Fixirung des Eisenoxys. Je mehr Eisenoxyd die Seidenfaser an sich zieht, desto mehr Ferrocyan, desto mehr Catechugersäure wird gebunden und der angestrebte Zweck des Erschwerens um so vollkommener erreicht. Es ist daher nicht zu verwundern, dass die Beschaffenheit der angewandten Eisenbeize des s. g. salpetersauren Eisens auf das Gelingen des ganzen Erschwerungsprocesses von bedeutendem Einfluss ist und in den Seidenfär-

*) Auf obige Probe wurden 41 Grm. $K_2Cf_y + 3aq$ und 50 CC. Salzsäure von 21° B. genommen.

bereiten auf die Darstellung dieser Beize ein grosses Augenmerk gerichtet wird.

Als Rohmaterial der Darstellung des salpetersauren Eisens dienen Salpetersäure, Schwefelsäure und Eisenvitriol. Salzsäure wird auch wohl an Stelle der Schwefelsäure verwandt. Der Gang der Operation ist der folgende:

Salpetersäure und Schwefelsäure werden in der Regel zu gleichen Aequivalenten mit etwas Wasser gemischt und in diese Mischung, welche sich am besten in einem Steintopf befindet, wird Eisenvitriol in kleinen Krystallen langsam eingetragen, indem man nach jedem Zusatz des Sulfats abwartet, bis die stattfindende Reaction vollständig beendet ist. Nach mehreren Stunden tritt ein Punkt ein, wo der Boden des Gefässes mit Krystallen von Eisenvitriol bedeckt ist, auf welche scheinbar die überstehende Flüssigkeit ohne Einwirkung bleibt. Die Flüssigkeit ist mit Eisenvitriol gesättigt; man fügt jetzt noch etwas Sulfat hinzu, (auf 1 Aeq. NO_3 im Ganzen kommen annähernd 6 Aeq. $\text{FeO}, \text{SO}_3 + 7 \text{ aq.}$) und stellt die Lösung in ein kaltes Wasserbad, was allmählig bis zum Sieden erhitzt wird. Die Flüssigkeit ist tief schwarz, man lässt solche ohne Umrühren stehen, bis die letzten Reste von Stickoxyd durch die Einwirkung der Wärme unter starkem Aufschäumen entwichen sind, und alles Eisenoxydul in Oxyd übergeführt ist. Bis auf 55° B. wird die Lösung im Wasserbad eingedampft, dann mit Wasser auf 50° B. verdünnt und zum Abkühlen hingestellt. Dieselbe ist jetzt tief braunroth gefärbt und durch einen Niederschlag von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd getrübt. Nach 24 Stunden hat dieselbe sich geklärt, wird vom Niederschlag abgessen und stellt das sogenannte salpetersaure Eisen des Handels dar. Der rückständige gelblich weisse Niederschlag ist basisch schwefelsaures Eisenoxyd.

Man erkennt auf den ersten Blick, dass die Bezeichnung salpetersaures Eisen eine durchaus verfehlte ist, denn das nach obiger Methode erhaltene chemische Produkt kann nur geringe Spuren von Salpetersäure enthalten, da die angewandte NO_3 zur Oxydation des Eisenoxyduls gedient hat, also auch nicht mehr vorhanden sein kann. In der That haben meine Untersuchungen, die ich in dieser Richtung angestellt habe, mir bei sämmtlichen im Handel vorkommenden Eisenbeizen nur eine unbedeutende Menge von Salpetersäure ergeben, und ist das s. g. salpetersaure Eisen der Hauptmenge nach nur schwefelsaures Eisenoxyd. Es gibt allerdings auch Fabriken, die wirkliches salpetersaures Eisenoxyd darstellen, es hat dieses Präparat aber einen mehr wie doppelt so hohen Handelswerth und wird auch zu ganz andern Zwecken und höchst selten angewendet.

Ich lasse hier die Analysen verschiedener Präparate folgen, wie sie im Handel vorkommen:

I. Salpetersaures Eisen, gez. N. hatte 50° B. und enthielt in 100 Th.

Eisenoxyd . . .	18,8	} entsprechend:	Fe_2Cl_2 . . .	1,3
Eisenoxydul . . .	0,4		FeO, SO_3 . . .	0,8
Schwefelsäure . . .	23,3		$\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$. . .	22,9
Salzsäure . . .	0,9		$\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$. . .	18,2
Wasser . . .	56,6		Wasser . . .	56,8
	100,0			100,0

II. Salpetersaures Eisen, gez. L. — 50° B.

Eisenoxyd . . .	20,10	} entspricht:	Fe_2Cl_2 . . .	5,86
Schwefelsäure . . .	19,74		$\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_2$. . .	3,25
Salzsäure . . .	3,96		$\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$. . .	17,95
Salpetersäure . . .	2,18		$\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$. . .	17,94
Wasser . . .	54,02		HO . . .	55,00
	100,00			100,00

III. Salpetersaures Eisen, gez. T. — 50° B.

Eisenoxyd . . .	18,04	} entspricht:	Fe_2Cl_2 . . .	2,50
Schwefelsäure . . .	21,69		$\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_2$. . .	1,67
Salzsäure . . .	1,68		$\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3$. . .	27,15
Salpetersäure . . .	1,12		$\text{Fe}_2\text{O}_3, 2\text{SO}_3$. . .	10,80
Wasser . . .	57,47		Wasser . . .	57,88
	100,00			100,00

Aus dem Mitgetheilten bestätigt sich, dass alle diese Präparate zur Hauptsache aus schwefelsaurem Eisenoxyd bestehen und zwar variable Gemische sind von 2fach basischem schwefels. Eisenoxyd mit neutralem Eisenoxyd-Sulfat. Eisenchlorid ist in allen enthalten, salpetersaures Eisenoxyd in einigen; beide Salze sind aber nur in kleinen Mengen darin enthalten, und haben für die Verwendung der Beize nur wenig Bedeutung. Einen entscheidenden Werth für die Güte des s. g. salpetersauren Eisens hat einzig und allein das basisch schwefelsaure Eisenoxyd, und hat die Praxis gelehrt, dass der höhere Gehalt an Eisenoxyd im Ganzen, und zwar in Form von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd für die Färberei, sei es für Seide, sei es für Baumwolle, vorgezogen wird.

Von den drei untersuchten Proben enthält die mit N. bezeichnete am meisten Eisenoxyd im Ganzen und auch den höchsten Procentsatz an basischem Salz, und in der That wurde diese Eisenbeize in der Praxis ganz allgemein für die beste geschätzt. Eine rationelle Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{SO}_3 + x. \text{aq.}$ entspricht ziemlich genau obiger Zusammensetzung und

würde also gleiche Aequivalente neutralen schwefelsauren Eisenoxyds und $\frac{2}{3}$ schwefelsauren Eisenoxyds beanspruchen. —

Es ist nun aber zu beachten, dass eine Verbindung von Schwefelsäure mit Eisenoxyd nach der oben aufgestellten Formel nur unter ganz besonderen Umständen entsteht. Um dieselben verständlich zu machen, sei es mir gestattet, die darauf bezüglichen Reactionen vorab zu beschreiben:

a. Wird zu einer Lösung fertiger Eisenbeize von 50° B., welche auch nur ganz geringe Mengen von Salpetersäure enthält, concentrirte Eisenvitriol-Lösung in kleiner Quantität zugesetzt, so findet auch in der Kälte nach längerer oder kürzerer Zeit eine Einwirkung statt. Der Eisenvitriol wird oxydirt, NO_2 entweicht unter starkem Aufschäumen der Flüssigkeit. In diesen concentrirten Flüssigkeiten können Eisenoxydul und NO_2 eben nicht nebeneinander bestehen, auch wenn nur in kleinsten Quantitäten vorhanden.

b. Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd scheidet sich aus seiner concentrirten Lösung bekanntlich als weisses schwerlösliches Salz ab, und in der Praxis ist es eine häufig vorkommende Erscheinung, dass das s. g. salpetersaure Eisen plötzlich fest wird, d. h. die Beize lässt ihr neutrales Eisenoxyd-Sulfat fallen und gesteht dadurch zu einer gelblich weissen Masse. Bereits Barreswil (Pharm. Centralblatt 1845. 604) hat gefunden, dass dieses schwerlösliche Eisensalz bei Gegenwart von einer kleinen Menge Eisenoxydul-Salz leicht löslich wird. Es ist hiernach nicht gleichgültig, ob das s. g. salpetersaure Eisen eine kleine Menge Eisenoxydul enthält. Die sub. I. untersuchte Probe enthielt 4% Eisenoxydul, entsprechend 2% kryst. schwefelsaurem Eisenoxydul. Da nun, wie sich in a. ergeben, in dem s. g. salpetersauren Eisen, so lange darin NO_2 enthalten, ein Eisenoxydul-Salz sich nicht unoxydirt erhalten kann, so ergibt die Anwesenheit des FeO die nothwendige Abwesenheit der NO_2 und umgekehrt, und man hat bei der technischen Darstellung die Wahl, eine Eisenoxydbeize darzustellen, die NO_2 haltig und ganz frei von Eisenoxydul ist, oder eine Beize, die etwas eisenoxydulahaltig, aber dabei frei von Salpetersäure ist. Bei der letzteren vermeidet man das Erstarren, d. h. die Ausscheidung des schwerlöslichen schwefelsauren Eisenoxyds, und man arbeitet zugleich am ökonomischsten, indem sämtliche vorhandene Salpetersäure entmischt, d. h. zur Oxydation von Eisenoxydul verwendet wird.

c. Wird zu einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul s. g. salpetersaures Eisen gebracht, so trübt sich die Flüssigkeit. Ein basisch schwefelsaures Eisenoxyd hat sich ausgeschieden, vermag aber

nicht sich völlig abzuschcheiden. Dies basische Salz enthielt in einem Falle, wo es gesammelt und der Analyse unterworfen wurde, 54,34 pCt. Fe_2O_3 und 32,26 pCt. SO_3 , was der Formel $5\text{Fe}_2\text{O}_3, 6\text{SO}_3 + 10\text{HO}$ entspricht*). Eisenvitriol vermindert hiernach die Löslichkeit von basisch schwefelsaurem Eisenoxyd und verzögert die Klärung der Flüssigkeiten, worin basische Eisenoxyd-Salze suspendirt sind.

d. Wird in das sogenannte salpetersaure Eisen von 50° B., was frei von NO_2 ist, eine heisse concentrirte Lösung von Eisenvitriol eingetragen, derart, dass die erstere Lösung im starken Ueberschuss bleibt, so färbt sich die Flüssigkeit tief dunkel und es scheidet sich beim Erkalten viel Eisenvitriol krystallinisch ab. Ein salpetersaures Eisen von 48° B. derart behandelt, hatte nach mehrtägigem Stehen nur noch 45° B. Eisenvitriol hatte sich in Krystallen abgesetzt**) und die überstehende Flüssigkeit enthielt 5,55 pCt. Eisenoxydul. Eisenvitriol kann also bis zu einer gewissen Grenze im salpetersauren Eisen aufgelöst bleiben.

Hiernach sind für die Darstellung des sog. salpetersauren Eisens folgende Punkte zu beachten.

1. Da in der Technik ein basisch-schwefelsaures Eisenoxyd von möglichst hohem Eisenoxyd-Gehalt und zu möglichst niedrigem Preise den Vorzug hat, so ist eine völlige Ausnutzung aller vorhandenen Salpetersäure zur Oxydation von Eisenoxydul schon aus ökonomischen Rücksichten geboten, zumal als ein Gehalt an Eisenoxydnitrat von nur untergeordnetem Werth ist.

2. Auch ist deshalb eine völlige Reduction der Salpetersäure mittels Eisenoxyduls geboten, damit die Möglichkeit gegeben ist, dass eine gewisse Menge schwefelsaures Eisenoxydul unzersetzt darin sich erhalten kann und so als Präservativ gegen das Erstarren der Beize dient.

3. Da bei der Darstellung des s. g. salpetersauren Eisens die Entstehung eines unlöslichen basischen Eisenoxyds unvermeidlich ist und da die klare Abscheidung dieses Salzes nur bei Abwesenheit von Eisenoxydul erfolgt, so darf erst nach der völligen Ausscheidung des basischen Salzes ein Gehalt von schwefelsaurem Eisenoxydul zur Beize zugegeben oder durch Reduction erzeugt werden. Es ist daher geboten zu Anfang eine solche Menge Eisenvitriol zuzugeben, dass alle Salpetersäure

*) Also eine Verbindung von 3 ($\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$) mit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{SO}_3 + 10\text{HO}$.)

**) Der ausgeschiedene Eisenvitriol hatte die Zusammensetzung $\text{FeO}, 8\text{SO}_3 + 7\text{aq}$.

möglichst ausgenutzt wird, aber dennoch kein Eisenoxydul im Ueberschuss bleibt. Nachdem die Beize sich völlig geklärt hat, lässt sich in derselben am leichtesten durch Reduction eine kleine Menge Eisenoxydul erzeugen, indem man kurze Zeit etwas metallisches Eisen in der noch heissen Flüssigkeit digerirt, wodurch zuerst die noch etwa vorhandene NO_3 und nachher das Eisenoxyd reducirt wird. Es muss dabei noch bemerkt werden, dass eine geringe Menge Eisenvitriol, etwa 2 bis 3 pCt. hinreichend ist, um das neutrale Eisenoxydsulfat in Lösung zu halten, ein grösserer Gehalt würde bewirken, dass sich basisches Salz abscheidet.

4. Aus den analytischen Untersuchungen ersieht man, dass ein basisch schwefelsaures Eisenoxyd nach der empirischen Formel $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{SO}_3$ allen andern vorgezogen wurde, und ergibt sich das Säureverhältniss für die Darstellung des s. g. salpetersauren Eisens oder richtiger des bas. schwefelsauren Eisenoxyds durch stöchiometrische Berechnung. In der Praxis hat sich das folgende Verhältniss bewährt:

18 Pfd. Wasser gemischt mit 6 Pfd. SO_3 , von 66° und 7—8 Pfd. NO_3 von 35° , versetzt mit circa 38 Pfd. Eisenvitriol.

Schliesslich noch eine kurze Mittheilung über die analytische Werthbestimmung des s. g. salpetersauren Eisens. Wenn man sich mit einer kurzen Prüfung, bestehend in der Kenntnissnahme nach der Farbe, dem spez. Gew., Reagiren auf Eisenoxydul, nicht begnügen will, so ist eine völlige quantitative Analyse erforderlich. Ich habe solche mit möglichst wenig Zeitverlust in der Praxis stets folgendermaassen vorgenommen.

a. Bestimmung des spez. Gewichts mittels des Araeometers.

Eingewogenes Quantum, etwa 50 Gramm, wurden zu $\frac{1}{4}$ Lit verdünnt, und

b. das Eisenoxyd in 50 CC. nach Zufügen von Chlorwasser durch Fällung mit Ammon gewichtsanalytisch bestimmt, — oder auch maassanalytisch nach Marguerite.

c. In 50 CC. wurde das vorhandene Eisenoxydul mit Chamaeleon gemessen.

d. In 50 CC. wurde nach Zusatz von Salzsäure die Schwefelsäure mittels Chlorbaryums gefällt.

e. Bestimmung der Salzsäure, indem eine gewogene Menge des s. g. salpetersauren Eisens mit Ammon genau ausgefällt und das Filtrat auf $\frac{1}{4}$ Lit. verdünnt wurde. In 50 CC. wurde das Chlor titrimetrisch mit Silberlösung ermittelt.

f. Bestimmung der Gesamtmenge der Säuren alkalimetrisch. Man fällt eine gewogene Menge des sog. salpetersauren Eisens mit einer gemessenen Menge titrirter Natronlauge und verdünnt auf $\frac{1}{4}$ Lit. In 50

CC. des Filtrats wird das überschüssige Alkali mit titrirter Oxalsäure gemessen.

g. Eine Probe des Filtrats von e. wird in der Platinschale zur Trockne gebracht und geglüht. Es ergibt sich in der Regel die Abwesenheit fixer Alkalien und alkalischer Erden.

Ein normales s. g. salpetersaures Eisen hat 50° B., einen Eisenoxydgehalt zwischen 18 und 20 pCt., ist frei von Salpetersäure, hat einen geringen Gehalt an Eisenoxydul und ein Säureverhältniss von $2\text{Fe}_2\text{O}_3$ zu 5SO_3 . Dasselbe gibt mit Wasser verdünnt klare rothbraune Lösungen, die sich erst nach längerem Stehen trüben.

Zuweilen enthält die Eisenbeize als Nebenbestandtheile: Thonerde, Zinkoxyd, Kali oder Ammon; es ist dies ein Zeichen, dass zur Darstellung ein alaunhaltiger oder zinkvitriolhaltiger Eisenvitriol verwandt worden ist.

Der Name salpetersaures Eisen ist für das Präparat ganz übel gewählt und hat nur zur Entschuldigung, dass eben früher eine Beize im Handel geliefert wurde, welche neben schwefelsaurem Eisenoxyd auch viel salpetersaures Eisenoxyd ($\text{Fe}_2\text{O}_3, 3\text{NO}_3$) enthielt. Allmählich wurde das Präparat immer ärmer an Salpetersäure und heutigen Tages ist der Hauptbestandtheil nur basisch schwefelsaures Eisenoxyd. Ich wage es nicht, einen andern Namen vorzuschlagen, da der alte Name sich zu sehr in den Färbereien eingebürgert hat.

Die Geschichte des salpetersauren Eisens bietet ein interessantes Beispiel, wie die Industrie, ohne Einwirkung der Wissenschaft, aber getrieben durch die ökonomischen Rücksichten, angestachelt durch die Concurrenz, allmählich ein vortheilhaftes Fabrikationsverfahren ermittelt hat, wodurch das Fabrikat im Handelswerth wohlfeiler wurde, für den Verbrauch mindestens gleichwerthig blieb und dennoch eine vollständig andere Zusammensetzung erhielt. Das vor Jahren im Handel vorkommende salpetersaure Eisen enthielt reichlich Nitrat des Fe_2O_3 neben schwefelsaurem Eisenoxyd. Das jetzige s. g. salpetersaure Eisen verdient nicht mehr diesen Namen. Der Chemiker würde es basisch schwefelsaures Eisenoxyd nennen.

Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers.

Von

Dr. Hugo Trommsdorff.

Zahlreiche Wasseranalysen sind gemacht und die wissenschaftlichen Journale scheinen einen reichen Schatz von Beobachtungen über das Wasser unserer Brunnen, Quellen und Flüsse zu enthalten, aber wenn man berücksichtigt, dass diese Analysen nur in sehr kleiner Anzahl für jedes Wasser ausgeführt sind, und ohne dass die Autoren Rechnung getragen haben dem Steigen und Fallen der Gewässer, den mehr oder weniger reichlichen Regenmengen, dem Vorherrschen dieser oder jener Zuflüsse, den Veränderungen, welche Jahreszeit und Temperaturwechsel hervorbringen, so wird man begreifen, dass die Resultate dieser Analysen weit davon entfernt sind, die Angaben zu liefern, welche nöthig sind, um die wechselnde Zusammensetzung der Wässer zu schätzen, die Ursachen ihrer Veränderungen zu erkennen und den mittleren Werth jedes Wassers mit Berücksichtigung der verschiedenen Benutzungen zu bestimmen,

Ob einem Wasser diese oder jene pathologische Wirkung zuzuschreiben, ob gewisse endemische Krankheiten ihre Ursache in der Beschaffenheit des Wassers haben, welche Epidemien durch den Genuss des Wassers verbreitet werden, das Alles würde unentschieden bleiben, wenn wir glaubten durch eine hier oder da nach alter Weise ausgeführte Analyse Aufklärung zu erhalten. Der einzige Weg, der uns zum Ziele führen kann, besteht in richtiger Beobachtung und Vergleichung, darin, dass wir Methode in die Untersuchung des Wassers bringen. Nicht eine Analyse, sondern fortgesetzte vergleichende Versuchsreihen sämtlicher Brunnen einer Stadt bedürfen wir, um über den Werth des Wassers in gesundheitlicher Beziehung ein Urtheil fällen zu können. Eine Statistik des Wassers muss geschaffen werden als der einzige Weg die mannigfachen Fragen, welche sich an die Beschaffenheit des Wassers knüpfen, einer Lösung entgegen zu führen. *)

*) Für die ausführliche Begründung der Nothwendigkeit einer Statistik, die Aufgaben derselben, sowie die Kritik der Ansichten und Besprechung des Werthes der Bestimmung der einzelnen Bestandtheile verweise ich auf meine Schrift: „Die Statistik des Wassers und der Gewässer, ihre Wichtigkeit und bisherige Vernachlässigung und Anleitung zur Bestimmung der organischen Stoffe und ihrer Zersetzungsproducte, sowie der mineralischen Bestandtheile in dem zu gewerblichen und häuslichen Zwecken dienenden Wasser. Erfurt 1869. In Commission bei H. Neumann.

In kurzen Zeiträumen ist ein ausserordentlich wechselnder Gehalt an organischen und mineralischen Bestandtheilen in Brunnen und fliessenden Wässern nachzuweisen. Daraus geht hervor, dass auch für Gewerbtreibende, Techniker, eine Analyse des Wassers, welches benutzt werden soll, wenig Werth hat. Versuchsreihen sind aber nur mit rasch ausführbaren analytischen Methoden herzustellen und, wo es sich um das hydrographische Studium eines ganzen Flussgebietes handelt, müssen diese Untersuchungen sich mit den geringsten Hilfsmitteln, wenigen Reagentien, überall an Ort und Stelle vornehmen lassen.

In der Broschüre von Kubel *) ist das deutsche Härtebestimmungsverfahren aufgenommen; nach demselben wird wie nach dem Clark'schen nur die natürliche und die bleibende Härte bestimmt; den Kalk lässt er mit Oxalsäure und Chamäleonlösung nach Mohr bestimmen, die Schwefelsäure nach der sehr mühsamen Methode mittelst $\frac{1}{10}$ norm. Chlorbaryumlösung und $\frac{1}{10}$ norm. chroms. Kalilösung, das Chlor endlich durch Titriren mit $\frac{1}{10}$ norm. Silberlösung. Zur Ausführung dieser Methoden hat man einen vollständigen Titrirapparat nöthig, es sind eine ganze Reihe titrirter Flüssigkeiten anzufertigen. Von der Seifenlösung werden bis 45 CC. verbraucht. Nach der von Boudron & Boudet eingeführten Methode werden mit der Seifenlösung, von welcher für jeden Versuch 1 — 2 CC. erforderlich sind, und einem kleineren Instrument alle diese Stoffe bestimmt.

Mehrfach sind nun bis in die neueste Zeit verbesserte Härtebestimmungsmethoden veröffentlicht worden, alle weniger einfach, weniger bequem als die französische.

Es kam hierbei durchaus nicht darauf an, immer neue Methoden vorzuschlagen, sondern sich zu überzeugen, dass das bereits Bekannte den Anforderungen entspricht. Hat man die Nothwendigkeit fortgesetzter Wasseruntersuchungen erkannt, so wird man nicht lange im Zweifel bleiben, dass diejenige Methode, welche gestattet, überall an Ort und Stelle die Untersuchungen vorzunehmen, — bei sonst gleicher Genauigkeit — allen andern vorzuziehen ist. Ein kleines Etui kann alles aufnehmen; mit dem Täschlein über die Schulter gehängt, kann der wandernde Analytiker dem Lauf der Flüsse folgen, und nöthigenfalls in jedem Dorf sein Laboratorium aufschlagen; ich habe selbst einen solchen analytischen Ausflug gemacht, manch' Wasserlein, manch' Brunnenwasser im Dorfe an einem Tage untersucht und sehr interessante Resultate erhalten.

*) Anleitung zur Untersuchung von Wasser. Braunschweig 1866.

Da nun für alle derartigen Untersuchungen das Boudron-Boudet'sche Verfahren als das geeignetste anzusehen ist, so werden wir auch für die Untersuchung der Brunnen in den Städten andere Methoden nicht anwenden, um nicht mit zwei Maassen zu messen, um direct vergleichbare Resultate zu erhalten. Es dient seit Jahren zu den hydrotimetrischen Studien, welche, für ganz Frankreich angeordnet, in dem Dictionnaire hydrographique des eaux de la France veröffentlicht werden; man bedient sich desselben in Italien, in der Schweiz, Belgien, und auch neuerdings in England. Frankland sagt in seiner neuesten Arbeit *) über Wasseruntersuchungen, „die Härtegrade, welche wir anwenden, drücken die Anzahl Theile von kohlen-saurem Kalk, oder von andern Erdsalzen die aequivalente Menge aus, welche in 100000 Th. eines Wassers enthalten sind.“

Zu der so wichtigen Bestimmung der Producte der Fäulniss und Verwesung, des Ammoniaks, der salpetrigen und Salpetersäure, gibt Kubel quantitative Methoden nicht an. Rasch ausführbare und doch sicher vergleichbare Resultate gebende fehlen aber noch.

Hydrotimetrie.

Beschreibung der Messapparate, Darstellung der titrirten Seifenlösung.

Die hydrotimetrischen Versuche werden in einem 60—80 CC. fassenden cylindrischen Fläschchen mit Glasstöpsel ausgeführt, welches mit rings umlaufender Marke für 10, 20, 30, 40 Kubikcentimeter versehen ist.

Zur Aufnahme der Seifenlösung dient eine kleine, eigenthümlich graduirte Bürette — der Hydrotimètre. **)

Der Raum, welchen 2,4 CC., von einem Kreisstrich im oberen Theil der Bürette an gerechnet, einnehmen, ist in 23 gleiche Theile getheilt

*) Journ. of the chem. soc. [II.] Bd. 6. March 1868.

**) Hydrotimètre, Probeflaschen, markirte Kochkölbchen und die titrirten Lösungen sind zu haben bei

M. Deroche. Paris, rue de l'ancienne comédie Nr. 19.

Deltenre-Walker. Brüssel, 16 place St. Gudule.

H. Trommsdorff, chemische Fabrik, Erfurt.

und die folgenden Abtheilungen sind genau den ersten gleich. Jede Theilung bezeichnet einen Härtegrad; aber obwohl für jeden Versuch die Bürette bis zu dem Kreisstrich gefüllt werden muss, so ist der Nullpunkt erst unter dem ersten Strich. Um diese Eigenthümlichkeit zu erklären, ist zu bemerken, dass die Menge Wasser, welche zu einem Versuche dient, $\frac{1}{2}$, Liter oder 40 CC. ist, und dass das Wasser anzusehen ist, als gebildet aus 40 CC. reinem Wasser und einer gewissen Menge Salze, welche die Seife zu zersetzen im Stande ist. Um einen stehbleibenden Schaum hervorzubringen, erfordern 40 CC. reinen Wassers eine Menge Probeflüssigkeit, welche einem Theilstrich entspricht; hierfür ist die erste Abtheilung der Bürette reservirt und ausserhalb der Graduierung gelassen, so dass allein die folgenden Theilungen die Menge von Seife repräsentiren, welche durch die im Wasser gelösten Salze zersetzt wird.

Als Grundlage für die Probeflüssigkeit dient reine Kaliseife *), welche frei von überschüssigem Alkali sein muss und auf folgende Weise dargestellt wird: 150 Theile Bleipflaster werden im Wasserbade erweicht und 40 Theile reines **) kohlensaures Kali innig damit vermischt, die gleichförmige Masse wird mit starkem Alkohol ausgezogen, die Lösung nöthigenfalls filtrirt, der Alkohol im Wasserbade abdestillirt und die rückständige Seife durch Abdampfen im Wasserbade möglichst von Wasser befreit.

100 Gramm dieser Seife werden in 1600 Gramm 90 grädigen Alcohols durch Erhitzen im Wasserbade gelöst, die Lösung, wenn nöthig, noch heiss filtrirt und mit 1000 Gramm destillirten Wassers von 0 hydro-metrischem Grad ***) verdünnt.

Diese Seifenlösung muss so titirt sein, dass genau 23 Theilstriche der Bürette, von dem Kreisstrich über 0 bis zur Zahl 22, d. h. 22 Härtegrade nöthig sind, um einen stehbleibenden Schaum mit 40 CC. einer Chlorcalcium-Lösung, welche $\frac{1}{4000}$ d. h. 0,25 Gramm des reinen geschmolzenen Salzes im Liter Wasser enthält, hervorzubringen.

*) In der französischen Vorschrift ist Marseiller oder medicinische Seife vorgeschrieben; da aber, wie ich fand, bei der grossen Concentration die Lösung während der kalten Jahreszeit meist gallertartig erstarrt ist oder wenigstens Sternchen ausscheidet, da ferner von anderer Seite darauf aufmerksam gemacht wurde, dass eine Seife mit freiem Alkali die Sicherheit der Resultate beeinträchtigt, so nehme ich eine Kaliseife, welche frei von diesen Uebelständen ist.

**) Warum reines, s. unter Chlorbestimmung.

***) Siehe Seite 336.

Werden weniger Grade zur Erzeugung bleibenden Schaumes gebraucht, so ist die Seifenlösung so lange mit kleinen Mengen Wasser zu verdünnen, bis man genau den richtigen Titre erhalten hat.

Die Chlorcalcium-Lösung enthält also 1 Centigramm dieses Salzes in 40 Grm. Daraus folgt, dass 22 Grade Seifenlösung durch ein Centigramm des Chlortürs neutralisirt werden, dass 1 Grad $\frac{0,01}{22} = 0,00045$ Grm. dieses Salzes entspricht und endlich, dass jeder Grad Probeflüssigkeit, welcher durch 40 CC. der normalen Chlorcalcium-Lösung neutralisirt wird, $\frac{0,01 \times 25}{22} = 0,0114$ Grm. Chlorcalcium in einem Liter der nämlichen Auflösung repräsentirt.

Da es nun möglich ist, bis auf einen halben Grad den Endpunkt der Reaction zu beurtheilen, so erhellt daraus, dass die Probeflüssigkeit $\frac{0,00045}{2}$ also $\frac{1}{4}$ Milligramm Chlorcalcium in 40 Grm. Wasser anzeigen kann und dass andere Erdsalze mit grösserem Atomgewicht noch genauer bestimmt werden können.

Wenn an der Stelle der Chlorcalcium-Lösung ein natürliches Wasser, welches Kalk und Magnesiasalze enthält, der Prüfung unterworfen wird, so zeigt der beobachtete Grad zugleich die diesen Salzen aequivalenten Mengen von Chlorcalcium und von neutralisirter Seife an für ein Liter des untersuchten Wassers.

Ist beispielsweise die Härte eines Wassers gleich 20 ° gefunden worden, so lässt dieser Härtegrad erkennen:

1. Die Ordnungsnummer des untersuchten Wassers in der methodischen Classification.
2. Die Menge von Chlorcalcium, welche den in einem Liter enthaltenen Kalk- und Magnesiasalzen aequivalent ist, also $0,0114 \times 20 = 0,228$ Grm. oder von kohlensaurem Kalk 0,2 Grm., da ein Härtegrad = 0,010 Grm. *) dieses Salzes im Liter Wasser anzeigt.
3. Die Menge Seife, welche ein Liter dieses Wassers neutralisirt oder unwirksam macht, nämlich 2 Grm. ($1^\circ = 1$ Decigramm Seife).

Das so zerfliessliche Chlorcalcium wählten Boudron und Boudet, wie sie sagen, im Hinblick auf die Graduierung ihrer Bürette zur Darstellung der Normallösung.

*) Genau 0,0103.

Ich ziehe vor, die 0,25 Grm. Chlorcalcium durch die äquivalente Menge bei 100 ° getrockneten salpetersauren Baryt zu ersetzen, also 0,59 Grm. dieses Salzes zum Liter zu lösen und damit die Titrestellung der Seifenlösung auszuführen.

Indessen lässt sich auf folgende Weise auch eine richtige Chlorcalcium-Lösung herstellen: Man lässt einige Stücke vom reinsten geschmolzenen Chlorcalcium einen Tag lang unter einer Glocke neben Schwefelsäure stehen, bringt dann das Salz sofort in ein wohl zu verschliessendes Glasröhrchen, wägt, entleert in die Literflasche, wägt das Glasröhrchen zurück und füllt die Flasche bis zur Marke mit destillirtem Wasser; hatte man beispielsweise 2,17 Grm. abgewogen, so sind die 0,25 Grm. in 115,2 CC. der Lösung enthalten, welche man mit einer Bürette abmisst und zum Liter verdünnt.

Bestimmung des Gesamthärtegrades der Wasser.

Erster Versuch.

Man beginnt damit, ungefähr 20 CC. des Wassers in einem Reagirglas mit einem Kubikcentimeter der Seifenlösung zu versetzen; erscheint nach dem Umschütteln das Wasser opalisirend oder nur schwach milchig getrübt, so ist es zum Versuch geeignet; wenn aber Flocken oder Klümpchen sich ausgeschieden haben, so ist daraus zu schliessen, dass das Wasser zu viel Kalk- und Magnesiasalze enthält, dass es mit destillirtem Wasser verdünnt werden muss, um seinen Härtegrad bis unter 30 ° herabzubringen. Die Klümpchen machen die Beurtheilung der Endreaction unsicher und die Zersetzung erfolgt nicht mehr nach den Äquivalenten. Man fügt also zu einem solchen Wasser das ein-, zwei- oder mehrfache Volum von destillirtem Wasser und zwar geschieht diese Verdünnung in dem von 10 zu 10 Kubikcentimeter bis 40 markirten Fläschchen. Da ein genaues Abmessen in diesem Fläschchen nicht möglich, der Fehler bei der geringen Wassermenge schon sehr beträchtlich werden kann, so bedient man sich zum Abmessen einer 10 CC. Pipette, von deren richtiger Calibrirung man sich erst Ueberzeugung verschafft hat. Mit dieser Pipette misst man von einem solchen sehr harten Wasser 20 oder wenn nöthig, nur 10 CC. in das Probefläschchen und verdünnt bis zur Marke 40 mit destillirtem Wasser; je nachdem man das ein-, zwei- oder dreifache Volum von destillirtem Wasser zugesetzt hatte, hat man das doppelte, dreifache oder vierfache der beobachteten Grade zu rechnen.

Es kann vorkommen, dass das destillirte Wasser nicht vollkommen rein ist, mehr als eine Abtheilung der Bürette von der Seifenlösung erfordert, um stehenbleibenden Schaum zu geben. Man begreift, dass, wenn ein destillirtes Wasser statt einer, zwei oder drei Abtheilungen der Bürette von der Seifenlösung verbraucht, dadurch dem zu untersuchenden Wasser 1 oder 2 Grade zugefügt werden, die ihm nicht angehören und dass dieser Irrthum mit der Anzahl Volume des angewendeten destillirten Wassers multiplicirt, die Genauigkeit der Resultate wesentlich beeinträchtigen wird.

Die vorherige Prüfung des destillirten Wassers ist also von grosser Wichtigkeit. Eine andere Bemerkung betrifft die Seifenlösung selbst; es ist möglich, dass durch langes Stehen eine Trübung sich einstellt oder ein kleiner Bodensatz entsteht, der Titre also sich ändert; deshalb hat man vor Beginn der Untersuchung sich stets durch einen Versuch mit der Normallösung von Chlorcalcium oder salpetersaurem Baryt von dem unveränderten Titre der Seifenlösung zu überzeugen. Während der Titrirung kann durch die Wärme der Hand die Flüssigkeit sich ausdehnen, man fasst die Bürette deshalb nur mit zwei Fingern, möglichst an dem oberen schon leeren Theil oder man hält sie mit einer Holzklammer fest.

Zu 40 CC. des Wassers setzt man in kleinen Mengen von der Seifenlösung, mischt erst durch gelindes Schwenken und versucht dann, ob durch kräftiges Schütteln ein dichter, zarter Schaum entsteht. Wenn dieser Schaum nicht wieder zusammensinkt, sondern wenigstens 5 Minuten lang in völlig unveränderter Höhe auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich hält, ist der Versuch als beendet anzusehen. Auch muss sich dieser Schaum nach längerem Stehen immer wieder erzeugen lassen. Durch einige Uebung gelangt man leicht dahin, durch einen, höchstens zwei Tropfen der Seifenlösung die Entscheidung herbeizuführen.

Den Härtegrad darf man nicht eher ablesen, als bis nach vollständigem Herabfliessen der Flüssigkeit der Stand in der Bürette sich nicht weiter verändert. —

Bestimmung des kohlensauren Kalkes, des Gypses, der Magnesiasalze und der freien Kohlensäure.

Zweiter Versuch.

Man misst 50 CC. des Wassers im natürlichen Zustande ab und fügt hinzu 2 CC. einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak, welche $\frac{1}{100}$.

dieses Salzes enthält; man rührt die Flüssigkeit heftig mit einem Glasstabe und setzt das Bechergläschen wohlbedeckt bei Seite. Meist hat sich nach einer Stunde der oxalsaure Kalk vollständig abgesetzt; man filtrirt nun die von Kalksalzen befreite Flüssigkeit durch ein trockenes Filter, misst 40 CC. davon ab und ermittelt die Härte, welche durch die Magnesiasalze hervorgerufen wird und durch die im freien Zustande im Wasser gelöst gewesene Kohlensäure, welche gleichfalls auf die Seifenlösung zersetzend einwirkt.

Ich habe beobachtet, dass dieser Versuch etwas längere Zeit beansprucht, die Magnesiasalze weniger rasch auf die Seifenlösung einwirken; schon nach dem ersten Zusatz von Seifenlösung verschwindet der durch Schütteln hervorgebrachte Schaum nicht augenblicklich. Der Versuch erfordert also mehr Sorgfalt, das Resultat ist aber durchaus nicht weniger sicher. *)

Zu den ca. 10 CC. Flüssigkeit, welche man übrig behält, setzt man einige Tropfen der Lösung von oxalsaurem Ammoniak, um an dem Klarbleiben zu erkennen, dass der gesammte Kalkgehalt ausgefällt ist. Da 2 CC. der $\frac{1}{100}$ von diesem Salz enthaltenden Lösung in 50 CC. Wasser den 37 Härtegraden entsprechenden kohlensauren Kalk ausfallen, so hat man bei sehr harten Wässern 25 CC. mit 25 CC. destillirten Wassers zu verdünnen.

Ermittlung der bleibenden Härte.

Dritter Versuch.

Ein Glaskölbchen, welches bis zu einem im Halse befindliche Kreisstrich 125 CC. fasst, wird bis zu dieser Marke mit Wasser gefüllt und über einer kleinen Weingeist- oder Gasflamme eine halbe Stunde lang gelinde gekocht, um die Kohlensäure zu verjagen und den kohlensauren Kalk niederzuschlagen. Nach dem Erkalten stellt man durch Zusatz von destillirtem Wasser genau das ursprüngliche Volum her, verschliesst das Kölbchen und schüttelt das Wasser kräftig mit dem Niederschlage; dann filtrirt man und nimmt von 40 CC. dieses filtrirten Wassers den Härtegrad, welcher bedingt wird durch die Magnesiasalze, den Gyps und eine kleine Menge von wieder gelöstem kohlensaurem Kalk.

*) Von einer Seite ist gesagt worden, dass man bei einem beträchtlichen Gehalt an Magnesiasalzen ungenaue Resultate erhalte, ja gar nicht den Gesamthärtegrad richtig ermitteln könne; vergleichende Gewichts-Analysen mehrerer an Magnesia reicher Erfurter Brunnenwässer gaben mir mit den hydrotimetrischen übereinstimmende Resultate.

Ob der durch Kochen entstandene Niederschlag wirklich frei von Magnesia sei, dieses festzustellen waren die an Magnesiasalzen so reichen Erfurter Brunnenwässer geeignet. Ich löste den Niederschlag auf dem Filter in einigen Tropfen Chlorwasserstoff-Säure, liess die Lösung in das Kochkölbchen laufen, wusch das Filter nach, neutralisirte genau mit Ammoniak, füllte bis zur Marke mit destillirtem Wasser, fällte aus 50 CC. mit oxalsaurem Ammoniak den Kalk, filtrirte und prüfte 40 CC mit der Seifenlösung. Der Härtegrad war oft 0, aber selbst bei Wässern welche 15 — 35 ° Magnesiasalze enthielten, betrug er nicht mehr als höchstens 2 °. Dieser geringe Gehalt an kohlensaurer Magnesia im kohlen-sauren Kalk kann vernachlässigt werden.

Bestimmung der Magnesiasalze.

Vierter Versuch.

Zu 50 CC. des gekochten und filtrirten Wassers setzt man 2 CC. der Lösung von oxalsaurem Ammoniak und fällt dadurch den durch Kochen nicht niedergeschlagenen Kalk.

In 40 CC. des Filtrates wird die Härte bestimmt, welche allein durch Magnesiasalze veranlasst sein kann.

Die zweite Probe kann man übergehen, wenn es nicht auf Ermittlung des ohnehin meist geringen Kohlensäure-Gehaltes ankommt. Für Wässer, welche nur sehr geringe Mengen Gyps und Magnesiasalze enthalten, wird Probe No. 1 genügen; No 1 und 3, also die Bestimmung der natürlichen und bleibenden Härte, wird für solche Wässer ausreichend sein, deren bleibende Härte fasst nur durch Gyps bewirkt wird.

Wie aus diesen vier Versuchen die den einzelnen Salzen entsprechenden Härtegrade und die Menge der Salze selbst berechnet wird., ist am besten an einigen Reispielen zu erläutern.

I. Brunnen im Hofe der Schwan-Apotheke.

Am 30 Januar 1868 war:

- | | |
|---|-------|
| 1. Der Grad des Wassers im natürlichen Zustand | = 48° |
| 2. der Grad des mit oxalsaurem Ammoniak behandelten Wassers | = 16° |
| 3. der Grad des gekochten und filtrirten Wassers | = 34° |
| 4. der Grad des gekochten, filtrirten und mit oxalsaurem Ammoniak gefällten Wassers | = 15° |

Zunächst sind bei No. 3 für in Wasser gelöst gebliebenen kohlen-sauren Kalk 3 ° in Abzug zu bringen.

No. 1 — 48° — repräsentirt also die Summe der durch die Kohlensäure und die verschiedenen Kalk- und Magnesiasalze auf die Seife ausgeübten Wirkungen.

No. 2 — 16° — die Magnesiasalze und die freie Kohlensäure, welche nach der Abscheidung des Kalkes bleiben, folglich kommen auf die Kalksalze $48 - 16 = 32^{\circ}$.

No. 3 — 34° — durch die Correction auf 31 reducirt, stellt die Magnesiasalze und die Kalksalze, ausgenommen den kohlensauren Kalk, dar; $48 - 31 = 17^{\circ}$ sind also kohlensaurer Kalk und Kohlensäure.

No. 4 — 15° — ist allein für Magnesiasalze in Anrechnung zu bringen.

Aus Obigem ergibt sich also, kurz zusammengefasst, Folgendes:

- 1) dass die Kohlensäure, die Kalk- und Magnesiasalze in einem Liter des untersuchten Wassers aequivalent sind 48 Härtegraden, dass folglich ein Liter dieses Wassers $4,8$ Gr. Seife neutralisirt;
- 2) dass die Kalksalze aequivalent sind 32° ,
- 3) dass die Magnesiasalze aequivalent sind 15° ,
- 4) dass die Kohlensäure aequivalent ist 1° ,
- 5) dass folglich der kohlensaure Kalk $17-1$ aequivalent ist 16° ,
- 6) dass der Gyps $32 - 16$ aequivalent ist 16° .

Das untersuchte Wasser enthält also

1) Kohlensäure	1° ,
2) kohlensauren Kalk	16° ,
3) schwefelsauren Kalk	16° ,
4) Magnesiasalze	15° ,
also in Summa 48° .	

II. Brunnen vor der grünen Apotheke.

Am 30. Juni 1868 war:

1) = $43,5^{\circ}$	also	Kohlensäure	= 0° ,
2) = 11°		kohlensaurer Kalk	= $17,5^{\circ}$,
3) = 29°		schwefelsaurer Kalk	= 15° ,
4) = 11°		Magnesiasalze	= 11° .

Mit Hülfe untenstehender Tabelle, welche von einer gewissen Anzahl Verbindungen das Aequivalent eines Härtegrades, auf 1 Liter Wasser berechnet, anzeigt, ist es leicht, diese Grade in Gewichte für die Salze, in Volume für die Kohlensäure zu übertragen. Man braucht nur die Anzahl der für jede Verbindung beobachteten oder berechneten Grade mit der Zahl zu multipliciren, welche einem hydrotimetrischen Grade der betreffenden Verbindung entspricht.

Äetzkalk	$1^{\circ} = 0,0057$ Gramm
Chlorcalcium	$1^{\circ} = 0,0114$
Kohlensaurer Kalk	$1^{\circ} = 0,0103$
Schwefelsaurer Kalk	$1^{\circ} = 0,0140$
" Kalk cryst.	$1^{\circ} = 0,0175$
Magnesia	$1^{\circ} = 0,0042$
Chlormagnesium	$1^{\circ} = 0,0090$
Kohlensaure Magnesia	$1^{\circ} = 0,0088$
Schwefelsaure Magnesia	$1^{\circ} = 0,0125$
Chlornatrium	$1^{\circ} = 0,0120$
Schwefelsaures Natron	$1^{\circ} = 0,0146$
Schwefelsäure	$1^{\circ} = 0,0082$
Chlor	$1^{\circ} = 0,0073$
Kohlensäure	$1^{\circ} = 0,005$ Liter.

Danach enthält also, unter der Voraussetzung, dass die Magnesia an Schwefelsäure gebunden,

der Brunnen der Schwan-Apotheke

Kohlensäure	$1^{\circ} = 1 \times 0,005 = 0,005$ Liter Kohlensäure
Kohlensaurer Kalk	$16^{\circ} = 16 \times 0,0103 = 0,165$
Schwefelsauren Kalk cryst.	$16^{\circ} = 16 \times 0,0175 = 0,280$
Schwefelsaure Magnesia	$15^{\circ} = 15 \times 0,0125 = 0,187$

Im Liter also 0,632 Gramm.

Der Brunnen vor der grünen Apotheke

Kohlensaurer Kalk	$17,5^{\circ} = 17,5 \times 0,0103 = 0,180$
Schwefelsauren Kalk cryst.	$15^{\circ} = 15 \times 0,0175 = 0,262$
Schwefelsaure Magnesia	$11^{\circ} = 11 \times 0,0125 = 0,137$

Im Liter also 0,579 Gramm.

Die Gesamtmenge der schwefelsauren Salze wird auf folgende Weise hydrotimetrisch ermittelt.

Fünfter Versuch.

Die Schwefelsäure wird in dem gekochten und filtrirten Wasser bestimmt, wovon schon zu Versuch 3 und 4 verbraucht worden war. Man setzt zu 40 CC. dieses Wassers, dessen Härtegrad beispielsweise 16 sei, das Aequivalent von 16° an salpetersaurem Baryt, das heisst $\frac{8}{10}$ Kubikcentimeter *) einer titrirten Lösung dieses Salzes, welche in einem

*) Abgemessen mit einer in $\frac{1}{100}$ getheilten Ein-Kubikcentimeter-Pipette.

Kubikcentimeter 20 Härtegrade repräsentirt. *) Man erhält also eine Flüssigkeit, welche 32 hydrotimetrische Grade darstellt, wovon 16 auf Baryt kommen; die Einwirkung der Säure der im Wasser enthaltenen schwefelsauren Salze auf den Baryt giebt nun Veranlassung zur Bildung eines Niederschlages von schwefelsaurem Baryt, welcher den Härtegrad proportional der Menge dieses Salzes, welches sich gebildet hat, sinken macht; wenn man dann nach dem Absetzen des Niederschlages die Flüssigkeit filtrirt, titirt und dabei findet, dass der Härtegrad auf 20 herabgesunken ist, so sind die fehlenden 12 Grade offenbar für Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze in Anrechnung zu bringen. Wie viel salpetersauren Baryt man zuzusetzen hat, lässt sich natürlicherweise nicht angeben, jedenfalls viel mehr als nöthig, um die Schwefelsäure des Gyps zu fällen. Vor dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryts nimmt man mit einem Glasstäbchen, oder besser mit einem dünn ausgezogenen Glasröhrchen, eine geringe Menge Flüssigkeit heraus und bringt sie auf einem Uhrgläschen mit verdünnter Schwefelsäure zusammen, wodurch eine Trübung an der Berührungsstelle entstehen muss, widrigenfalls noch mehr salpetersaurer Baryt zuzusetzen ist.

Chlorbestimmung.

Sechster Versuch.

Man verfährt genau wie bei der Bestimmung der schwefelsauren Salze, indem man die Lösung von salpetersaurem Baryt durch eine gleichwerthige, also auch per CC. 20° repräsentirende Lösung von salpetersaurem Silber substituirt, welche durch Auflösen von 2,78 Gr. dieses Salzes zu 100 CC. erhalten wird.

Es ist aber hierbei unbedingt nothwendig, sich durch den Versuch zu überzeugen, dass 1 CC. mit destillirtem Wasser verdünnt, wirklich 20° Seifenlösung braucht. Enthielt die Seifenlösung Chlorverbindungen, so würden weniger als 20° erforderlich sein, und hat man das Mittel mehrerer Versuche festzustellen und dann auf die Etiquette der Flasche zu schreiben, z. B. 1 CC. = 15°, je nach dem Ausfall des Versuches.

Die Berechnung auf schwefelsaure Salze und Chlorverbindungen wird folgendermaassen ausgeführt:

Brunnen in der Schwan-Apotheke am 30. Januar 1868.

*) Wird erhalten durch Auflösen von 2,14 Gramm salpetersauren Baryts in 100 Kubikcentimeter Wasser.

Sulfate.

40 CC. des gekochten filtrirten Wassers von 34°
 versetzt mit 1,80 CC. salpetr. Barytlösung $= 36^{\circ}$
 (1 CC. $= 20^{\circ}$) 70^{\circ}

20 CC. des Filtrates mit 20 CC. destillirten Wassers verdünnt,
 brauchten $21,5^{\circ}$ Seifenlösung, also die angewandten 40 CC. $= 43^{\circ}$. Von
 70 war also der Härtegrad auf 43 herabgegangen, also sind die fehlenden
 27° für schwefelsaure Salze in Anrechnung zu bringen.

Chlorverbindungen:

Zu 40 CC. von 34° : 2,16 CC. Silberlösung (1 CC. $= 18^{\circ}$)
 $= 39^{\circ}$
73^{\circ} 20 CC. der vom Chlorsilber abfiltrirten
41^{\circ} Flüssigkeit mit 20 CC. destillirtem
32^{\circ} Wasser verdünnt, brauchten $20,5^{\circ}$,
 also die 40 CC. $= 41^{\circ}$.

Also kommen auf Chlorverbindungen 32° .

Von den 27° der Sulfate sind erst 16° für den schwefelsauren Kalk abzuziehen, die bleibenden 11° sind schwefelsaure Magnesia; wir haben aber 15° Magnesiasalze, also bleiben für Chlormagnesium 4° , und da wir endlich 32° Chlorverbindungen gefunden, so bleiben für Chlornatrium 28° übrig. Wir haben also

Kohlensauren Kalk	$16^{\circ} = 0,165,$
Schwefelsauren Kalk kryst.	$16^{\circ} = 0,280,$
Schwefelsaure Magnesia	$11^{\circ} = 0,137,$
Chlormagnesium	$4^{\circ} = 0,036,$
Chlornatrium	$28^{\circ} = 0,336.$

Im Liter 0,954 Gramm.

An Schwefelsäure enthält also das Wasser im Liter $27 \times 0,0082 = 0,221$ Gramm.

Brunnen vor der grünen Apotheke am 30. Juni 1868.

Sulfate.

20 CC. von No. 3,
 20 CC. destillirtes Wasser,

40 CC. $= 14,5^{\circ}$, dazu 1,95 CC. Barytlösung,
 also $39,0^{\circ}$ 20 CC. des Filtrates brauchten $18,4^{\circ}$,
53,5^{\circ} also 40 $= 36,8^{\circ}$.
36,8^{\circ}

$16,7^{\circ}$ Sulfate für 20 CC. Wasser von 3, also 40 CC.
 $= 33,4^{\circ}$.

Chlorverbindungen.

20 CC. Wasser von No. 3,

20 CC. destillirtes Wasser,

40 CC. = 14,5°, dazu 1 CC. Silberlösung (1 CC. = 19°),
 19,0°

33,5°	20 CC. des Filtrates brauchten 14, also
28,0°	40 = 28°

5,5° Chlorverbindungen in 20 CC. Wasser von No. 3.
 also 40 CC. = 11°.

Von den 33,4° Sulfaten kommen 15 auf schwefelsauren Kalk, 11 auf schwefelsaure Magnesia und es bleiben für schwefelsaures Natron 7.

Chlorverbindungen können hier also nur für Chlornatrium in Rechnung kommen.

Das Resultat sämtlicher hydrotimetrischen Versuche ist demnach:

Kohlensaurer Kalk	17,5° = 0,180,
Schwefelsaurer Kalk	15° = 0,262,
Schwefelsaure Magnesia	11° = 0,137,
Schwefelsaures Natron	7,4° = 0,108,
Chlornatrium	11° = 0,132,

im Liter = 0,819 Gramm.

Da diese Chlorbestimmung immerhin an Schnelligkeit der durch Titriren mit $\frac{1}{10}$ norm. Silberlösung nachsteht, welche höchstens drei Minuten beansprucht, so ist letztere vorzuziehen, wo es sich nur um die Bestimmung des Chlors handelt. Die $\frac{1}{10}$ normale Silberlösung wird erhalten durch Lösen von 17 Gramm geschmolzenem salpetersaurem Silberoxyd zum Liter Flüssigkeit.

50 CC. des Wassers werden in ein Becherglas abgemessen, 2—3 Tropfen einer concentrirten Lösung von reinem neutralem chromsaurem Kali zugefügt und nun unter Umrühren so lange die Silberlösung aus einer in $\frac{1}{10}$ CC. getheilten Bürette oder aus einer Messpipette zugeetzt, bis der anfangs weissliche Niederschlag eine schwach bräunliche Farbe angenommen hat.

Die verbrauchten CC. der Silberlösung geben, mit 11,7 multiplicirt, in Centigrammen den Gehalt eines Liters Wasser an Kochsalz oder die Menge des Chlors als Kochsalz berechnet in 100,000 Theilen.

Beispiele: Brunnen im Preussischen Hof.

50 CC. erforderten 2 CC. Silberlösung, $2 \times 11,7 = 23,4$ Centigramm Kochsalz im Liter.

Brunnen in der Gärtnerei von Halt.

50 CC. = 0,4 CC. Silberlösung = 4,68 Centigr. = 0,0468
Gramm Kochsalz im Liter.

Bestimmung der organischen Substanzen.

Die absolute Menge der organischen Stoffe aus dem Glühverlust des bei 120° getrockneten Rückstandes zu bestimmen, ist aus vielfachen Gründen unstatthaft. Ueber die beste Art der Anwendung des übermangansauren Kali's war man lange zweifelhaft. Nachdem Frankland noch 1866 eine Methode zur Bestimmung in saurer Lösung vorgeschlagen, weist er 1868 nach, dass das übermangansäure Kali in saurer Lösung auf die verschiedenen Stoffe ausserordentlich verschieden energisch einwirkt, nur als qualitatives Reagens lässt er es noch gelten; doch gleich darauf bringt Prof. Schulze dasselbe wieder zu Ehren. Er findet, dass bei Gegenwart von überschüssigem Alkali die Einwirkung eine weit energischere ist, und auch wenn das Gemisch andauernd gekocht wird, kann die Uebermangansäure hierbei Sauerstoff nicht anders als an daneben befindliche oxydirbare Substanzen abgeben. Diese Beständigkeit gestattet auch die Anwendung eines grossen Ueberschusses, wodurch die Energie ihrer Einwirkung noch erhöht wird. Er glaubt zuversichtlich aussprechen zu können, dass das zur Verwendung gekommene Quantum Sauerstoff ein Ausdruck für die Menge der in chemischer Zersetzung begriffenen oder zu einer solchen disponirten organischen Substanz sei. Von den chemisch wenig activen, daher zur Oxydation minder disponirten Körpern haben wir keinen schädlichen Einfluss auf unsere Gesundheit zu fürchten, namentlich wo wir Ursache haben, anzunehmen, dass die nachtheilige Wirkung auf Fäulnisfermenten beruht. Die Chamäleonprüfung gibt deshalb für den gesundheitlichen Werth des Wassers den richtigen vergleichenden Ausdruck.

Einige Versuche überzeugten mich von der weit energischeren Einwirkung des Chamäleons in alkalischer Lösung, und prüfte ich nun zunächst das von Prof. Schulze bei der Untersuchung der Brunnen befolgte Verfahren: 3 Portionen von je 30 CC. des Wassers werden mit etwas Kalkmilch versetzt, zu der einen 2, zur zweiten 5, zur dritten 10 CC. einer Lösung von 1 Theil übermangansäurem Kali in 10000 Theilen Wasser hinzugefügt. Durch Sedimentirung klärt sich das

Gemisch rasch, und nach 2 Stunden beobachtet man, welches Gemisch sich entfärbt hat, resp. noch gefärbt erscheint. Einen genaueren vergleichenden Maassstab für den Grad der Färbung geben reine Lösungen von 1, 2, 3 Theilen übermangansauren Kali's in 30,000 Theilen reinen Wassers; die Vergleichung geschieht, indem man diese Lösungen in Reagirgläser von gleicher Weite, daneben in ein eben solches das von dem Manganoxyd-Sediment klar abgegossene Wasser giesst und durch die Gläser gegen weisses Papier sieht, es zeigt sich dann genau, welcher der drei Probestoffigkeiten das zu prüfende Wasser in dem Grade der Färbung gleicht, wieviel also von der zugesetzten Uebermangansäure un-reducirt geblieben ist.

Wenn es sich nur um eine einmalige Untersuchung, nur darum handelt, die Brunnenwasser in vielleicht vier Kategorien zu bringen: gut, ziemlich, mittel, schlecht, so ist eine derartige vergleichende Prüfung durchaus genügend. Es wird weiter unten gezeigt werden, wie durch vergleichende Farbenreactionen sehr gute Resultate zu erhalten sind, aber unbedingtes Erforderniss ist, dass die zu vergleichenden Flüssigkeiten bei gleichem Gehalt auch gleiche Farbenintensität zeigen. Nach meinen Versuchen geht nun die anfangs rein rosenrothe Färbung der Chamäleonlösung bei Gegenwart von Kalkmilch nach einigem Stehen in ein unreines Blau über, wodurch jede Vergleichung mit reiner Lösung unmöglich wird. Oft erscheint ferner die Lösung durchaus farblos und enthält doch noch unzersetztes Permanganat. Nach dem Ansäuern erscheint nämlich die farblose, vom Niederschlag abgegossene Flüssigkeit häufig wieder rosa gefärbt, und oft verschwindet diese Färbung auch nach längerem Stehen nicht, es war also keine Oxalsäure vorhanden.

Ich versuchte nun mit dieser sauern Lösung die Vergleichung zu ermöglichen; die angesäuerte, vorher alkalische Lösung zeigte aber jetzt einen Stich ins Gelbe, mehr oder weniger, je nach der Menge von reducirtem Chamäleon, so dass sich nicht, auch nur annähernd, eine Entscheidung treffen liess. Die Kalkmilch durch Kali oder Natronlauge zu ersetzen, erwies sich ebenfalls als nicht zum Zwecke führend, da hierbei fast stets die rothe Färbung in eine grüne überging und ausserdem die Flocken von Manganoxyd zu lange in der Flüssigkeit suspendirt blieben. Ich wollte nun feststellen, wie viel durch eine länger als zwei Stunden dauernde Einwirkung Permanganat reducirt werden würde und stellte mit verschiedenen Brunnenwässern ganze Reihen von Versuchen an, indem ich in Glasstöpselflaschen zu je 30 CC. der mit 2 CC. dünner Kalkmilch vermischten Wässer je 2, 4, 6, 8 bis 20 CC. Chamäleon-Lösung (1 : 10000) setzte.

Von jedem Wasser hatte ich so 10 Proben hergestellt. Die Menge Chamäleon, welche nach 2 Stunden entfärbt, war so gering, die nach 12—24 Stunden reducirte Menge selbst bei Brunnenwässern, bei denen ein erheblicher Gehalt an unzersetzten organischen Stoffen durchaus unwahrscheinlich, so bedeutend, dass die Ursache nicht in dem Wasser gesucht werden konnte.

Beispielsweise waren entfärbt:

- 1) nach 2 Stunden 4 CC., nach 12 Stunden 8 CC., nach 24 Stunden 12 CC.
- 2) > 2 > 4 > > 12 > 12 > > 16 > 16 >
- 3) > 2 > 1 > > 12 > 6 > > 24 > 10 >
- 4) > 2 > 5 > > 12 > 16 CC.

Die Kalkmilch, obgleich aus Marmoraetzkalk bereitet, entfärbte Chamäleon, wie ohne Wasserzusatz angestellte Versuche zeigten.

Da alle diese Resultate mich nicht veranlassen konnten, dieses Verfahren zu empfehlen, ging ich dazu über, zu prüfen, ob durch Kochen des Wassers mit Aetzkali und auf Oxalsäure gestellter Chamäleon-Lösung sicherere Ergebnisse zu erhalten sein würden. Von der Chamäleon-Lösung soll, wie Schulze sagt, eine jedenfalls weit mehr als zur Vollendung der Oxydation ausreichende Menge angewandt werden und eine Quantität Kalilauge, welche auf 1 Theil des in dem Gemisch enthaltenen übermangansauren Kali's mindestens 10—20 Theile Kalihydrat enthält.

Es war zunächst festzustellen, dass Chamäleon-Lösung mit Kalihydrat gekocht wirklich unverändert bleibt. Zu dem Ende kochte ich die titrirte Lösung einmal, unter Zusatz von frisch im Silbertiegel geschmolzenem, gewöhnlichem Aetzkali, ein zweites Mal mit desgl. reinem, mit Alkohol gereinigtem Kali, endlich mit chemisch reinem Kali, dargestellt aus schwefelsaurem Kali und Barythydrat; die beiden ersten (angewandt 30fache Menge des Permanganates) hatten eine bedeutende Menge von der Chamäleon-Lösung reducirt, aber auch beim dritten Versuch war der Titre schwächer geworden.

Bei der Darstellung dieses Aetzkalis sind, herrührend vom Auswaschen des schwefelsauren Baryts sehr grosse Mengen Flüssigkeiten einzudampfen, was nur in Silberkesseln vorgenommen wird; die Färbung des geschmolzenen Präparates wird nicht durch Eisen veranlasst, sondern durch organische Stoffe; das destillirte Wasser, Condensationswasser des Dampfkessels, ist zwar völlig frei von Chlor, enthält aber bisweilen viel organische Stoffe.

In dem aus Natrium bereiteten Aetznatron, wie es jetzt die meisten grössern chemischen Fabriken liefern (Natrium hydric. puriss.), fand ich

endlich ein geeignetes, auf Chamäleon nicht wirkendes Alkali; dasselbe wird bekanntlich durch allmählichen, tropfenweisen Zusatz von Wasser zu dem in silbernen Kesseln befindlichen Natriummetall erhalten. — Die Chamäleon-Lösung stelle ich auf $\frac{1}{100}$ norm. Oxalsäure so, dass gleiche Volume sich zersetzen. Aus Normaloxalsäure, die ja in den meisten Laboratorien vorrätig, lässt sich jeden Augenblick die $\frac{1}{100}$ normale herstellen; gleiche Volume sind bei der Rechnung bequem und gerade dieser Verdünnungsgrad für die Prüfung natürlicher Wässer sehr geeignet, da man nicht zu kleine, aber auch nicht zu grosse Mengen Flüssigkeit gebraucht. Zur Bereitung dieser Lösungen ist ein auf Permanganat nicht einwirkendes destillirtes Wasser unbedingtes Erforderniss, und darf man sich durchaus nicht damit begnügen, zu glauben, dass das in Folge seiner Bereitungsweise zur Disposition stehende destillirte Wasser genügend rein sein müsse. Eine Chamäleonlösung von oben angegebener Concentration, einmal aus destillirtem Wasser unseres Dampfkessels bereitet, entfärbte sich einmal gänzlich beim 10 Minuten langen Kochen mit Natron. Destillirtes Wasser aus sämmtlichen hiesigen Apotheken und Mineralwasseranstalten an einem Tage entnommen und nach unten genau beschriebenem Verfahren untersucht, entfärbte pro 100 CC.:

1) acht Tage alt	1,1 CC.
2) » » »	2,4 »
3) dasselbe durch Kohle filtrirt	1 »
4) » » » »	3,4 »
5) » » » »	4,8 »
6) acht Tage alt	4 »
7) » » »	1,4 »
8) » » »	2 »
9) » » »	3,4 »

Das Wasser unseres Fabrikbrunnens brauchte an demselben Tage für die gleiche Menge nur 1,4 CC. und der Brunnen der Schwan-Apotheke 1 CC.

Ich destillirte nun nach Stas' Angabe Wasser, welches mit rohem mangansauren Kali und gewöhnlicher Kalilauge einige Tage gestanden hatte, aus einer kupfernen Blase, ohne die Verbindungsstellen durch Blase, Mehlkitt oder dergleichen dicht zu machen; die erste Hälfte des Destillates entfärbte noch mehr, als das dazu verwendete Wasser vorher entfärbt hatte; die letzte Hälfte brauchte pro 100 CC. — 1 CC. Chamäleon.

Brunnenwasser, von welchem 100 CC. — 1 CC. Chamäleon entfarbten, liess ich 24 Stunden mit reinem kryst. übermangansaurem Kali und etwas reinstem Aetznatron stehen und destillirte einen Theil vorsichtig aus einer Retorte unmittelbar in die Vorlage, einen anderen aus der silbernen Blase mit silbernem Helm, worin der Alcohol bei der Bereitung des Kali hydricum purum abdestillirt wird; an den in ein Rohr ausgezogenen Theil des Helmes passte das Platinrohr, worin ich Molybdänoxid und Wolframsäure reduciren; dasselbe diente hier statt der Glasröhre des Liebig'schen Kühlers, der Helm war nur mit Klammern auf der Blase befestigt, nirgends war lutirt, so dass das Wasser nur mit Metall in Berührung kommen, also durchaus keine organischen Stoffe aufnehmen konnte. Weiterhin, bei der Besprechung des Gehaltes des destillirten Wassers an Ammoniak und salpetriger Säure werde ich auf diesen Destillationsapparat zu verweisen haben.

Anfänglich entfärbte das aus der Retorte und aus der Blase erhaltene Destillat per 100 CC. noch 1 — 1,2 CC., später nicht mehr als 0,4 — 0,5 CC. Zu jeder Probe hatte ich mit 10 CC. Chamäleon und entsprechender Menge Natron gekocht, aber auch bei Anwendung der doppelten und dreifachen Menge wurde nicht mehr reducirt, woraus hervorgeht, dass die Lösung sich unverändert kochen lässt und die sehr geringe Menge Chamäleon doch noch eine Spur von etwas vorfand, was sie höher oxydiren konnte.

Zur Bereitung der titrirten Lösungen genügt es, wenn 100 CC. destillirtes Wasser nicht mehr als höchstens 1 CC. entfärben. Werden wie in den meisten Laboratorien, die Blasen nur zur Gewinnung von destillirtem Wasser gebraucht, so genügt ein kleiner Zusatz von cryst. übermangansaurem Kali und etwas reinem Natron, um nach Wegnahme des zuerst übergehenden Viertels ein reines Wasser zu erhalten. Keinenfalls dürfen aber die Verbindungsstellen mit organischen Kittten dampfdicht gemacht werden.

Ich begann nun vergleichende Versuche, nicht durch Zusatz von bekannten organischen Stoffen zu destillirtem Wasser, sondern mit Brunnenwässern, auf deren Untersuchung es ja abgesehen war; an diesen wollte ich mir auch ein Urtheil bilden darüber, wie lange zu kochen, ob das Wasser erst theilweise einzudampfen sei und welcher Ueberschuss von Chamäleon nöthig. Ein vorheriges Concentriren der Brunnenwässer halte ich nach dem Ergebnisse meiner Versuche nicht nur für überflüssig, sondern sogar für nicht gerathen; Brunnen- und unreines Flusswasser um ein Drittel, die Hälfte oder zu drei Viertel verdampft, brauchte bei nachherigem Kochen in alkalischer Lösung nie mehr als das Wasser

im natürlichen Zustande, häufig aber bedeutend weniger, beispielsweise verbrauchte der Brunnen der Schwan-Apotheke pro 100 CC. — 1 CC., nachdem ein Drittheil verkocht war, nur 0,8; Hirschlachwasser 5 CC., um die Hälfte eingedampft, nur 3,3 CC.; dasselbe Wasser in neutraler Lösung, ohne Natronzusatz gekocht, im natürlichen Zustand 2,6 CC. —

Nach 10 Minuten langem Kochen war meist eine beträchtlich grössere Menge reducirt als nach 5 Minuten; dagegen war der Mehrverbrauch selbst bei halbstündigem Kochen nur unbedeutend.

Es waren nun noch über die Haltbarkeit der titrirten Lösungen Versuche anzustellen. Beide, die Chamäleon-Lösung wie auch die Oxalsäure-Lösung werden durch Licht zersetzt. Dass diess bei der Oxalsäure-Lösung der Fall, darauf wurde vor Kurzem aufmerksam gemacht. Bisher war diese Veränderung des Titres durch das Licht wohl übersehen worden, weil die Normallösung fast nur zur Alkalimetrie gebraucht wurde und kleine Differenzen hierbei nicht so scharf zu bestimmen sind, als mit der auf $\frac{1}{100}$ Normallösung gestellten Chamäleon-Lösung. Von $\frac{1}{100}$ Normal-Lösung, welche genau das gleiche Volum Chamäleon zersetzte, brauchten 10 CC. nur 8 Chamäleon, nachdem ich die Oxalsäure-Lösung eine Woche lang im Juli den Sonnenstrahlen ausgesetzt; dagegen hat sich die Lösung, im Dunkeln aufbewahrt, bis jetzt 6 Monate lang absolut unverändert gehalten. Noch bedeutender ist die Einwirkung des Sonnenlichts auf Chamäleon-Lösung.

Beide Lösungen sind deshalb im Dunkeln aufzubewahren. Zum Verbinden der Glasstöpsel-Flaschen ist Blase, welche einige Stunden in Glycerin gelegen, sehr zu empfehlen; die Blase wird durch diese Behandlung dauernd weich und schmiegsam. —

Anleitung zur Bestimmung der organischen Stoffe.

Bereitung der titrirten Lösungen.

63 Gramm reinste kryst. Oxalsäure werden zu einem Liter Flüssigkeit gelöst, von dieser Normallösung werden 10 CC. zu einem Liter verdünnt, mit dieser $\frac{1}{100}$ normal Oxalsäure-Lösung wird die Chamäleon-Lösung titirt.

Grössere, dickere Krystalle von Oxalsäure schliessen Wasser ein; zerreibt man dieselben, so ist wieder schwierig zu erkennen, ob nach dem völligen Trocknen nicht schon etwas verwittert ist. Man bereitet

sich deshalb aus solchen Krystallen eine heisse, concentrirte Lösung und erhält durch rasches Erkalten sehr dünne, glasglänzende Nadeln, welche bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. —

0,63 Gramm Oxalsäure reduciren 0,3165 Gramm übermangansaures Kali; so viel enthält also eine Lösung im Liter, welche sich mit $\frac{1}{100}$ Normal-Oxalsäure zu gleichen Volumen zersetzt. Man löst ungefähr 0,32 Gramm kryst. übermangansaures Kali in einem Liter reinsten destillirten Wassers. Zur genauen Titrestellung werden 20 CC. der Oxalsäure-Lösung in einem Kochfläschchen oder Becherglas mit 2 CC. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. auf 3 Vol.) auf ca. 60° erwärmt, worauf man aus einer sogen. Chamäleon-Bürette von der Permanganat-Lösung so lange zufließen lässt, bis die Flüssigkeit beim Umrühren nicht mehr entfärbt wird; ein oder zwei Tropfen genügen zur Hervorbringung der bleibenden, schwach röthlichen Färbung am Ende des Versuches. Wurden weniger als 20 CC. verbraucht, so ist mit Wasser so lange zu verdünnen, bis genau gleiche Volume der Lösungen sich zersetzen.

Die Natronlauge stellt man dar durch Auflösen von 1 Theil frisch geschmolzenem, reinstem, aus Natriummetall bereitetem Aetznatron in 2 Theilen reinem destillirtem Wasser.

Ausführung der Titrirungen.

Von dem zu untersuchenden Wasser werden 100 CC. in einem ca. 300 CC. fassenden Kochfläschchen mit $\frac{1}{2}$ CC. der Natronlauge und 10 CC. Chamäleon-Lösung zum Kochen erhitzt. Nach 10 Minuten langem Kochen wird die Flüssigkeit bis auf 50—60° erkalten gelassen, dann 5 CC. verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. reine, conc. Schwefelsäure und 3 Vol. destillirtes Wasser) zugesetzt und aus einer Bürette 10 CC. der $\frac{1}{100}$ Normal-Oxalsäure; war die Flüssigkeit nach dem Zusatz der Schwefelsäure noch stark gefärbt, so wird sie jetzt bald vollkommen farblos geworden sein; und nun — aber nicht früher — wird vorsichtig unter Umschütteln von der Chamäleon-Lösung bis zur schwachen Röthung zugetropfelt. Die hierzu nöthige Anzahl CC. ist gleich derjenigen, welche zur Oxydation der organischen Stoffe gedient hatte; allgemein ausgedrückt ist es die Differenz zwischen der Summe der verbrauchten Chamäleon- und der Oxalsäure-Lösung.

Wäre z. B. die Flüssigkeit nach Zusatz von 9 CC. Oxalsäure schon farblos geworden und wurde dann noch 1 CC. Chamäleon verbraucht, so sind 2 CC. Chamäleon durch organische Stoffe zerstört worden. Es ist jedoch anzurathen, nach dem Ansäuern auf einmal das dem

angewandten Chamäleon gleiche Volum Oxalsäure-Lösung zuzusetzen, weil die Klärung und Entfärbung der Flüssigkeit dadurch beschleunigt wird.

Sind mehr als 4 CC. zur Oxydation der organischen Stoffe verbraucht worden, so ist ein zweiter Versuch mit mehr Chamäleon und entsprechend mehr Natronlauge anzustellen, denn der Ueberschuss an Chamäleon muss so gross sein, dass nur ca. $\frac{1}{2}$ durch das Kochen reducirt wurde.

Mit 10 CC. stets anzufangen, ist aber deshalb genügend, weil gute Brunnenwässer nicht mehr als 1—2 CC. entfärben. Vor Beginn der Untersuchungen hat man sich stets durch einen Versuch Ueberzeugung zu verschaffen, dass der Titre unverändert geblieben ist; event. ist er durch Zusatz von etwas conc. Lösung wieder genau herzustellen.

Als vergleichender Ausdruck für den Werth des Wassers gilt die Menge von krystallisirtem Salz, welche von einem Liter Wasser reducirt wird, oder der zur Oxydation verwandte Sauerstoff. Wenn gleiche Volumen sich zersetzen, so enthält 1 CC. = 0,0003165 Gramm übermangansaures Kali, oder 0,00008 Gramm verwendbaren Sauerstoff.

Beispiele.

Unser Fabrikbrunnen am 24. Juli 1868:

100 CC. Wasser, $\frac{1}{2}$ CC. Natronlauge, 10 CC. Chamäleon 10 Minuten gekocht, nach dem Ansäuern 10 CC. Oxalsäure, dann 1,2 CC. Chamäleon, also per Liter 12 CC., enthaltend $0,0003165 \times 12 = 3,8$ Milligramm kryst. übermangansaures Kali, oder $0,0008 \times 12 = 0,96$ Milligramm verwendbaren Sauerstoff.

Gera-Flusswasser, filtrirt am 7. August 1868:

100 CC. Wasser, 1 CC. Natronlauge, 15 CC. Chamäleon 10 Minuten gekocht, nach dem Ansäuern 12 CC. Oxalsäure, dann 2 CC. Chamäleon, $(15 + 2) - 12 = 5$ CC. Chamäleon, also per Liter 50 CC., enthaltend $0,0003165 \times 50 = 15,8$ Milligramm kryst. übermangansaures Kali, oder $0,00008 \times 50 = 4$ Milligramm verwendbaren Sauerstoff.

24. Juli Brunnen der Schwan-Apotheke

pr. Liter 3,1 Mlgr. = 0,8 Mlgr. Sauerst.

7. Aug. Brunnen vor der grünen Apotheke per Liter 9,5 " = 2,4 " "

7. Aug. Brunnen in der grünen Apotheke per Liter 4,1 " = 1,04 " "

Nach vierwöchentlichem Stehen in luftdicht verschlossenen Flaschen war das Wasser aus dem Brunnen in der Apotheke noch klar, ohne

Bodensatz, das dem Brunnen vor der Apotheke entnommene hatte einen grünen Bodensatz gebildet, letzteres enthielt auch eine Spur Ammoniak, wovon ersteres absolut frei war.

Umgekehrt verhielt es sich mit den Erdsalzen; der Brunnen in der Apotheke hatte über 100 Härtegrade, der vor dem Hause nur einige 40.

7. Aug. Br. v. d. Lorenz-Kirche pr. Liter 5 Mgr. = 1,28 Mgr. Sauerst.

8. » » » Regler-Kirche » » 4,1 « = 1,04 » »

10. » Bergstrom » » 19,6 » = 5 » »

Br. Anger v. d. Lucius'schen

Hause » » 13,3 » = 3,36 » »

10. Dec. Gerawasser » » 31,65 » = 8 » »

23. Aug. Nachmittags:

Gera oberhalb der Stadt » » 31,65 » = 8 » »

Gera unterhalb der Stadt » » 20,57 » = 5,2 » »

Beim Austritt aus der Stadt war also der Fluss an diesem Tage weniger reich an organischen Stoffen als vor dem Eintritt, dagegen hatte der Ammoniak-Gehalt (s. unten) in der Stadt zugenommen.

Da kohlenensaures Eisenoxydul Chamäleon reducirt, so wird in den seltenen Fällen, wo die Menge desselben in einem Wasser beträchtlich, eine Correctur nöthig. Die Oxydirung der Eisenoxydulsalze erfolgt durch übermangansaures Kali augenblicklich, schon in der Kälte; man tröpfelt deshalb zu dem mit Schwefelsäure angesäuerten Wasser unter Umschütteln rasch so viel Chamäleon, bis die Flüssigkeit, wenn auch nur ganz kurze Zeit, röthlich gefärbt bleibt.

Nur für den Fall, dass bei Gegenwart von Eisen auch viel salpetrigsaure Salze vorhanden, würde die Eisentitrirung nicht genau ausfallen, die salpetrige Säure wirkt aber viel langsamer auf Chamäleon.

Schwefelwasserstoff und lösliche Schwefelmetalle können nur unter ganz ausnahmsweisen Verhältnissen im reinen Wasser enthalten sein und ist in solchem Falle jede weitere Prüfung überflüssig, da es als Trinkwasser nicht zu brauchen ist.

Ueber Correctionen bei Anwesenheit von Ammoniak und salpetriger Säure wird unten, bei der „Bestimmung der salpetrigen Säure“, das Nöthige angegeben werden.

Bestimmung des Ammoniaks.

In der von Nes sler zuerst empfohlenen Kalium-Quecksilberjodid-Lösung besitzen wir ein Reagens auf Ammoniak, welches an Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig lässt, welches alle andern Ammoniak-

Proben bei weitem übertrifft. E. T. Chapman*) und W. A. Miller**) waren die ersten, welche Versuche machten, dieses Reagens zur vergleichenden quantitativen Bestimmung anzuwenden bei der Analyse natürlicher Wässer, in denen der Ammoniakgehalt zwar sehr verschieden, in den allermeisten Fällen aber so gering ist, dass er durch andere Methoden gar nicht oder nur schwierig bestimmt werden kann. Das bei der Destillation der Wässer mit Barythydrat erhaltene Produkt verglichen sie mit Ammoniaksalz-Lösungen von bestimmtem Gehalt, durch die gelbe Färbung, welche in beiden nach Zusatz von Nessler's Reagens entsteht. Eine langsam geleitete Destillation ist aber eine Operation, die noch viel zu umständlich und zeitraubend ist, wo es sich um fortgesetzte Prüfungen eines Wässers oder um die Untersuchung vieler Hunderte von Wässern handelt, und mit Recht macht Frankland in seiner neuesten Arbeit***) über Trinkwasser darauf aufmerksam, dass beim Kochen einer alkalischen Lösung von Harnstoff letztere Ammoniak ausgiebt; er hat deshalb Wasser im natürlichen Zustande angewandt, nachdem er durch kohlen-saures Natron die Erdsalze vorher ausgefällt und entfernt hat, was unbedingt nöthig, da bei Gegenwart derselben durch das Nessler'sche Reagens eine Trübung entsteht, welche einen Vergleich über Farbenintensität absolut unmöglich macht.

Ferner muss das Wasser farblos sein, denn jede, in einer 6—8 Zoll hohen Schicht merkliche Färbung wird die Genauigkeit der Farbenprobe sehr beeinträchtigen. Frankland hat sich überzeugt, dass eine in dem Wasser vorgenommene Fällung von Eisenoxyd oder Thonerde zwar dasselbe entfärbt, dass aber diese Oxyde etwas Ammoniak zurückhalten, was beim Füllen von kohlen-saurem Kalk, der auch Entfärbung bewirkt, nicht stattfindet. Frankland lässt deshalb dem Wasser einige Tropfen einer concentrirten Chlorcalciumlösung zusetzen, dann einen kleinen Ueberschuss von kohlen-saurem Natron, und er erklärt das nach halb-stündigem Stehen von dem Niederschlage abfiltrirte Wasser für geeignet zur vergleichenden Farbenbestimmung. —

Nach den von mir angestellten Versuchen wird der Zweck, nach Zusatz von Nessler's Reagens eine klare, gelbe Flüssigkeit zu erhalten, nicht erreicht; andere zu beobachtende Cautelen giebt Frankland nicht an — ich habe vor mir Journal of the Chemical Society, March 1868 —

*) Diese Zeitschrift Bd. 7. S. 478.

**) Journ. of Chem. soc. Vol. XVIII. p. 125. Miller, on the analysis of potable waters.

***) Journ. of Chem. soc. [II]. 6. March. 1868. XI. On the analysis of potable waters by Frankland F. R. S. and E. Armstrong Esq. Siehe unten Bericht.

und doch wird dem so behandelten Wasser nicht nur Ammoniak zugeführt werden, sondern es kann auch aus anderen Gründen eine Trübung entstehen, und selbst die geringste Opalisirung macht eine genaue Bestimmung des Ammoniaks unmöglich. Die Beseitigung dieser Uebelstände, die Vermeidung der Fehlerquellen ist mir vollkommen gelungen, und diese Bestimmungsweise kleiner Mengen Ammoniak im Wasser lässt in der That nichts zu wünschen übrig.

Frankland empfiehlt zur Bereitung des Reagens die von Hadow angegebene Modification. Ich stellte mir beide Lösungen dar und fand, dass an Empfindlichkeit die nach Nessler's Vorschrift bereitete Lösung der andern nachsteht und zwar deshalb, weil die Färbung bei Anwendung von Hadow's Lösung eine intensivere ist. Erhält man durch Zusatz von Nessler's Lösung eine rein gelbe Färbung, so ist die in einer anderen Portion desselben Wassers durch Hadow's Lösung hervorgebrachte Farbe dunkler, mehr orangeroth.

Ich ging nun dazu über, die Grenzen zu bestimmen, innerhalb welcher eine Vergleichung noch möglich, fand aber zunächst, dass mein destillirtes Wasser auch ohne Salmiakzusatz eine nicht unbedeutende Färbung durch das Reagens erhielt; also musste zunächst ein ammoniak-freies destillirtes Wasser beschafft werden. Ueber die Bildung von Ammoniak, resp. salpetrigsaurem Ammoniak, im Regenwasser und beim Destilliren sind in den letzten Jahren vielfache Versuche angestellt worden von Schönbein¹⁾, Bohlig²⁾, Liebig³⁾, Böttger⁴⁾, Schöyen⁵⁾, Zabelin⁶⁾, Thiry⁷⁾; die Ergebnisse waren nicht immer übereinstimmend, auch wurden sie verschieden gedeutet. —

Zu den Destillationen, welche ich selbst ausführte, diente die oben schon beschriebene silberne Blase. Nachdem durch längeres Pumpen das in der Röhre befindliche Wasser jedenfalls entfernt war, wurde unmittelbar in die Blase das Wasser gepumpt, sofort der Helm aufgesetzt, ohne jedes Lutum, auch die Platinröhre angepasst. In dem Wasser liess sich, mit Nessler's Reagens, nicht die geringste Spur Ammoniak nachweisen, dasselbe entfärbte, nach angegebener Methode: pro Liter nur

¹⁾ Chem. Centralbl. 1862, 31; ferner Annal. Chem. Pharm. CXXIV. 1.

²⁾ Annal. Chem. Pharm. CXXV. 21.

³⁾ Ebendasselbst, 33.

⁴⁾ Dingler, Pol. Journ. CLXIII. 63.

⁵⁾ Diese Zeitschr. II. 330.

⁶⁾ Annal. Chem. Pharm. CXXX. 54.

⁷⁾ Jahresber. Will. 1864, 154.

3 Milligramm Permanganat, die geringste mir überhaupt vorgekommene Menge.

Das erste Viertel des Destillates enthielt so viel Ammoniak, dass noch weniger hätte durch Vergleich bestimmt werden können. In der letzten Hälfte konnte Ammoniak nicht mehr nachgewiesen werden.

Wurde dasselbe Brunnenwasser unter Zusatz von reinstem Aetznatron destillirt, so war das Resultat das gleiche: wurden hingegen dem Wasser einige Gramm saures schwefelsaures Kali beigelegt, so war das Destillat weit eher ammoniakfrei.

Destillirte ich nun von Neuem von den ganz ammoniakfreien Destillaten, so gaben die zuerst übergehenden Antheile wieder sehr deutliche Reaction auf Ammoniak. Wurde dasselbe Brunnenwasser endlich mit übermangansaurem Kali und Natron (auf 15 Pfund Wasser 5 Gramm Permanganat) destillirt, so ergab das Destillat einen weit grösseren Ammoniakgehalt und auch in dem zuletzt übergegangenen Wasser liess es sich deutlich nachweisen, und so oft ich auch diesen Versuch wiederholte, das Resultat war stets dasselbe.

Um ein ammoniakfreies destillirtes Wasser zu erhalten, empfiehlt sich daher Destillation mit einer kleinen Menge zweifach schwefelsaurem Kali und Beseitigung der zuerst übergehenden Antheile.

Ich prüfte nun die nämlichen destillirten Wässer, von welchen ich oben den Gehalt an organischen Stoffen angegeben, auf Ammoniak und zwar quantitativ auf die unten beschriebene Weise und bemerkte nur, dass sämtliche Bestimmungen in wenig mehr als einer halben Stunde vollendet waren.

Destillirte Wässer aus den Apotheken und Mineralwasser-Anstalten
am 6. August 1868:

- | | |
|---|-----------------|
| 1) Im Liter: Ammoniak (NH_3) | = 0,04 Milligr. |
| 2) " " " | = 0,40 " |
| 3) No. 2 durch Kohlenfilter filtrirt frei von Ammoniak. | |
| 4) Im Liter: Ammoniak | = 0,04 Milligr. |
| 5) " " " | = 0,05 " |
| 6) " " " | = 0,15 " |
| 7) " " " | = 0,02 " |
| 8) " " " | = 0,05 " |
| 9) frei von Ammoniak. | |

Ich fällte nun aus einem klaren, farblosen, ammoniakfreien Brunnenwasser Kalk und Magnesia durch kohlen-saures Natron, filtrirte nach einer halben Stunde und setzte von der Kalium-Quecksilberjodid-Lösung zu; das Wasser färbte sich sehr bedeutend und zu gleicher Zeit trübte es sich.

Es hatte aus dem Filtrirpapier Ammoniaksalze ausgezogen und das Aetzkali der Probeflüssigkeit hatte noch eine geringe Spur Magnesia ausgefällt.

Die verschiedensten Sorten Filtrirpapier enthielten Ammoniaksalze; nach mehrmaligem Füllen eines Filters mit ammoniakfreiem Wasser läuft das Wasser aber völlig rein ab.

Es blieb nun nichts weiter übrig, als nach dem Zusatz von kohlen-saurem Natron einige Tropfen Aetzkali zuzutropfen; in dem Filtrat brachte Nessler's Reagens keine Veränderung hervor.

Dass bei Ammoniakgehalt die Genauigkeit des Resultates dadurch nicht beeinträchtigt wird, wenn man, wie unten beschrieben werden wird, verfährt, davon überzeuge ich mich durch die Gleichheit der Färbung von Brunnenwasser und destillirtem Wasser, welchen gleiche Mengen Salmiak-Lösung zugesetzt waren. Ein zu viel an Aetzkali ist zu vermeiden, da in solchem Falle auch eine Trübung entsteht.

Anleitung zur Bestimmung des Ammoniaks.

Bereitung von Nessler's Reagens nach Hadow und Miller.

50 Gramm Jodkalium werden in ca. 50 Gramm heissen destillirten Wassers gelöst und von einer concentrirten heissen Quecksilberchlorid-Lösung so lange zugesetzt, bis der gebildete rothe Niederschlag aufhört sich wieder zu lösen (20—25 Gr. Quecksilberchlorid sind erforderlich), man filtrirt sodann, vermischt mit ungefähr 150 Gr. Kali in concentr. Lösung, verdünnt auf 1 Liter, fügt noch eine kleine Menge (etwa 5 CC.) der Quecksilber-Lösung hinzu, lässt absitzen und decantirt. Die Lösung muss in wohlverschlossenen Flaschen aufbewahrt werden; falls sich nach längerem Stehen noch ein Bodensatz gebildet, so hindert das ihre Anwendung nicht; die zum Versuch nöthige Menge nimmt man mit einer Pipette heraus.

Ammoniaksalz-Lösung.

3,15 Gramm Chlorammonium fein pulverisirt und bei 100° ausgetrocknet, werden zu einem Liter Flüssigkeit gelöst.

In einem Liter sind sonach 1 Gramm NH_3 enthalten, oder 1 CC. entspricht 1 Milligramm Ammoniak.

Von dieser Lösung werden 10 CC. mit destillirtem Wasser zu einem Liter verdünnt, jeder CC. entspricht also 0,01 Milligramm NH_3 .

Die colorimetrische Bestimmung des Ammoniaks.

In einem schmalen hohen Cylinder, wie er zur Aufnahme der Flüssigkeit bei araometrischen Bestimmungen dient, werden 150 CC. des zu untersuchenden Wassers mit 1 CC. Sodalösung und $\frac{1}{2}$ CC. der Aetznatron-Lösung*) durch kräftiges Schütteln vermischt, wohl verschlossen zum Absetzen bei Seite gestellt. Der Niederschlag bildet nach mehrstündigem Stehen eine dünne Schicht am Boden und in den meisten Fällen ist die überstehende Flüssigkeit so vollständig geklärt, dass sie ohne Weiteres benutzt werden kann. Nöthigenfalls wird sie durch Papier filtrirt, aus dem die Ammoniaksalze ausgewaschen sind. 100 CC. des Filtrates werden in ein grosses Reagensglas gebracht, in welchem sie eine 6—8 Zoll hohe Schicht einnehmen (die Cylinder sind für 100 CC. mit einer Marke zu versehen). Diese Reagensgläser sind schmalen hohen Zylindern mit dickem Glasfuss vorzuziehen.

Zur Vergleichung ist es unbedingt nöthig, dass immer in je 2 der Gläser 100 CC. eine genau gleich hohe Schicht bilden. 100 CC. Wasser werden nun mit 1 CC. des Reagens gemischt; entsteht hierdurch eine mehr als gelbe Färbung, so ist noch 1 CC. zuzufügen. In ein zweites Reagensglas giebt man nun z. B. 1 CC. der verdünnten Salmiak-Lösung (1 CC. = 0,01 Milligr. NH_3), füllt bis zur Marke, setzt ebenso viel Probeflüssigkeit zu, schüttelt um und vergleicht erst nach einigen Minuten die Färbung auf folgende Weise: man legt einen Bogen weisses Papier auf einen Tisch in die Nähe des Fensters und blickt schräg von oben auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Sind die Färbungen noch nicht gleich, so ist eine neue Probe mit mehr oder weniger Salmiak-Lösung anzustellen. Die Salmiak-Lösung muss aus einer in $\frac{1}{100}$ CC. getheilten 1 CC. Pipette zugelassen werden, damit man jeden ablaufenden Tropfen messen kann.

Zu einem Wasser, welches schon von dem Reagens enthält, dürfen nicht weitere Mengen Salmiak-Lösung zugefügt werden, weil, wie ich beobachtet, dann eine Trübung entsteht. Oft habe ich diese Trübung dadurch vermieden, dass ich die Pipette mit der Salmiak-Lösung, äusserlich abgetrocknet, in die Flüssigkeit tief eintauchte und während des Ablassens der Tropfen die Pipette immer mehr herauszog. — Die beiden Flüssigkeiten müssen endlich gleiche Temperatur haben. Da die Flüssigkeit

*) Diese Mengen sind selbst für sehr harte Wässer hinreichend. — Natronlösung wie oben bei Chamäleon. Sodalösung: 1 Th. kohlensaures Natron, 2 Th. dest. Wasser.

lange Zeit, oft mehrere Tage, sich völlig klar hält, so kann man sich mehrere Cylinder mit verschiedenem Ammoniak-Gehalt herstellen und gelangt man überhaupt nach wenigen Proben dazu, schon beim Eintritt der Färbung ungefähr zu wissen, wie viel CC. der Salmiak-Lösung zur Hervorbringung gleicher Färbung erforderlich sein werden und hat man eine, höchstens zwei Proben zu machen.

Bei 3—4 CC. Salmiak-Lösung ist das Maximum schon erreicht, worüber hinaus das Wasser so intensiv orangeroth erscheint, dass eine Vergleichung nicht mehr so scharf ausfällt; in solchem Falle hat man statt 100 CC. des zu prüfenden Wassers nur 50 oder noch weniger zu nehmen und bis 100 mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser aufzufüllen. Als Beispiele können oben mitgetheilte Resultate der Prüfung der verschiedenen destillirten Wasser dienen.

Zu No. 6 mit einem Gehalt von 0,15 Milligramm im Liter habe ich demnach 1,5 CC. der Salmiak-Lösung (1 CC. = 0,01 Milligramm) gebraucht. Zu No. 2 wurden 50 CC. mit 50 CC. destillirtem Wasser verdünnt, der andere Cylinder erhielt 2 CC. Salmiak-Lösung; 1000 CC. = 40 CC. Salmiak-Lösung = 0,4 Milligramm Ammoniak. —

Da nach Wöhler beim Behandeln von Ammoniak mit übermangansaurem Kali salpetrige Säure gebildet wird, so wird bei Ammoniakgehalt eine Correction bei der Chamäleon-Bestimmung nöthig erscheinen können; indessen war der Mehrverbrauch von Chamäleon bei Zusatz von 10 CC. der Salmiak-Lösung so unbedeutend, 0,2—0,3 CC. per 100 CC., dass in den meisten Fällen diese Correction überflüssig erscheint, und würde bei grossem Ammoniakgehalt es am besten sein, das Wasser erst mit dem Aetznatron und dann mit Chamäleon zu kochen*).

Bestimmung der salpetrigen Säure.

Nach Schönbein's und Schöyen's Versuchen ist Jodkaliumstärke-Lösung das empfindlichste Reagens auf salpetrige Säure; zu vergleichenden colorimetrischen Bestimmungen konnte es aber bisher deshalb nicht angewendet werden, weil die Jodkaliumlösung für sich oder mit dem Stärkekleister sich nicht lange unzersetzt hält. Zur Bereitung einer durchaus haltbaren Lösung theilte mir Apotheker Dr. Richter in Köln folgende Vorschrift mit:

5 Gramm Stärkemehl,
20 Gramm Chlorzink

*) Aehnlich verfuhr Fuchs bei der Untersuchung der Breslauer Brunnenwässer. Diese Zeitschrift. VI. 175.

werden mit ca. 100 Gramm destillirtem Wasser, unter Ergänzung des verdampfenden Wassers, mehrere Stunden oder so lange gekocht, bis die Häutchen des Amylums fast völlig gelöst sind, dann setzt man

2 Gramm trockenes Jodzink

hinzu, verdünnt bis zum Liter und filtrirt. Die Filtration geht langsam von Statten, aber man erhält eine klare Flüssigkeit, die nach mehreren Monaten wohl einige Flocken absetzt, welche aber in wohlverschlossener Flasche im Dunkeln aufbewahrt farblos bleibt. *)

Setzt man von dieser Lösung zu einem mit Schwefelsäure angesäuerten Wasser, so entsteht bei Gegenwart von salpetriger Säure nach kürzerer oder längerer Zeit eine blaue Färbung; war dagegen das Wasser absolut frei von salpetriger Säure, so tritt auch nach langem Stehen nicht die geringste Färbung ein, wenn die Flüssigkeit im Dunkeln aufbewahrt wird. Ein Brunnenwasser ist jetzt nach acht Monate langem Stehen noch durchaus farblos, obgleich 50 CC. mit 10 Tropfen concentrirter Schwefelsäure und 2 CC. der Jodzinkstärkelösung gemischt wurden; setze ich aber etwas von der Flüssigkeit den directen Sonnenstrahlen aus, so ist nach Verlauf von 10 Minuten schon starke Bläung eingetreten; im hellen Tageslicht geht die Zersetzung natürlicher Weise viel langsamer vor, so dass erst nach mehrstündigem oder mehrtägigem Stehen Färbung bemerkbar wird.

Alle destillirten Wässer geben eine mehr oder weniger starke Reaction auf salpetrige Säure; das mit Chamäleon wie oben angegeben destillirte, welches bis zuletzt Spuren von Ammoniak enthielt, mehr als das ohne Zusatz in der silbernen Blase destillirte Brunnenwasser, aber doch war das Destillat nicht frei davon, obgleich das Brunnenwasser selbst nicht die geringste Spur von Ammoniak oder salpetriger Säure enthielt; aber in keinem Falle zeigte sich die beginnende Färbung **) eher als nach 20 Minuten; die Menge betrug, wie ich durch Vergleich feststellte, nie mehr als ein Zehnmilliontheil. Noch geringere Mengen braucht man nicht zu bestimmen, erst bei weit grösserem Gehalte ist eine Correction der Chamäleonbestimmung erforderlich. Die Jodzinkstärkelösung erschien also wegen ihrer Unveränderlichkeit brauchbar für Versuche, die salpetrige Säure colorimetrisch zu bestimmen.

Eine Lösung von salpetrigsaurem Salz von bekanntem Gehalt lässt sich leicht herstellen, wenn sie sich verändert hat, eben so rasch wieder auf den ursprünglichen Titre bringen. Nach früheren Angaben sollte

*) Ich habe jetzt eine acht Monate alte Lösung, die noch unverändert ist.

**) Von oben durch sechs Zoll hohe Flüssigkeitsschicht gesehen.

noch um das zehnfache verdünnt, also 100 CC. mit 900 CC. destillirtem Wasser vermischt werden.

1 CC. dieser Lösung enthält dann 0,01 Milligramm salpetrige Säure.

Die Färbung beobachte ich in Reagircylindern, in denen 50 CC. Wasser eine circa sechs Zoll hohe Schicht einnehmen, indem ich von oben durch die Flüssigkeitssäule auf untergelegtes weisses Papier sehe, oder, wenn die Färbung nach und nach zu intensiv geworden, indem ich die beiden Cylinder neben einander halte und quer durch die Schicht sehe; ich halte hierbei die beiden Gläser so weit geneigt, dass auch quer durch den oberen Theil der Flüssigkeit ich noch auf das untergelegte weisse Papier blicke. Von dem zu prüfenden Wasser werden zu einer Vorprobe 50 CC. mit 1 CC. verdünnter Schwefelsäure und 1 CC. der Jodzinkstärkelösung versetzt; entsteht gleich oder in der ersten Minute eine Färbung, so wird die Flüssigkeit nach einigen Minuten so intensiv gefärbt erscheinen, dass man nicht mehr beobachten kann, ob die Zunahme der Färbung einer daneben gehaltenen salpetrigsauren Kalilösung gleichen Schritt damit hält.

In diesem Falle nimmt man 25, 10 oder 5 CC. oder so viel nöthig, dass nach dem Zusatz von salpetersäurefreiem Brunnen- oder destillirtem Wasser bis zur Marke für 50 CC., erst frühestens nach zwei Minuten eine Färbung bemerkbar wird, wenn man auf die Oberfläche der Flüssigkeit, also durch die ganze Höhe der Säule blickt. Erscheinen nach 10 bis 15 Minuten beide Flüssigkeiten gleich stark gefärbt, so ist der Versuch als beendetigt anzusehen.

Ist so wenig salpetrige Säure vorhanden, dass erst nach 10, 15 oder 20 Minuten Färbung einzutreten beginnt, so hat man nicht nöthig, ein gleichmässiges Zunehmen der Bläuung durch noch längeres Warten zu constatiren, es genügt, wenn ein gleichzeitiges Beginnen der Färbung in beiden Cylindern erreicht ist; enthält ein Wasser nur $\frac{1}{5}$ Milliontel salpetriger Säure, so zeigt sich bereits nach fünf Minuten ein bläulicher Schein, wenn man von oben durch eine sechs Zoll hohe Schicht sieht. Die Bestimmung der salpetrigen Säure ist hauptsächlich auszuführen, um bei der Bestimmung der organischen Stoffe eine Correction anbringen zu können. Die salpetrige Säure wird so rasch zu Salpetersäure oxydirt, dass die Bestimmung der letzteren erst den richtigen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der vorhergegangenen Verunreinigung eines Wassers bietet, und die Menge der Salpetersäure in Brunnenwässern lässt sich fast ausnahmslos nach Zehntausendtheilen berechnen, so dass die Bestimmung von Milliontel salpetriger Säure werthlos ist.

Man gelangt bald dahin, an der Zeit des Eintritts und der Stärke der Bläuung schon zu erkennen, wie viel CC. der salpetrigsauren Kalilösung ungefähr erforderlich sein werden; mit ein paar Versuchen wird dann die genaue Bestimmung ausgeführt sein.

Beispiele:

1) Brunnen Pergamentergassenecke.

50 CC. Wasser zeigten gleiche Färbung mit 50 CC. destillirtem Wasser, dem 0,3 CC. der Lösung von salpetrigsaurem Kali (1 CC. Lösung = 0,01 Milligramm salpetrige Säure) zugefügt waren, beide erhielten je 1 CC. verdünnte Schwefelsäure und dann rasch nach einander je 1 CC. der Jodzinkstärkelösung, per Liter werden also 6 CC. der salpetrigsauren Kalilösung gebraucht, also waren im Liter 0,06 Milligramm salpetriger Säure.

2) Brunnen am Anger.

50 CC. Wasser mit 3 CC. destillirtem Wasser zeigten gleiche Färbung mit 50 CC. destillirtem Wasser, dem 3 CC. der Lösung von salpetrigsaurem Kali zugesetzt waren, also per Liter Wasser 60 CC. = 0,6 Milligramm salpetriger Säure.

3) Brunnen der Gärtnerei von Halt.

Bei der Vorprobe erschien das Wasser nach dem Zusatz der Jodzinkstärkelösung sofort nach dem Umschütteln, von oben gesehen, undurchsichtig blau, quer durch die Cylinder gesehen, hellblau. Die Vergleichung war möglich, als 10 CC. des Brunnenwassers mit 20 CC. destillirten Wassers vermischt waren. Diese Mischung zeigte gleiche Färbung mit 30 CC. destillirten Wassers, dem 0,2 CC. derjenigen Lösung zugesetzt waren, welche in 1 CC. 0,1 Milligramm salpetriger Säure enthielt; per Liter werden also 20 CC. gebraucht werden, es sind demnach 2 Milligramm salpetriger Säure in einem Liter Wasser enthalten.

4) Brunnen bei Ilversgehofen.

5. CC. des Wassers mit 48 CC. destillirtem Wasser gemischt zeigten gleiche Färbung mit 50 CC. destillirtem Wasser, dem 3 CC. Probelösung (1 CC. = 0,01 Milligramm) zugesetzt waren; per Liter also 600 CC., enthaltend 6 Milligramm salpetriger Säure.

Bei Bestimmung der organischen Substanzen anzubringende Correctur.

Wenn 50 CC. des Brunnenwassers gleiche Färbung zeigen mit 50 CC. destillirten Wassers, dem 1 CC. der Lösung zugesetzt worden, von welcher 1 CC. = 0,01 Milligramm salpetriger Säure, wenn also das Wasser im Liter 0,2 Milligramm salpetriger Säure enthält, dann sind von der Anzahl CC. übermangansaurer Kalilösung, welche durch 100 CC. Wasser reducirt wurden, 0,10426 CC. in Abzug zu bringen, vorausgesetzt, dass gleiche Volumen Chamäleonlösung und $\frac{1}{100}$ normal Oxalsäure sich zersetzen. Von Brunnen No. 2 brauchten 100 CC. 4,5 CC. Chamäleonlösung, hiervon sind also 0,3 CC. in Abzug zu bringen.

Bei No. 1 ist der Gehalt an salpetriger Säure so gering, dass eine Correction überflüssig erscheint.

Bestimmung der Salpetersäure.

Aus der grossen Reihe von Methoden zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure hat Frankland verschiedene auf ihre Brauchbarkeit zur Ermittlung des Gehaltes natürlicher Wässer an Nitraten geprüft und gefunden, dass bei Anwesenheit organischer Stoffe ungenaue Resultate erhalten werden; nur eine, die von ihm etwas modificirte von Walter Crum ist seiner Ansicht nach frei von diesem Fehler. Der Abdampfrückstand von 500 CC. Wasser wird mit concentrirter Schwefelsäure und Quecksilber geschüttelt, wodurch der Stickstoff der salpetrigen und Salpetersäure als Stickoxydgas frei wird, dessen Volum in geeigneter Weise gemessen wird. In Deutschland sind mehrfach die auf der Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak beruhenden Methoden, welche zuerst von Fr. Schulze eingeführt, später von Wolf, Siewert, Harcourt abgeändert wurden, zur Bestimmung der Salpetersäure in natürlichen Wässern in Anwendung gekommen. Anderen erhoben sich begründete Bedenken gegen die Anwendbarkeit dieser letzteren Methoden; so sagt Fuchs*), dem die Untersuchung der Breslauer Brunnenwasser übertragen war, „es ergaben sowohl die nach Harcourt's wie nach Siewert's Methode wiederholt und mit grösster Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen meist sehr bedeutende Differenzen, während die Bestimmung durch Reduction mittelst Eisenchlorürs**) bei der Anwesenheit meist bedeutender Mengen organischer Stoffe nicht anwendbar erschien.“

*) Diese Zeitschrift 1867. p. 175.

**) Fresenius, Anl. z. quantit. Analyse. 5. Aufl. p. 429.

Alle diese Methoden erfordern das Eindampfen von $\frac{1}{2}$ — 1 Liter Wasser, alle sind zu zeitraubend, wenn es sich darum handelt, viele Hunderte von Brunnenwassern in kurzer Zeit und wiederholentlich zu untersuchen, wenn man mit einem Worte, eine Statistik des Salpetersäuregehaltes der Brunnenwässer schaffen will, was das einzige Mittel ist, die sich daran knüpfenden hygienischen Fragen einer Erledigung entgegen zu führen.

Aus dem Grade der Bläuung, welche eintritt, wenn in das angesäuerte und mit Jodzinkstärkelösung versetzte Wasser ein Zinkstäbchen gestellt wird, auf den Gehalt von Salpetersäure schliessen zu wollen, ist ganz unstatthaft, da die Reduction zu Ammoniak schon beginnt, ehe die Bildung der salpetrigen Säure vollendet ist.

Mehrfach sind Methoden zur Nachweisung der Salpetersäure in natürlichen Wässern empfohlen worden, die sich aber nicht zu vergleichenden colorimetrischen Bestimmungen eignen; sie sind alle von ganz überflüssiger Empfindlichkeit, da die Menge der in Brunnenwässern enthaltenen Salpetersäure, wenn auch ausserordentlich schwankend, doch stets so gross ist, dass sie mit dem ältesten und wenigst empfindlichsten Reagens, der Indigolösung, nachgewiesen werden kann. Dem Professor Marx in Stuttgart erwiesen sich bei einer umfassenden Untersuchung der dortigen Brunnenwasser*) gleichfalls sämtliche Methoden zu zeitraubend, oder sie gaben wenig befriedigende Resultate; er stellte deshalb Versuche an, um eine rasch auszuführende, für den vorliegenden Zweck hinlänglich genaue Resultate gebende Bestimmungsmethode für Salpetersäure aufzufinden. Eine auf der Entfärbung der Indigolösung beruhende empirische Titrimethode hat sich ihm als recht wohl brauchbar erwiesen; seine Versuche ergaben, dass $\frac{1}{2}$ Milligramm Salpetersäure in 50 CC. Wasser mit Sicherheit durch dieselbe bestimmt werden kann.

Nach Marx verfährt man auf folgende Weise: „Man versetzt in einem ungefähr $\frac{1}{4}$ Liter fassenden Kochkolben 50 CC. des zu untersuchenden Wassers, das übrigens nicht mehr als 5 — 6 Milligramm Salpetersäure enthalten darf, mit 100 CC. concentrirter reiner Schwefelsäure, die etwas langsam unter Bewegen des Kochkolbens zugesetzt wird. Es erhitzt sich der Inhalt desselben ungefähr auf 120° C. Giebt man zu dieser heissen Flüssigkeit unter Bewegen des Kolbens aus einer Bürette eine mit Wasser sehr verdünnte gewöhnliche Lösung von Indigo in Schwefelsäure, so wird, wenn Salpetersäure zugegen, die Indigolösung augenblicklich zersetzt, die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Färbung an, bis

*) Diese Zeitschrift 1868. p. 412.

endlich bei genügendem Zusatz von blauer Lösung die Flüssigkeit grün gefärbt bleibt. Bei einiger Uebung lässt sich dieses Ende der Reaction genau feststellen, und es kann jetzt aus der Menge der verbrauchten Indigolösung, wenn sie empirisch titrirt ist, auf die Quantität Salpetersäure im angewandten Wasser geschlossen werden. Wesentlich aber ist, dass der Versuch nicht allzu langsam vorgenommen wird, jedenfalls darf die Temperatur der Flüssigkeit während desselben nicht viel unter 100° C. sinken, was sich aber auch leicht, wenn je zu fürchten, durch Anwendung eines Wasserbades vermeiden lässt. Die Verdünnung der Indigolösung wählte ich so, dass ungefähr 4 CC. Indigolösung 1 Milligramm Salpetersäure entsprechen. Mehr als 5—6 Milligramm Salpetersäure sollen nicht zugegen sein, weil sonst die Flüssigkeit durch die Oxydationsproducte des Indigo's so stark gefärbt wird, dass die Endreaction dadurch an Schärfe verliert.“ — „Eine Lösung von Salpeter wurde dargestellt, welche im Liter 1,872 Gramm getrockneten, reinen Kalisalpeter enthielt. 1 CC. dieser Lösung entsprach somit 1 Milligramm wasserfrei gedachter Salpetersäure (NO_3). 1 CC. der Salpeterlösung, mit ungefähr 49 CC. destillirtem Wasser verdünnt und mit 100 CC. Schwefelsäure versetzt, brauchte 4,2 CC. der verdünnten Indigolösung, um eine blaugrüne Flüssigkeit zu geben, 3 CC. brauchten 12,5 CC., 5 CC. Salpeterlösung 20,8 CC. Indigolösung. Zahlen, die höchstens um 0,1 CC. von den angeführten abwichen, wurden bei Wiederholung der Versuche erhalten, bei welchen ein Zusatz von Chloriden sich ohne Einfluss auf das Resultat erwies. 1 CC. dieser Indigolösung entsprach somit 0,240 Milligramm wasserfreier Salpetersäure.“

Bei der Prüfung der Methode erkannte ich zunächst, dass es allerdings einiger Uebung bedarf, um über den Endpunkt der Reaction nicht im Unklaren zu sein, denn der diesen Punkt bezeichnende Farbenton ist ein ganz anderer, wenn die 51 CC. Wasser 1, 2, 3, 4 oder 5 Milligramm Salpetersäure enthalten; bei geringem Gehalt ist er allerdings blaugrün, bei Anwesenheit grösserer Mengen aber graugrün, olivengrün, bräunlichgrün; es ist deshalb unbedingt nöthig, zur Feststellung des Titres der Indigolösung Proben mit Wasser zu machen, welches 1, 2, 3, 4 bis 5 CC. der Salpeterlösung enthält, und nicht eher damit aufzuhören, bis bei den wiederholten Proben die Anzahl der verbrauchten CC. eine gleiche oder entsprechend vielfache ist.

Damit die Temperatur während des Versuches stets über 100° sich erhalte, was wesentliches Erforderniss, ist es gut, das Kochfläschchen, in welchem zweckmässig der Versuch vorgenommen wird, auf ein Drahtnetz

über eine kleine Gas- oder Weingeistflamme zu setzen, denn gegen Ende des Versuches muss man oft einige Minuten warten, ehe die Färbung constant bleibt.

Um die Genauigkeit der Resultate der Titrestellung noch zu erhöhen, habe ich die Salpeterlösung so weit verdünnt, dass 10 CC. derselben ein Milligramm Salpetersäure enthalten. Hat man Brunnenwasser, welche mehr als 5 Milligramm Salpetersäure in 50 CC. enthalten, so wird beim ersten Versuch nur näherungsweise titirt, um nach diesem Resultate nur 20 oder 10 CC. solchen Wassers, mit destillirtem Wasser der Gleichförmigkeit der Proben halber auf 50 CC. verdünnt, zum eigentlichen Titrirversuch zu verwenden. Als ich mich einmal bei der Titrestellung zur Verdünnung der Salpeterlösung des viele organische Stoffe enthaltenden Condensationswassers unseres Dampfkessels bedient hatte, wurde dreimal nach einander gar nichts von der Indigolösung entfärbt, die 50 CC. Wasser enthielten 1 Milligramm Salpetersäure, und hatten vorher 50 CC. eines reinen destillirten Wassers, welche gleichfalls 1 Milligramm Salpetersäure enthielten, 5 CC. der Indigolösung entfärbt; auch bei höherem Gehalt waren die Resultate durchaus nicht unter einander übereinstimmend; das eine Mal wurde mehr, das andere Mal weniger bei gleichem Salpetergehalt gebraucht. Die Schwefelsäure hatte ich bisher in langsamem Strahle zugesetzt, ohne genau die Zeit bestimmt zu haben, welche ich zum Mischen gebraucht hatte. Ich vollendete nun die Mischung in $\frac{1}{2}$, 1, dann 2 Minuten, ohne bessere Resultate zu erhalten; dass der Verbrauch von Indigolösung ein gleicher war, wenn ich unmittelbar nach vollendeter Mischung oder erst einige Minuten später von derselben zufließen liess, davon hatte ich mich schon bei den Proben mit reinem destillirtem Wasser überzeugt. Ich kochte nun das unreine destillirte Wasser, wie oben bei der Bestimmung der organischen Stoffe, mit Natron und Chamäleonlösung, reducirte den Ueberschuss des Permanganates genau mit Oxalsäure und benutzte diese Flüssigkeit zum Verdünnen der Salpeterlösung; es wurden jetzt durchaus constante und übereinstimmende Resultate erhalten.

In allen Brunnenwassern, welche ich untersuchte, liess sich die Salpetersäure durch die Indigolösung nachweisen und bestimmen, und es wurde, mochte das Wasser nun mehr oder weniger organische Stoffe enthalten, stets bei wiederholten Versuchen von ein und demselben Wasser die gleiche Menge Indigolösung entfärbt. Wohl aber habe ich Schwankungen im Salpetersäure-Gehalt gefunden, wenn das Wasser zu verschiedenen Zeiten — nach Wochen oder selbst Tagen — geschöpft war. Gerathwasser entfärbte nichts von der Indigolösung, auch nicht nach

der Oxydation der organischen Stoffe durch Chamäleon, wovon per Liter 20—35 Milligramm gebraucht wurden. Dieses so unreine Wasser benutzte ich nun bei der Triteststellung zum Verdünnen der Salpeterlösung, es wurden, so oft ich auch innerhalb der letzten Monate Versuche anstellte, stets übereinstimmende Resultate erhalten; die organischen Stoffe hatten keinen Einfluss ausgeübt, wie in dem einen Fall bei Anwendung des unreinen destillirten Wassers: Ich wollte nun feststellen, ob sich die Salpetersäure noch vollständig in dem Wasser vorfindet, welches zur Bestimmung der organischen Stoffe gedient hat. In 100 CC. Wasser wurden also, wie oben angegeben, die organischen Stoffe bestimmt, nach dem Kochen aber die Flüssigkeit vor dem Ansäuern mit Schwefelsäure nur bis auf 70—80° erkalten gelassen; ist sie nämlich weniger heiss, so verschwindet, wenn mehr organische Stoffe vorhanden waren, die gelbe Färbung, welche anfangs nach Zusatz eines Ueberschusses von Oxalsäure entsteht, sehr langsam, und doch ist es unumgänglich nöthig, dass die Flüssigkeit vollständig farblos ist, ehe mit dem Zusatz von Chamäleonlösung zum Zwecke der Zerstörung der überschüssigen Oxalsäure begonnen wird. Die bleibende röthliche Färbung nach beendigem Rücktitriren nahm ich nun mit einem oder zwei Tropfen Oxalsäurelösung weg, setzte das Kochfläschchen in kaltes Wasser und goss die erkaltete Flüssigkeit in den schmalen Cylinder, in dem ich bei der Ammoniakbestimmung die Erden ausfalle; derselbe für 100 und 150 CC. mit einer Marke versehen. Ich füllte mit destillirtem Wasser bis zur Marke 150 CC. auf, nahm mit der Pipette 50 CC. heraus und bestimmte darin den Salpetersäuregehalt. Die Anzahl der verbrauchten CC. Indigolösung betrug $\frac{2}{3}$, von der, welche bei Anwendung von 50 CC. des Wassers im natürlichen Zustand entfärbt worden waren. Der Gehalt an Salpetersäure war also der nämliche; auch bei den wiederholtesten Versuchen mit anderen Brunnenwässern wurde in dem mit Chamäleon gekochten Wasser nur in wenigen Fällen ein geringes weniger gefunden, allermeist gleichviel, nie mehr. Von der Salpetersäure war also bei dem Mischen des natürlichen unveränderten Wassers mit der Schwefelsäure nichts zur Oxydation organischer Stoffe zersetzt worden.

Immerhin wird es gut sein, beide Titirungen zu machen, da beide in wenigen Minuten ausgeführt sind; wurde bei dem zweiten Versuche mit dem gekochten Wasser ein geringes weniger als $\frac{2}{3}$ gebraucht, so nimmt man das bei dem ersten Versuch — angestellt mit dem Wasser im natürlichen Zustand — erhaltene Resultat als das richtige an. — Salpetrige Säure entfärbt Indigolösung nicht. —

Die Titirungen sind endlich mit derselben Genauigkeit auszuführen, wenn man statt 50 CC. Wasser nur 25 CC. mit 50 CC. reiner concentrirter Schwefelsäure mischt; hierauf besonders aufmerksam zu machen, erschien mir nicht unwichtig bei dem erheblichen Verbrauch von reiner Säure.

Bei der Berechnung erscheint es am besten, für jedes untersuchte Wasser seinen Gehalt an wasserfrei gedachter Salpetersäure anzugeben.

Die Rechnung ist $x = \frac{a \cdot b}{c}$, wenn x angiebt, wie viel Gramm Salpetersäure in einem Liter des untersuchten Wassers, a die Zahl der verbrauchten CC. Indigolösung, b die Menge Salpetersäure in Milligrammen ausgedrückt, welcher 1 CC. Indigolösung entspricht, c die Anzahl CC., welche vom zu untersuchenden Wasser angewendet wurde (in den folgenden Beispielen ist $c = 50, 25, 20$ oder 10). Mit einer Indigolösung, von welcher 5,1 CC. entfärbt wurden durch ein Milligramm Salpetersäure (b also 0,196 Milligramm) wurden bei hiesigen Wässern folgende Salpetersäure-Gehalte gefunden:

	Angewandte Wasser- menge in CC. = c .	Verbrauchte Anzahl CC. der Indigo- lösung = a .	Im Liter sind Gramm Salpeter- säure = x .
a. Geraflusswasser	50	0,2	0,000
b. Gegrabene Brunnen.			
Römer-Apotheke	50	3,4	0,013
Fischmarkt	50	4,0	0,015
Brühlervorstadt Nr. 2120 .	50	2,8	0,011
Marktstrasse Nr. 2546 . .	25	4,3	0,033
Schwan-Apotheke	50	10,5	0,041
Johannisstrasse	50	16,0	0,062
Weissfrauengasse Nr. 1444 .	50	15,0	0,059
Webergasse	20	13,0	0,127
Pergamentergasse	20	14,0	0,137
Gärtnerei von Halt	10	8,5	0,157

Ueber die Fällung und Bestimmung des Mangans durch Anwendung von Schwefelammonium.

Von

Dr. Alexander Classen.

Vor einiger Zeit machte ich bei Analysen manganhaltiger Spiegel-eisen die Beobachtung, dass, als das Eisenoxyd nach der Methode von Herschel*) gefällt worden war, das bis auf circa 150 CC. concentrirte Filtrat, welches, neben Mangan, noch Kupfer, Nickel etc. enthielt, auf Zusatz von gelbem Schwefelammonium vollständig klar blieb. Nach 48stündigem Stehen hatte sich in den 3 verschiedenen Flüssigkeiten nur ein geringer Niederschlag, aus Schwefelkupfer und Schwefelnickel bestehend, abgeschieden. Die Nichtfällung des Mangans konnte ich mir damals kaum erklären; ich schrieb sie indess den grossen Mengen von Ammoniaksalzen zu, welche die Flüssigkeiten enthielten, versetzte deshalb die Filtrate mit Salzsäure, verdampfte zur Trockne, verflüchtigte in einer Platinschale die Ammoniaksalze und fällte schliesslich das Mangan mittelst Sodalösung. Die betreffenden Proben enthielten 8—10 p. C. Mangan. Kurz darauf, als ich wiederum in der Lage war, Spiegeleisen-Analysen auszuführen, nach derselben Methode verfuhr und mich desselben Schwefelammoniums bediente, erhielt ich wiederum keine Schwefelmangan-Niederschläge.

Das Schwefelammonium, welches ich zur Fällung des Mangans angewandt hatte, war ziemlich alt und von goldgelber Farbe. Dasselbe war nach der in Fresenius' Anleit. zur qualitativen Analyse p. 64 angegebenen Vorschrift bereitet, nur mit dem Unterschiede, dass schliesslich in circa 500 CC. Schwefelammonium 2—3 Gramme Schwefel gelöst wurden. Durch fortgesetzte Einwirkung der atmosphärischen Luft hatte sich neben dem mehrfach Schwefelammonium noch freies Ammoniak gebildet. Blei-, Silber-, Quecksilber- etc. Salze wurden aus ihren Lösungen durch das betreffende Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt. Gegen eine Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul (6 Milligramme Manganoxydul in 1 CC. Wasser) verhielt sich das betr. Schwefelammonium ganz eigenthümlich. Je nachdem ich nämlich den Manganlösungen ver-

*) Fresenius, Anl. z. quantitativen Analyse 1863. p. 464.

schiedene Mengen Salmiak hinzufügte, entstanden Schwefelmangan-Niederschläge oder nicht. Ich lasse hier einige Versuche folgen, welche ich damals mit dem betr. Schwefelammonium angestellt habe:

Mangan- lösung	Salmiak	Ammoniak	Schwefel- Ammonium	Wasser	Bemerkungen
1) 50CC.	2,5 Grm.	0,3 CC.	10 CC.	40CC.	Flüssigkeit trübte sich nach wenigen Minuten.
2) 50 >	5 >	0,3 >	10 >	40 >	Flüssigkeit verhielt sich wie 1.
3) 50 >	10 >	0,3 >	10 >	40 >	Flüssigkeit trübte sich nach 2 Stunden.
4) 50 >	20 >	0,3 >	10 >	50 >	Flüssigkeit trübte sich nach 5 Stunden.
5) 50 >	30 >	0,3 >	10 >	100 >	Flüssigkeiten waren nach 48 Stunden noch vollständig klar.
6) 50 >	30 >	0,3 >	25 >	100 >	

Nach 48stündigem Stehen wurden die Flüssigkeiten No. 1, 2 und 3 filtrirt und die getrockneten Niederschläge im Wasserstoffstrome geglüht. Hierbei ergaben sich folgende Gewichte:

1.	2.	3.
0,0323 Grm.	0,0222 Grm.	0,018 Grm. MnS
statt 0,368 Grm. Schwefelmangan.		

Die Flüssigkeiten 5 und 6 oxydirten sich bei längerem Stehen und schied sich nach und nach Manganoxydhydrat ab. Diese auffallenden Resultate veranlassten mich, das Verhalten von Schwefelammonium gegen Manganlösungen genauer zu prüfen und stellte ich zu diesem Zwecke nachfolgende Versuche an.

Die hierbei angewandten Flüssigkeiten hatten folgende Stärke:

Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul enthielt 0,006 Gramm Manganoxydul in 1 CC. Wasser.

Salmiaklösung enthielt 1 Theil Salz auf 2¹/₂ Theile Wasser.

Ammoniakflüssigkeit hatte ein spec. Gewicht von 0,894.

Das angewandte Einfach-Schwefelammonium war durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in 3 Theile Ammoniakflüssigkeit und durch Vermischen des Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniums mit 2 Theilen Ammoniak, hergestellt. Dasselbe enthielt kein freies Ammoniak.

Das unten angeführte mehrfach Schwefelammonium war durch Auflösung von 2 Grm. gefälltem Schwefel in 100 CC. des obigen Einfach-Schwefelammoniums bereitet.

I.

Verhalten von Einfach-Schwefelammonium gegen Manganlösung bei Anwesenheit von Chlorammonium.

Mangan- lösung	Salmiak	Schwefel- Ammonium	Wasser	Bemerkungen
1) 0,5 CC.	—	0,5 CC.	20 CC.	Sehr geringer Niederschlag.
2) 0,5 »	1 CC.	0,5 »	20 »	Niederschlag entstand sofort.
3) 0,5 »	2 »	0,5 »	18 »	Verhielt sich wie 2.
4) 0,5 »	5 »	0,5 »	15 »	desgl.
5) 0,5 »	12 »	0,5 »	8 »	Niederschlag entstand allmählicher.
6) 0,5 »	20 »	0,5 »	—	Flüssigkeit trübte sich sofort, Niederschlag setzte sich aber langsamer ab.

Nach 12stündigem Stehen wurden die Flüssigkeiten filtrirt und die Schwefelmangan-Niederschläge im Wasserstoffstrome geglüht. Das Mangan war in den Flüssigkeiten No 2—6 quantitativ gefällt.

II.

Verhalten von Mehrfach-Schwefelammonium gegen Manganlösung bei Anwesenheit von Salmiak.

1) 0,5 CC.	1 CC.	0,5 CC.	20 CC.	Niederschlag entstand sofort.
2) 0,5 »	2 »	0,5 »	18 »	desgl.
3) 0,5 »	5 »	0,5 »	15 »	desgl.
4) 0,5 »	12 »	0,5 »	8 »	Flüssigkeit trübte sich sofort.
5) 0,5 »	20 »	0,5 »	—	Flüssigkeit blieb eine Minute klar und trübte sich dann allmählig.

Nach 12stündigem Stehen waren sämtliche Flüssigkeiten quantitativ gefällt.

III.

Verhalten von ammoniakhaltigem Einfach-Schwefelammonium gegen Manganlösung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salmiak.

a. Mischung von 10 CC. Einfach-Schwefelammonium mit 2 CC. Ammoniak.

1) 0,5 CC.	—	0,5 CC.	20 CC.	Flüssigkeit trübte sich schwach.
2) 0,5 »	1 CC.	0,5 »	20 »	Niederschlag entstand sofort.
3) 0,5 »	2 »	0,5 »	18 »	desgl.
4) 0,5 »	5 »	0,5 »	15 »	desgl.
5) 0,5 »	12 »	0,5 »	8 »	desgl.
6) 0,5 »	20 »	0,5 »	— »	Flüssigkeit trübte sich sofort, Niederschlag setzte sich jedoch langsamer ab.

Nach 12stündigem Stehen waren die Flüssigkeiten von 2—6 quantitativ gefällt.

b. Mischung von 10 CC. Einfach-Schwefelammonium mit 10 CC. Ammoniak.

Mangan- lösung	Salmiak	Schwefel- Ammonium	Wasser	Bemerkungen
1) 0,5 CC.	1 CC.	0,5 CC.	20 CC.	Niederschlag entstand sofort.
2) 0,5 >	2 >	0,5 >	18 >	desgl.
3) 0,5 >	5 >	0,5 >	15 >	desgl.
4) 0,5 >	12 >	0,5 >	8 >	Flüssigkeit trübte sich allmählicher. Flüssigkeit fing nach einer halben Minute an, sich allmählich zu trüben.
5) 0,5 >	20 >	0,5 >	— >	

Fällungen nach 12 Stunden quantitativ.

c. Mischung von 10 CC. Einfach-Schwefelammonium mit 25 CC. Ammoniak.

1) 0,5 >	1 >	1 >	20 >	Niederschlag entstand sofort.
2) 0,5 >	2 >	1 >	18 >	desgl.
3) 0,5 >	5 >	1 >	15 >	Niederschlag entstand allmählicher. Niederschlag entstand nach 5 Minuten ganz allmählich.
4) 0,5 >	8 >	1 >	12 >	
5) 0,5 >	12 >	1 <	8 <	Flüssigkeit trübte sich nach 8 Minuten.
6) 0,5 >	20 >	1 >	— >	Flüssigkeit trübte sich nach 10 Minuten.

Mit Ausnahme der Flüssigkeiten No. 5 und 6 waren sämtliche nach 18stündigem Stehen quantitativ gefällt.

IV.

Verhalten von ammoniakhaltigem Mehrfach-Schwefelammonium gegen Manganlösung bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salmiak.

a. Mischung von 10 CC. Schwefelammonium mit 2 CC. Ammoniak.

1) 0,5 >	1 >	0,5 <	20 >	Niederschlag entstand sofort.
2) 0,5 >	2 >	0,5 >	18 >	desgl.
3) 0,5 >	5 >	0,5 >	15 >	Flüssigkeit trübte sich allmählicher. Flüssigkeit trübte sich nach 1 Minute allmählich.
4) 0,5 >	8 >	0,5 >	12 >	
5) 0,5 >	12 >	0,5 >	8 >	Trübte sich nach 3 Minuten langsam.
6) 0,5 >	20 >	0,5 >	— >	Trübte sich nach 8 Minuten langsam.

Nach 48stündigem Stehen waren die Flüssigkeiten No. 1, 2, 3 und 4 quantitativ gefällt.

b. Mischung von 10 CC. Mehrfach-Schwefelammonium mit 10 CC. Ammoniak.

Mangan- lösung Salmiak	Schwefel- Ammonium	Wasser	Bemerkungen
1) 0,5 CC. 1 CC.	0,5 CC.	20 CC.	Niederschlag bildete sich sofort.
2) 0,5 > 2 >	0,5 >	18 >	desgl.
3) 0,5 > 5 >	0,5 >	15 >	Trübte sich nach 2 Minuten langsam.
4) 0,5 > 8 >	0,5 >	12 >	Trübte sich nach 3 Minuten langsam.
5) 0,5 > 12 >	0,5 >	8 >	Trübte sich nach 5 Minuten langsam.
6) 0,5 > 20 >	0,5 >	—	Trübte sich nach 10 Minuten langsam.

c. Mischung von 10 CC. Mehrfach-Schwefelammonium mit 25 CC. Ammoniak.

1) 0,5 > 1 >	1 >	20 >	Niederschlag entstand sofort.
2) 0,5 > 2 >	1 >	18 >	Flüssigkeit trübte sich allmählich.
3) 0,5 > 5 >	1 >	15 >	Flüssigkeit trübte sich nach 5 Minuten.
4) 0,5 > 8 >	1 >	12 >	Flüssigkeit trübte sich nach 25 Minuten.
5) 0,5 > 12 >	1 >	8 >	Flüssigkeit trübte sich nach 32 Minuten.
6) 0,5 > 20 >	1 >	—	Flüssigkeit trübte sich nach 60 Minuten.

Nach 14stündigem Stehen war nur Probe No. 1 quantitativ gefällt.

d. Mischung von 10 CC. Mehrfach-Schwefelammonium, 20 CC. Wasser und 10 CC. Ammoniak.

1) 0,5 > 1 >	0,5 >	20 >	Niederschlag entstand sofort.
2) 0,5 > 3 >	0,5 >	17 >	Flüssigkeit trübte sich allmählich.
3) 0,5 > 5 >	0,5 >	15 >	Flüssigkeit trübte sich nach 2 Minuten.
4) 0,5 > 8 >	0,5 >	12 >	Flüssigkeit trübte sich nach 5 Minuten.
5) 0,5 > 12 >	0,5 >	8 >	Flüssigkeit trübte sich nach 15 Minuten.
6) 0,5 > 20 >	0,5 >	—	Flüssigkeit trübte sich nach 20 Minuten.

Die Proben No. 1 — 4 incl. waren nach 12stündigem Stehen quantitativ gefällt. Bei den Proben 5 und 6 hatte sich nur $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{4}$ des vorhandenen Mangans abgeschieden.

e. Mischung von 10 CC. Mehrfach-Schwefelammonium , 20 CC. Wasser und 20 CC. Ammoniak.

Mangan- lösung	Salmiak	Schwefel- Ammonium	Wasser	Bemerkungen
1) 0,5 CC.	1 CC.	0,5 CC.	20 CC.	Niederschlag entstand sofort.
2) 0,5 »	2 »	0,5 »	18 »	Flüssigkeit trübte sich nach 1 Minute.
3) 0,5 »	3 »	0,5 »	17 »	Flüssigkeit trübte sich nach 5 Minuten.
4) 0,5 »	12 »	0,5 »	8 »	Flüssigkeit trübte sich nach 20 Minuten.
5) 0,5 »	20 »	0,5 »	—	Flüssigkeit trübte sich nach 35 Minuten.

Nach 12stündigem Stehen waren nur die Flüssigkeiten 1—3 incl. quantitativ gefällt.

V.

Verhalten von Einfach-Schwefelammonium gegen Manganlösung bei Anwesenheit verschiedener Mengen Salmiak und Ammoniak.

Mangan- lösung	Salmiak	Ammoniak	Schwefel- Ammonium	Wasser	Bemerkungen
1) 0,5 »	1 »	1 »	0,5 »	18 »	Niederschlag sofort.
2) 0,5 »	1 »	5 »	0,5 »	15 »	Sehr geringer Niederschlag.
3) 0,5 »	5 »	1 »	0,5 »	15 »	Niederschlag sofort.
4) 0,5 »	10 »	1 »	0,5 »	10 »	desgl.
5) 0,5 »	15 »	1 »	0,5 »	5 »	Trübte sich allmählicher.
6) 0,5 »	0,5 »	3 »	0,5 »	17 »	Niederschlag entstand sofort.
7) 0,5 »	1 »	3 »	0,5 »	16 »	desgl.
8) 0,5 »	5 »	3 »	0,5 »	12 »	Trübte sich allmählicher.
9) 0,5 »	10 »	3 »	0,5 »	7 »	Trübte sich nach 1 Minute.
10) 0,5 »	15 »	3 »	0,5 »	—	Trübte sich nach 3 Minuten.

Nach 18stündigem Stehen waren die Flüssigkeiten No. 1, 3, 4, 5, 6, 7 quantitativ gefällt.

VI.

Verhalten von Mehrfach-Schwefelammonium gegen Manganlösung bei gleichzeitiger Anwesenheit verschiedener Mengen Salmiak und Ammoniak.

1) 0,5 »	1 »	1 »	0,5 »	18 »	Niederschlag entstand sofort.
----------	-----	-----	-------	------	-------------------------------

Mangan- lösung	Salmiak	Ammoniak	Schwefel- Ammonium	Wasser	Bemerkungen
2) 0,5 CC.	5 CC.	1 CC.	0,5 CC.	15 CC.	Trübte sich nach 2 Minuten.
3) 0,5 >	10 >	1 >	0,5 >	10 >	Trübte sich nach 5 Minuten.
4) 0,5 >	10 >	— >	0,5 >	10 >	Trübte sich sofort.
5) 0,5 >	15 >	1 >	0,5 >	5 >	Trübte sich nach 10 Minuten sehr langsam.
6) 0,5 >	0,5 >	3 >	0,5 >	17 >	Trübte sich sofort stark.
7) 0,5 >	1 >	3 >	0,5 >	17 >	Trübte sich nach 5 Minuten sehr langsam.
8) 0,5 >	5 >	3 >	0,5 >	12 >	Trübung trat nach 2 Stunden ein, bei längerem Stehen wurde dieselbe nicht stärker.
9) 0,5 >	10 >	3 >	0,5 >	7 >	Beide Flüssigkeiten waren nach 48 Stunden noch vollständig klar. Die Flüssigkeiten waren von Schwefelammonium gelb gefärbt.
10) 0,5 >	15 >	3 >	0,5 >	— >	

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass das Mangan unter Umständen durch Schwefelammonium nicht gefällt wird und zwar lassen sich daraus folgende speciellere Schlüsse ziehen:

1) Salmiak befördert die Fällung des Mangans, bei Anwendung von Einfach-Schwefelammonium. *) Enthält die Manganlösung jedoch einen sehr grossen Ueberschuss an Salmiak, so wird die quantitative Abscheidung des Mangans durch Einfach-Schwefelammonium nach Zeitdauer deutlich verzögert. (Versuch I.)

2) Enthält die Manganlösung neben Salmiak kaustisches Ammoniak, so wird die quantitative Abscheidung des Mangans durch Einfach-Schwefelammonium ebenfalls nach Zeitdauer verzögert, wenn die Flüssigkeit einen grossen Ueberschuss an Salmiak enthält. Je mehr Ammoniak man der zu fällenden Manganlösung zufügt, desto weniger Salmiak ist erforderlich, um die quantitative Abscheidung des Mangans nach Zeitdauer zu verzögern. — Enthält die Flüssigkeit einen grösseren Ueberschuss an Ammoniak, so kann das Mangan unter Umständen aus seinen Lösungen durch Einfach-Schwefelammonium nicht mehr quantitativ gefällt werden. **) (Versuch V.)

*) Siehe auch Fresenius Versuche in Journ. f. pract. Chem. Bd. 82 p. 265.

**) Fresenius ib, p. 267.

3) Ammoniakhaltiges Einfach-Schwefelammonium kann Mangan aus seinen Lösungen, bei Gegenwart von Salmiak, quantitativ fällen. Ist Salmiak im grossen Ueberschusse vorhanden, so wird die quantitative Abscheidung des Mangans nach Zeitdauer verzögert. Wendet man ein Einfach-Schwefelammonium an, welches viel Ammoniak enthält (Versuch III., c) und enthält die Manganlösung einen grossen Ueberschuss an Salmiak, so wird dieselbe durch Schwefelammonium nicht mehr quantitativ gefällt. (Versuch III. c, 5 u. 6.)

4) Mehrfach-Schwefelammonium fällt das Mangan aus seinen Lösungen, bei Gegenwart von Salmiak, quantitativ heraus. Ist ein grosser Ueberschuss an Salmiak zugegen, so wird die quantitative Abscheidung nach Zeitdauer verzögert. (Versuch II.)

5) Enthält die Manganlösung neben Salmiak noch freies Ammoniak, so kann die Fällung durch Mehrfach-Schwefelammonium vollständig verhindert werden. (Versuch VI.)

6) Durch ammoniakhaltiges Mehrfach-Schwefelammonium wird das Mangan aus seinen Lösungen, bei Gegenwart von überschüssigem Salmiak, nicht quantitativ gefällt.

Will man daher das Mangan, behufs quantitativer Bestimmung oder Trennung, durch Schwefelammonium fällen, so gelingt dies am vollständigsten und raschesten, wenn man sich des ammoniakfreien Einfach-Schwefelammoniums bedient und jeden Ueberschuss an Salmiak und Ammoniak vermeidet.

Ich hoffe das Verhalten von Mehrfach-Schwefelammonium etc. noch gegen andere Metalllösungen zu versuchen und behalte mir hieüber nähere Mittheilungen vor.

Aachen, September 1869.

Verwerthung molybdänsäurehaltiger Flüssigkeiten von Phosphorsäurebestimmungen.

Von

Dr. F. Muck.

Der ziemlich hohe Preis der Molybdänsäure macht deren Wiedergewinnung bei einem Verbrauch von etlichen Pfunden pro Jahr schon recht wünschenswerth.

Der Wiedergewinnung der Molybdänsäure als solcher stehen mancherlei Inconvenienzen entgegen, als da sind: grosse Flüssigkeitsmengen, grosse Mengen von Säure, Ammoniaksalzen und anderweite Bestandtheile verschiedenster Art. Umständlich oder unrentabel, wie ich alle Wiedergewinnungsmethoden fand, die mir mündlich verschiedenerseits mitgetheilt worden sind, aber wohl ernstlich nie recht in Anwendung gekommen sein mögen, sah ich von der Molybdänsäure als solcher ab, und wandte mich der Regenerirung des üblichen Reagens selbst zu, welches auf 1 Th. Molybdänsäure 4 Th. Ammoniak und 15 Th. Salpetersäure enthält.

Trotz der bekannten (aber nur bei der Analyse bedeutend zu nennenden) Löslichkeit des gelben Niederschlags von phosphormolybdänsaurem Ammoniak in allen möglichen Salzlösungen, versuchte ich doch von demselben auszugehen, weil die Verbindung sich leicht hinreichend rein darstellen lässt, und — wie ich bei oftmals wiederholten Versuchen fand — der Verlust an Molybdänsäure selten mehr als pp. 10 pCt. beträgt. Dieser Verlust ist gering zu nennen gegenüber der so zu sagen kostenlosen Regeneration des Reagens, wie ich sie seit geraumer Zeit in folgender Weise vornehme.

Die sauren Filtrate (vom gelben Niederschlag) werden mit den ammoniakalischen (von der phosphorsauren Ammoniakmagnesia) gemischt. Der Gesamtgehalt an Molybdänsäure ist bekannt, soferne man mit gemessenen Mengen der Fällungsflüssigkeit gearbeitet hat. Zu der Lösung setzt man eine ausreichende Menge phosphorsaures Natron (etwa 1 Phosphorsäure auf 30 Molybdänsäure) und lässt 24 Stunden in mässiger Wärme stehen. Den gut abgesetzten Niederschlag wäscht man einige Male mit Wasser, bis die überstehende Flüssigkeit milchig getrübt zu bleiben anfängt, was nach Entfernung der meisten fremden Salze und der freien Säure einzutreten pflegt.

Der Niederschlag wird im Wasserbad getrocknet und gewogen. Man nimmt darin ein Minimum von 90 pCt. Molybdänsäure an, und wägt nun die vierfache Menge Ammon und die fünfzehnfache an Salpetersäure (von der Molybdänsäure) ab, oder mit andern Worten, auf 100 Theile gelben Niederschlag 360 Th. Ammoniak und 1350 Th. Salpetersäure, sowie ferner 2—3 Th. reine Magnesia. Der gelbe Niederschlag wird in der geringst möglichen Menge (vom abgewogenen) Ammoniak, die Magnesia in der erforderlichen Salpetersäure gelöst. Die beiden letztgenannten Lösungen giesst man zusammen, filtrirt nach hinreichendem Stehen die phosphorsaure Ammoniakmagnesia ab, wäscht diese unter Anwendung einer Bunsen'schen Pumpe mit dem Rest des Ammoniaks aus, und giesst das ammoniakalische Filtrat in die Hauptmenge der Salpetersäure. Nach

langer Zeit scheidet sich hierbei eine geringe Menge des gelben Niederschlages aus, von welchem abfiltrirt, die Lösung zum Wiedergebrauch fertig ist, und bei obiger Annahme von nur 90 pCt. Molybdänsäure im gelben Niederschlag, eher etwas mehr als 5 pCt. Molybdänsäure enthält.

Bonn, im Juli 1869.

Concentrirte Schwefelsäure als Reagens auf Molybdänsäure.

Von

Dr. Schönn in Stettin.

Fügt man zu dem in einem kleinen Porcellannäpfchen befindlichen Pulver von Molybdänsäure oder von Ammonium —, Natrium —, Blei —, Baryummolybdänat etwas concentrirte Schwefelsäure, so dass das Pulver etwas mehr als befeuchtet ist, erwärmt über der Spirituslampe eine kurze Zeit, bis die Schwefelsäure eben zu verdampfen beginnt, und lässt erkalten, so erhält man eine prächtig blau gefärbte Masse. Vergleicht man die Farbe mit Pinkertsblau, Kobaltblau und Ultramarin, so wird man sie dem letztern Blau am ähnlichsten finden. Erhitzt man fortgesetzt, bis die Schwefelsäure verdampft ist, so oxydirt sich die Masse an der Luft wieder und die Färbung geht dann natürlich wieder verloren. Man kann dann wieder mit concentrirter Schwefelsäure erhitzen.

Diese Reaction ist äusserst empfindlich. Von Molybdänsäure braucht man nur einige feine Körnchen anzuwenden, muss das Schälchen dann aber nach kurzem Erhitzen von der Flamme entfernen, vollständig erkalten lassen und sehen, ob Färbung eingetreten; ist dies nicht geschehen, erhitzt man wieder. Natürlich kann man in diesem Falle nur einige kleine blaue Pünktchen erwarten. — Ein Milligramm Ammonium —, Natrium —, Baryummolybdänat gibt sehr deutliche Reaction.

Bei etwas grösseren Mengen, z. B. 10 Milligramm Ammoniummolybdänat kann man auch bei gewöhnlicher Temperatur Blaufärbung erhalten. Man setzt wie oben concentrirte Schwefelsäure und darauf einen

oder einige Tropfen absoluten Alkohol zu dem Pulver. Sobald der Alkohol zugesetzt worden, tritt Blaufärbung ein. Die Wirkung des Alkohols rührt vielleicht daher, dass er der Schwefelsäure Wasser entzieht. Doch ist zu bemerken, dass diese Blaufärbung sehr unbedeutend und in keiner Weise mit der prachtvollen Reaction zu vergleichen ist, die man durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erhält. Beim Molybdänbleierz erhielt ich nach Zusatz von Schwefelsäure mit Alkohol keine Blaufärbung. Dieselbe trat aber ein, als ich den in grösserer Menge zugesetzten Alkohol abbrannte. Uebrigens genügen schon einige Körnchen dieses Minerals, um beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure die Reaction hervorzubringen.

Noch grössere Mengen, z. B. 30 Milligramm Ammoniummolybdänat, mit concentrirter Schwefelsäure versetzt, geben nach Zusatz von etwas pulverisirtem Zucker nach einiger Zeit Blaufärbung. —

Handelt es sich um Molybdänsäure in Lösung, so hat man nur nöthig, abzdampfen und den trocknen Rückstand wie oben angegeben zu behandeln. Molybdänglanz muss man vorher glühen, um Molybdänsäure zu erhalten.

Titansäure, Wolframsäure, Vanadinsäure geben keine ähnliche Reaction.

Stettin, den 1. August 1869.

Aufschliessung mittelst Natriums oder Kaliums.

Von

Dr. Schönn in Stettin.

Fast alle in Wasser und in einfachen Säuren unauflöslichen Substanzen, die Silicate, die Kieselfluorverbindungen, z. B. der Topas, alle Schwefelverbindungen, alle schwefelsauren Verbindungen, wie Baryumsulphat, Strontiumsulphat, die Cyanverbindungen, Chromoxyd und, was wichtiger ist, Chromeisenstein, der krystallisirte Zinnstein, der nicht einmal durch Schmelzen mit Alkalicarbonat oder Kaliumbisulphat zerlegt wird, die Titanate, Molybdäniate, Wolframate lassen sich nach einer und derselben

Methode, die ich für den speciellen Fall des Nachweises von Schwefel bereits im ersten Hefte dieses Jahrganges (p. 51) angegeben, aufschliessen; und da nach dieser Methode manche Stoffe, z. B. Titan, Molybdän, Wolfram, sich überhaupt der Wahrnehmung nicht entziehen können, auch wenn man nicht darauf ausgeht, dieselben aufzusuchen, ferner die Cyanverbindungen sich gleich von vornherein als solche zu erkennen geben, so möchte ich vorschlagen, die Methode allgemein bei qualitativen Mineralanalysen, bei zu prüfenden Niederschlägen, und, wenn es sich um Analysen von Flüssigkeiten handelt, bei den im Laufe derselben entstehenden unlöslichen Verbindungen anzuwenden.

Zur Reduction dient ein cylindrischer Stahliegel von etwa $1\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser und Höhe, den man aus einem Stück, ohne Löthstellen, und so dünnwandig drehen lässt, dass er in der Flamme der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzuge leicht glühend wird. Der fein polirte Tiegel lässt sich vollkommen blank erhalten. Den Deckel bildet eine polirte Stahlscheibe, deren Durchmesser denjenigen des Tiegels etwas übertrifft. Bei kleineren Quantitäten, z. B. zu prüfenden Niederschlägen, wählt man einen solchen von weit geringeren Dimensionen, oder kleine, dünnwandige Glasröhren. — Auf den Boden des Tiegels legt man einige platte Stücke Natrium, darauf schüttet man die zu untersuchende, pulverisirte, trockene Substanz, und darüber kann man wieder eine dünne Natriumschicht bringen. Aus wasserhaltigen Stoffen ist das Wasser vorher durch Erhitzen zu entfernen. Bei aufgelegtem Deckel erhitzt man in der Flamme, bis die Reduction unter lebhafterm Erglügen des untern Theils des Tiegels vor sich gegangen. Sogleich entfernt man den Tiegel von der Flamme und lässt erkalten; darauf öffnet man ihn und lässt tropfenweise Wasser hineinfallen, um eine zu lebhafte Verbrennung des überschüssigen Natriums und ein Verspritzen des Inhalts zu vermeiden. Da der Tiegel etwas angegriffen wird, muss man eine kleine Probe in einer Glasröhre reduciren und auf Eisen (und zugleich auf Chrom aus einem unten angegebenen Grunde) untersuchen.

Nachdem man den Inhalt des Tiegels nur so weit verdünnt hat, dass er sich bequem filtriren lässt, bringt man ihn auf ein Filter, und erhält dann im alkalischen Filtrate jedesmal die negativen Bestandtheile mit Natrium verbunden, also Schwefelnatrium, Cyannatrium, Chlornatrium, Natriumchromat, Natriumsilicat, — Molybdäniat, — Wolframiat, ferner alles in Natronlauge Lösliche. Will man Natrium nachweisen, so muss man mit Kalium aufschliessen.

Auf dem Filter bleiben die Metalle als solche oder als Oxyde und bei Titanaten, Molybdänaten und Wolframaten niederere Oxydationstufen

als die betreffenden Säuren sind. Die grösste Menge des entstandenen Siliciums bleibt auf dem Filter zurück, während sich ein geringerer Theil in der Natronlauge löst, aber genügend, um ihn im alkalischen Filtrate als Natriumsilicat zu finden. Ebenso ist leicht ersichtlich, dass es auf die Menge des überschüssigen Natriums ankommt und auf die Zeit, die man bis zum Filtriren vergehen lässt, wie viel Aluminium sich in der Natronlauge löst und im Filtrat als Natriumaluminat vorhanden ist. Was sich nicht gelöst hat, erhält man später im sauren Filtrat. Der Gang der Analyse fordert, dass man das alkalische Filtrat mit Nitroprussidnatrium auf Schwefel untersucht, und einen Theil mit Salzsäure behandelt.

Nachdem man gut ausgewaschen, behandelt man den Rückstand auf dem Filter der Reihe nach mit Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser, je nach dem Ergebniss der Prüfung des alkalischen Filtrats. Enthielt nämlich die Substanz Schwefel, so bildet sich Schwefelnatrium und beim Behandeln der reducirten Masse mit Wasser konnten Schwefelmetalle entstanden sein, welche die Anwendung von Königswasser erfordern. Zweckmässig ist es, sich erst beide Filtrate, das alkalische und das salzsaure zu verschaffen und dann zu analysiren, wie sich unten bei der Titan-, Molybdän- und Wolframsäure zeigen wird. Kalk findet man zum grössten Theil im sauren Filtrat. Bei Kohlensäure enthaltenden Substanzen z. B. Spatheisenstein, wird Kohle abgeschieden. Reines Eisencarbonat gibt Kohle und Eisenpulver.

Von Interesse ist das Verhalten des Chromoxyds und des Chromeiseneisens. Ist Natrium im Ueberschuss vorhanden, so findet vollständige Reduction zu Chrom statt; ist Natrium dagegen in ungenügender Menge vorhanden, so erhält man im alkalischen Filtrat Natriumchromat. Man kann demnach bei der Prüfung auf Eisen in einem Glasröhrchen Natrium in geringer Menge zusetzen und zugleich auf Chrom prüfen. Ist es zugegen, so erhält man dann sicher in dem mit Salpetersäure neutralisirten (alkalischen) Filtrat durch Silbernitrat oder Mercuronitrat einen reichlichen purpurrothen oder ziegelrothen Niederschlag.

Sollte man in Kieselsäure enthaltenden Verbindungen diese nicht in genügender Menge im alkalischen Filtrat erhalten haben, welcher Fall wohl kaum eintreten wird, so könnte man den in Säuren unlöslichen, schliesslichen Rückstand von Silicium mit Natronlauge anhaltender behandeln.

Noch möchte ich darauf aufmerksam machen, dass die schwefelsauren Verbindungen nicht etwa zu Schwefelmetallen reducirt wer-

den. Das Natrium hat eine so starke Neigung, sich mit Schwefel zu verbinden, dass selbst Schwefelbaryum und Schwefelcalcium zersetzt werden, und dass sich in allen Fällen, wo überhaupt Schwefel in einer Verbindung enthalten ist, derselbe mit dem Natrium zu Schwefelnatrium verbindet.

Chlornatrium, Chlorkalium, Cyannatrium, Cyankalium, Schwefelnatrium werden durch Natrium nicht verändert, wie zu erwarten ist. Da diese Stoffe in Wasser löslich sind, hat dieser Umstand für den gegenwärtigen Zweck keine Bedeutung.

Die bei Gegenwart von Natriumdämpfen entstehende röthliche Färbung des Steinsalzes, von der Le Roux in einer optischen Abhandlung [Comptes Rendus. tome LXVII. No. 21.] spricht und über deren Natur er ungewiss ist, rührt von Schwefelnatrium her, dessen Entstehen die schwefelsauren Salze des Steinsalzes bedingen.

Fluor hat stärkere Verwandtschaft zum Calcium als zum Natrium, so dass Fluorcalcium nicht aufgeschlossen wird. Bei Cyanverbindungen erhält man allemal in dem alkalischen Filtrate Cyanalkalimetall, das sich schon für sich durch seinen Geruch als solches zu erkennen gibt, so dass man, wenn man bei einer Analyse mit dieser Aufschliessung beginnt, sogleich erfährt, ob man es mit einer Cyanverbindung zu thun hat. Aus diesem Grunde ist es gut, ein möglichst concentrirtes alkalisches Filtrat zu haben. Ob es eine Nitroprussidverbindung, lehrt dann die Prüfung einiger Körnchen der Substanz mit Schwefelammonium, denn nicht bloss die löslichen Nitroprusside, wie man (vgl. v. Gorup-Besanez, Organische Chemie. Dritte Auflage. p. 434.) anzunehmen scheint, sondern überhaupt Nitroprusside geben mit Schwefelammonium prachtvolle Violettfärbung. — Das alkalische Filtrat dient dann nur zum Nachweise des Cyans und des Alkalis, das möglicherweise in der Substanz war. Ferrocyankalium gibt mit Natrium behandelt im alkalischen Filtrat Cyankalium und Cyannatrium. Das Kalium lässt sich hierin nach Zusatz von Salzsäure durch Platinchlorid vorzüglich nachweisen. Will man das alkalische Filtrat auf Natrium prüfen, so muss man natürlich Kalium zum Aufschliessen anwenden. Obwohl nun das alkalische Filtrat auch die Metalle in Verbindung mit Cyan enthält, so werden dieselben hierin nicht nachgewiesen, weil dies ja eben Schwierigkeiten macht. Die Reduction mit Natrium bewirkt nämlich gerade, dass die Metalle als solche zum grössten Theile abgeschieden werden. Man hat also auf dem Filter Eisen, Kupfer, Zink, Quecksilber u. s. w. metallisch. — Um störenden Wirkungen des Cyanalkalimetalls u. s. w. bei der späteren Behandlung mit Säuren vorzubeugen, ist es gut, einmal

bei der Aufschliessung Natrium im Ueberschusse anzuwenden und dann gut auszuwaschen, nachdem man das alkalische Filtrat gewonnen. Hatte man nicht genügend ausgewaschen, so erhält man z. B. beim Nitroprussidnatrium bei der Behandlung des Eisenrückstandes mit Säuren ein blaues Filtrat. Allein auch so lässt sich das Eisen leicht nachweisen; nur muss man sehr wenig von der blauen Flüssigkeit anwenden, z. B. nur einen Tropfen auf mit Rhodannatrium befeuchtetes Filtrirpapier bringen. — Beim Cyanquecksilber findet man am Boden des Tiegels, nachdem man Wasser zugesetzt, gewöhnlich ein zusammenhängendes Stück Natriumamalgam. Die heftigere Reduction erklärt sich eben bei dieser Verbindung aus dem Umstande, dass beim Erhitzen mit Natrium nicht allein Cyannatrium gebildet wird, sondern dass sich auch das ausgeschiedene Quecksilber mit dem überschüssigen Natrium zu Amalgam verbindet.

Der Nachweis des Titans, Molybdäns und Wolframs ist nach dieser Methode ausserordentlich leicht. Achtet man nämlich einmal auf die Farbe des alkalischen Filtrats, auf die Erscheinungen beim Neutralisiren und Uebersättigen dieses Filtrats mit Salzsäure, dann auf die Farbe desjenigen Filtrats, das man durch die Behandlung des Rückstandes mit Chlorwasserstoffsäure erhält, und das ich kurz das salzsaure Filtrat nennen will, so wird man schon mit ziemlicher Sicherheit auf die Anwesenheit des Titans, Molybdäns und Wolframs schliessen können, und wenn auch dies nicht, wird doch wenigstens die Aufmerksamkeit auf diese drei Stoffe gelenkt. Tantalsäure und Niobsäure geben keine ähnlich gefärbten Filtrate.

Titansäure Verbindungen, z. B. Rutil, Titaneisen, Sphen, geben ein farbloses alkalisches Filtrat. Dagegen ist das salzsaure Filtrat dunkelrosa. Kochen des Pulvers mit Salzsäure beschleunigt die Lösung und in Folge dessen tritt schnellere Färbung ein. Die Rosafärbung erklärt sich wohl so. Wenn das alkalische Filtrat gewonnen und die Masse ausgewaschen worden, enthält der Rückstand Eisen im metallischen, pulverförmigen Zustande und Titan auf einer niedrigeren Oxydationsstufe als die Titansäure ist. Die Salzsäure löst die Titanverbindung auf und würde dieselbe auf der Oxydationsstufe der Titansäure enthalten, wenn nicht das anwesende metallische Eisen diese reducirte und so die schöne dunkelrosa Färbung hervorbrächte. Unterstützt wird diese Ansicht durch den Umstand, dass, sobald man wiederholt mit Chlorwasserstoffsäure behandelt hat, das Filtrat nicht mehr gefärbt erscheint, obwohl sich Titansäure aus demselben ausfällen lässt. — Das rosafarbene salzsaure Filtrat wird, nachdem ein Theil desselben so stark verdünnt wor-

den, dass es kaum gefärbt erscheint, durch anhaltendes Kochen milchig getrübt; dasselbe geschieht schneller nach Zusatz von schwefligsaurem Natron. Nachdem die rosafarbene Lösung 24 Stunden gestanden, verhielt sie sich wie eine Titansäurelösung. Galläpfelaufguss gab darin einen orangerothern, Ferrocyankalium einen wegen des Eisengehalts grünen Niederschlag.

Nachdem so die Anwesenheit der Titansäure nachgewiesen, kommt es darauf an, dieselbe vollständig auszufällen. Die bis jetzt angegebenen Methoden sind umständlich und unbequem, da die Titansäure milchig durchs Filter geht. Ich habe nun gefunden, dass, wenn man nahezu mit kohlensaurem Natron neutralisirt (nachdem durch einige Tropfen Salpetersäure das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt worden, um es zugleich zu fällen) und dann mit essigsaurem Natron kocht, alle Titansäure zugleich mit dem Eisen gefällt wird. Der Niederschlag von Titansäure und Eisenoxyd lässt sich gut abfiltriren und man erhält ein vollkommen klares Filtrat. In diesem lässt sich keine Titansäure mehr nachweisen. Der geglühte und pulverisirte Niederschlag, der die Farbe des pulverisirten Rutil hat, wird bei wiederholter Behandlung mit kochender Salzsäure, die das Eisen, wenn auch langsam, auflöst, immer heller, so dass man zuletzt wohl ziemlich reine Titansäure erhalten würde, wenn man das Verfahren lange Zeit fortsetzte.

Das alkalische Filtrat des Titaneisens wird durch Uebersättigung mit Salzsäure getrübt. Nach 24 Stunden hatte sich ein unbedeutender Niederschlag abgesetzt, der sich als Titansäure ergab. —

Die Erscheinungen, durch welche man vorläufig auf die Anwesenheit des Molybdäns aufmerksam wird, sind etwas verschieden, je nachdem das Mineral Schwefelmolybdän oder Molybdänsäure enthält. Diesen Unterschied bietet das alkalische Filtrat. Bei den Molybdänsäure enthaltenden Stoffen ist das alkalische Filtrat fast farblos. Salzsäure zum alkalischen Filtrat gesetzt bewirkt erst einen Niederschlag, der sich aber im Ueberschuss der Salzsäure zur grünen Flüssigkeit löst. Das alkalische Filtrat des Molybdänglanzes dagegen ist bräunlich im Trichter, färbt sich jedoch in Folge von Oxydation grün, sobald es aus diesem in das darunter stehende Gefäss gelangt. — Das salzsaure Filtrat ist in beiden Fällen zuerst wohl stets bräunlich oder grünlich, wegen des Eisengehalts, darauf färbt sich das Filter stellenweise schön blau, und es erscheint blaues Filtrat. — Das alkalische Filtrat des Molybdänglanzes gibt den Schwefelgehalt oft schon durch Schwefelwasserstoffgeruch zu erkennen. Nachdem man so auf Molybdän geführt worden, weist man dasselbe in folgender Weise nach. Handelt es sich um Molybdänsäure

enthaltende Stoffe und hatte man das ganze alkalische Filtrat mit Salzsäure übersättigt und so eine grüne Flüssigkeit erhalten, so neutralisirt man mit Ammoniak (wodurch die Färbung bläulich wird und beim Kochen verschwindet). Darauf fällt man mit Chlorbaryum und erhält einen weissen Niederschlag von Baryummolybdänat, den man, wie in dem Aufsatze: „Concentrirte Schwefelsäure als Reagens auf Molybdänsäure“ angegeben (p. 379), prüft. Der Zusatz von Salzsäure, welchen der allgemeine Gang meiner Methode fordert, so wie nachherige Neutralisation mit Ammoniak, ist natürlich nicht nothwendig. Man kann das alkalische Filtrat unmittelbar mit Chlorbaryum fällen. Ganz ebenso kann man das alkalische Filtrat des Molybdänglanzes mit Chlorbaryum behandeln. Der Niederschlag ist im letztern Falle nicht weiss, sondern grau, und nach kurzem Kochen (vielleicht ist letzteres nicht einmal nöthig) erhält man klares, farbloses Filtrat und im Filter den grünlich grauen Niederschlag, der mit concentrirter Schwefelsäure in der Hitze Molybdänreaction gibt. — Hatte man das alkalische (Schwefelnatrium enthaltende) Filtrat des Molybdänglanzes mit Salzsäure übersättigt und so einen schwarzbraunen Niederschlag von Schwefelmolybdän erhalten, so gibt auch dieser nach dem Glühen mit concentrirter Schwefelsäure Molybdänreaction.

Das salzsaure Filtrat sowohl des Molybdänglanzes als der Molybdänsäureverbindungen, z. B. des Molybdänbleierzses, kann man mit kohlensaurem Natron nahezu neutralisiren und mit essigsaurem Natron in der Siedehitze fällen. Dieser Niederschlag gibt mit concentrirter Schwefelsäure Molybdänreaction, wengleich anfangs wegen des Eisens nicht so schön, allein bei wiederholter Behandlung tritt blaue Färbung hervor.

Eben so leicht findet man Wolframsäure. Wenn man das alkalische Filtrat Wolframsäure enthaltender Verbindungen, z. B. des Wolframs, des Schwersteins, mit Salzsäure behandelt, erzeugt jeder Tropfen Chlorwasserstoffsäure einen weissen oder schwach fleischfarbenen Niederschlag, der sich beim Schütteln klar löst, bis Salzsäure im Ueberschuss vorhanden. Der so erhaltene reichliche Niederschlag wird schon während des Filtrirens citronengelb. Sobald durch Auswaschen die Säure entfernt ist, erhält man ein milchiges Filtrat. Chlorammoniumlösung bewirkt aber vollkommen klares Filtrat. Der gelbe Niederschlag von Wolframsäure löst sich in Ammoniak fast augenblicklich. Die ammoniakalische Lösung wird durch Salzsäure vollkommen weiss gefällt. Mit der Zeit wird der Niederschlag citronengelb, und zwar die am Boden befindliche Schicht zuerst.

Das salzsaure Filtrat ist anfänglich gelb (vom Eisen); darauf kommen blaue Tropfen. Aus der blauen für sich aufgefangenen Portion

schied sich nach mehreren Stunden ein gelbliches Pulver, Wolframsäure, ab.

Stettin, den 1. August 1869.

Zur Bestimmung des Urans.

Von

Dr. Cl. Winkler.

Bei Durchführung einer technischen Arbeit über die Gewinnung des Urans aus seinen Erzen, fand ich Gelegenheit, die von A. Patera angegebene Uranprobe *) vielfach anzuwenden, und dieselbe einer Prüfung zu unterwerfen. Es hat sich dabei ergeben, dass diese Methode sich nicht allein durch Kürze und Bequemlichkeit empfiehlt, sondern dass sie auch richtige und mit der Analyse so nahe übereinstimmende Resultate liefert, dass man sie unbedenklich als mindestens für die Technik hinreichend genau bezeichnen kann. Etwas zu hohe Resultate gibt sie bei starkem Kupfergehalt der untersuchten Erze, wo dann jederzeit eine geringe Menge Kupfer mit in die alkalische Lösung übergeht und beim nachherigen Zusatz von Aetznatron wieder mit ausgefällt wird.

In Bd. V, p. 228 dieser Zeitschrift findet sich ein Referat über die Patera'sche Uranprobe, in welchem unter Anderem gesagt ist:

„Nach Angabe des Verfassers entsprechen 100 Thl. des Uranoxyd-Natrons 88,3 Thl. Uranoxydoxydul. Ich bemerke hierzu, dass Patera hierunter nicht das gewöhnliche Uranoxydoxydul verstehen kann, sondern die von Péligot beschriebene Verbindung $U_4O_8 = 2UO, U_2O_3$, denn 100 Thl. $NaO, 2U_2O_3$ entsprechen 36,39 Thl. U_3O_4 **) und 87,68 Thl. U_4O_8 . Richtiger wird es sein, sich bei der Berechnung des letzteren Werthes zu bedienen, welchem das Aequivalentgewicht 59,4 (nach Ebelmen) zu Grunde liegt. Diese Zahl hat bekanntlich Berzelius schon für die richtigere gehalten, und sie erlangt eine Bestätigung durch die

*) Dingl. polyt. Journ. 180. p. 242.

**) Diese Zahl scheint verdrukt zu sein und soll wohl heißen 66,39 Thl. U_3O_4 .

Analysen des phosphorsauren Uranoxyds, welche von Knop und Arendt ausgeführt worden sind, die bei Annahme des von Ebelmen bestimmten Aequivalents besser mit der theoretischen Menge stimmen, als bei der Zugrundelegung der Zahl 60, wie sie von Pélégot ermittelt wurde.^a

Dieser Einwurf beruht auf einem Irrthum. Ich vermute, dass die Berechnungsweise, aus der er hervorgegangen, folgende ist:

$$1) \text{NaO}, 2\text{U}_3\text{O}_5 : \text{U}_3\text{O}_4 = 100 : x.$$

$$316,6 : 210,2 = 100 : x.$$

$$66,39 = x. \quad (\text{angegeben } 36,39).$$

und:

$$2) \text{NaO}, 2\text{U}_3\text{O}_5 : \text{U}_4\text{O}_5 = 100 : x.$$

$$316,6 : 277,6 = 100 : x.$$

$$87,68 = x.$$

Im ersteren Falle ist also fälschlich

$\text{NaO}, 2\text{U}_3\text{O}_5$ entsprechend U_3O_4 oder $\text{U}_4 = \text{U}_3$ gesetzt.

In Wirklichkeit entsprechen

$$3(\text{NaO}, 2\text{U}_3\text{O}_5) = 4(\text{U}_3\text{O}_4) \text{ oder} \\ = 3(\text{U}_4\text{O}_5)$$

und der procentale Gehalt des sauren uransauren Natrons an Uranoxydoxydul würde betragen bei Annahme von

$$\text{U}_3\text{O}_4 = 88,52$$

$$\text{U}_4\text{O}_5 = 87,68.$$

Es liegt mithin kein Grund vor, anzunehmen, dass Patera sich eines zu hohen Aequivalents und einer falschen Formel für das Uranoxydoxydul bedient habe; wahrscheinlicher ist es, dass die von ihm gemachte Gehaltsangabe von 88,3% Uranoxydoxydul im sauren uransauren Natron das Resultat directer analytischer Untersuchung der letztgenannten Verbindung ist.

Directe Bestimmung der Baldriansäure in den baldriansauren Salzen.

Von

Antonio Zavatti und Fausto Sestini.

Die directe Bestimmung der Baldriansäure in ihren, in der Pharmacie angewendeten, Salzen bietet keine geringe Schwierigkeit dar; aber wir

sind nach vielen abgeänderten Versuchen dahin gelangt, ziemlich zufriedenstellende Resultate zu erhalten, indem wir eine bestimmte Menge des baldriansauren Salzes in einem Destillirapparate mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und auf passende Weise zum Kochen erhitzt haben. Alle Vorsichtsmaassregeln waren angewendet, damit alle Baldriansäure, welche entweder für sich oder mittelst des Wasserdampfes sich verflüchtigt hatte, sich in dem kälteren Theile des Apparates, der während der Destillation gut verschlossen gehalten wurde, verdichtete und sammelte.

Um in dem Rückstande in der Retorte nichts zu verlieren, und weil in dem Halse derselben wahrnehmbare Mengen von Baldriansäure sich zeigten, wurden dem Retortenrückstand noch 2mal 50 Gramm Wasser zugesetzt und dieses fast abdestillirt.

Das ganze vereinigte Destillat wurde mit Barytwasser gesättigt und dann filtrirt, um eine kleine Quantität schwefelsauren Baryt abzuscheiden, deren Schwefelsäure mit den Wasserdämpfen übergerissen worden war, — dann zur Hälfte eingedampft und die Lösung des baldriansauren Salzes mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Silber gefällt. (Ein ziemlicher Ueberschuss von Silbernitrat wurde deshalb angewendet, weil wir beobachtet hatten, dass dasselbe in wässriger Lösung das baldriansaure Silber schwerer löslich macht.)

Der weisse Silberniederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit möglichst wenig Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet, und aus seinem Gewicht das der Baldriansäure berechnet. — Es ist wohl zu beachten, dass während dieser ganzen Operationen das baldriansaure Silber sorgfältig vor dem Lichte geschützt werde.

Durch obige Versuche wurde constatirt, dass man bei Anwendung dieses Verfahrens, wegen der, wenn auch geringen, Löslichkeit des baldriansauren Silbers, einen Verlust erleidet, der sich im Mittel auf 6 Procente der wasserfreien Baldriansäure beläuft, und deshalb wurde mit den durch die Analyse erhaltenen Zahlen immer die relative Correction gemacht. Aus unseren speciellen Versuchen geht hervor, dass 100 Cc. destillirtes Wasser von 14–20° C. höchstens 0,287 Gramm reines und frisch dargestelltes baldriansaures Silber lösen können, aber wenn das Wasser Silbernitrat oder andere salpetersaure Salze, z. B. salpetersauren Baryt enthält, alsdann ist das baldriansaure Silber beinahe unlöslich, und deshalb der Verlust klein ($6\frac{0}{10}$), der beim Auswaschen eintritt. — Versuche, besonders ausgeführt mit basisch baldriansaurem Eisenoxyd, erhalten durch Fällung von Eisenchlorid mit baldriansaurem Natron, lieferten folgendes Resultat:

	Gefunden	berechnet	in 100 Theilen:
Wasser	19,66	19,75	$\left\{ \begin{array}{l} \text{hieraus die Formel:} \\ 3(\text{C}_{10} \text{H}_9 \text{O}_3), 2(\text{Fe}_2 \text{O}_3) \\ + 9 \text{HO.} \end{array} \right.$
wasserfreie Baldriansäure	50,07	51,00	

Anwendung des phenylsauren Kalis zur Entdeckung sehr kleiner Mengen von Wasser im Aether.

Von

Joseph Romei.

Da das phenylsaure Kali, in gut getrocknetem Zustande, in Aether fast unlöslich ist, während es sich in wasserhaltigem Aether theilweise löst, und der Theil desselben, der ungelöst zurückbleibt, nach einiger Zeit eine rothbraune Farbe annimmt, — habe ich diese beiden Eigenschaften benutzt, um zu entscheiden, ob ein Aether wasserhaltig oder wasserfrei ist.

Und in der That habe ich durch dieses Mittel die Gegenwart von Wasser in einem Aether, der in 1000 Theilen nur 2,5 Theile Wasser enthielt, noch erkennen können.

Ueber die Reduction feiner Gewichtssätze.

Von

Dr. K. L. Bauer.

Bei Benutzung eines unreducirten Gewichtssatzes sind die Wägungs-Resultate mit unbekannten, nicht zu beseitigenden Fehlern behaftet, weil der Mechaniker uns eine ganze Reihe von Gewichten für lauter einander gleiche und wirkliche Gramme bietet, die im Allgemeinen weder das eine noch das andere sind; auch in verhältnissmässig guten Gewichtssätzen weichen die Einzelgramme, die Hälfte des Zweigrammstückes, das Fünftel des Fünfgammstückes etc. in der Regel merklich von einander ab.

Hieraus ergibt sich, zum Zwecke feinerer Wägungen wenigstens, die Nothwendigkeit der Reduction, welche in zwei Arbeiten zerfällt. Das Hauptgeschäft betrifft die experimentelle Ermittlung einer genügenden Anzahl von Beziehungen (Gleichungen) zwischen den einzelnen Stücken des Satzes, woran sich dann die mathematische Ableitung einer Reductionstabelle knüpft, aus welcher, statt der ungenauen, die wahren Relationen der Gewichtsstücke zu entnehmen sind. Es soll jetzt gezeigt werden, wie beide Arbeiten in jedem Falle leicht und sicher ausgeführt werden können.

1) Experimentelle Ermittlung der Gleichungen.

Zur Herstellung der nöthigen Gleichungen sind zwei verschiedene Methoden tauglich, von denen die eine als Methode der Einstellung, die andere als Methode der Schwingungen bezeichnet werden könnte; ich will beide nach einander erläutern. Stellen wir uns vor, es seien die wahren Relationen zwischen dreizehn Gewichtsstücken, in Summa angeblich = 1000 Grm. zu ermitteln, von denen das grösste angeblich 500 Grm., das kleinste 1 Grm. wiegt; mehrfach vorkommende gleichzahlige Stücke seien durch Indices unterschieden; man habe sich vorläufig überzeugt, dass im Allgemeinen das Gewicht eines einzelnen grösseren Stückes die Gewichtsumme der angeblich zusammen gleichviel betragenden kleineren Stücke übertreffe.

Bei Anwendung der Einstellungsmethode könnte dann die Untersuchung damit beginnen, dass man das Stück 500 auf die rechte Schale einer empfindlichen, wohl aufgestellten Wage setzte, auf die linke Schale aber ein solches aus Schrot und Draht bestehendes Gegengewicht, dass die Ruhelage des Zeigers auf Null selbst, oder sehr wenig rechts davon zu liegen kommt; im letzteren Falle werde durch die rechts befindliche Schiebevorrichtung der Reiter so aufgesetzt, dass der Zeiger genau auf Null sich einstellt. Dann vertauscht man das Stück 500 gegen sämtliche kleinere Stücke und lässt den Reiter an einem längeren Hebelarm wirken, bis der Zeiger im Ruhezustande wieder genau auf Null weist. Nun nehme man noch öfters wiederholte Vertauschungen der Gewichte und Reiterstellungen vor, bis sich, bei äusserst sorgfältigem Auslösen und Arretieren, mehrmals nach einander unveränderte Resultate ergeben. Die Differenz der durch den Reiter in der zweiten und ersten Stellung repräsentirten Gewichte gibt sofort die Grösse, um welche die Gewichtsumme der kleineren Stücke zu vermehren ist, um das Gewicht des einzelnen grossen Stückes zu erhalten. Ebenso kann man die Beziehung

zwischen dem Stück 200 und den Stücken 100' und 100 ermitteln, u. s. f. In einem besonderen Falle erhielt man folgende zwölf Gleichungen, worin die Zahlen, mit Ausnahme der letzten rechts, nur als angebliche aufzufassen sind:

$$\begin{aligned}
 500 &= 200 + 100' + 100 + 50 + 20 + 10' + 10 + 5 + 2 + 1'' + 1' + 1 + 0,0070 \\
 200 &= 100' + 100 && + 0,0030 \\
 100' &= 100 && + 0,0006 \\
 100 &= 50 + 20 + 10' + 10 + 5 + 2 + 1'' + 1' + 1 + 0,0045 \\
 50 &= 20 + 10' + 10 + 5 + 2 + 1'' + 1' + 1 + 0,0016 \\
 20 &= 10' + 10 && + 0,0005 \\
 10' &= 10 && + 0,0000 \\
 10 &= 5 + 2 + 1'' + 1' + 1 + 0,0011 \\
 5 &= 2 + 1'' + 1' + 1 + 0,0006 \\
 2 &= 1'' + 1' && + 0,0001 \\
 1'' &= 1' && + 0,0001 \\
 1' &= 1 + 0,0000
 \end{aligned}$$

Die nämlichen Gleichungen lassen sich auch durch die wohl noch empfehlenswerthere Schwingungsmethode auffinden. Um nach dieser beispielsweise die Beziehung zwischen dem Stück 20 und beiden Stücken 10 zu ermitteln, würde man ersteres auf die rechte Schale, eine nahezu aequilibrirende Tara auf die linke Schale setzen und eine Anzahl successiver Ausschläge notiren, nachdem dieselben hinreichend klein geworden, um hieraus die Ruhelage zu berechnen. Dann ersetzte man das Stück 20 durch beide Stücke 10 — wo zur näheren Ausgleichung nöthig unter Mitwirkung des Reiters — beobachtete successive Schwingungen und berechnete die neue Ruhelage in derselben Weise wie vorher. Durch eine geeignete weitere Beobachtung und Rechnung kann aus der Differenz der Gleichgewichtslagen auf die Gewichts-differenz in beiden Fällen geschlossen werden. Eine exacte Begründung dieser Methode ist in Folgendem gegeben.

Die Berechnung der Ruhelage des Zeigers aus mehreren aufeinander folgenden Schwingungen beruht auf dem Umstande, dass die Schwingungsweite, sobald sie eine hinlängliche Kleinheit erreicht hat, wegen der Widerstände von Luft und Reibung der Zeit proportional abnimmt, dass sich also mehrere successive äusserste Zeigerangaben, wenn die Ruhelage bei x , bezeichnen lassen durch:

$$\begin{aligned}
 \text{I} &= x + A && = x + A \\
 \text{II} &= x - (A - k) && = x - A + k \\
 \text{III} &= x + (A - 2k) && = x + A - 2k \\
 \text{IV} &= x - (A - 3k) && = x - A + 3k \\
 &\dots && \dots
 \end{aligned}$$

Um nun aus den beobachteten Zahlen I, II, III, . . . , die Ruhelage x abzuleiten, erscheint es (entgegen dem von mir in Pogg. Ann. Bd. 137 beschriebenen Verfahren Rühlmann's) am angemessensten, jede der zwischen der ersten und letzten derselben gelegenen, sowohl mit der unmittelbar vorausgehenden, als mit der unmittelbar folgenden, in gleicher Weise zu verbinden und demgemäss zunächst die arithmetischen Mittel zu bilden: $(I + II) : 2$, $(II + III) : 2$, . . . Hierbei macht man die Wahrnehmung, dass letztere abwechselnd den Werth $x + \frac{1}{2}k$ und $x - \frac{1}{2}k$ repräsentiren, bei Addition einer geraden Anzahl derselben die Grösse k demnach gänzlich verschwinden und ein bekanntes Vielfaches der zu suchenden Grösse x resultiren muss. Dies führt zu der Vorschrift:

Um die Ruhelage x zu finden, beobachte man eine ungerade Anzahl n successiver äusserster Zeigerstellungen: I, II, III, . . . , nehme sodann die nächst kleinere gerade Anzahl $(n - 1)$ arithmetischer Mittel: $(I + II) : 2$, $(II + III) : 2$, . . . , und von diesen allen abermals das arithmetische Mittel:

$$\frac{1}{n-1} \left\{ \frac{I+II}{2} + \frac{II+III}{2} + \dots \right\} = x.$$

Obige Regel befolgte Bunsen (Diese Zeitschr., Jahrg. 1867, S. 1—18), indem er, nachdem das Maximum des Ausschlags unter 6 gesunken war, mit einem Fernrohr sieben aufeinanderfolgende äusserste Lagen der Zeigerspitze beobachtete, aus diesen Zahlen, wie unten zu ersehen, die sechs betreffenden arithmetischen Mittel bildete und schliesslich von diesen allen abermals das Mittel nahm:

$$\begin{array}{r} + 5,9 \\ - 4,4 \\ + 5,3 \\ - 3,9 \\ + 4,8 \\ - 3,4 \\ + 4,4 \end{array} \begin{array}{r} + 0,75 \\ + 0,45 \\ + 0,70 \\ + 0,45 \\ + 0,70 \\ + 0,50 \end{array}$$

$$x = \frac{3,55}{6} = + 0,592$$

Um aus zwei wenig von einander abweichenden Ruhelagen x und x' die Differenz Δ der Belastung in beiden Fällen zu erhalten, bedient man sich nach Bunsen der Gleichung:

$$\Delta = (x - x') \delta,$$

worin δ das vorher experimentell auszumittelnde kleine Gewicht bedeutet, welches bei der betreffenden Belastung die Ruhelage der Zeigerspitze gerade um Einen Scalentheil verschiebt.

2) Ableitung der Reductionstabelle.

Diese Aufgabe kommt damit überein, für die dreizehn Gewichtsstücke 500, 200, . . . , 1, solche Zahlen zu finden, welche den aufgestellten zwölf Gleichungen gleichzeitig genügen. Die Beschaffenheit des Gleichungensystems ist derart, dass man sich, behufs möglichst bequemer Auflösung, veranlasst sieht, sämtliche Stücke als Vielfache des letzten der 1-Grammstücke darzustellen. Verleiht man nämlich letzterem einen bestimmten, z. B. den exacten Werth 1, so ergeben sich, indem man von der untersten bis zur obersten Gleichung fortschreitet, der Reihe nach die Zahlen für die Stücke 1', 1'', 2, . . . , 500 lediglich durch einfache Addition. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt; die Bedeutung der Buchstaben a und α wird sogleich noch ausdrücklich erörtert werden.

Bezogen auf die Einheit g = dem Gewicht des letzten der 1 - Grammstücke.

a	$a + \alpha$	$\frac{a + \alpha}{a} = 1 + \frac{\alpha}{a}$
500	500,1462	1,0002924
200	200,0594	1,000297
100'	100,0285	1,000285
100	100,0279	1,000279
50	50,0125	1,000250
20	20,0051	1,000255
10'	10,0023	1,00023
10	10,0023	1,00023
5	5,0009	1,00018
2	2,0002	1,0001
1''	1,0001	1,0001
1'	1,0000	1,0000
1	1,0000	1,0000

Zum Zwecke absoluter Gewichtsermittlungen erscheint es indessen wünschenswerth, die Gewichtsstücke als Vielfache des wahren Normalgrammes auszudrücken (wobei die Reduction auf den leeren Raum unvermeidlich ist). Es soll daher jetzt noch gezeigt werden, wie obige auf die Einheit g reducirte Tabelle sehr leicht in eine andere mit der wenig davon verschiedenen, sonst aber beliebigen, Einheit g' verwandelt werden kann. Ein vom Mechaniker mit a bezeichnetes Stück habe in Einheiten g ein wirkliches Gewicht $= a + \alpha$, und in Einheiten g' ein solches $= a + \alpha'$, so dass $(a + \alpha)g = (a + \alpha')g'$ und

$$a + \alpha' = \frac{g}{g'}(a + \alpha).$$

Setzt man nun das wenig von Eins abweichende Verhältniss $g : g' = 1 : (1 + C) = 1 - C + C^2 - \dots$ und bedenkt, dass die Glieder mit den zweiten und höhern Potenzen der kleinen echten Brüche C , α , α' zu vernachlässigen sind; so wird:

$$a + \alpha' = (1 - C)a + \alpha, \text{ wobei } C = \frac{g'}{g} - 1.$$

Diese Vorschrift zur Verwandlung jeder Zahl $a + \alpha$ der Tabelle mit der Einheit g in die entsprechende $a + \alpha'$ der Tabelle mit der Einheit g' ist wegen der eigenthümlichen Beschaffenheit der Zahlen a ausserordentlich rasch und leicht auszuführen. Die Multiplicationen mit 500, 50 und 5 kommen auf eine Division mit 2 und Verrückung des Kommas hinaus, diejenigen mit 200, 20 und 2 auf eine Multiplication mit 2 und Verrückung des Kommas in beiden ersten Fällen, die Vervielfältigungen mit 100, 10 und 1 auf blosse Verschiebung des Kommas in beiden ersten Fällen.

Um eine Anwendung hiervon zu machen, seien $a + \alpha$, $b + \beta$, ... die bekannten, auf die Einheit g reducirten Zahlen, und $a + \alpha'$, $b + \beta'$, ... die zu suchenden auf diejenige Einheit g' bezogenen, bei deren Zugrundelegung die algebraische Summe sämmtlicher Abweichungen verschwindet, die Summe aller corrigirten Zahlen also mit der Summe 1000 der nicht corrigirten übereinstimmt. Die Gewichtssumme sämmtlicher Stücke ist gegeben durch: $[(a + \alpha) + (b + \beta) + \dots]g = [(a + \alpha') + (b + \beta') + \dots]g'$. Weil nun nach der Voraussetzung $\alpha' + \beta' + \dots = 0$, so folgt sogleich:

$$g : g' = [a + b + \dots] : [(a + \alpha) + (b + \beta) + \dots] = 1000 : 1000,2854.$$

In gegenwärtigem Falle ist demnach $1 - C = 1 - 0,0002854 = 0,9997146$ und

$$a + \alpha' = 0,9997146 . a + \alpha.$$

Rechnet man jetzt auf Grund dieser Anleitung nach der vorhin erörterten Weise, so bekommt man folgende Zahlen:

Bezogen auf die Einheit $g' = 1,0002854 \text{ g}$, wobei die algebr. Summe aller Abweichungen identisch Null ist.

a	$a + a'$	$\frac{a + a'}{a} = 1 + \frac{a'}{a}$
500	500,00350	1,0000070
200	200,00232	1,0000116
100'	99,99996	0,9999996
100	99,99936	0,9999936
50	49,99823	0,9999646
20	19,999392	0,9999696
10'	9,999446	0,9999446
10	9,999446	0,9999446
5	4,999473	0,9998946
2	1,9996292	0,9998146
1''	0,9998146	0,9998146
1'	0,9997146	0,9997146
1	0,9997146	0,9997146

Der Nutzen der Reductionstabellen besteht übrigens nicht nur in dem Gebrauche derselben zur Berichtigung der directen Wägungsergebnisse, sondern auch in den Schlüssen, die sie auf die bei absoluter und relativer Gewichtsermittlung ohne Reduction möglichen Fehler, also auf den Grad der Vollkommenheit des Gewichtssatzes, zu machen gestatten. Betreffs dieses Gegenstandes erlaube ich mir auf meinen schon citirten Aufsatz in Poggendorff's Annalen Bd. 137 und einen in derselben Zeitschrift demnächst noch erscheinenden Nachtrag zu verweisen.

Das oben aufgestellte System von 12 Gleichungen zwischen 13 Gewichtsstücken genügt zur Berechnung einer Reductionstabelle für jene Stücke. Falls es jedoch die Zeit gestattet, wird man wohl thun, die grösstmögliche Anzahl von Beziehungen experimentell herzustellen, welche in unserem Falle fast auf das Doppelte von 12, nämlich auf 21 sich beläuft, da für die Stücke 200, 20 und 2 je drei, und für die Stücke 100', 10' und 1'' je zwei Gleichungen, statt je einer, gebildet werden können. Für das Stück 20 z. B. wären ausser der mitgetheilten Beziehung $20 = 10' + 10 + 0,0005$ noch die zwei weiteren zu ermitteln: $20 = 10' + 5 + 2 + 1'' + 1' + 1 + \text{Correction}$ u. $20 = 10 + 5 + 2 + 1'' + 1' + 1 + \text{Corr.}$; für das Stück 10' aber ausser der gegebenen $10' = 10 + 0,0000$ noch die zweite: $10' = 5 + 2 + 1'' + 1' + 1 + \text{Corr.}$ Die Ableitung der Reductionstabelle würde durch diese vermehrte Zahl von Gleichungen in nichts geändert; man hätte nur die arithmetischen Mittel aller (bei

genauen Wägungen jedenfalls nahezu gleichen) für das nämliche Stück sich ergebenden Werthe in die Tabelle einzutragen.

Wiesbaden, 25. August 1869.

Die Zusammensetzung der Luft in verschiedenen Höhen.

Von

Dr. K. L. Bauer.

Betrachtet man die Luftatmosphäre nicht als eine einheitliche, sondern nach Dalton als aus mehreren von einander unabhängigen Atmosphären bestehend, so erklärt man die Zusammensetzung der Luft für veränderlich, da alsdann der Stickstoff z. B. nach oben eine langsamere Abnahme erfahren wird, als der specifisch schwerere Sauerstoff. Berücksichtigt man nur diese beiden wichtigsten Atmosphären und legt man Regnault'sche Constante zu Grund, so findet man als procentische Zusammensetzung der Luft in verschiedenen Höhen h (ausgedrückt in Metern) über der Meeresfläche Folgendes:

Volumprocente.

$h =$	0 ^m	100 ^m	1000 ^m	10000 ^m
N =	78,6757	78,7038	78,9561	81,3580
O =	21,3243	21,2962	21,0439	18,6420

Gewichtsprocente.

N =	76,4232	76,4534	76,7245	79,3143
O =	23,5768	23,5466	23,2755	20,6857

Diese Zahlen lassen die Zunahme des Stickstoffs und die Abnahme des Sauerstoffs bei wachsender Höhe deutlich erkennen. Aus dem Umstande, dass Gay-Lussac, bei einer Genauigkeit der Analyse von 0,1 Proc., keine merkliche Veränderlichkeit habe nachweisen können, schloss bereits Tralles auf die Unhaltbarkeit der Dalton'schen Theorie; die wichtigsten anderen Gegner dieser Lehre hat Lamont in Bd. 118 von Poggendorff's Annalen hervorgehoben. Da aber auch heute noch die Zahl der Verehrer Dalton's stark überwiegend sein dürfte, so wäre es ohne Zweifel eine verdienstliche Arbeit, die Untersuchungen

über die Zusammensetzung der Luft in verschiedenen Höhen mit möglichster Sorgfalt zu wiederholen.

Einen ausführlicheren Aufsatz über diesen Gegenstand hat der Verfasser in Poggendorff's Annalen Bd. 135 veröffentlicht.

Wiesbaden, 25. August 1869.

Valerhten des Natriums und Magnesiums zu schwefelhaltigen Stoffen, insbesondere Flüssigkeiten.

Von

Dr. Schönn.

Nachdem ich im ersten Hefte dieses Jahrgangs das Verhalten des Natriums zu schwefelhaltigen unorganischen oder organischen Stoffen besprochen, kann ich jetzt hinzufügen, dass man bei unorganischen festen Substanzen auch Magnesium anwenden kann, was wohl noch bequemer sein dürfte. Der auf Schwefel zu untersuchende Stoff wird pulverisirt, mit Magnesiumpulver vermenget, in eine kleine sehr dünnwandige Glasröhre gebracht und in der Flamme erhitzt. Da die Verbindung des Schwefels mit Magnesium heftig von Statten geht, wendet man nur kleine Mengen an. Einige Körnchen schwefelsauren Kalks, Baryts, u. s. w., genügen schon. Darauf schüttet man den Inhalt der Röhre aus und prüft mit Nitroprussidnatrium. Die im Vergleich zu Natrium heftige Reaction des Magnesiums beruht wohl auf der feinen Vertheilung als Pulver.

Auch organische schwefelhaltige Stoffe, z. B. verkohltes Eiweiss, geben die Reaction. Nur muss man in diesem Falle, nachdem man die mit Magnesiumpulver vermischte Kohle stark geglüht hat, das Gemenge einige Zeit mit sehr wenig Wasser erhitzen und das Filtrat, das nur aus einigen Tropfen zu bestehen braucht, in gelbliche Nitroprussidnatriumlösung laufen lassen. So erhielt ich noch mit 30 Milligramm Eiweisskohle, die mit dem doppelten Volumen Magnesiumpulver zusammengerieben wurden, deutliche Reaction von Schwefelmagnesium. Magnesium bietet nur den Vortheil, dass überschüssiges Magnesiumpulver die Nitroprussidnatriumlösung nicht färbt, während Natrium derselben eine dunkelgelbe

Färbung erteilt, was bei geringem Schwefelgehalt stören kann; allein hiervon abgesehen ist Natrium bei organischen Stoffen entschieden vorzuziehen.

Aber nicht bloss feste Stoffe, sondern auch Flüssigkeiten (abgesehen von wässerigen Lösungen) lassen sich so auf Schwefel prüfen. — Bringt man ein etwa erbsengrosses Stück Natrium in eine Glasröhre und giesst einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure darauf, so geht schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung die Verbindung des Schwefels mit Natrium von Statten, und die Wand der Glasröhre bedeckt sich reichlich mit fleischfarbenem Schwefelnatrium. Wendet man von beiden Stoffen sehr geringe Mengen an, wobei Natrium aber stets im Ueberschuss sein muss, so ist man genöthigt zu erhitzen. — Wird Magnesiumpulver bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure zusammengebracht, so entsteht kein Schwefelmagnesium. Dagegen erhält man diese Verbindung vermittelst Schwefelsäure sicher so: Man bringt etwa 20 Milligramm Magnesiumpulver in eine Glasröhre, lässt einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure in die Glasröhre hinabgleiten und hält in dem Augenblicke, da die Schwefelsäure das Pulver benetzt, die Glasröhre in die Flamme. Dann bildet sich ziemlich heftig Schwefelmagnesium, das als gelbliche Belegung der Glaswand erscheint. Ein Stückchen der Glaswand, an dem Schwefelmagnesium haftet, gibt dann mit Nitroprussidnatrium die bekannte Reaction.

Von Schwefel enthaltenden flüssigen Kohlenstoffverbindungen kann ich nur das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs und des Senföls angeben. Bei beiden Stoffen erhält man durch eine ähnliche Behandlung, wie sie bei der Schwefelsäure angegeben, mit Natrium schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelnatrium. Mit Magnesiumpulver entsteht erst beim Erhitzen Schwefelmagnesium. — Wenngleich ich diese Untersuchung nicht weiter ausgedehnt habe, bin ich doch der Meinung, dass alle organischen, Schwefel enthaltenden Flüssigkeiten (sobald dieselben frei von Wasser sind) den Schwefelgehalt durch obige Behandlung zu erkennen geben, auch wenn nur ein Tropfen derselben zu Gebote stände.

Stettin, 16. September 1869.

Eine einfache Schwefelwasserstoff-Reagentien-Flasche.

Von

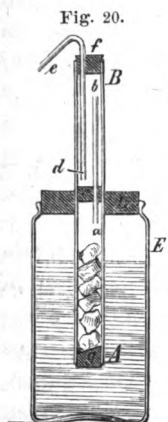
Gustavus Hinrichs.

Fig. 20 stellt eine höchst einfache Flasche dieser Art dar, zusammengesetzt aus den allergegewöhnlichsten Bestandtheilen, die gewiss überall zur Hand sind.

Die Korkscheibe c theilt das Glasrohr AB in zwei Hälften, die mittelst a b communiciren. Das Ende b braucht eben nur über c hervorzuragen, wenn zugleich d nur eben durch den Kork f geht. Jedenfalls ist der Raum zwischen c und f von Baumwolle löse gefüllt. Der Korkstöpsel g ist oben schräg abgeschnitten und an der kürzeren Seite eingekerbt, zum vollständigsten Abfluss der Flüssigkeit aus der Röhre. Das Rohr AB geht mit leichter Reibung durch den Kork D, welcher die Flasche E lose verschliesst. Bei e ist ein Gummischlauch mit Quetschhahn und Einleitungsrohr angebracht.

Zur Füllung werden einige Stücke Schwefeleisen in Ac, etwas verdünnte Säure in E gebracht, indem man die Stöpsel g und D zeitweise entfernt. Man hat alsdann eine möglichst einfache Döbereiner'sche Flasche.

Eine kleine Flasche der Art wird in meinem Laboratorium je zwei Practicanten gegeben zum einfachen Probiren. Wenn grössere Abscheidungen vorzunehmen sind, gehen sie zu einem passend im Abzugsschrank angebrachten grösseren Apparat dieser Art. Wenn nur der oberste Kork f gut dicht ist (mittelst Siegellack oder Wachs), dann hält der Apparat sich ausgezeichnet.

Durch passende Vertheilung solcher kleiner Reagentienflaschen wird sehr viel von dem störenden Hin- und Herlaufen im Laboratorium vermieden.

Der Apparat dürfte namentlich auch Anfängern im Experimentiren zu empfehlen sein.

Iowa - City, Vereinigte Staaten,
Juni 1869.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen.

Im siebenten Jahrgange dieser Zeitschrift, S. 498, sind die Resultate mitgetheilt, welche Ed. G. Tosh (nicht Ed. G. Voss, wie daselbst in Folge eines Druckfehlers steht) bei Prüfung verschiedener Methoden erhielt, den Kohlenstoff im Gusseisen zu bestimmen. Das Wöhler'sche Verfahren wird daselbst wegen seiner verhältnissmässig raschen Ausführbarkeit und Genauigkeit besonders empfohlen. In Folge dessen sind an mich Anfragen gerichtet worden, wie das Wöhler'sche Verfahren auszuführen sei, da in Wöhler's „Mineralanalysen in Beispielen“, 2. Aufl., die Analyse mittelst Chlorgases, welche hier gemeint ist, sich nicht finde. Man bat mich, die Methode genauer mitzuthellen, und ich thue dies gerne, indem ich die von Tosh gegebene Beschreibung des Verfahrens folgen lasse:

Eine abgewogene Menge Eisen, welche sich in einem Porcellanschiffchen befindet, wird in einem Rohre von schwerschmelzbarem Glase bei schwacher Rothglühhitze der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt, welches dadurch getrocknet ist, dass man es über Bimssteinstückchen hat streichen lassen, die mit Schwefelsäure getränkt sind. Man setzt die Behandlung fort, bis sich kein Eisenchlorid mehr bildet. Alle Kohle bleibt in dem Schiffchen zurück. Man bringt dies nach dem Erkalten in ein gut glasirtes Porcellanrohr und verbrennt die Kohle in Sauerstoff nach dem üblichen Verfahren unter Anwendung starker Rothglühhitze (bei schwacher verbrennt Graphit nicht vollständig). Eine Prüfung nach diesem Verfahren lässt sich in zwei Stunden ausführen. Man hat namentlich darauf zu achten, dass das Chlorgas durchaus frei von Feuchtigkeit ist, sonst kann durch Bildung von Kohlenwasserstoffen ein Verlust an Kohle eintreten. Die nach dieser Methode erhaltenen Re-

sultate sind sehr übereinstimmend, wie die drei Versuche beweisen, welche Tosh mittheilt:

- I. 1,001 grm. Eisenbohrspäne gaben 0,1595 grm. Kohlensäure, entsprechend 4,348 p. Ct. Kohlenstoff.
 - II. 1,06775 grm. Eisen gaben 0,171 grm. Kohlensäure, entsprechend 4,357 p. Ct. Kohlenstoff.
 - III. 1,002 grm. Eisen gaben 0,159 grm. Kohlensäure, entsprechend 4,327 p. Ct. Kohlenstoff.
- R. F.

Ueber das Verhalten der dampfförmigen salpetrigen Säure und Untersalpetersäure gegen durchfallendes Licht.

Von

Dr. E. Luck.

Brewster hat uns schon im Jahre 1832 mit den Erscheinungen bekannt gemacht, welche eintreten, wenn Licht, welches durch eine Schicht dampfförmiger salpetriger Säure gegangen, prismatisch analysirt wird.

Derselbe gab an, dass bei Anwendung des Sonnenlichtes gegen 2000 dunkle Linien, die über das ganze Spectrum zerstreut sind, wahrgenommen werden können.

Brewster beobachtete ferner ähnliche dunkle Linien, als er mit den Dämpfen von Untersalpetersäure experimentirte.

Doch ist aus der Abhandlung, wenigstens aus dem Auszuge, der mir zur Benutzung vorliegt, nicht mit Sicherheit zu ersehen, ob die Erscheinungen bei beiden Körpern sich vollständig gleich zeigten, und dieser Umstand, sowie die Wahrscheinlichkeit, dass Brewster zu seinen Versuchen keine reine salpetrige Säure benutzen konnte, weil wir erst 8 Jahre später, durch die Arbeiten von Fritzsche und Peligot dieselbe darzustellen gelernt haben, veranlassten mich, das Verhalten der Dämpfe von reiner salpetriger Säure und Untersalpetersäure gegen durchfallendes Licht nochmals zu prüfen.

I. Salpetrige Säure.

Die hierzu verwendete salpetrige Säure wurde durch Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure dargestellt, und die entweichenden Dämpfe durch 2 U-förmige Röhren geleitet, von denen die erste mit

Wasser von $8^{\circ}\text{C}.$, die zweite mit einer Kältemischung umgeben war. In dieser letzteren verdichtete sich ein blaugrünes Liquidum, welches bei $12^{\circ}\text{C}.$ rectificirt eine grünblaue Farbe hatte. Durch Zutropfen einiger Tropfen eiskalten Wassers zu der stark erkälteten Flüssigkeit, wurde sie endlich rein indigblau, und, nach Trennung der überstehenden wässerigen Säure, wurde aus einem kleinen Retörtchen, dessen ausgezogener Hals in eine U-Röhre eingeschnitten war, bei $5-10^{\circ}\text{C}.$ rectificirt, und diese Operation nochmals wiederholt. Die Abkühlung der Verdichtungsrohre geschah durch ein Gemenge von Schnee und Kochsalz. Die erhaltene Säure hatte eine reine dunkelblaue Farbe und überhaupt die bekannten Eigenschaften.

Das Verhalten ihres Dampfes gegen das Licht wurde in der Art geprüft, dass bei der letzten Destillation, die bei $+ 2^{\circ}\text{C}.$ begann, der Spalt eines Spectroskops während der ganzen Rectification gegen den mittleren Theil des Retortenhalses gerichtet wurde, während sich die Lichtquelle (Oellampe) etwa 15 CM. vom Spalte auf der Jenseite befand. Die Einstellung war für die Natriumlinie = 50 und die Spalte so eng, dass genannte Linie die Breite eines halben Scalengrades hatte.

Es konnten auf diese Art 21—26 dunkle Linien wahrgenommen werden, welche auf den Raum zwischen den Theilstrichen 35—90 fielen. Die Linien im Roth, Orange und Gelb, d. h. von 35 bis 71, sind fein, die von 73 bis 90 breiter, und sind letztere wohl Gruppen von feinen Linien, die durch das Prisma noch nicht hinreichend getrennt sind, um sich „optisch aufzulösen.“

Nachstehend die genaue Angabe der dunkeln Absorptionslinien der salpetrigen Säure.

21 feinere Linien bei den Theilstrichen	35, 36, 42, 43, 44, 46, 48,
	49, 50, 52, 54, 55, 56, 59,
	60, 61, 62, 63, 65, 68, 71.
6 dickere Linien: von	73 bis 75.
„	76 bis 78.
„	80 bis 82.
„	83 bis 84.
„	86 bis 90.

Es sind diese Linien jedoch nicht alle gleichzeitig zu sehen. Bei dickerer Schicht des Dampfes, oder wenn er dichter ist, sieht man zwar die des rothen etc. Theils deutlich, dagegen weniger deutlich die des blauen, und umgekehrt verhält es sich, wenn die Dampfschicht dünn, oder wenig dicht ist. Die Anzahl von Linien, die auf einmal wahrgenommen

nommen werden können, beträgt bei Anwendung eines kleineren Spectral-Apparats, 21—22.

Von der erhaltenen salpetrigen Säure wurde ein Theil sogleich nach der Darstellung in eine Glasröhre eingeschmolzen. Das braune Gas, welches den Raum über der Flüssigkeit einnimmt, zeigt, abgesehen von der geringeren Intensität, dasselbe optische Verhalten, wie die Dämpfe, die sich bei 2—10° C. aus der siedenden Flüssigkeit entwickeln.

II. Untersalpetersäure.

Sie war durch Erhitzen von salpetersaurem Blei dargestellt worden, und in einer Uförmigen Röhre durch eine Kältemischung verdichtet. Einige Tropfen der hellbraunen Flüssigkeit in einen trockenen Kolben gebracht, erfüllten ihn mit braunem Dampf, der mit dem Spectroskop geprüft, unter den bei der salpetrigen Säure oben angeführten Bedingungen, ganz dieselben Absorptionslinien zeigte, wie für den Dampf der salpetrigen Säure oben angegeben worden.

Demnach verhalten sich die Dämpfe beider Substanzen optisch ganz gleich, und es bleibt nur übrig, über den Grund dieser Thatsache sich eine Vorstellung zu bilden.

Dreierlei Ansichten lassen sich darüber aufstellen.

I. Man könnte annehmen, dass eine gleiche optische Wirkung, selbst bis ins Detail, von 2 verschiedenen Körpern ausgeübt werden könne, und so die Gleichheit der Erscheinungen einfach als Thatsache acceptiren.

II. Von dem Grundsatz ausgehend, dass gleiche Wirkungen gleiche Ursachen voraussetzen, und in weiterer Berücksichtigung der Thatsache, dass Untersalpetersäure durch Wasser oder Basen in NO_2 und NO zerfällt, und daher auch oft geradezu als eine Verbindung beider betrachtet wird, könnte man annehmen, dass die Erscheinungen, welche NO_2 am Spectroskop zeigt, nur von der salpetrigen Säure herrühren, welche als näherer Bestandtheil darin enthalten ist, nach der Gleichung $2\text{NO}_2 = \text{NO}_2 + \text{NO}$. Diese Betrachtungsweise lässt in den Absorptionslinien, welche beide genannten Verbindungen gemein haben, eine Stütze für die Ansicht erblicken, wonach die Untersalpetersäure die rationelle Formel (NO_2 , NO) hat.

III. Sich stützend auf die Thatsache, dass salpetrige Säure, auch wenn sie vollkommen rein ist, bei der Rectification ein stetiges Steigen des Siedepunktes zeigt, und dass, je nach der Schnelligkeit der Destillation und der Wirkungsgrösse der Kältemischung, immer eine mehr oder weniger grosse Menge von Stickoxyd fortgeht, während zuletzt Untersalpetersäure in der Retorte in geringer Menge zurückbleibt, könnte man

annehmen, dass 1 Molekül salpetrige Säure = N_2O_3 durch den Einfluss der Wärme vollständig in NO_2 und NO zerfalle, welche beiden Körper durch die Einwirkung der Kälte sich grösstentheils wieder zu 2 (NO_2) vereinigen.

Hiernach würde salpetrige Säure überhaupt nur als Flüssigkeit, und bei sehr niederer Temperatur, in freiem Zustande bestehen, über 0° würde sie sich desaggregiren, sich in NO_2 und NO spalten, und die optischen Erscheinungen, welche der Dampf der salpetrigen Säure darbietet, wären durch die gebildete Untersalpetersäure bewirkt.

Diese Ansicht erklärt wohl auch die auffallende Thatsache, dass eine dunkelblaue Flüssigkeit einen braunen Dampf bildet, und dürfte daher auch die wahrscheinlichste sein.

Absorptionsspectrum von Mangansuperchlorid (Mn_2Cl_7).

Mangansuperchlorid wird bekanntlich erhalten, wenn übermangansaures Kali in einem vollkommen trocknen Kolben mit rauchender Schwefelsäure übergossen, und zu der grünen Auflösung geschmolzenes Chlornatrium in Stückchen gegeben wird. Nach sofortigem Verschluss des Gefässes, um die Luftfeuchtigkeit abzuhalten, erfüllt sich dasselbe mit bräunlichem Dampf, der im Spectroskop 8 Absorptionslinien zeigt, von denen 4 sehr fein und zu je 2 als Doppellinien zusammenstehen, während die andern breiter sind. — Für $\text{Na} = 50$, $\text{Sr} \delta = 98$ finden sich dieselben bei den Theilstrichen:

	66	}	Doppellinien.
	67		
	68	}	Doppellinien.
	69		
von	73—75	}	breitere Streifen.
	76—77		
	79—80		
	82—84		

Ueber das Verhalten der Unterchlorsäure gegen Brucin und seine Salze, und den Werth der Brucinreaction zur Nachweisung kleiner Mengen Salpetersäure.

Von

Dr. E. Luck.

Bei Untersuchung einer Zündhölzermasse wurde, um auf salpetersaure Salze zu prüfen, die Reaction mit Brucin angewendet. Die orangerothte Färbung trat auch ein, aber dieselbe änderte sich nach Zusatz von Zinnsalz nicht in eine violette um.

Dadurch veranlasst, und weil das Vorhandensein von chlorsaurem Kali schon anderwärts festgestellt war, wurde das Verhalten des Brucins zu chlorsaurem Kali nach Zusatz von einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und nachträglichem Zusatz von Wasser untersucht, und es fand sich, dass Brucin unter diesen Umständen eine ebenso feuerrothe Färbung erzeugt, als wenn Salpetersäure vorhanden ist. Bei Zusatz von Zinnsalz zu der Flüssigkeit findet aber keine violette Färbung, sondern Entfärbung statt.

Es war zunächst die Frage zu lösen, ob diese Reaction durch Unterchlorsäure oder Ueberchlorsäure oder unzersetzte Chlorsäure, welche Substanzen, den Umständen nach, vorhanden sein konnten, hervorgebracht wird.

Zu diesem Zwecke wurde durch Erwärmen von 1 Th. chlorsaurem Kali mit 5 Th. krystallisirter Oxalsäure Unterchlorsäure entwickelt und in Wasser geleitet.

Zerreibt man nun Brucin im Uhrschälchen mit einigen Tropfen dieser wässerigen Unterchlorsäure, so findet keine Farbenveränderung statt, setzt man aber, gleichgültig ob vorher oder nachher, hierzu verdünnte oder concentrirte Schwefelsäure, so tritt sogleich eine starke orangerothte Färbung ein, die auf Zusatz von Zinnsalz verschwindet, indem die Flüssigkeit farblos wird.

Wird dagegen chlorsaures Kali mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) oder mit Kieselflusssäure gerieben und dann Brucin zugesetzt, so findet keine Farbenveränderung statt; demnach giebt unzersetzte Chlorsäure die Reaction nicht, und auch Ueberchlorsäure bringt sie nicht hervor.

Es ist hieraus ersichtlich, dass unter den oben erwähnten Umständen nur die entstandene Unterchlorsäure die nächste Ursache der Färbung ist, und es ist nur in hohem Grade eigenthümlich und unerklärlich, dass letztere erst dann eintritt, wenn freie Schwefelsäure vorhanden ist, welche, da es gleichgültig ist, ob, dieselbe verdünnt oder concentrirt ist, nur dadurch zu wirken scheint, dass sie mit dem freien Brucin ein Salz bildet.

Dieses giebt dann merkwürdiger Weise mit Unterchlorsäure andere Erscheinungen als die freie Basis.

Es erscheint demnach durchaus geboten bei Prüfung auf Salpetersäure mittelst Brucins, sich niemals mit der entstandenen orangeröthen Färbung zu begnügen, sondern jedesmal auf die violette Färbung, die nach dem Erwärmen Zinnsalz hervorbringt, hinzuarbeiten. —

Leider ist aber dieser Schlussstein der Brucin-Salpetersäurereaction nicht immer leicht und sicher zu erreichen.

Wenn man erhebliche Mengen freier Salpetersäure auf Brucin einwirken lässt, so tritt die violette Färbung bei Zusatz von Zinnsalz immer und ohne Schwierigkeit ein, wobei jedoch die Bedingung eingehalten werden muss, dass die Probe im Uhrsälchen mindestens noch eine Minute länger erwärmt wird, nachdem schon die orange Färbung in eine hellgelbe übergegangen ist. Unter dieser Voraussetzung dient die Reaction aber vorzugsweise zur Auffindung des Brucins, in welchem Falle man bezüglich des Salpetersäurezusatzes freie Hand hat; sie ist dann sicher und tadellos.

Wird dagegen Salpetersäure gesucht, dann verdient sie letzteres Prädicat nur dann, wenn man es mit nicht allzu geringen Mengen genannter Säure oder mit einer Untersuchung von Substanzen zu thun hat, bei denen, wie z. B. bei Brunnenwassern, Chlorsäure sicher ausgeschlossen ist. —

Ist aber die Salpetersäure nur in sehr geringer Menge vorhanden und an Basen gebunden, dann kann es grosse Schwierigkeiten haben, die für Salpetersäure charakteristische violette Färbung durch Zinnchlorür zu erhalten. In diesem Falle muss, um die Salpetersäure frei zu machen, Schwefelsäure zugesetzt werden, und diese letztere ist, wenn sie ein gewisses Quantum überschreitet, leicht die Ursache des Misslingens.

Nachstehende Versuche lassen das Gesagte erkennen.

Ein Körnchen Brucin wurde in 16 Tropfen englischer Schwefelsäure gelöst, hierzu ein Tropfen Salpetersäure gesetzt und die Flüssigkeit in zwei Uhrgläser (a und b) vertheilt.

a mit 8 Tropfen Wasser versetzt } auf einer Eisenplatte gleichlang erwärmt,
b ohne Wasserzusatz } bis hellgelbe Färbung eingetreten.

Nach Zusatz von Zinnsalz gab } a starke violette Reaction,
 } b keine Färbung.

Der störende Einfluss einer grossen Menge Schwefelsäure ist auch die Ursache, dass man bei Zusatz von Zinnchlorür zu der Flüssigkeit, die man bei Prüfung auf Brucin mittelst salpetersäurehaltiger Schwefelsäure erhält (Fresenius qual. Analyse, 12. Aufl. §. 238. 7), keine violette Färbung wahrnimmt; derselbe ist um so grösser, wenn die Salpetersäure nur in sehr geringer Menge vorhanden ist und wenn das Erhitzen im Uhrsälchen zu lange gewährt hat, wobei aber immer wieder daran erinnert werden muss, dass auch nicht zu kurz erhitzt werden darf.

Bezüglich der Nachweisung sehr geringer Mengen salpetersaurer Salze durch Brucin, dürften noch nachstehende Versuche von Interesse sein. —

100 Milligramm salpetersaures Natron wurden in 100 CC. Wasser gelöst und von dieser Lösung, die auf 1 Th. wasserfreier Salpetersäure 1587 Th. Wasser enthielt, wurden in 5 Uhrgläser, die ich mit 1—5 bezeichne, je 3 Tropfen gebracht. Ferner wurde in dieselben in steigender Menge concentrirte Schwefelsäure getropft, nämlich 1, 2, 3, 4 und 5 Tropfen, und zuletzt in jedes ein kleines Körnchen Brucin. — Es entstand in 3, 4 und 5 alsbald orange Färbung, dagegen blieben 1 und 2 zunächst ungefärbt, und erst nachdem sämtliche Nummern auf einer heissen Eisenplatte erwärmt und 3—5 längst hellgelb geworden, fingen 1 und 2 an sich orangeroth zu färben. —

Es gaben nach Zusatz von Zinnchlorür die Sälchen 2, 4, 5 intensive violette Färbung, No. 1 gab dieselbe zuerst nicht, wohl aber sehr stark, als der Verdampfungsrückstand, der nur aus etwa 1 Tropfen bestand, wieder mit 3—4 Tropfen Wasser verdünnt und von Neuem einige Zeit erhitzt wurde. No. 3 gab ein negatives Resultat.

Es geht hieraus hervor, dass man bei kleinen Mengen salpetersaurer Salze und bei Anwendung von nur wenig Schwefelsäure, länger erhitzen muss, dass aber auch die Reaction stärker eintritt, als wenn man den Vorgang durch Anwendung von einer grösseren Menge Schwefelsäure beschleunigt. Die Stärke der Reaction nimmt in dem Maasse ab, als die Menge oder Concentration der vorhandenen Schwefelsäure steigt.

Diese Versuche wurden mit fast gleichem Erfolge mehrmals wiederholt, aber fast immer zeigte es sich, dass 1 oder 2 Proben, und zwar nicht immer die von gleichem Schwefelsäuregehalt, negative oder sehr undeutliche Reactionen gaben, so dass man jedenfalls gut thun wird, wenn man

mit der zu prüfenden Substanz gleichzeitig mehrere Proben ausführt, bei denen man bezüglich der Zeitdauer des Erhitzens im Uhrschälchen Unterschiede eintreten lässt. Man nehme ferner nicht mehr als 1—2 Tropfen Schwefelsäure.

Nur bei Einhalten dieser Bedingungen kann die besprochene Reaction zur Nachweisung der Salpetersäure angewendet werden, und ausserdem erinnere man sich, dass bei sehr geringen Mengen Salpetersäure und Anwendung von nur 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure die rothe Färbung erst nach einiger Zeit beim Erwärmen sich zeigt.

Aus Vorstehendem geht demnach hervor, dass die Nachweisung der Salpetersäure durch Brucin mit grosser Vorsicht ausgeführt werden muss, und dass diese Methode derjenigen mit Phenolschwefelsäure an Sicherheit und Empfindlichkeit nachsteht. —

Löslichkeit des Weinstein's in wässrigen und alkoholischen Flüssigkeiten, Prüfung der Berthelot-Fleurieu'schen Methode zur Bestimmung des Weinstein's und der Weinsäure im Wein.

Von

Ed. Kissel,

Assistenten an der agricultur-chemischen Versuchsstation zu Wiesbaden.

Da die hiesige agricultur-chemische Versuchsstation ihr Hauptaugenmerk auf den Weinbau und seine Producte zu richten hat und Weinanalysen einen grossen Theil ihrer Thätigkeit bilden, so war es von der grössten Wichtigkeit die mannigfaltigen Methoden, welche zur Bestimmung der im Wein enthaltenen Körper vorgeschlagen sind, einer sorgfältigen Prüfung zu unterwerfen, um sich von der Anwendbarkeit derselben zu überzeugen. Ueberhaupt kann ein näheres Studiren der Eigenschaften und des Verhaltens der Weinbestandtheile nur günstig und fördernd für die Kenntniss des Weins wirken.

Unter den im Wein enthaltenen sauren Salzen nimmt das saure weinsaure Kali, der Weinstein, eine hervorragende Stelle ein; es macht einen Theil der Gesamtsäure aus, ist überhaupt einer der wesentlichen Bestandtheile des Weins, seine angenehme Säure trägt zum Wohlge-

schmack des Weins bei, leider aber bedingt es auch durch seine leichte Zersetzbarkeit in vielen Fällen das Verderben des Weins.

Bekanntlich nimmt die Löslichkeit des Weinstein's in Wasser mit dem Steigen der Temperatur bedeutend zu, während seine Löslichkeit in alkoholischen Flüssigkeiten im Verhältniss mit dem steigenden Alkoholgehalt abnimmt. Es war von Interesse, diese Löslichkeitsverhältnisse bei verschiedenem Alkoholgehalt genau festzustellen, um zu beurtheilen, ob der Wein seinem Alkoholgehalt entsprechende Mengen Weinstein gelöst enthält.

Folgende Versuche geben hierüber Aufschluss:

A. Löslichkeit des Weinstein's in Wasser bei verschiedenen Temperaturen:

1. Bei 10° C.

100 CC. der Lösung gaben beim Abdampfen 0,4034 Grm. Weinstein.

In 1000 CC. Lösung somit 4,034 Grm. Weinstein

1 Th. Weinstein bedarf 230,1 Th. Wasser von 10° C. zur Lösung.

100 CC. bedürfen zur Sättigung 21,4 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge
= 0,4025 Grm. Weinstein.

2. Bei 15° C.

100 CC. der Lösung gaben beim Abdampfen 0,4924 Grm. Weinstein.

In 1000 CC. der Lösung somit 4,924 Grm. Weinstein.

1 Th. Weinstein bedarf 203,1 Th. Wasser von 15° C. zur Lösung.

100 CC. bedürfen zur Neutralisation 26,2 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge
= 0,4928 Grm. Weinstein.

3. Bei 22° C.

50 CC. Lösung ergaben beim Abdampfen 0,3085 Grm. Weinstein.

In 1000 CC. Lösung somit 6,170 Grm. Weinstein.

1 Th. Weinstein bedarf 162,1 Th. Wasser von 22° C. zur Lösung.

50 CC. Lösung bedürfen zur Neutralisation 16,38 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge = 0,3081 Grm. Weinstein.

In wässriger Lösung geht Weinstein durch Einwirkung von Pilzen nach und nach in kohlen-saures Kali über. Eine Weinsteinlösung, die nicht gegen diese Parasiten geschützt ist, wird also allmählich an Säure verlieren. Ich nahm diese Gelegenheit wahr, die interessante Zersetzung zu verfolgen und benutzte hierzu die bei 10° C. gesättigte Weinsteinlösung. 50 CC. derselben bedurften am 25. Februar 10,7 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge

"	7. März	9,65	"	"
"	20. April	8,3	"	"
"	4. Mai	7,3	"	"
"	13. Juli	1,95	"	"
"	2. August	0,15	"	Normalschwefelsäure.

Bei längerem Aufbewahren geht gelöster Weinstein jedenfalls vollständig in kohlensaures Kali über, indem die Weinsäure durch die Pilze zerstört wird. Eine eben so lange aufbewahrte Lösung von Weinstein, in der jedoch die Pilzkeime durch Erhitzen zerstört worden waren und die vor dem Zutritt solcher geschützt war, hatte ihren Titer nicht geändert.

B. Löslichkeit des Weinstein's in alkoholhaltigem Wasser.

Untersucht wurden die Löslichkeitsverhältnisse in Flüssigkeiten, die 6, 8, 9, 10 und 12 Gewichtsprocente Alkohol enthielten, entsprechend dem Alkoholgehalt der Weine. Bei der Darstellung der Lösungen wurde eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte wässrige Lösung von Weinstein mit der betreffenden Menge Alkohol versetzt — unter Berücksichtigung der Contraction — und das Gemisch mehrere Tage bei einer Temperatur von 12° C. stehen gelassen. Ein Theil des Weinstein's schied sich in krystallinischen Krusten aus, die Flüssigkeit wurde abfiltrirt und diente zur Ermittlung des gelösten Weinstein's. Die erhaltenen Resultate beziehen sich auf ein Liter der alkoholischen Weinsteinlösung, da bei Weinanalysen die Resultate am besten und verständlichsten auf das Volum des Weins bezogen werden.

1. Bei 6 Proc. Alkohol:

100 CC. gaben Abdampfückstand = 0,3139 Gramm Weinstein.

In 1000 CC. 3,139 Grm. Weinstein.

100 CC. bedürfen 16,7 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge
= 0,3141 Gramm Weinstein.

In 1000 CC. 3,141 Gramm Weinstein.

2. Bei 8 Proc. Alkohol.

100 CC. gaben Abdampfückstand = 0,2779 Gramm Weinstein.

In 1000 CC. 2,779 Gramm Weinstein.

100 CC. bedürfen 14,8 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge
= 0,2784 Gramm Weinstein.

In 1000 CC. 2,784 Gramm Weinstein.

3. Bei 9 Proc. Alkohol.

100 CC. gaben Abdampfückstand 0,2643 Gramm Weinstein.

In 1000 CC. 2,643 Gramm Weinstein.

100 CC. bedürfen 14,1 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge
= 0,2652 Gramm Weinstein.

In 1000 CC. 2,652 Gramm Weinstein.

4. Bei 10 Proc. Alkohol.

100 CC. gaben Abdampfückstand 0,2487 Gramm Weinstein.

In 1000 CC. 2,487 Gramm Weinstein.

100 CC. bedürfen 10,7 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge
= 0,2492 Gramm Weinstein.

In 1000 CC. 2,492 Gramm Weinstein.

5. Bei 12 Proc. Alkohol.

100 CC. gaben Abdampfrückstand 0,2267 Gramm Weinstein.

In 1000 CC. 2,267 Gramm Weinstein.

100 CC. bedürfen 11,9 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge
= 0,2239 Gramm Weinstein.

In 1000 CC. 2,239 Gramm Weinstein.

C. Löslichkeit des Weinstein's in alkoholhaltiger Flüssigkeit bei Gegenwart von Essigsäure oder Weinsäure.

Inwiefern Essigsäure und Weinsäure auf die Löslichkeit des Weinstein's influiren, wurde durch folgende Versuche festgestellt. Zu den Versuchen diente eine Flüssigkeit mit 10 Proc. Alkohol.

1. Zusatz von 0,2 Proc. Essigsäurehydrat.

Auf 250 CC. Lösung 0,5 Gramm Essigsäurehydrat.

100 CC. gaben Abdampfrückstand 0,2424 Gramm Weinstein, also bei Gegenwart von Essigsäure sind im Liter 0,063 Gramm Weinstein weniger gelöst, als in der reinen Weinsteinlösung.

2. Zusatz von 0,1 Proc. Weinsäure.

Auf 250 CC. Lösung 0,25 Gramm Weinsäure.

100 CC. gaben Abdampfrückstand 0,2920 Gramm

Ab für Weinsäure 0,1000

0,1920 Gramm Weinstein.

Somit bei Gegenwart von Weinsäure im Liter nur 1,920 Gramm Weinstein, statt 2,487 Gramm. Differenz = 0,567 Gramm Weinstein. Weinsäure verringert daher die Löslichkeit des Weinstein's bedeutend, Essigsäure nur sehr wenig.

Die quantitative Bestimmung des Weinstein's lässt sich in verschiedener Weise ausführen.

1. Durch Ausscheidung des Weinstein's vermittelt Alkohols und Titirens der alkoholischen Flüssigkeit, welche also die übrigen Säuren und sauren Salze des Weins enthält. Die Differenz zwischen der ursprünglichen Säuremenge und der restirenden zeigt — nach Anbringung einer Correction für den in der alkoholischen Flüssigkeit noch gelösten Theil — den Weinstein an.

2. Nach der von Berthelot und de Fleurieu*) vorgeschlagenen Methode, welche sich auf die Schwerlöslichkeit des Weinstein's in Aether-

*) Diese Zeitschrift Bd. 3 pag. 216.

alkohol gründet. Der ausgeschiedene Weinstein wird direct titirt und auch hier eine kleine Correction für gelöst gebliebenen Weinstein angebracht.

Letztere Methode unterwarf ich einer Prüfung und benutzte hierzu die bei der Bestimmung der Löslichkeit des Weinst eins angefertigten Lösungen. Die Ausführung war genau die in der betreffenden Abhandlung angegebene, nur benutzte ich zum Titiren des ausgeschiedenen Weinst eins statt des vorgeschlagenen Barytwassers eine $\frac{1}{50}$ Normalnatronlauge, von der 1 CC. also 0,0037622 Weinstein entspricht.

10 CC. der betreffenden Lösung wurden mit 50 CC. Aetheralkohol gemischt, in einem kleinen Kölbchen zwei Tage lang bei 12° C. stehen gelassen, der ausgeschiedene Weinstein abfiltrirt, gelöst und durch Titiren mit $\frac{1}{50}$ Normalnatronlauge bestimmt.

1. Wässrige Weinsteinlösung von 10° C.

Verbraucht 10,1 CC. $\frac{1}{50}$ Normalnatronlauge = 0,03800 Gramm Weinstein.

Gelöst waren 0,04034 Gramm

Ausgefällt 0,03800 „

In Lösung geblieben 0,00234 „ Weinstein.

2. Weinsteinlösung mit 6 Proc. Alkohol.

Verbraucht 7,7 CC. $\frac{1}{50}$ Normalnatronlauge = 0,02897 Gramm Weinstein.

Gelöst waren 0,03139 Gramm

Ausgefällt 0,02897 „

In Lösung geblieben 0,00242 „ Weinstein.

3. Weinsteinlösung mit 8 Proc. Alkohol.

Verbraucht 6,85 CC. $\frac{1}{50}$ Normalnatronlauge = 0,02577 Gramm Weinstein.

Gelöst waren 0,02779 Gramm

Ausgefällt 0,02577 „

In Lösung geblieben 0,00202 „ Weinstein.

4. Weinsteinlösung mit 10 Proc. Alkohol.

Verbraucht 6,15 CC. $\frac{1}{50}$ Normalnatronlauge = 0,02295 Gramm Weinstein.

Gelöst waren 0,02487 Gramm

Ausgefällt 0,02295 „

In Lösung geblieben 0,00192 „ Weinstein.

5. Weinsteinlösung von 12 Proc. Alkohol.

Verbraucht 5,45 CC. $\frac{1}{50}$ Normalnatronlauge = 0,02050 Gramm Weinstein.

Gelöst waren 0,02267 Gramm

Ausgefällt 0,02050 „

In Lösung geblieben 0,00217 „ Weinstein.

Für 10 CC. Weinsteinlösung können demnach durchschnittlich 2 Mgrm. Weinstein als in der äther-alkoholischen Flüssigkeit in Lösung bleibend in Rechnung gebracht werden.

Nach dieser Methode wurden die Weinsteinbestimmungen in den von mir untersuchten Weinen ausgeführt. Die Menge des Weinstein's ist immer dem Alkoholgehalt entsprechend, was aus nachstehender Tabelle hervorgeht. Im Allgemeinen ist der Weisteingehalt des Weins etwas niedriger als er nach obigen Löslichkeitsverhältnissen sein sollte, was leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass diese sich auf eine Temperatur von 12° C. beziehen, der Wein aber in guten Kellern sich in einer niedrigeren Temperatur befindet und deshalb mehr Weinstein ausscheidet, von dem er abgezogen wird und den er selbst beim Steigen der Temperatur der krystallinischen Beschaffenheit desselben wegen nicht mehr zu lösen vermag. Ausserdem wird die fast in keinem Wein fehlende Essigsäure, vielleicht auch andere Säuren oder Salze hindernd auf die Löslichkeit des Weinstein's wirken.

Zehn untersuchte Ahrweine ergaben folgende Resultate:

No.	Jahr	Proc. Alkohol.	Proc. Weinstein.
1.	1865. 11,120	0,186	„
2.	1867. 9,316	0,201	„
3.	1868. 10,629	0,172	„
4.	1868. 9,189	0,204	„
5.	1867. 10,842	0,078	„
6.	1868. 9,499	0,189	„
7.	1867. 8,253	0,254	„
8.	1867. 7,927	0,216	„
9.	1868. 10,798	0,174	„
10.	1867. 10,133	0,223	„

Bei No. 5 finden wir den Weisteingehalt sehr niedrig, jedenfalls ist ein Theil desselben schon durch Pilze zersetzt; der Wein selbst war trübe und zeigte bei der mikroskopischen Untersuchung reichliche Pilzvegetationen.

Wein No. 8, der sich durch niedrigen Weingeistgehalt bemerklich machte, wurde zu folgendem Versuche verwendet. In einem kleinen Kölbchen wurde er am 6. Mai mit Sporen von *Penicillium glaucum* versetzt. Die Pilzvegetation ging sehr rasch vor sich. Am 14. Mai war sein Weisteingehalt von 0,216 Proc., auf 0,169 Proc., am 26. Mai auf 0,128 Proc. herabgesunken.

Die Bestimmung freier Weinsäure neben der an Kali gebundenen und so als Weinstein sich ausscheidenden wird wohl selten in Anwendung zu ziehen sein, da ein Gehalt freier Weinsäure, wenigstens bei Rheinweinen, zu den Seltenheiten gehört. Keiner der obigen Ahrweine enthielt solche, was auch leicht erklärlich ist, denn die direct bestimmte Kalimenge übertraf die in dem Weinstein enthaltene.

Berthelot und de Fleurieu verfahren folgendermaassen:

Man misst 50 CC. Wein ab und sättigt 10 CC. davon mit Kali. Beide Flüssigkeiten werden jetzt wieder mit einander vermischt und $\frac{1}{5}$ des Gemisches (entsprechend 10 CC. Wein) mit 50 CC. Aetheralkohol versetzt. Enthält der Wein freie Weinsäure so erhält man einen stärkeren Niederschlag als mit der ursprünglichen Flüssigkeit. Der Ueberschuss des Weinsteins entspricht der im Wein enthaltenen freien Weinsäure.

Um das Verfahren zu prüfen, wurde folgender Versuch angestellt:

In 250 CC. Weinsteinlösung mit 10 Proc. Alkohol wurden 0,225 Gramm Weinsäure gelöst.

40 CC. dieser Weinsäure enthaltenden Weinstein-Lösung mit Kalilauge genau neutralisirt, hierzu verbraucht: 3,45 CC.

Alsdann zugesetzt: 160 CC. derselben Lösung: Summe der Flüssigkeiten 203,45 CC.

Statt 200 CC. = 203,45 CC.

Statt 10 CC. also 10,17 CC. zu nehmen.

Durch Ausfällen des Weinsteins aus 10,17 CC. dieser Lösung erhielt man eine Menge Weinstein, welche zur Neutralisation

	1.	2.	
	8,7 CC.	8,9 CC.	$\frac{1}{50}$ Normalnatronlauge bedurfte.
Entsprechend . .	0,03473 Grm.	0,03548 Grm.	Weinstein
Ursprüngl. Weinstein			
vorhanden .	0,02495	„ 0,02495	„ „
Also mehr gefunden	0,00978	„ 0,01053	„ „
Entsprechend . .	0,0078	„ 0,0084	„ Weinsäure.
Zugesetzt waren pro 10 CC.	0,009 Gramm Weinsäure.		

Also weniger gefunden 0,0012 Grm. und 0,0006 Grm. Weinsäure.

Die Resultate sind recht befriedigend. Das Verfahren ist übrigens nur anwendbar, wenn der Weinsäuregehalt in bestimmten Grenzen liegt, andernfalls ist es entsprechend abzuändern.

Bestimmung der Essigsäure im Wein.

Von

Ed. Kissel.

J. Nessler schlägt in seinem Werke: Der Wein, seine Bestandtheile und seine Behandlung pag. 103 zur Bestimmung der Essigsäure im Wein folgendes Verfahren als das beste vor, nachdem derselbe gefunden und mit Zahlen belegt hat, dass die Bestimmung der Säure durch Destillation ganz unrichtige Resultate liefert. Bei allen seinen Destillationsversuchen mit verdünnten Essigsäuren von bekanntem Gehalte wurde nicht oder kaum die Hälfte der in der Flüssigkeit enthaltenen Essigsäure erhalten.

Nessler verfährt daher folgendermaassen:

25 CC. Wein werden in einem durch leicht gespannten Dampf erhitzten Apparat eingedampft, wobei die Flüssigkeit nie in's Sieden kommt, dann eine kleine Menge zerstoßener sorgfältig mit Säure gewaschener Quarz zugesetzt, wieder in den Trockenschrank gestellt und öfter umgerührt, bis die Masse nicht mehr sauer riecht. Die noch vorhandene Menge freie Säure wird unter Erwärmen mit Natronlauge bestimmt. Der Unterschied zwischen der jetzt und der im Wein gefundenen Säuremenge wird als Essigsäure berechnet.

Meinen zahlreichen Versuchen und Beobachtungen nach basirt gerade diese Methode auf einer unrichtigen Voraussetzung. Beim Eindampfen des Weins und längerem Trocknen verflüchtigt sich allerdings zunächst neben Alkohol die Essigsäure, gleichzeitig erleidet aber auch der Wein — das Abdampfen und Trocknen des Rückstands mag noch so vorsichtig auf dem Wasserbade geschehen — Veränderungen, wovon schon das Aussehen und die nicht mehr vollständige Löslichkeit des Rückstands in Wasser Zeugniß geben. Diese Veränderungen betreffen besonders die Säuren oder sauren Salze. Schon bei Analysen unreifer und halbreifer Trauben im vorigen Jahre war mir dieser Umstand aufgefallen und hatte derselbe namentlich die Bestimmung der Gesamtmenge der löslichen Bestandtheile zu einer sehr unsicheren gemacht. Ich versuchte schon damals durch Neutralisation der freien

Säuren und sauren Salze die Einwirkung der Säuren auf andere Weinbestandtheile zu verhindern. Hierbei zeigte es sich, dass die neutrale Flüssigkeit nach dem Eintrocknen wiederum saure Reaction angenommen hatte. Dasselbe findet beim Wein statt.

50 CC. Wein mit Natronlauge genau neutralisirt erforderten nach dem Eindampfen und Austrocknen in einem Falle 1,15 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge, in einem andern Falle 1,35 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

Bei Most oder reifen Trauben blieb der Rückstand unverändert, besass gelbe Farbe und löste sich klar in Wasser. Die grosse Menge des hier vorhandenen Zuckers hinderte jedenfalls die Einwirkung der Säuren.

Beim Eindampfen des Weins in der von Nessler angegebenen Weise verschwindet nichtflüchtige Säure, wovon folgende Versuche den Beweis liefern. Welche Veränderungen hier stattfinden, ist schwer zu sagen, da leider ein so grosser Theil der im Wein enthaltenen Körper noch vollständig unbekannt ist. Die Veränderungen selbst wachsen mit der Länge der Wärmeeinwirkung und dem Grade der Concentration.

Zu den verschiedenen Versuchen wurde ein und derselbe Wein — Hallgartner Weisswein — genommen; 50 CC. desselben bedurften zur genauen Neutralisation 37,95 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge, die also eine 0,569 Proc. Weinsäurehydrat entsprechende Säuremenge anzeigten.

a. 50 CC. dieses Weins wurden mit 20 CC. Wasser gemischt, 50 CC. aus einer Retorte abdestillirt, der Rückstand in der Retorte mit 50 CC. Wasser verdünnt, abermals 50 CC. abdestillirt, und das Verfahren noch dreimal wiederholt.

Die vereinigten Destillate bedurften zur Sättigung 5,35 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge. Der Destillationsrückstand von 20 CC. in der Retorte war klar und gelb, anscheinend ohne Veränderung. Zur Sättigung erforderte er 29,95 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge. Hiernach wurde nach der Destillation an Gesamtsäure weniger gefunden eine 2,65 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge entsprechende Menge.

b. 50 CC. Wein und 20 CC. Wasser wie bei a. destillirt.

Jedes der fünf Destillate wurde für sich titrirt:

I.	Destillat	=	3,2	CC.	$\frac{1}{10}$	Normalnatronlauge.
II.	"	=	1,25	"	"	"
III.	"	=	0,35	"	"	"
IV.	"	=	0,25	"	"	"
V.	"	=	0,25	"	"	"
	zusammen		5,30	"	"	"

In der Retorte wurde der Wein beim fünfmaligen Abdestilliren bis zu 20 CC. nur wenig trübe und etwas gelber, dagegen beim Abdampfen der rückständigen 20 CC. in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade schieden sich braune Flocken aus. Nach Zusatz von kleinen reinen Glassplittern ward der Rückstand vollkommen ausgetrocknet. Derselbe wurde dunkelbraun und in Wasser nur sehr trübe löslich. Zur Neutralisation erforderte er nur 19,75 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge. Differenz vor und nach dem Eindampfen: $37,95 - 19,75 = 18,2$ CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

In einem andern Versuche (mit demselben Wein) betrug die Differenz: 15,35 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

Nach Nessler wurde Essigsäure im ersten Versuche mit 0,218 p. Ct., im zweiten mit 0,184 p. Ct. berechnet.

c. Noch deutlicher zeigt sich das Verschwinden der Säure bei folgendem Versuche:

50 CC. Wein und 20 CC. Wasser wurden, wie oben angegeben, unter jemaligem Zusatz von 50 CC. Wasser einer achtmaligen Destillation unterworfen. Das Gesamtdestillat erforderte 5,35 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge. Dem Destillationsrückstand wurden nochmals 50 CC. Wasser zugesetzt, bis auf 20 CC. abdestillirt und alsdann unter Zusatz von Glassplittern im Wasserbade vollständig zur Trockne abdestillirt.

Das erhaltene Destillat entsprach 0,3 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge, sämtliche Destillate demnach 5,65 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

Trockner Rückstand in der Retorte	23,45	"	"	"	"
-----------------------------------	-------	---	---	---	---

zusammen	29,20	"	"	"	"
----------	-------	---	---	---	---

50 CC. Wein bedurften ursprünglich 37,95 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

Säure im Destillat u. Abdampfrückstand	29,20	"	"	"	"
--	-------	---	---	---	---

Eine	8,75	"	"	"	"
------	------	---	---	---	---

entsprechende Säuremenge war demnach zersetzt.

Aus diesen Versuchen war zu erkennen, dass es nicht möglich ist, die Essigsäure aus der Differenz der Titirungen des Weins vor und nach dem Eintrocknen zu bestimmen. Ich unterwarf die Destillationsmethode deshalb nochmals einer sorgfältigen Prüfung und befolgte im Allgemeinen den von Fresenius*) für die Bestimmung der Essigsäure im rohen essigsauren Kalk vorgeschlagenen Gang. Zur Erhöhung des

*) Diese Zeitschr. Bd 5 p. 315.

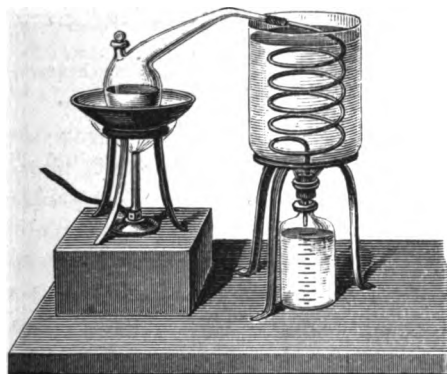
Siedepunktes diene eine gewöhnliche (von Salpetersäure freie) Phosphorsäure von 1,12 spec. Gew.

Als Ausgangspunkt für sämtliche Versuche diene eine Zehntel-Normalelessigsäure, also mit einem Gehalt von 0,6 Proc. Essigsäurehydrat.

Das Verfahren ist folgendes:

50 CC. dieser Essigsäure oder des zu untersuchenden Weins werden mit 20 CC. der Phosphorsäure in ein tubulirtes Retörtchen Fig. 20 von ungefähr 200 CC. Inhalt gebracht.

Fig. 20.



Der etwas aufwärts gerichtete, nicht allzu lange Hals der Retorte ist stumpfwinklig abwärts gebogen, das Ende in eine Spitze ausgezogen und mit einem kleinen aufrechtstehenden Kühlapparat mit spiralförmigem Kühlrohr verbunden. Die gesammten Destillate werden in einer graduirten cylindrischen Flasche von 500 CC. Inhalt aufge-

fangen; die Graduierung macht es möglich, die Menge des Destillats resp. des Retorteninhalts genau zu beurtheilen. Die Destillation erfolgt aus dem Sandbade bei gelinder Erhitzung. Es wird jedesmal bis auf 20 CC. abdestillirt, der Inhalt der Retorte mit 50 CC. Wasser verdünnt, wieder bis auf 20 CC. abdestillirt und dieselbe Operation in den verschiedenen Versuchen zwei-, drei- oder viermal wiederholt. Nach Beendigung der Destillation wird das Kühlrohr sorgfältig mit Wasser nachgespült, da sonst leicht durch die in demselben ansitzenden Tröpfchen ein Verlust an Essigsäure entsteht. Die Essigsäure des Destillats wird in der graduirten Flasche mittelst $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge auf eben blau titirt. Es müssen also, wenn sämtliche Essigsäure übergegangen ist, in nachstehenden Versuchen 50 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge verbraucht werden:
a. 50 CC. $\frac{1}{10}$ Normalelessigsäure, 20 CC. Phosphorsäure, 4 Destillationen.

1.

2.

Für das Destillat verbraucht	49,8 CC.	49,9 CC.	$\frac{1}{10}$ Normalnatronl.
Statt 100 Essigsäure gefunden	99,6 "	99,8 "	" "
b., 50 CC. $\frac{1}{10}$ Normalelessigsäure, 20 CC. Phosphorsäure. 5 Destillationen.			

Jedes der Destillate einzeln titirt.

	1.	2.	3.		
I. Destillat	32,2	37,5	41,5	CC. $\frac{1}{10}$	Normalnatronlange.
II. "	10,65	9,05			
III. "	4,1	3,6	7,4	"	"
IV. "	2,35	0,55	0,8	"	"
V. "	0,65	0,20	0,2	"	"
zusammen	49,95	49,90	49,9	"	"

Statt 100 Essig-

säure gefunden 99,9 99,8 99,8

c. 50 CC. $\frac{1}{10}$ Normalessigsäure, 20 CC. Phosphorsäure. 5 Destillationen.

	1.	2.
Die gesammten Destillate erforderten	49,95	50 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronl.
Statt 100 Essigsäure	99,9	100,0

Aus vorliegenden Versuchen geht hervor, dass das angegebene Destillationsverfahren vollkommen gute Resultate gibt, dass bei hinreichend oft wiederholter Destillation und Erhöhung des Siedepunktes sämtliche Essigsäure in das Destillat übergeführt wird.

Um dem Einwurf zu begegnen, dass bei der Bestimmung der Essigsäure im Wein die Phosphorsäure, namentlich beim Concentrirterwerden, nachtheilige Wirkungen ausüben könnte, wurden noch weitere Destillationen ausgeführt, bei denen ein Zusatz der verschiedenen Weinbestandtheile statt fand.

a. Zusatz von Alkohol.

50 CC. $\frac{1}{10}$ Normalessigsäure, 5 Gramm Alkohol, 20 CC. Phosphorsäure, 5 Destillationen.

	1.	2.
Für das Destillat verbraucht:	46,9 CC.	47,7 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronl.
Statt 100 Essigsäure	93,8	95,4

Bei Versuch 2 wurde der Alkohol vorerst bei ganz gelinder Wärme abdestillirt. Bei Gegenwart von Alkohol wird demnach ein bedeutend niedrigeres Resultat erhalten. Wahrscheinlich wird ein Theil der Essigsäure zur Aetherbildung verwendet, wofür auch der Geruch und die Trübung der zuerst übergehenden 20—30 CC. Destillat sprechen. Es ist deshalb geboten, den Alkohol zu beseitigen, ehe zur Destillation der Essigsäure geschritten wird, ohne jedoch einen Verlust an Essigsäure herbeizuführen.

Zu diesem Zwecke wurden bei zwei weiteren Versuchen 50 CC. $\frac{1}{10}$ Normalessigsäure, 5 Gramm Alkohol und 6 CC. Normalnatronlange in die Retorte gebracht, die alkalische Flüssigkeit bis zur Hälfte abdestillirt und nun erst die Phosphorsäure zugesetzt und wie oben verfahren:

	1.	2.
Für das Destillat verbraucht	49,75 CC.	49,9 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronl.
Statt 100 Essigsäure . . .	99,5	99,8

b. Zusatz von Traubenzucker.

50 CC. $\frac{1}{10}$ Normalelessigsäure, 0,5 Gramm Traubenzucker, 20 CC. Phosphorsäure. 5 Destillationen.

Verbraucht . . . 49,95 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

Statt 100 Essigsäure 99,9.

Bei stärkerem Concentriren der rückständigen 20 CC. wurde die Flüssigkeit gefärbter, es erschien auch wieder Säure. Ein stärkeres Eindampfen ist daher zu vermeiden.

c. Zusatz von Weinstein.

50 CC. $\frac{1}{10}$ Normalelessigsäure, 0,5 Gramm Weinstein, 20 CC. Phosphorsäure. 5 Destillationen.

Verbraucht . . . 49,95 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

Statt 100 Essigsäure 99,9.

d. Zusatz von Glycerin.

50 CC. $\frac{1}{10}$ Normalelessigsäure, 0,5 Gramm Glycerin, 20 CC. Phosphorsäure. 5 Destillationen.

Verbraucht . . . 50,05 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

Statt 100 Essigsäure 100,1.

e. Zusatz von 5 Gramm Alkohol, 0,5 Gramm Weinstein, 0,5 Gramm Glycerin, 0,5 Gramm Traubenzucker.

Nach der Neutralisation der 50 CC. $\frac{1}{10}$ Normalelessigsäure und des Weinstein mittelst Natronlauge wurde der Alkohol zuerst abdestillirt, alsdann erst die 20 CC. Phosphorsäure zugesetzt.

Verbraucht . . . 50,02 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

Statt 100 Essigsäure 100,04.

Bei Gegenwart der bekannten Bestandtheile des Weins wurden demnach noch recht befriedigende Resultate erhalten; es kam jetzt nur noch darauf an, die Einwirkung der unbekannten Stoffe, der sogenannten Extractivstoffe kennen zu lernen.

f. Zusatz von Weinextract.

50 CC. Wein wurden im Wasserbade eingedampft und nach dem Vermischen mit Glassplittern längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt, um die Essigsäure möglichst zu entfernen. Der so erhaltene Weinextract wurde nun mit 50 CC. $\frac{1}{10}$ Normalelessigsäure und 20 CC. Phosphorsäure einer fünfmaligen Destillation unterworfen.

Verbraucht . . . 50,2 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

Statt 100 Essigsäure 100,4.

Resultat etwas zu hoch, wahrscheinlich auf einem Rückhalte des Extracts an Essigsäure beruhend, was auch ein Gegenversuch — fünfmalige Destillation von derselben Menge Weinextract und 70 CC. Wasser — bewies, indem das Destillat 0,15 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge zur Neutralisation erforderte.

Ein stärkeres Concentriren der phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit ist zu vermeiden, indem allerdings dann Zersetzungen vor sich gehen, wobei nochmals flüchtige Säuren auftreten.

Jedenfalls genügt eine fünfmalige Destillation unter Zusatz von Phosphorsäure zur Erhöhung des Siedepunktes, um die kleine im Wein enthaltene Essigsäuremenge in das Destillat überzuführen, ohne dass nebenbei eine störende Einwirkung der Phosphorsäure auf die Weinbestandtheile vor sich geht. Alkohol ist vorher zu entfernen und verwende ich zur Neutralisation der Säuren im Wein Barytwasser in geringem Ueberschuss. Baryt ist deshalb besonders zu empfehlen, weil derselbe einen grossen Theil der im Wein enthaltenen Substanzen fällt.

50 CC. Wein versetze ich mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction, verjage im Wasserbade den Alkohol vollständig, entferne den durch Barytwasser erzeugten Niederschlag durch Filtriren und verwende das Filtrat, das die Essigsäure an Baryt gebunden enthält, zur Destillation mit Phosphorsäure.

In angegebener Weise behandelt lieferten 50 CC. des oben erwähnten Weins folgende Destillate:

I. Destillat 3,2 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

II. " 0,95 " "

III. " 0,65 " "

IV. " 0,35 " "

V. " 0,25 " "

VI. " 0,15 " "

zusammen 5,55 " "

= 0,067 Proc. Essigsäurehydrat.

Nach Nessler's Methode wäre der Essigsäuregehalt = 0,218 Proc. gewesen, da 50 CC. vor dem Eindampfen 37,95 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge,

nach dem Eindampfen 19,75 " " " bedurften.

Differenz somit 18,20 " " "

Die Destillate von 50 CC. eines Cauber Weins erforderten

7,8 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge = 0,094 Proc. Essigsäurehydrat.

Essigsäure aus der Differenz berechnet entspricht:

19,85 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

= 0,238 Proc. Essigsäurehydrat.

Wurden dem Wein bekannte Mengen von Essigsäure zugesetzt, so wurden dieselben auch genau wieder gefunden.

50 CC. des Hallgartner Weins wurden mit 20 CC. $\frac{1}{10}$ Normal-essigsäure versetzt.

Die Destillate erforderten 25,5 CC. $\frac{1}{10}$ Normalnatronlauge.

Die Weindestillate allein 5,55 " " "

Bleibt 19,95 " " " für die zugesetzten 20 CC. $\frac{1}{10}$ Normal-essigsäure.

Nach diesem Verfahren führte ich in einer Reihe von Weinsorten Essigsäurebestimmungen aus, von denen die bei der Analyse der Ahrbleicherten erhaltenen Resultate als Beispiele dienen mögen:

1865er	0,083	Proc. Essigsäurehydrat.
1867er	0,067	" "
1867er (trüb)	0,101	" "
1867er	0,080	" "
1867er	0,079	" "
1867er	0,077	" "
1868er	0,059	" "
1868er	0,064	" "
1868er	0,067	" "
1868er	0,067	" "

Chlor liess sich durch Silberlösung in den meisten Destillaten nicht, in wenigen nur durch Opalisiren erkennen.

Die Destillation erfordert allerdings längere Zeit, jedoch wenig Aufmerksamkeit, da das Kochen sehr ruhig und ohne jegliches Schäumen oder Stossen vor sich geht.

Ueber die Eigenschaft der amorphen Kieselsäure aus der Luft hygroskopische Feuchtigkeit aufzunehmen.*)

Von

Aug. Souchay.

Aus Wasserglas wurde reine amorphe Kieselsäure dargestellt. Ein Theil der so gewonnenen Kieselsäure wurde schwach geglüht, ein

*) Herr Dr. Lippert, in früherer Zeit Assistent an meinem Laboratorium, jetzt Director der Ultramarinfabrik in Heidelberg machte mich zuerst auf die

anderer Theil in der stärksten Hitze, die mit der Bunsen'schen Gasflamme hervorgebracht werden konnte, ein dritter Theil endlich über dem Gebläse. Die diesen drei verschiedenen Hitzegraden unterworfenen Kieselsäure wurde sodann im offenen Tiegel an der Luft stehen gelassen, indem lediglich ein Becherglas in der Weise darüber gestürzt wurde, dass die Luft ungehinderten Zugang und freie Cirkulation hatte, und schliesslich die Kieselsäure mit Tiegel zeitweise gewogen.

Versuchsreihe I.

Kieselsäure mit Tiegel 10 Minuten lang schwach geglüht	= 30,6440 Grm.
Kieselsäure mit Tiegel wiederum 10 Minuten schwach geglüht	= 30,6440 >
Tiegel leer	= 26,7985 >
Menge der schwach geglühten SiO_2	= 3,8455 Grm.
1) Nach Verlauf von 5 Minuten wogen Tiegel und SiO_2 , der Luft ausgesetzt	= 30,6490 Grm.
2) Nach Verlauf von weiteren 10 Minuten wogen Tiegel und SiO_2 , der Luft ausgesetzt	= 30,6525 >
3) Wieder nach Verlauf von 10 Min. wogen Tiegel und SiO_2 , der Luft ausgesetzt	= 30,6540 >
4) Nach Verlauf von weiteren 10 Min. wogen Tiegel und SiO_2 , der Luft ausgesetzt	= 30,6580 >
5) Nach Verlauf von weiteren 10 Min. wogen Tiegel und SiO_2 , der Luft ausgesetzt	= 30,6602 >
6) Nach Verlauf von weiteren 15 Min. wogen Tiegel und SiO_2 , der Luft ausgesetzt	= 30,6635 >
7) Nach Verlauf von weiteren 10 Min. wogen Tiegel und SiO_2 , der Luft ausgesetzt	= 30,6655 >
8) Nach Verlauf von weiteren 10 Min. wogen Tiegel und SiO_2 , der Luft ausgesetzt	= 30,6680 >
9) Nach Verlauf von weiteren 10 Min. wogen Tiegel und SiO_2 , der Luft ausgesetzt	= 30,6695 >

hygroskopischen Eigenschaften der geglühten amorphen Kieselsäure aufmerksam. — Der Gegenstand schien mir nicht nur im Hinblick auf geologische Vorgänge, sondern auch in Betreff der so häufig vorkommenden Bestimmung der Kieselsäure bei Analysen von Interesse und ich bat daher Herrn A. Souchay einige Versuche über denselben anzustellen. Wie sich aus der die Resultate enthaltenden Mittheilung ergibt, fanden die Beobachtungen des Herrn Dr. Lippert volle Bestätigung.

- 10) Nachdem der Tiegel mit der SiO_2 noch eine Nacht und etliche Stunden am Morgen gestanden hatte, betrug das Gewicht = 30,7320 Grm.
- 11) Sieben Stunden darnach wurde wieder gewogen und das Gewicht gefunden = 30,7490 >
- 12) Nach dem Stehen während einer Nacht und nahezu $\frac{1}{2}$ Tag wogen Tiegel und SiO_2 = 30,8048 >
- 13) Nach Verlauf von noch einer Nacht und nahezu $\frac{1}{2}$ Tag wogen Tiegel und SiO_2 = 30,8465 >
- 14) Nach Verlauf von noch $\frac{1}{2}$ Tag wogen Tiegel und SiO_2 = 30,8660 >
- 15) Eine Nacht und $\frac{1}{2}$ Tag später wogen Tiegel und SiO_2 = 30,9215 >
- 16) Wieder 2 Nächte und ungefähr einen Tag später wogen Tiegel und SiO_2 = 31,0500 >
- 17) Wieder nach 2 Nächten und ungefähr 1 Tag wogen Tiegel und SiO_2 = 31,0810 >
- 18) Nach abermaligem Verlauf von einer Nacht und ungefähr $\frac{1}{2}$ Tag wogen Tiegel und SiO_2 = 31,0855 >
- 19) Nach Verlauf von 2 Nächten und $\frac{1}{2}$ Tag wogen Tiegel und SiO_2 = 31,0925 >
- 20) Nach Verlauf von mehreren Tagen wogen Tiegel und SiO_2 = 31,1970 >
- 21) Wieder wogen Tiegel und SiO_2 nach einigen Tagen wie unmittelbar oben angegeben = 31,1970 >

Es dauerte demnach, wie aus obigen Angaben ersichtlich ist, Wochen lang, bis die schwach geglühte Kieselsäure mit Feuchtigkeit aus der Luft völlig gesättigt war. Die 3,8455 Grm. geglühte Kieselsäure hatten nach Ablauf der angegebenen Zeitabschnitte 0,5530 Grm. hygroskopische Feuchtigkeit aufgenommen, oder es hatten 100 Th. Kieselsäure aufgenommen 14,38 Th. Wasser.

Versuchsreihe II.

- Nachdem Tiegel und Kieselsäure etliche Male in der stärksten Hitze der Gasflamme geglüht worden waren, wogen beide = 14,2790 Grm.
- Tiegel mit Kieselsäure hierauf nochmals in der stärksten Hitze der Gasflamme geglüht, wogen = 14,2790 >
- Der leere Tiegel wog = 13,0010 >
- Menge der geglühten SiO_2 = 1,2780 Grm.

Die Ergebnisse der Gewichtszunahme an Feuchtigkeit der in diesem Stadium geglühten Kieselsäure waren folgende:

- 1) Nachdem die SiO_2 eine Nacht und $\frac{1}{4}$ Tag nach dem Glühen offen an der Luft gestanden hatte, wog sie mit Tiegel = 14,2918 Grm.
- 2) Tiegel mit SiO_2 eine Nacht und einen Tag später gewogen, wogen = 14,3005 >
- 3) Tiegel mit SiO_2 nach zwei Nächten und ungefähr einem Tag wogen = 14,3040 >
- 4) Tiegel mit SiO_2 , nach dem Stehen während einer Nacht und ungefähr $\frac{3}{4}$ Tag, wogen = 14,3045 >
- 5) Tiegel mit SiO_2 , nach dem Stehen von ein Paar Nächten und ein Paar Tagen, wogen = 14,3045 >

Nachdem die beiden zuletzt angegebenen Wägungen gezeigt hatten, dass die Gewichtszunahme der Kieselsäure an der Luft ihr Ende erreicht hatte, wurde sie wie früher 10 Minuten lang in der stärksten Hitze der Gasflamme geglüht. Nach dem Erkalten unter dem Exsiccator wogen Tiegel und SiO_2 = 14,2790 Grm.

Die mit Feuchtigkeit gesättigte Kieselsäure gab also ebenso viel hygroskopisches Wasser beim Glühen wieder ab, als sie nach und nach beim Stehen an der Luft aufgenommen hatte.

1,2780 Grm. der so geglühten Kieselsäure hatten aufgenommen 0,0255 Grm. Wasser oder 100 Th. Kieselsäure 2,00 Th. Wasser.

Versuchsreihe III.

- Tiegel mit SiO_2 über 10 Minuten lang stark in der Gasflamme geglüht = 32,3680 Grm.
- Tiegel mit SiO_2 hierauf auf dem Gebläse stark, 5 Minuten lang, geglüht = 32,3345 >
- Tiegel mit SiO_2 nochmals über dem Gebläse 5 Min. lang stark geglüht = 32,3330 >
- Nachdem die so behandelte Kieselsäure $\frac{3}{4}$ Stunden lang an der Luft im offenen Tiegel gestanden hatte, wog sie mit diesem = 32,3340 >
- Nach dem Stehen während noch einer Nacht und $\frac{1}{2}$ Tag wogen Tiegel und Kieselsäure = 32,3356 >
- Nach Verlauf mehrerer Tage wogen Tiegel und SiO_2 = 32,3380 >
- Nach Verlauf etlicher Tage und etlicher Nächte wogen Tiegel und SiO_2 wiederum = 32,3380 >
- Das Gewicht des leeren Tiegels war = 26,8010 >

Nachdem auch hier die beiden übereinstimmenden Wägungen angezeigt hatten, dass der Sättigungspunkt mit Feuchtigkeit eingetreten war, wurden Tiegel und Kieselsäure wieder 10 Minuten lang dem stärksten Gebläsefeuer unterworfen. Nach dem Erkalten unter dem Exsiccator wogen Tiegel und $\text{SiO}_2 = 32,3330$ Grm.

Wird letztere Wägung mit obigen verglichen, so ersehen wir auch hier, dass beim Glühen ebenso viel Feuchtigkeit abgegeben wurde, als beim Stehen an der Luft aufgenommen worden war.

5,5320 der über dem Gebläse geglühten Kieselsäure hatten aufgenommen 0,0050 Grm. Wasser oder 100 Th. Kieselsäure 0,09 Th. Wasser.

Verhalten der krystallisirten Kieselsäure.

Es wurde Quarzpulver in einem Platintiegel abgewogen.

Platintiegel mit Quarzpulver schwach geglüht = 17,9735 Grm.

» » » desgleichen schwach
geglüht = 17,9735 »

Platintiegel mit Quarzpulver nach dem Stehen
während etlicher Nächte im offenen und
dem Zutritt der Luft ausgesetzten Tiegel = 17,9735 »

Auch nach wochenlangem Stehen des Quarzpulvers im offenen Tiegel an der Luft wurde das Gewicht des Tiegels und der Kieselsäure bei abermaliger Abwägung unverändert gefunden.

Die krystallisirte Kieselsäure nahm also keine Feuchtigkeit beim Stehen an der Luft auf.

Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Amorphe geglühte Kieselsäure ist immer hygroskopisch.
2. Der Grad der Hygroskopicität ist sehr verschieden, je nach dem Hitzgrade, welchem die amorphe Kieselsäure ausgesetzt war, so zwar, dass schwach geglühte am meisten, sehr stark geglühte am wenigsten Wasser aufnimmt.
3. Bei schwach geglühter amorpher Kieselsäure ist die Wasseraufnahme schon nach Minuten so bemerklich, dass bei Nichtberücksichtigung dieser Eigenschaft merkliche Fehler bei Analysen entstehen können.
4. Krystallisirte Kieselsäure — auch schwach geglühte — ist nicht hygroskopisch.

Ueber die Zusammensetzung der Mangancarbonate.

Von

Eugen Prior.

Angeregt durch Herrn Professor Fresenius, sowie in jeder Beziehung durch Rath und That von demselben unterstützt, machte ich in seinem Laboratorium die Untersuchungen, deren Resultate ich in Folgendem mittheile.

Ueber die Zusammensetzung der Niederschläge, welche entstehen, wenn man zu einer neutralen Manganoxydulsalzlösung ein kohlen-saures Alkali fügt, herrschten bisher verschiedene Ansichten. Ich will, ehe ich die Resultate meiner Versuche und die dadurch erworbene Ansicht mittheile, erst die 4 Hauptansichten, welche sich bisher gegenüberstanden, vorführen.

Laming*) glaubt, dass ein Ueberschuss einer Lösung von kohlen-saurem Alkali zu einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Mangan-oxydul gesetzt, veranlasse, dass das anfangs neutrale kohlen-saure Manganoxydul basisch werde unter Bildung von Alkalibicarbonat.

H. Rose's**) Ansicht ist die, dass bei Aufeinanderwirkung von gleichen Aequivalenten schwefelsauren Manganoxyduls und kohlen-sauren Alkalis durch Wassereinwirkung ein Salz entstehe, welches auf 5 Aequivalente neutrales kohlen-saures Manganoxydul ein Aequivalent Mangan-oxydulhydrat enthalte.

In L. Gmelin's Handbuch sind zwei Ansichten vertreten. Nach Analysen von Ure, Turner u. A. gibt eine Lösung eines einfach oder zweifach kohlen-sauren Alkali's zu einer neutralen Manganoxydulsalzlösung gesetzt, einen Niederschlag, welcher $2(\text{MnO}, \text{CO}_2) + \text{HO}$ ist. Nach Forchhammer kommt ihm jedoch die Formel $\text{MnO}, \text{CO}_2 + \text{HO}$ zu.

Bekanntlich wird das durch einfach kohlen-saures Kali oder Natron gefällte kohlen-saure Manganoxydul leicht braun an der Luft; Laming fand, dass dies bei Anwendung von kohlen-saurem Ammon oder doppelt kohlen-sauren Alkalien als Fällungsmittel nicht der Fall sei. Es liegt nun die Ansicht nahe, dass der durch kohlen-saures Ammon oder

*) Journ. de Chim. méd. 3 Ser. T. VII. p. 706. — auch Pharmac. Centralblatt 1852 S. 223.

**) Annalen d. Chemie und Pharmacie 80. 235.

doppeltkohlensaure Alkalien gefällte Niederschlag neutrales kohlensaures Manganoxydul ist, während die anderen, durch einfach kohlensaures Kali oder Natron entstandenen Niederschläge basischer Natur sind. Wie weit diese Ansicht richtig ist, werden nachstehende Resultate lehren.

Die erste Aufgabe, welche ich mir stellte, war die Ermittlung der Zusammensetzung des Niederschlags, den kohlensaures Ammon in einer Lösung von neutralem schwefelsaurem Manganoxydul hervorbringt.

Der so erhaltene Niederschlag konnte nur durch Pressen getrocknet werden, da er über Schwefelsäure an Gewicht abnahm, was zugleich auf einen Wassergehalt schliessen liess.

Die Manganbestimmung wurde in der Art ausgeführt, dass man das Salz bei Luftzutritt im Platintiegel heftig glühte, bis das Gewicht constant war, und aus dem so erhaltenen Manganoxyduloxyd das Manganoxydul berechnete.

Die Kohlensäure wurde nach der Methode bestimmt, welche Fresenius in seiner quantitativen Analyse, 5. Aufl. S. 367, empfiehlt; also indem man die aus dem Salz durch Salzsäure oder Salpetersäure freigemachte, von Wasserdampf befreite Kohlensäure von Röhren, welche mit Natronkalk angefüllt sind, absorbiren lässt. Das Wasser endlich ergab sich aus der Differenz.

0,4622 Gramm des gepressten Niederschlags lieferten nach dem Glühen

0,2648 Grm. Manganoxyduloxyd, entsprechend •

0,2462 Grm. Manganoxydul = 53,26 p. Ct.

0,6094 Grm. des Niederschlags wurden zur Kohlensäurebestimmung verwendet; sie lieferten 0,1994 Grm. Kohlensäure = 32,72 p. Ct. Der Rest lieferte das Wasser, also 14,02 p. Ct. Aus diesen Resultaten ergibt sich, dass dieser Niederschlag 1 Aequivalent Manganoxydul, 1 Aequivalent Kohlensäure und 1 Aequivalent Wasser enthält, folglich der Formel $\text{MnO}, \text{CO}_2 + \text{HO}$ entspricht. Vergleicht man die aus dieser Formel berechnete procentische Zusammensetzung mit der durch den Versuch gefundenen, so sieht man, dass die Abweichung nur im Mehrgehalte des Wassers liegt, was wohl darin seinen Grund hat, dass es schwierig war, das Salz vollständig zu trocknen, ohne seine Constitution zu ändern.

	Gefunden.	Berechnet.
MnO	53,26	53,39
CO ₂	32,72	33,08
HO	14,02	13,53

Da der Niederschlag, wie schon oben erwähnt, über Schwefelsäure im Exsiccator Wasser entliess, wollte ich mich überzeugen, ob derselbe

im Vacuum wohl das ganze in ihm enthaltene Wasser oder nur einen Theil desselben entlässt. Zu dem Zweck wurde von dem frisch gefällten, noch nicht getrockneten Niederschlag eine Portion auf Uhrgläser ins Vacuum gestellt, bis das Gewicht constant blieb; erst dann wurde zur Analyse des Niederschlags geschritten.

1,5057 Grm. des so behandelten Niederschlags lieferten 0,9268 Grm. Manganoxyduloxyd, entsprechend 0,8620 Grm. Manganoxydul = 57,24 p.Ct.

0,4541 Grm. des Niederschlags lieferten 0,1604 Grm. CO_2 = 35,32 p.Ct. Mithin 7,44 p. Ct. Wasser.

Aus dieser Analyse ergibt sich, dass der Niederschlag aus 2 Aequivalenten neutralem kohlen saurem Manganoxydul und einem Aequivalent Wasser besteht, mithin der Formel $2(\text{MnO}, \text{CO}_2) + \text{HO}$ entspricht.

Das aus dieser Formel berechnete Resultat stimmt mit dem gefundenen folgendermaassen überein.

	Gefunden.	Berechnet.
MnO	57,24	57,25
CO_2	35,32	35,48
HO	7,44	7,27

Da der durch im Ueberschuss zugesetzte einfach kohlen saure Alkalien gefällte Niederschlag im ersten Augenblick auch rein weiss ist, so berechtigt dies zur Annahme, dass er auch neutrales kohlen saures Manganoxydul sei. Um dies zu constatiren, musste natürlich der Sauerstoff der Luft vollständig ausgeschlossen, d. h. es musste eine Wasserstoffatmosphäre angewendet werden. Der Apparat, dessen ich mich dazu bediente, war folgender. Ein etwa 300 CC. fassendes Kölbchen mit weitem Halse wurde mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehen. In diesen Stopfen kamen zwei rechtwinklig gebogene Glasröhren, welche leicht auf- und abgeschoben werden konnten und eine Trichterröhre, bei welcher das Trichterchen aber mit einem Stückchen Gummischlauch aufgesetzt war, so dass man die Röhre vermittelst eines Quetschhahns schliessen und öffnen konnte. Die eine der rechtwinklig gebogenen Röhren diente dazu einen Strom Wasserstoffgas einzuleiten, während die andere zum Entweichen des Gases, sowie zum Ablassen der Flüssigkeit diente. Durch die Trichterröhre wurden die Lösungen sowie das Waschwasser eingegossen. Nachdem die eine Röhre mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung gesetzt war, der einen gleichmässigen Gasstrom lieferte, wurde in das Kölbchen eine ausgekochte, noch heisse, mässig concentrirte Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul gebracht. Hierauf wurde Wasserstoff

in das Kölbchen geleitet und die Lösung in diesem Gasstrome erkalten gelassen. Nun wurde durch die Trichterröhre ein Ueberschuss einer ausgekochten, ebenfalls noch heissen Lösung von einfach kohlensaurem Natron in das Kölbchen gegeben. Das Vermengen der Flüssigkeiten miteinander wurde dadurch bewerkstelligt, dass die Röhre, welche das Wasserstoffgas lieferte, unter das Niveau der Flüssigkeit gebracht wurde. Dadurch war das Gas gezwungen, die Flüssigkeiten zu passiren und dieselben miteinander zu mischen. Der entstandene, schneeweisse Niederschlag wurde vollständig absitzen gelassen; natürlich musste dabei fortwährend Wasserstoff durch das Kölbchen geleitet und das Gasrohr wieder über das Niveau der Flüssigkeit gebracht werden. Jetzt, nachdem sich der Niederschlag ordentlich abgesetzt hatte, wurde die andere Glasröhre unter das Niveau der überstehenden klaren Flüssigkeit gebracht und das Trichterrohr geschlossen: die Flüssigkeit floss aus. Das Rohr wurde nun wieder in die Höhe geschoben, die Trichterröhre geöffnet und ausgekochtes Wasser eingegossen. Die Vermengung des Niederschlags mit dem Wasser, sowie das Ablassen desselben wurde nach oben angegebener Art fortgesetzt, bis der Niederschlag vollständig ausgewaschen war. Dass nur das Verhältniss zwischen Manganoxydul und Kohlensäure, welche in dem Niederschlag enthalten sind, festgestellt werden konnte und auf die Wasserbestimmung verzichtet werden musste, ist selbstverständlich. Beide Bestimmungen wurden auf bekannte Weise ausgeführt; natürlich musste ich die durch die Kohlensäurebestimmung entstandene Lösung zur Bestimmung des Mangans verwenden. Es musste also das Mangan mit kohlensaurem Natron wieder gefällt und der so entstandene Niederschlag nach dem Trocknen geglüht werden. Es ergaben sich

0,2714 Grm. MnO und 0,1660 Grm. CO_2 .

Gefundene procentische Zusammensetzung:

62,04 MnO und 37,96 CO_2 .

Das Aequivalentverhältniss berechnet sich daraus 1:1. Die danach berechnete procentische Zusammensetzung ist

61,73 MnO und 38,27 CO_2 .

Dieses Resultat beweist, dass das durch einfach kohlensaures Natron gefällte kohlensaure Manganoxydul in weissem Zustande nicht basisch ist.

Als diese Analyse gemacht war, kam mir das Bedenken, ob das Auswaschen nicht vielleicht verändernd auf den Niederschlag eingewirkt habe; auch musste constatirt werden, ob die Zusammensetzung des Niederschlags bei Ueberschuss des Mangansalzes sich gleich bliebe. Deswegen wurde noch eine Analyse des unausgewaschenen Niederschlags gemacht.

Es musste dies natürlich auf indirectem Wege geschehen, d. h. es musste der Gehalt unserer Manganlösung und der von unserer kohlensauren Natronlösung bekannt sein. Der Apparat blieb derselbe. In das Kölbchen wurden gebracht:

15,36 CC. einer ausgekochten Manganlösung = 1,1206 Grm. MnO , SO_2 .

13,00 CC. einer ausgekochten kohlensauren Natronlösung = 0,6540 Grm. NaO , CO_2 .

100,00 CC. ausgekochtes Wasser.

128,36 CC. Flüssigkeit waren also im Kölbchen.

Nachdem sich der entstandene Niederschlag vollständig abgesetzt hatte, wurde in 40 CC. der überstehenden klaren Flüssigkeit das Mangan bestimmt, welches absichtlich im Ueberschuss zugesetzt worden war. Diese 40 CC. enthielten 0,0351 Manganoxydul, also die über dem Niederschlag befindlichen 128,36 CC., 0,1126 Grm. Manganoxydul. Zieht man dies noch in Lösung befindliche Manganoxydul von dem ursprünglich ins Kölbchen gebrachten ab, so erhält man die Gesamtmenge des im Niederschlag enthaltenen Manganoxyduls.

0,5269 Grm. MnO kamen ursprünglich ins Kölbchen,

0,1126 Grm. MnO sind in Lösung geblieben,

also 0,4143 Grm. MnO sind im Niederschlag enthalten;

ferner ist die ganze Menge der Kohlensäure, welche mit dem Natron verbunden war, im Niederschlag = 0,2714 Grm.

Das Aequivalentverhältniss zwischen Manganoxydul und Kohlensäure ist ebenfalls 1 : 1. Man sieht also, dass es gleichgültig für die Zusammensetzung des Niederschlags ist, ob derselbe ausgewaschen wird oder nicht und ob kohlensaures Natron oder schwefelsaures Manganoxydul vorkommt.

Es blieb nun noch die Untersuchung des gewöhnlichen kohlensauren Manganoxyduls übrig, wie man es erhält, wenn man eine neutrale Manganoxydulsalzlösung mit kohlensaurem Natron bei Luftzutritt fällt und bei einer Temperatur von etwa 60° trocknet. Da, wie schon das Äussere des Salzes zeigt, es jedenfalls ein höheres Manganoxyd enthält und zwar am wahrscheinlichsten Manganoxyduloxyd, so mussten zwei verschiedene Manganbestimmungen ausgeführt werden. Erstens musste der gesammte Mangangehalt bestimmt werden und zweitens wieviel Mangan als Manganoxyduloxyd in dem Präparat enthalten war. Der gesammte Mangangehalt wurde wie früher bestimmt. Die Bestimmung des Manganoxyduloxyds wurde so ausgeführt, dass man das Präparat mit Salzsäure behandelte und das hierdurch entwickelte Gas, welches Chlor

enthielt, in eine Jodkaliumlösung leitete und das freigemachte Jod mit unterschwefligsaurem Natron titrirte. Die Kohlensäurebestimmung wurde wie die früheren ausgeführt und das Wasser aus der Differenz gefunden. Die erhaltenen Resultate auf ein Grm. des Salzes berechnet ergaben:

- | | |
|---|-------------|
| 1) die Gesamtmenge des Mangans als Mn_2O_3 | 0,6139 Grm. |
| 2) die Menge des in 1 Grm. enthaltenen Mn_2O_3 | 0,0349 > |
| 3) die Differenz zwischen 1 und 2, als MnO in dem Salze enthalten | 0,5385 > |
| 4) Kohlensäure | 0,3284 > |
| 5) Wasser | 0,0869 > |

Man ist wohl zu der Annahme berechtigt, dass die in diesem Salz enthaltene Kohlensäure mit dem darin enthaltenen Manganoxydul und dass das Wasser theilweise mit dem kohlensauren Manganoxydul, theilweise mit dem Manganoxyduloxyd verbunden ist. Das Präparat besteht daher aus einem Gemenge von wasserhaltigem neutralem kohlensaurem Manganoxydul und Manganoxyduloxydhydrat. Da das Manganoxydul und die Kohlensäure in dem Aequivalentverhältniss 1:1 stehen, aber das Manganoxyduloxyd dazu in gar keinem aequivalenten Verhältniss steht, so glaube ich, dass die Menge des letzteren, sowie die des Wassers mit den Bedingungen, unter denen das Präparat entstand, wechselt.

Das in dem Präparat enthaltene kohlensaure Manganoxydul bestand aus

62,11 MnO und 37,89 CO_2 statt 61,73 MnO und 38,27 CO_2 .

Fügt man zu einer Manganoxydulsalzlösung eine Auflösung von doppeltkohlensaurem Natron, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar. Erst nach längerem Stehen an der Luft bilden sich weisse Salzkrusten an den Wänden des Gefässes und nach und nach scheidet sich ein weisser, fein krystallinischer Niederschlag unter Kohlensäureentwicklung ab. Auf die Analyse desselben wurde verzichtet, da mit grosser Gewissheit angenommen werden darf, dass ihm dieselbe Formel wie dem durch kohlensaures Ammon gefällten Niederschlage zukommt. Ich versuchte mit der klaren Lösung auf dem von Senarmont*) bei der Darstellung der krystallisirten wasserfreien kohlensauren Magnesia eingeschlagenen Wege ebenso Krystalle von wasserfreiem kohlensaurem Manganoxydul zu erhalten, indem die Lösung in zugeschmolzenen Röhren auf 160 bis 170° erhitzt wurde. Allein es konnten nichts als kleine braune unbedeutende Krusten erhalten werden, bei denen von Krystallform keine Rede war.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 80. S. 215.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien.

Von

W. Casselmann.

Ueber die Einwirkung kochender Lösungen auf Glas- und Porcellan-gefässe. A. Emmerling*) hat eine ausführliche Reihe von Versuchen durchgeführt, um die Fehler festzustellen, welche bei Analysen dadurch entstehen können, dass man Flüssigkeiten in Glas- oder Porcellangefässen abdampft. Soviel über diesen Gegenstand auch schon experimentirt worden ist, Resultate, welche bei Analysen brauchbare Anhaltspunkte geben können, haben nur die früheren Versuche von R. Fresenius**) geliefert. Der Verf. hat jedoch seine Versuche über eine grössere Anzahl von Fällen ausgedehnt als Fresenius, wandte Wasser, verdünnte Säuren, alkalische Laugen und Salzlösungen an und mittelte die Quantitäten aus, welche von Glas- und Porcellangefässen unter wechselnden Umständen gelöst werden, sowie das Gewichtsverhältniss der in Lösung gehenden Bestandtheile des Glases und beschäftigte sich auch mit dem Verhalten verschiedener Glassorten unter gleichen Umständen.

Zu den Versuchen mit Glasgefässen, welche alle in gleicher Weise ausgeführt wurden, dienten Glaskolben von 600—700 CC. Capacität, welche mit ungefähr 400 CC. der betreffenden Flüssigkeit gefüllt und über Lampe und Drahtnetz so aufgehängt waren, dass das letztere nicht berührt wurde. Nachdem eine bestimmte Zeit lang unter Erneuerung des verdampfenden Wassers gekocht worden war, wurden die Kolben sorgfältig geputzt und getrocknet, zugedreht neben die Wage gebracht und nach einigen Stunden offen gewogen. Kurz vorher wurde die Luft durch Aussaugen erneuert. Als Tara dienten Kolben von nahezu gleichem Volumen und Gewicht. Die Gewichts differenzen wurden vor Beginn einer Versuchsreihe durch Glasstäbchen ausgeglichen. Die Wägungen

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 150. p. 257.

**) Anleit. zur quant. Analyse. 5. Aufl. p. 929.

selbst wurden mit Hilfe von Schwingungen ausgeführt, die mit dem Fernrohr beobachtet wurden, unter welchen Umständen sich noch Gewichts-differenzen von wenigen Decimilligrammen mit Sicherheit bestimmen liessen.

Das angewandte Glas war ein Natron-Kalkerde-Silicat*), welches nur geringe Mengen von Kali, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxydul enthielt.

Zuerst ermittelte der Verf., wie der Gewichtsverlust des Glases mit der Zeit des Kochens sich ändert. Zu diesem Zweck wurden mit destillirtem Wasser, mit verdünnter Salzsäure (11 pCt.), mit Ammoniakflüssigkeit (9 pCt.) und mit Salmiaklösung (7 pCt.), mit jeder Flüssigkeit zwei Versuchsreihen angestellt. Um unter gleichen Bedingungen zu arbeiten, wurde für jede der acht Versuchsreihen ein frischer Kolben genommen, die Flüssigkeit darin 30 Stunden lang gekocht und der Gewichtsverlust des Kolbens nach Verlauf der ersten, der zweiten und der dritten, sowie später jedesmal nach Verlauf von weiteren drei Stunden bestimmt. Es zeigte sich dabei, dass die Einwirkung rasch abnimmt und dann constant, d. h. der Zeit proportional, wird, wie bei Wasser und Ammoniakflüssigkeit, oder sich einer Grenze nähert, wo sie fast verschwindend klein ist, wie bei Salzsäure und Salmiaklösung.

Im Nachfolgenden ist ein Auszug aus den vom Verf. mitgetheilten tabellarischen Uebersichten über die Gewichtsverluste, welche die beiden Kolben erlitten, enthalten.

Wasser:

I. in der ersten Stunde 0,0039, in der zweiten 0,0027, in jeder der folgenden zwischen 0,0015 und 0,0023 (einmal ergab sich noch pro Stunde 0,0025), im Mittel 0,0021 **) Grm. II. in der ersten Stunde 0,0089, in der zweiten 0,0020, in der dritten 0,0039, in den folgenden zwischen 0,0013 und 0,0022, einmal noch 0,0025, im Mittel 0,0022 Grm.

Ammoniakflüssigkeit:

I. in der ersten Stunde 0,0067, in der zweiten 0,0041, in der dritten 0,0047, in jeder der folgenden zwischen 0,0028 und 0,0034, einmal 0,0042 und einmal 0,0021, im Mittel 0,0033 Grm. II. in der ersten Stunde 0,0073, in der dritten 0,0052, in jeder der übrigen zwischen 0,0021 und 0,0035, im Mittel (es war nur während 24 Stunden gekocht) 0,0029 Grm.

*) Aus der Glashütte von F. L. Stender bei Gr. Rhüden in Hannover.

**) Wo im Folgenden nicht etwas Anderes gesagt ist, sind die Angaben über Gewichtsabnahmen oder aufgelöste Mengen immer pro Stunde zu verstehen.

Die Ursache dieser Uebereinstimmung, die man bei dem fortwährenden Wechsel des Concentrationsgrades der siedenden Ammoniakflüssigkeit nicht erwarten konnte, liegt darin, dass, wie weiter unten mitgeteilt werden wird, die Grösse der Einwirkung einer Ammoniakflüssigkeit von deren Concentrationsgrade ziemlich unabhängig ist.

Verdünnte Salzsäure:

- I. in der ersten Stunde 0,0042, in der zweiten 0, in jeder der folgenden zwischen 0,0001 und 0,0009, mit Ausnahme der 27. bis 30. Stunde, wo kein Verlust stattfand, im Mittel, bei dessen Berechnung die erste Stunde ausgeschlossen blieb, 0,00044 Grm. II. in der ersten Stunde 0,0053, in der zweiten 0,0012, ausserdem viermal 0 Grm., so dass nach jedesmal dreistündigem Kochen gar kein Verlust eingetreten war, und in jeder der übrigen Stunden zwischen 0,0001 und 0,0007, im Mittel (wie bei I. berechnet) 0,00029 Grm.

Diese Beobachtungen, welche einen weit geringeren Einfluss der Salzsäure auf das Glas constatiren, als ihn Wasser ausübt, stimmen mit denjenigen von R. Fresenius überein.

Salmiaklösung:

- I. in der ersten Stunde 0,0042, in der zweiten 0, in der dritten 0,0013, von dann an bis zur zwölften zwischen 0,0003 und 0,0006, von der 12. bis zur 18 pro Stunde 0, von der 18. Stunde, bei welcher frischer Salmiak genommen wurde, bis zur 30. zwischen 0,0002 und 0,0006 Grm. II. in der ersten Stunde 0,0054, in der zweiten 0,0010, von der zweiten bis zur fünfzehnten abnehmend von 0,0006 bis 0,0001 Grm., von der 15. bis zur 24. Stunde nahm das Gewicht des Kolbens nicht mehr ab.

Eine Salmiaklösung wird durch Kochen etwas sauer, und die Gegenwart einer geringen Menge Salzsäure reicht hin, um die Einwirkung von Wasser und von einer Salzlösung fast ganz zu verhindern. Daher vermindert sich die Einwirkung einer Salmiaklösung in dem Maasse, als sie sauer wird, und beginnt wieder, wenn das Salz erneuert wird. Auf die Einwirkung von Salmiaklösung auf Glas kommen wir weiter unten noch einmal zurück.

Von der innerhalb der Kochzeit verdampften Flüssigkeitsmenge, d. h. von der Verdampfungsgeschwindigkeit ist die Grösse der Einwirkung unabhängig, wie sich herausstellte, als der Verf. gleiche Wassermengen (400 CC.) in verschiedenen Zeiträumen verdampfte. Während die Verdampfungszeit zwischen 1,75 und 5,75 Stunden variirte, zeigten sich in drei Ver-

suchsreihen Gewichtsverluste, welche nur zwischen 0,0015 und 0,0019 Grm. schwankten.

Erwärmt man bei Temperaturen unter dem Siedepunkte, so ist die Einwirkung eine weit geringere, wie aus nur wenigen Versuchen, die der Verf. in dieser Richtung anstellte, hervorging. Als Mittel aus je drei Versuchen ergaben sich nämlich für

Wasser (400 CC.)	bei 90—100°	0,0004 Grm.
wässeriges Ammoniak (400 CC.)	> 90—100°	0,0017. >
> > >	> 50—60°	0,0001 >

Gewichtsabnahme pro Stunde.

Die eigentlich selbstverständliche Annahme, dass die Einwirkung einer Flüssigkeit proportional ist der benetzten Oberfläche, resp. dem Quadrat des Radius des Glaskolbens, bestätigte der Verf. durch Versuche, welche er mit je drei Kolben von 59, 53 und 37 Mm. Radius anstellte.

Bei den Versuchen, welche der Verf. mit Säuren, Alkalien und Salzen unter besonderer Beachtung der Abhängigkeit von der Concentration der Lösungen ausführte, wurden nur schwächere Concentrationen berücksichtigt, weil andere bei Analysen seltener vorkommen, und nur in einzelnen Fällen, wo ein besonderes Interesse vorlag, mehr als drei Concentrationsgrade der Prüfung unterzogen. Die Kochzeit betrug fast durchgängig 6 Stunden, nur bei den Versuchen mit verdünnter Schwefelsäure zuweilen ungefähr 15 Stunden.

Salzsäure. Die Einwirkung erreicht bei Concentrationen von ungefähr 0,2 bis 0,3 pCt. ein Minimum, indem sie fast verschwindend klein wird, und wächst dann sowohl bei grösserer Verdünnung (0,00065 Grm. Gewichtsverlust bei 0,02 pCt.), als auch bei grösserer Concentration (0,00049 Grm. Verlust bei 22 pCt.)

Salpetersäure. Von dieser Säure reicht schon eine ausserordentlich geringe Menge (0,008 pCt.) hin, um die Wirkung des Wassers aufzuheben, und auch bei grösserem Procentgehalt war die Wirkung eine sehr geringe. 1procentige Salpetersäure löste im Maximo 0,0003, 0,1procentige 0,0006 Grm. auf.

Schwefelsäure greift dagegen das Glas bedeutend stärker an, mindestens doppelt so stark wie Wasser, und die Grösse der Einwirkung scheint sich mit der Concentration wenig zu ändern (0,0038 Grm. Verlust bei 0,25 pCt., 0,0044 bei 5 pCt., 0,0036 bei 25 pCt.).

Oxalsäure (1 pCt.) verursachte im Mittel aus drei Versuchen 0,0002, mit Essigsäure angesäuertes Wasser im Mittel aus zwei Versuchen 0,0001 Grm. Gewichtsverlust.

Hiernach haben die meisten Säuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure, die Fähigkeit, schon in geringer Menge das Glas vor der Einwirkung des Wassers zu schützen.

Da es bekannt ist, dass alkalische Flüssigkeiten das Glas beim Kochen stark angreifen, so stellte der Verf. nur mit ganz verdünnten Lösungen Versuche an, aus denen sich ergab, dass ein sehr geringer Procentgehalt schon erhebliche Wirkungen hervorbringt.

Kohlensaures Natron bewirkte im Mittel aus zwei bis drei Versuchen einen Gewichtsverlust von

Grm.	0,0348	0,0180	0,0118	0,0077	0,0052	0,0050	0,0036
bei pCt.	1	0,25	0,0625	0,0156	0,0078	0,0039	0,0019.

Die Wirkung wächst mit steigendem Gehalt anfangs sehr rasch, dann immer langsamer.

Kalihydrat:

Procentgehalt:	0,25	0,025	0,005.
Verlust:	0,0115	0,0070	0,0027,

wonach $\frac{1}{40}$ pCt. Aetzkali die Wirkung des Wassers schon auf das Dreifache erhöht.

Bei Ammoniak ändert sich die Wirkung mit der Concentration nur wenig; bei 9 pCt. 0,0031 (s. o.), bei 2 pCt. 0,0037, bei einigen Tropfen 0,0033 bis 0,0046, im Mittel aus vier Versuchen 0,0039 Grm. Verlust. Das verdampfende Ammoniak wurde von Zeit zu Zeit ersetzt.

Kohlensaures Ammoniak. Das verdampfende Salz wurde ebenfalls von Zeit zu Zeit durch neues ersetzt; die Einwirkung scheint von der des Wassers nicht abzuweichen (Mittel aus 2 Versuchen = 0,002 Grm. Verlust bei ca. 1 pCt.).

Auch nicht alkalische Salzlösungen wandte der Verf. an:

Salmiak. Fresenius hatte gefunden, dass, wenn man 300 CC. 10procentiger Salmiaklösung in einem Kolben aus böhmischem Glase einkocht, 0,0119 Grm. von letzterem aufgelöst werden. Benutzte der Verf. schon gebrauchte Glaskolben, so fand er als Mittel aus drei bis vier Versuchen, bei denen zu jedem einzelnen frisches Salz genommen wurde, 0,00032 Grm. Verlust bei 12,5 pCt., 0,00045 Grm. bei 7,5 pCt. und 0,00063 Grm. bei 2,5 pCt., also eine Abnahme mit zunehmender Concentration. Wandte der Verf. neue Kolben an, so beobachtete er ebenfalls zuerst eine unverhältnissmässig grössere Einwirkung (s. o.), weshalb er die Abweichung seiner Resultate, von denen, die Fresenius erhielt, durch die Annahme erklärt, dass von letzterem ebenfalls ein neuer Kolben benutzt worden sei. Es würde sich hiernach aus des Verfassers Versuchen ergeben, dass man Salmiaklösungen in nicht mehr ganz

neuen Glasgefäßen einige Stunden lang kochen kann, ohne solche Mengen von Glasbestandtheilen in Lösung zu erhalten, welche bei Analysen erhebliche Fehler verursachen könnten. Als der Verf. einmal eine 7,5procentige Salmiaklösung 36 Stunden lang kochte, fand er eine Gewichtsabnahme von 0,0046 Grm.

Von den übrigen Salzen, mit welchen der Verf. noch experimentirte, wirkten, wie die meistens aus 2 bis 4 Versuchen gewonnenen Mittelzahlen zeigten, Chlorkalium und salpetersaures Kali nicht wesentlich anders als Wasser, Chlornatrium und Chlorcalcium dagegen in geringerem (0,0009 und 0,0008 — bei 10 pCt. — bis 0,0012 Grm. — bei 1 pCt. — Verlust) und schwefelsaures Natron, phosphorsaures Natron und oxalsaures Ammon wiederum in höherem Grade als Wasser. Bei schwefelsaurem Natron (Gehalt = 0,44 bis 4,4 pCt. wasserfreies Salz, Verlust = 0,0049 bis 0,0058 Grm.), wie auch beim phosphorsauren Natron (Gehalt = 0,4 und 2 pCt. $2\text{NaO}, \text{HO}, \text{PO}_5$, Verlust = 0,0121 bis 0,0124 Grm.) ändert sich die Einwirkung nur wenig mit der Concentration, beim oxalsauren Ammon dagegen wächst sie mit derselben (0,0029 Grm. Verlust bei 1pCt., 0,0034 bei 5 pCt. und 0,0044 bei 10 pCt.). Bei Anwendung des letzteren Salzes, sowie auch des phosphorsauren Natrons bemerkte man die Bildung des betreffenden Kalkerdesalzes. — Ein Gemisch von Chlorkalium, Chlornatrium, Salmiak und Chlorcalcium, von jedem 1 pCt., verursachte einen Gewichtsverlust, der im Mittel aus 2 Versuchen 0,0007 Grm. betrug.

Wie oben bereits bemerkt wurde, verhindert die Gegenwart geringer Mengen Salzsäure die Einwirkung der meisten Salze auf das Glas in hohem Grade; es ergibt sich das auch aus folgender Zusammenstellung der Gewichtsverluste:

Chlornatrium		Chlorcalcium		Phosphorsaures Natron.	
5 pCt.		5 pCt.		2 pCt.	
sauer	neutral	sauer	neutral	sauer	neutral
0,0000	0,0009	0,0000		0,0010	
		0,0002		0,0016	
				0,0020	
				0,0018	
				0,0016	0,0121
Mittel: Grm. 0,0001		0,0012			

Auch bei dem oben erwähnten Gemisch von Salzen hob ein Zusatz weniger Tropfen Salzsäure jede Einwirkung auf, nur bei dem oxalsauren Ammon wirkte derselbe nicht ein; der Verf. vermuthet, dass mehr Säure zugefügt werden müsse, als zur Bildung von saurem oxalsaurem Salz erforderlich ist.

Um das Gewichtsverhältniss der gelösten Glasbestandtheile auszumitteln, dampfte der Verf. die Lösungen in einer Platinschale zur Trockne und führte die Analyse der Rückstände aus. Waren unlösliche Niederschläge im Kolben entstanden, so wurde letzterer noch mit Salzsäure ausgespült. Das Gesamtgewicht wurde durch Wägung des Kolbens vor und nach dem Versuch festgestellt. Dasselbe musste übereinstimmen mit der aus der Analyse sich ergebenden Summe von Glasbestandtheilen, von der übrigens noch der durch einen besonderen Versuch ermittelte Rückstand abgezogen wurde, den die angewandte Wassermenge beim Verdampfen für sich hinterliess. Folgendes sind die Resultate der Analysen:

	Wasser.	Schwefelsäure.	Ammoniak.	Kohlens. Natron.	Oxals. Ammon.	Im Glas gefunden
		0,25 pCt.		1 pCt.	1 pCt.	
Kochzeit, Stunden	24	24	24	18	24	
Verdampfte Wassermenge, CC.	1600	2500	1700	1200	2500	
Gewichtsabnahme d. Kolbens, Grm.	0,0383	0,0320	0,0584	0,2442	0,0450	
Gewicht d. Rückstandes nach der Analyse, Grm.	0,0384	0,0314	0,0639	0,2062*)	0,0514	
Der Rückstand enthielt pC.:						
Unlöslicher Theil			8,0			
SiO ₂	68,1	69,9	65,7	74,7	73,2	73,8
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃			1,1	2,8		1,3
CaO	11,4	9,0	8,0	8,6	11,6	8,6
NaO	20,5	21,1	17,2	13,9	15,2	13,9
	100	100	100	100	100	

Diese Zusammenstellung zeigt, dass die Bestandtheile des Glases ungefähr in solchen Verhältnissen von den verschiedenen kochenden Lösungen aufgenommen werden, wie sie im Glase selbst enthalten sind. Es scheint, als ob das Natron durchweg in grösserer Menge gelöst werde; allein dabei ist zu beachten, dass es durch Eindampfen des letzten Filtrates bestimmt wurde, dass sich mithin alle Unreinigkeiten der angewandten Reagentien in ihm concentriren mussten.

Alle im Vorstehenden erwähnten Versuche wurden mit derselben Glassorte (a) angestellt. Um zu entscheiden, bei welcher Zusammen-

*) Die Differenz rührt von dem gelösten, aber nicht bestimmbarern Natron her. Bei der Analyse ist der Natrongehalt daher durch Rechnung gefunden.

setzung das Glas die grösste Widerstandsfähigkeit besitzt, müsste man eigentlich eine grössere Anzahl von Glassorten mit möglichst grossen Differenzen in der Zusammensetzung prüfen. Es hat jedoch grosse Schwierigkeit so verschiedene Glassorten zu erhalten, und musste sich der Verf. ausser auf die erwähnte auf noch drei andere, eine, welche aus derselben Quelle stammte wie a, eine thüringische und eine böhmische, beschränken. Die beiden ersten wichen nur wenig von einander in ihrer Zusammensetzung ab (SiO_2 72,69 und 74,14, CaO 9,20—6,94, NaO 12,83—15,07 und nur wenig Kali), a stand bezüglich der drei hauptsächlichsten Bestandtheile zwischen beiden, das böhmische Glas dagegen enthielt 79,57 SiO_2 , 7,18 CaO , 3,45 NaO , 8,04 KO .

Mit diesen Glassorten stellte der Verf. ganz ähnliche Versuche an, wie die im Vorstehenden beschriebenen. Dieselben wurden, um sicher zu sein, dass frühere Einflüsse den Zustand der Oberfläche nicht verändert hatten, mit neuen Kolben begonnen, dabei aber verglichen mit gleichzeitig ausgeführten Versuchen, bei denen Kolben dienten, die früher längere Zeit mit Salzsäure oder mit Ammoniak oder mit Salzlösungen behandelt worden waren. Es stellten sich dabei ziemlich die nämlichen Resultate heraus, welche die Versuche mit der ersten Glassorte ergeben hatten, namentlich verhinderte Salzsäure, wenn sie in einer Menge von 0,1 bis 1 pCt. vorhanden war, unter allen Umständen die Wirkung des Wassers, bei grösserer Verdünnung oder Concentration fand dagegen wieder Einwirkung statt; Salpetersäure griff wenig an, namentlich wenn die Verdünnung nicht unter ungefähr 1 pCt. herabsank; längere Zeit gebrauchte, namentlich mit Salzsäure behandelte, Kolben wurden vom Wasser weniger angegriffen, als neue. Bei der Anwendung von Säuren verschwand letzterer Unterschied, sei es, dass er überhaupt nicht stattfand, oder bei der schwachen Einwirkung der Säuren nur nicht mit Sicherheit constatirt¹ werden konnte. Die ausser dem böhmischen Glase probirten Sorten verhielten sich unter einander so wenig verschieden, dass der Verf. glaubt, man werde seine Resultate auf alle Gläser anwenden dürfen, welche ungefähr die nämliche Zusammensetzung haben.

Das böhmische Glas zeigte sich in den meisten Fällen schwieriger angreifbar, als die übrigen Sorten, nur von kohlensaurem Natron wurde es in höherem Grade aufgelöst. Die nachstehende Uebersicht enthält die Quantitäten, welche aus den verschiedenen Glassorten in einer Kochzeit von 3 Stunden von den betreffenden Flüssigkeiten pro Stunde aufgelöst wurden, in Grammen ausgedrückt und, wenn die Einwirkung erheblich war, reducirt auf eine gleich grosse Fläche von 53,3 Mm. Radius. (Wo in der obersten Horizontalreihe eingeklammerte Zahlen vor-

kommen, bedeuten dieselben die Anzahl der Versuche, aus denen das Mittel genommen wurde.) b bedeutet das hannöversche, c das thüringer, d das böhmische Glas.

	Wasser (6)	Kohlens. Natron 0,1 pCt.	Salzsäure 20 pCt (3)	Salzs. 1 pCt.	Salzs. 0,01 pCt.	Salpeters. 14 pCt.
b	0,0026 u. 0,0027	0,0137	0,0005	0,0002	0,0005	0,0003
c	0,0024 u. 0,0026	0,0175	0,0010	0,0003	0,0009	0,0005
d	0,0018 u. 0,0020	0,0215	0,0002	0,0000	0,0000	0,0003
	Salpeters. 1 pCt. (2)	Salpeters. 0,1 pCt. (3)	Schwefels. 1 pCt. (4)	Schwefels. 24 pCt.		
b	0,0003	0,0006				
c	0,0002	0,0006	0,0050	0,0062		
d	0,0000	0,0003	0,0002	0,0000		

Salzsäure von 0,1 pCt. nahm von allen drei Glassorten nichts auf.

Der Verf. leitet nun aus seinen Versuchen als bei dem Gebrauche von Glasgefässen zu beobachtende Hauptvorsichtsmassregeln ab: Vermeidung aller auch noch so verdünnter alkalischer Lösungen, Ansäuern vor dem Abdampfen, wo es irgend möglich ist, Vermeidung ganz neuer Glasgefässe, Abkürzung der Kochzeit, resp. Verminderung der Menge einzudampfender Waschwasser, wozu die neue Methode des Filtrirens von Bunsen *) so vortreffliche Dienste leistet.

Zum Schluss macht der Verf. noch darauf aufmerksam, dass man nach den mitgetheilten Versuchen die Fehler annäherungsweise zu berechnen im Stande sei, welche bei Analysen aus dem Gebrauche von Glasgefässen entstehen können, und zeigt an einem Beispiele, dass diese Fehler unter Umständen eine ziemliche Grösse erreichen können. Gesetzt den Fall, die zu einer grösseren Analyse angewandte Substanz betrage 1 Grm. und man erhalte zum Zwecke des Auswaschens das Wasser in einer Spritzflasche, deren Radius ungefähr 55 Mm. sein mag, im Ganzen 5 Stunden lang im Kochen, verbrauche auch den ganzen Inhalt der Flasche zum Auswaschen, so wird man, falls das Glas der letzteren nur ungefähr die Zusammensetzung der vom Verf. benutzten Natronglassorten besitzt, annehmen können, dass ungefähr 0,01 Grm. vom Glase aufgelöst und ungefähr 0,007 Grm. Kieselsäure in die Lösung übergeführt werden, welche, wenn sie in eine Fällung mit eingehen, einen Fehler von 0,7 pCt. verursachen würden.

Bei den Versuchen über den Grad, in welchem Porcellangefässe von verschiedenen Flüssigkeiten angegriffen werden, kochte der Verf. die letzteren in Berliner Schalen von ungefähr 200 CC. Capacität, deren

*) Pag. 174,

Wägung vor und nach dem Versuch unter ähnlichen Vorsichtsmaassregeln ausgeführt wurde, wie bei den Glasgefässen. Wasser, Salpetersäure 32 pCt.), Salzsäure (20 pCt.), Königswasser und concentrirte Schwefelsäure lösten bei dreistündigem, das Wasser selbst bei neunstündigem Kochen gar nichts, Salzsäure (20 pCt.) während 16 Stunden pro Stunde 0,00006, Ammoniak (9 pCt., 3 Stunden) 0,0001, kohlen saures Natron (6 pCt., 3 Stunden, 0,0033 bis 0,0045, Kalilauge (1 pCt., 3 St.) 0,0056 bis 0,0067 Grm. auf. Verdünnte Schwefelsäure von 24 pCt. verursachte während dreistündigen Kochens bei einem Versuche gar keinen, bei einem anderen einen Gewichtsverlust von 0,0001 Grm. pro Stunde.

Diese Versuche bestätigen in ausgiebiger Weise die früher von Fresenius erhaltenen Resultate und zeigen, dass Wasser und Säuren das Porcellan so gut wie gar nicht angreifen, dass fixe Alkalien dagegen wieder eine erhebliche Einwirkung haben, die jedoch viel geringer ist, als beim Glas. In allen Fällen wird das Porcellan weniger angegriffen als das Glas, weshalb die Anwendung von Porcellanschalen bei Analysen überall da, wo es die übrigen Umstände erlauben, der von Glasgefässen vorzuziehen ist.

Neue Gaslampe. Thomas*) construirte eine Gaslampe, welche auf dem Princip der Bunsen'schen beruht, aber die Form der alten Berzelius'schen Weingeistlampe besitzt, so dass an der Stelle des mit Weingeist getränkten Dochtes der letzteren sich das Gemenge von Gas und Luft befindet. Der obere Rand des inneren Cylinders muss jedoch, um das Zurückschlagen der Flamme bei ermässigtem Gaszufluss zu verhindern, mehr nach aussen erweitert werden, so dass eine Verengung der kreisförmigen Oeffnung statt hat. Die Regulirung des Luftzutritts geschieht in der gewöhnlichen Weise mittels eines unten am Cylinder befindlichen Ringes, welcher eben so viel Löcher hat, wie der Brenner selbst. Durch Einführung eines Blasrohrs in den inneren Luftstrom soll man die Hitze bis zur Weissgluth steigern können.

Schlösing's Löthrohr. Ueber diesen Apparat, mit welchem man die höchsten bis jetzt hervorgebrachten Hitzegrade zu erzielen vermag, weit höhere noch als mit dem früher**) beschriebenen Perrot'schen Gasofen, haben wir bislang keine Mittheilung gemacht, weil es uns schien, als ob derselbe bei analytischen Versuchen wohl kaum Anwendung finden würde. Da letzteres nun, z. B. bei der weiter unten zu erwähnenden,

*) La propagation industrielle durch Revue hebdomad. de chim. 1868 p. 15.

**) Diese Zeitschr. Bd. 6 p. 434.

Bestimmung der Phosphorsäure nach Schlösing, doch der Fall ist, so wollen wir eine Beschreibung des Apparates hier folgen lassen, wobei wir uns an Angaben von Debray*) über eine Construction desselben anschliessen, welche der Fabrikant von Gas-Heizapparaten Wiessnegg zu Paris ausführt.

Fig. 3. Taf. V. stellt die ganze Vorrichtung, Fig. 4 einen Theil derselben in vergrössertem Maassstabe dar.

A ist ein gekrümmtes kupfernes Rohr, an der einen Seite offen, an der anderen durch einen kugelförmigen Muff B geschlossen, in welchen eine Röhre C von kleinerem Durchmesser eintritt. Letztere endigt in eine Düse, Fig. 4, und hat die Bestimmung in die Achse von A auf $1\frac{1}{2}$ Atmosphären comprimirt Luft einzuführen. Um diese Röhre herum ist der kugelförmige Theil mit kleinen Oeffnungen D versehen, durch welche die äussere Luft in Folge des im Rohre durch die comprimirt Luft bewirkten Saugens, einzieht; seitlich ist das Rohr mit einer Anzatröhre E versehen, durch welche das Leuchtgas unter gewöhnlichem Druck zuströmt. Dieses Gas mischt sich mit der Luft, und das Gemisch ist beim Austritt aus dem Rohre in Folge der Bewegung, welche durch die Expansion der comprimirt Luft hervorgebracht wird, so homogen wie möglich. Wird das entzündete Gemisch in den Ofen MK durch dessen oberen Theil eingeführt, so kann man in letzterem in höchstens 20 Minuten Schmiedeeisen zum Schmelzen bringen.

F ist eine Druckpumpe, welche durch eine mit Schwungrad versehene Kurbel in Bewegung gesetzt wird, G ein Behälter mit comprimirt Luft, der mit der Pumpe durch das Rohr H in Verbindung steht, I ein Manometer. Die auf $1\frac{1}{2}$ Atmosphären comprimirt und während der ganzen Dauer des Versuches auf diesem Druck erhaltene Luft entweicht durch den Hahn J und dringt in das Löthrohr.

Der Ofen besteht aus einem hohlen Cylinder K von feuerfestem Thon, in dessen Achse man den Tiegel auf einen Käse stellt. Der Cylinder ruht auf einer feuerfesten Thonplatte L und ist an seinem unteren Theil mit vielen Schlitzten versehen, durch welche die Verbrennungsproducte entweichen. Oben ist der Cylinder durch einen Deckel M geschlossen, durch welchen das Ende des Löthrohrs hindurch geführt ist. Es hat diese Anordnung einen Uebelstand; der obere Theil des Tiegels und sein Deckel nämlich, auf welche das Feuer directer wirkt, schweissen bei den hohen Temperaturen oft zusammen; man könnte aber, wenn man ausser-

*) Bullet. de la soc. d'encouragem. durch Dingler, polyt. Journ. Bd. 189 p. 376.

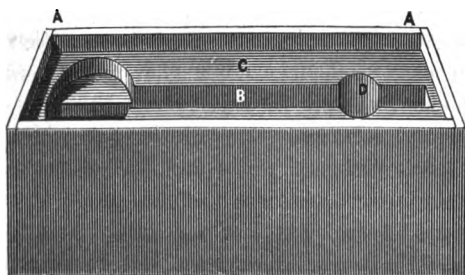
ordentlich hohe Temperaturen zu erzielen beabsichtigt, ohne Anstand im Perrot'schen Ofen den Bunsen'schen Brenner durch das Schlösing'sche Löthrohr ersetzen.

Wenn man statt Luft Sauerstoff anwendet und für den Ofen und Tiegel den Thon durch Magnesia ersetzt, kann man durch den in Rede stehenden Apparat die Temperatur so hoch steigern, dass Platina und die am schwersten schmelzbaren Metalle mit der grössten Leichtigkeit schmelzen.

Ueber einen einfachen Apparat zur Bestimmung der bei Analysen von natürlichen Wassern vorkommenden Gase. E. Frankland*) beschreibt einen solchen Apparat, welcher im Wesentlichen eine Modification der früher von ihm und Ward**) für Gasanalysen im Allgemeinen angegebenen Vorrichtung bildet und sich von letzterer hauptsächlich durch grössere Einfachheit unterscheidet, indem er darauf berechnet ist, dass die bei gewöhnlichen Wasseranalysen vorkommenden Gase zu ihrer Bestimmung und Trennung nur der Behandlung mit absorbirenden Reagentien bedürfen.

Der Apparat ist abgebildet Taf. V. Fig. 1. A ist eine Uförmig gebogene Glasröhre von 16 Mm. innerem Durchmesser. Der längere Schenkel derselben ist 1,1 M., der kürzere bis an C gemessen 350 Mm. lang. In ersterem befindet sich, gerade über der Biegung, eine 1 CM. lange, im Inneren 2 MM. weite Glasröhre b angeschmolzen, welche durch einen starken 1,25 M. langen, im Inneren 2 MM. weiten Kautschukschlauch mit einer Quecksilber enthaltenden Flasche in Verbindung steht. Letztere dient bei geöffnetem Quetschhahn von b, wenn sie auf K gestellt wird, zur Füllung des Röhrensystems mit Quecksilber, wenn sie ihre

Fig. 21.

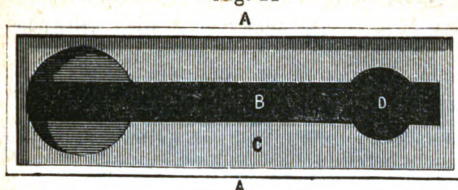


in der Zeichnung angegebene Stellung einnimmt, zur Aufnahme von zu entfernendem Quecksilber. Der kürzere Röhrenschenkel ist bei C verengert und mit einer zweiten Röhre verbunden, welche 220 MM. lang, im Inneren aber nicht weiter ist als 1,5 MM. An letztere

*) Journ. of the chem. soc. [II.] Bd. 6. p. 109.

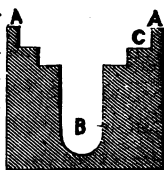
**) Quart. Journ. of the chem. soc. Bd. 6. p. 197.

Fig. 22



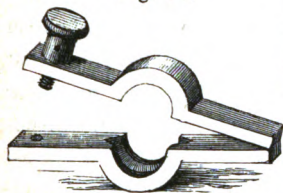
schliesst sich das oben umgebogene, mit einem Glashahn versehene Capillarrohr dd, an, und dieses trägt, gleich wie

Fig. 23



das ebenfalls mit einem Glashahn versehene, an der Glocke I befestigte Capillarrohr g eine Stahlhaube mit einer Verbindungsklemme, wie solche an dem bekannten Apparat von Regnault und Reiset*) zuerst angewandt wurde. Die Einrichtung derselben soll durch die Fig. 2 Taf. V

Fig. 24.



und durch die nebenstehende Fig. 24 specieller erläutert werden. Die Glocke I hat 100 MM. Höhe und 38 MM. inneren Durchmesser. Die oben in Figur 21 bis 23 dargestellte Quecksilberwanne ist, von aussen gemessen, 265 MM. lang, 80 MM. breit und 90 MM. hoch; der Rand A ist 8 MM. breit und 15 MM. tief, die Aushöhlung B 230 MM. lang, 26 MM. breit und 65 MM. tief. Die Bank in der kreisförmigen Vertiefung für die Glocke I liegt 20 MM. unter C, also 35 MM. unter A. Bei D befindet sich eine zweite Erweiterung der Aushöhlung, welche den Zweck hat, die Ueberführung von Glasröhren etc. aus Schälchen, die sie abschliessen, in die Wanne zu erleichtern.

Beide Schenkel der U-förmigen Röhre haben von unten nach oben eine Millimeteereintheilung, deren Nullpunkte bei senkrechter Stellung der Schenkel genau in derselben Horizontalebene liegen. HH ist ein über die Röhre geschobener, mittels eines durchbohrten Kautschukstopfens F daran befestigter Glaszylinder, der sich, wenn das umgebogene Ende der Capillarröhre hinreichend kurz ist, leicht anlegen und beseitigen lässt und bestimmt ist, Wasser aufzunehmen, welches, um ihm eine gleichmässige Temperatur zu sichern, durch den Draht hh bewegt werden kann.

Die Calibrirung des kürzeren Schenkels C geschieht auf folgende Weise. Das Instrument wird nach Oeffnung von e und Entfernung von g I, mit Quecksilber gefüllt, bis letzteres aus der Oeffnung bei f auszutropfen beginnt. Nachdem e geschlossen und I mit g durch Ansaugen in gleicher Weise gefüllt, der Hahn von g geschlossen und die Verbindung bei f hergestellt worden ist, lässt man in I eine Quantität Wasser aufsteigen, welche ausreicht, um den kürzeren Schenkel der U-förmigen

*) Annal. de chim et de phys. [III.]. Bd. 26. p. 333, Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 73 p. 133. Handwörterbuch der Chem., 2. Aufl., Bd. 1 p. 951.

Röhre völlig anzufüllen. Man öffnet sodann die Hähne e und g und lässt durch geeignete Stellung von B soviel Quecksilber ausfliessen, dass das aus I nachströmende Wasser bis unter den Nullpunkt von C reicht, schliesst hierauf e, löst die Verbindung bei f, entfernt I, stellt B auf das Gestell K und öffnet e vorsichtig so lange, bis das einflussende Quecksilber genau bis zum Nullpunkt von C reicht. Ist die äussere Fläche der Stahlhaube angeölt, so tritt das Wasser, wenn e in angemessener Weise geöffnet ist, bei f in kleinen Tropfen aus, welche herabfallen, ohne dass etwas davon an der Haube haften bleibt. Die Calibrirung lässt sich daher leicht durch Wägung der aus der Röhre C für eine bestimmte Länge herausgedrückten Wassermenge vollziehen. Wenn die Röhre von ziemlich gleichförmigem Caliber ist, genügt es für je 100 MM. eine Wägung vorzunehmen, allein die letzte Wägung muss geschehen, wenn das Quecksilber genau den höchsten Theilstrich von C erreicht hat, der noch nicht in die Verengung fällt, und die nächste, wenn es am tiefsten Punkt der engeren Röhre eintritt, wo deren cylindrische Gestalt durch das Anschmelzen an C noch nicht alterirt worden ist. Zwischen diesen beiden Punkten kann dann zwar keine Ablesung eines Gasvolumens ausgeführt werden, was jedoch, da der Apparat das Mittel bietet, das Gas stets in die engere oder weitere Röhre überzuführen, kein Hinderniss bereitet. Die Operation der Wägung des ausgetriebenen Wassers wird fortgesetzt, bis der letzte Tropfen aus der Capillarröhre d ausgetreten ist. Zuletzt muss noch die Capillardepression, welche die engere Röhre ausübt, durch mehrfache Beobachtungen der Quecksilbersäulen in beiden Röhren bei offenem Luftzutritt bestimmt werden, damit man dieselbe bei allen Beobachtungen von Gasvolumen in der engeren Röhre bezüglich des Druckes in Rechnung bringen kann. Bei Röhren vom Durchmesser = 1,5 MM. beträgt die Capillardepression ungefähr 3,4 MM. Die zu untersuchenden Gase werden in der Glocke I aufgesammelt; die Messung ihrer Volumina geschieht stets, nachdem sie nach C übergeführt worden sind, und zwar im feuchten Zustande, mit Wasserdampf gesättigt; zum Zwecke ihrer Behandlung mit absorbirenden Reagentien dagegen werden sie wieder in die Glocke I hinüber gepresst.

Ueber die zweckmässigste Art der Berechnung der mit diesem Apparat ausgeführten Beobachtungen verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Zur Aufstellung von Endiometern empfiehlt P. Holland*) statt des Einklammers in Stative mit hölzernen Schraubenklammern ein Auf-

*) Chem. News. Bd. 18. p. 164.

hängen derselben mittels einer Drahtschlinge, welche in folgender Weise hergestellt wird. Zwei Stücke dünnen Kupferdrahtes von gleicher Länge werden neben einander gelegt und mit Hülfe eines Glasstabes in der Mitte so zusammengeflochten, dass eine kreisrunde Schlinge entsteht. Die Länge des so verflochtenen Drahtes betrage 5 MM. Die vier freien Drahtenden werden hierauf etwas platt geschlagen, so dass sie, wenn sie über die Spitze des Eudiometers geschoben werden, fest an das Glas (in gleichen Entfernungen von einander) angelegt werden können. Dieselben sollen sich dann durch Umwindung mit einem gewichsten Faden auf eine Länge von 10 MM. so vollkommen befestigen lassen, dass sie durch eine Belastung von 14 Pfund nicht abgezogen werden. Den Träger für die Eudiometer bildet eine horizontale hölzerne oder metallene Stange, getragen von zwei senkrechten Stäben mit schweren Füßen, welche eng an die Enden der Wanne anschliessen. Einer dieser Stäbe hat einen solchen Einschnitt, dass man eine Röhre hindurchschieben kann, wenn sie in die mit Filz gefüllte Rinne abgelegt werden soll*). Von dem horizontalen Stabe gehen Stahlhaken von verschiedener Länge herab, welche den verschiedenen Längen der Eudiometer entsprechen. Von besonderer Wichtigkeit ist bei der Herrichtung des Instrumentes die sorgfältige Centrirung der Drahtschlinge, bevor die Befestigung der Drahtenden ausgeführt wird. — Der Verf. empfiehlt diese von ihm seit längerer Zeit mehrfach benutzte Einrichtung besonders wegen der Leichtigkeit, mit welcher die Einstellung und Ablegung der Eudiometer möglich ist.

Ein selbstthätiger Apparat zum continuirlichen Filtriren und Auswaschen von Niederschlägen ist von Henry B. Brady**) beschrieben worden. Da der Apparat sich weniger für analytische Arbeiten, als für Darstellung von Präparaten eignet,*so verweisen wir bezüglich desselben auf die Originalabhandlung.

Anwendung von Eisendraht. Fr. Stolba***) macht darauf aufmerksam, dass von dem dünnen Eisendraht, welcher gewöhnlich Blumen draht genannt wird, häufig zu gewissen chemischen Zwecken Gebrauch gemacht werden kann. Derselbe kann in sehr vielen Fällen den Platindraht, bei Prüfung von Substanzen auf die Flammenfärbung etc., vortheilhaft ersetzen. Besonders eignet er sich auch zum Umbinden von Kautschukröhren, die über Glasröhren, Büretten etc. gestülpt werden, besser als

*) Bunsen gasometr. Methoden. p. 37.

**) Pharm. Journ. and Transact. Bd. 10. p. 216.

***) Polyt. Notizbl. Bd. 23 p. 305.

irgend ein anderes Material, indem er ein kräftiges Andrücken gestattet und den dichtesten Schluss liefert, den man nur erlangen kann.

Verwendung durchlöcherter Platintiegel. A. Vogel*) zerschneidet solche Platintiegel, namentlich wenn dieselben aus dünnerem Blech angefertigt waren (wie sie jetzt häufig im Handel vorkommen) in schmale längliche Streifen, und umwickelt damit Eisen- oder Messingringe oder Dreiecke aus Eisendraht, welche zur Aufnahme von Tiegeln bei Glühversuchen dienen sollen. — Für ähnliche Zwecke überzieht R. Schmitt**) die Seiten der Dreiecke aus Eisendraht mit Stücken von thönernen Pfeifnstielen.

Die Darstellung der reinen Salzsäure kann man nach P. W. Hofmann***) in der Weise ausführen, dass man zu roher Salzsäure, welche ein Gefäss mit doppelt durchbohrtem Stopfen zum dritten Theil seines Inhaltes ausfüllt, durch einen verschliessbaren Trichter Schwefelsäure von 1,848 spec. Gew. einfließen lässt. Es entwickelt sich alsdann so lange bis die Schwefelsäure das spec. Gew. 1,566 erreicht hat, in sehr gleichmässiger Weise salzsaures Gas, welches gewaschen und in Wasser geleitet wird.

(Diese Methode kann ich keineswegs empfehlen, vergl. meine im 1. Heft. 1870 erscheinende Mittheilung darüber. R. F.)

Ein ausserordentlich empfindliches Reagens auf Alkalien, insbesondere auf Ammoniak, ein Reagens, welches noch weit empfindlicher ist als der schwach angesäuerte Farbstoff aus den Blättern von Coleus Verschaffelti†), bildet nach R. Böttger††) das Alkannin, ein Extract aus der Alkannawurzel†††). Man löst dasselbe in absolutem Alkohol auf und imprägnirt mit der prachtvoll roth gefärbten, nicht allzu concentrirten Flüssigkeit Streifen von schwedischem Filtrirpapier, die man nach dem Trocknen in wohlverkorkten Gläsern aufbewahrt. Beim Gebrauche benetzt man einen solchen Papierstreifen allemal zuerst schwach mit Wasser. Die geringste Spur freien Ammoniaks bläuet die roth gefärbten Streifen. Um z. B. Ammoniak im gewöhnlichen Leuchtgase oder im Tabak- oder Cigarrenrauche nachzuweisen, bedarf es der Einwirkung dieser Stoffe auf besagte Papierstreifen nur für wenige Augenblicke. Selbstverständlich lassen sich mit der alkoholischen Alkanninlösung imprägnirte und dann mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem

*) Neues Repert. f. Pharm. Bd. 17. p. 275.

**) Briefliche Mittheilung.

***) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 1 p. 272.

†) Diese Zeitschr. Bd. 7. p. 98.

††) Jahresbericht des physik. Vereins zu Frankfurt a./M. 1867/68. p. 67.

†††) Das Alkannin wird gegenwärtig von Hirzel in Leipzig fabrikmässig dargestellt.

Natron behandelte, blau gefärbte Papierstreifen auch zur Nachweisung der geringsten Spuren freier Säuren mit Vortheil anwenden. Es hat dies Reagenspapier vor dem mit dem schwach angesäuerten Farbstoff der Blätter von *Coleus* bereiteten auch noch den Vorzug, dass es beim Aufbewahren nicht, wie dieses, brüchig wird, sondern unbegrenzt lange, ohne sich im mindesten zu verändern, aufbewahrt werden kann.

Bereitung des Ultramarinpapiers. W. Stein*) stellt das Ultramarinpapier, welches sich zufolge einer früheren Mittheilung**) desselben besonders zur Prüfung der schwefelsauren Thonerde auf einen Gehalt an freier Säure, sowie aber auch für andere ähnliche Fälle eignet, in der Weise dar, dass er Ultramarin mit einem passenden Klebmittel anrührt und mit Hülfe eines breiten Haarpinsels auf Papier gleichförmig aufträgt. Letzteres ist von besonderer Wichtigkeit, und deshalb kann man nur ungeleimtes Papier benutzen, da auf geleimtem die gleichmässige Vertheilung schwierig ist. Bei der Wahl des Klebmittels hat man darauf zu sehen, dass dasselbe die Einwirkung der zu prüfenden Flüssigkeit nicht wesentlich verlangsamt, noch selbst durch Säuerung eine allmähliche Zersetzung des Ultramarins veranlasst. Nach verschiedenen Versuchen ist der Verf. bei Carrageenschleim stehen geblieben, wie man ihn durch Abkochung von 1 Th. Carrageen mit 30 bis 40 Th. Wasser erhält. Das erforderliche Verhältniss zwischen Ultramarin und Schleim findet man leicht, und man kann durch Abänderung desselben, aber auch schon durch die Art des Aufstreichens, sich ein dunkleres oder blasseres Papier herstellen. Das fertige Papier trocknet man und schneidet es in Stücke wie Lackmuspapier.

Um Ultramarin auf seine Tauglichkeit zu prüfen, braucht man einen vollkommen neutralen und eisenfreien Alaun und eine verdünnte Schwefelsäure, deren Gehalt innerhalb der Grenzen verschieden sein kann, welche in der früher veröffentlichten, oben citirten Abhandlung angegeben worden sind, je nachdem man bei dem Gebrauche eine grössere oder geringere Genauigkeit verlangt. Den neutralen Alaun stellt man aus käuflichem Kalialaun dar, indem man denselben in dem 8 bis 10fachen Gewicht Wasser kochend löst und die Lösung in ihr gleiches oder doppeltes Volumen Weingeist von 80 Proc. eingiesst oder einfiltrirt. Den nach dem völligen Erkalten abgeschiedenen Alaun behandelt man nochmals auf dieselbe Weise, wäscht ihn schliesslich auf dem Filtrum mit Weingeist aus und stellt eine kalt gesättigte Lösung als Prüfungsflüssigkeit davon

*) Journ. f. pract. Chem. Bd. 103. p. 172.

**) Diese Zeitschr. Bd. 5. p. 289.

her. — Das zu prüfende Ultramarin wäscht man mit Wasser aus, trägt eine kleine Menge, mit Carragheenschleim angerührt, wie angegeben, auf Papier auf und führt die Prüfung so aus, dass man einerseits einen Tropfen der Alaunlösung, andererseits der Normalschwefelsäure auftröpfet. Wirkt die Säure in der früher (a. a. O.) angegebenen Weise entfärbend ein, während der Alaun in derselben oder in längerer Zeit unwirksam bleibt, so ist das Ultramarin brauchbar.

II. Chemische Analyse anorganischer Körper.

Von

W. Casselmann.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen durch Phosphor.

A. Comaille*) macht darauf aufmerksam, dass Phosphor in Berührung mit Kalilauge schon in gewöhnlicher Temperatur Phosphorwasserstoff entwickelt, weshalb die Bestimmung des Sauerstoffs durch Phosphor in einem Gasgemische, welches vorher zur Absorption von Kohlensäure mit Kalilauge behandelt worden ist, stets unrichtig ausfallen müsse. Nicht nur, wenn die Flüssigkeit im Eudiometer so hoch steige, dass sie mit dem Phosphor in Berührung trete, oder wenn die Reaction so lebhaft werde, dass Theile des schmelzenden Phosphors in die Kalilauge herabtropften, sondern auch schon dann, wenn an dem zur Absorption des Sauerstoffs bestimmten Phosphorstück beim Einschieben desselben in das Gas durch die Kalilauge etwas von letzterer haften bleibe, müsste sich dem Gas stets Phosphorwasserstoff beimengen. — Der Verf. brachte in eine eingetheilte Glasglocke über Quecksilber eine kleine Quantität Kalilauge, 56 CC. Luft und ein Stück Phosphor, welches an einem Platindraht befestigt war und etwas in die Kalilauge eintauchte. Anders Tages beobachtete man 50 Theile (CC.?), am dritten Tag 55 und noch später 60 Theile Gas, welches, als es an die Luft gebracht wurde, sich entflamnte.

Zur Analyse der Luft. Th. Poleck**) untersuchte gelegentlich der grossen Belagerungsübungen zu Neisse im Herbst 1865 den Einfluss, welchen

*) Journ. de pharm. et de chim. [IV.] Bd. 8. p. 321.

**) Die chemische Natur der Minengase und ihre Beziehung zur Minenkrankheit. Berlin 1867. E. S. Mittler und Sohn. p. 50.

die bei Minensprengungen entstehenden Gase auf die Beschaffenheit der Luft in den Gallerien ausüben und bestimmte bei den dazu erforderlichen Analysen der Luft den Sauerstoff in derselben mit pyrogallussaurem Kali, ungeachtet Boussingault und Cloëz*) unabhängig von einander gefunden haben, dass, wenn reiner oder mit Stickstoff vermengter Sauerstoff durch pyrogallussaures Kali absorbiert wird, eine Bildung von Kohlenoxyd auftritt, welche unter Umständen mehrere Procente des untersuchten Gases betragen kann. Der Verf. analysirte, um den Einfluss dieser Fehlerquelle zu prüfen, atmosphärische Luft, welche durch Kali von Kohlensäure und Wasserdampf befreit worden war, mit Hülfe des pyrogallussaueren Kalis, verpuffte auch das nicht absorbierte Gas noch mit Luft und Knallgas und fand bei zwei Versuchen in Volumtheilen 20,94 Sauerstoff mit 79,06 Stickstoff und 20,80 Sauerstoff mit 79,20 Stickstoff, aber keine Spur Kohlenoxyd. Er schloss hieraus, dass das pyrogallussaure Kali als Absorptionsmittel für Sauerstoff in Gasgemengen, welche nicht mehr Sauerstoff als die atmosphärische Luft enthalten, also in Gemischen aus Luft und anderen, keinen freien Sauerstoff enthaltenden Gasen, z. B. in Gasen von solcher Beschaffenheit, wie die vom Verf. analysirten, vollkommen zulässig sei, und dass die Bildung von Kohlenoxyd erst bei einem grösseren Sauerstoffgehalt stattfindet, wie auch ein von Boussingault untersuchtes Gas, bei welchem Kohlenoxyd aufgetreten sei, aus 48,3 pCt. Sauerstoff und 51,7 pCt. Stickstoff bestanden habe.

Es sind in letzterer Zeit auch noch von andern Autoren Erfahrungen und Vorschläge in Betreff der Bestimmung des Sauerstoffs in der Luft besprochen worden, welche sich jedoch nur auf Fälle beziehen, die bei technischen Untersuchungen vorkommen und keine grosse Genauigkeit verlangen. Wir werden über dieselben im vierten Theile des Berichtes referiren.

Zur Bestimmung der Salpetersäure. Von Ph. Holland**) ist ein neuer***) Vorschlag gemacht worden, um bei der Bestimmung der Salpetersäure in salpetersauren Salzen nach der von R. Fresenius†) verbesserten Pelouze'schen Methode die Zuleitung eines indifferenten Gases zu umgehen. Der Verf. bringt die Lösung des salpetersauren Salzes in eine Kochflasche mit verengtem Halse, welcher eine Kautschuk-

*) Compt. rend. Bd. 57. p. 870, 875 und 885. Diese Zeitschr. Bd. 3. p. 347.

**) Chem. News. 17. p. 219.

***) Vergl. Ungerer. Diese Zeitschr. Bd. 3. p. 381.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 106, p. 217.

röhre und weiter, in letzterer befestigt, eine nach unten umgebogene Glasröhre trägt. Nach Eintragen der Salpeterlösung in die Kochflasche wird durch Kochen alle Luft ausgetrieben und dann durch Abkühlung eine Lösung von Eisenvitriol in Salzsäure, deren etwaiger Gehalt an Eisenoxyd bekannt ist, zurücktreten gelassen, wobei der gleichzeitige Eintritt von Luft dadurch verhütet werden soll, dass ein an der Kautschukröhre angebrachter Quetschhahn in dem Augenblick geschlossen wird, in welchem die Eisensalzlösung eingesaugt ist und die Glasröhre noch vollständig anfüllt. Alsdann wird Wasser in das Gefäss gebracht, welches die Eisenlösung enthielt, und in gleicher Weise in die Kochflasche übergeführt. Nachdem diese Operation mehreremale wiederholt worden, wird der Quetschhahn geschlossen, wenn die Röhre noch ganz mit Wasser angefüllt ist, die Flasche in ein Wasserbad mit kaltem Wasser getaucht, letzteres sodann bis zum Sieden erhitzt und eine halbe Stunde darin erhalten. Hierauf folgt Erhitzung der Kochflasche mit einer kleinen Flamme. Sobald sich während dieser Operation Druck zeigt, wird der Quetschhahn etwas geöffnet, um das Stickoxydgas austreten zu lassen. Zuletzt wird die Flüssigkeit bei völlig geöffnetem Quetschhahn bis zum Sieden erhitzt. Zur Vollendung der Analyse bestimmt der Verf. wie C. D. Braun*) das entstandene Eisenoxyd, jedoch nicht mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron, sondern mit Zinnchlorür. Das Mittel aus sechs nahe übereinstimmenden Versuchen, welche mit reinem Salpeter nach dieser Methode ausgeführt worden waren, ergab 53,53 anstatt 53,41 pCt. Salpetersäure.

Ueber die Nachweisung von Chlor neben grossen Mengen von Jod. B. Dietzell**) empfiehlt für diesen Zweck das zu prüfende Jodid in concentrirter Lösung mit essigsaurem Bleioxyd in schwachem Ueberschuss zu fällen, den erhaltenen Niederschlag in viel Wasser zu suspendiren, durch Erwärmen unter Zufügung von möglichst wenig Essigsäure in Lösung überzuführen und letztere in einem Kolben einzudampfen, wobei sich nach entsprechender Concentration, falls auch nur äusserst geringe Mengen Chlor vorhanden sind, bevor noch das Jodblei in den bekannten goldgelben Blättchen auskrystallisirt, eine basische Doppelverbindung von Jodblei mit Chlorblei in äusserst charakteristischen, sehr vollkommen ausgebildeten Prismen von gelblicher, ins Grüne ziehender, bei stärkerem Chlorgehalt von lichterer Farbe, ausscheiden. Bei einiger Uebung ist es unschwer, aus dem Auftreten dieser Krystalle einen sichern Schluss auf die

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 81. p. 421 und diese Zeitschr. Bd. 6. p. 42.

**) Dingler, polyt. Journ. 190. p. 41.

Anwesenheit von Chlor in dem fraglichen Jodid zu machen; dieselben sind bei sehr mässigen Proben schon mit blossen Auge erkennbar und bei einer 80maligen Vergrösserung vollkommen demonstrativ, während reines basisches Jodblei bei einer 400maligen Vergrösserung erst Spuren von Krystallisation erkennen lässt. — Will man das auf diese Weise in den Krystallen angehäuften Chlor nun noch in der gewöhnlichen Weise nachweisen, so braucht man nur die bei der Operation erhaltene Ausscheidung heiss abzufiltriren, dann mit Hülfe von ein wenig Essigsäure unter Erwärmen in Wasser zu lösen und mit salpetersaurem Silberoxyd zu fällen, wodurch man einen mit Chlorsilber stark angereicherten Niederschlag erhält, der sich nun vortrefflich für die Behandlung mit Ammoniak eignet. Beim Fällen einer Lösung von 13,079 Grm. Jodkalium und 0,210 Grm. Chlorkalium (Chlor : Jod = 1 : 100) in 1 Liter Wasser mit salpetersaurem Silberoxyd, Behandeln des Niederschlags mit Ammon und Ansäuern der Flüssigkeit mit Salpetersäure war der Chlorgehalt nicht überzeugend nachzuweisen, selbst dann nicht, wenn man für den Vergleich eine ähnliche chlorfreie Jodkaliumlösung in gleicher Weise behandelte. Die Menge und Färbung des gelblichen, beim Ansäuern des ammoniakalischen Auszugs entstehenden Niederschlags war in beiden Proben nicht wesentlich verschieden, was der Verf. zum Theil dem auch von Otto*) gemuthmaassten Umstande zuschreibt, dass dem Jodsilber durch Ammon nicht alles mitgefällte Chlorsilber entzogen werden könne. Bei Behandlung von 50 CC. derselben Lösung (5 Mgr. Cl. + 500 Mgr. J.) in der oben angegebenen Weise erhielt Verf. dagegen stets eine weitaus überreichliche Reaction, wenn der krystallinische Niederschlag in die Silberverbindung übergeführt und letztere mit Ammon ausgezogen wurde. — Die bei den betreffenden Versuchen erhaltene Ausscheidung des krystallisirten basischen Chlorblei-Jodblei's betrug stets gegen das Zehnfache von dem, was sie dem vorhandenen Chlor nach als Chlorblei hätte wiegen können, da immer eine grössere Menge basisches Jodblei mit in die Verbindung eingeht. Es erklärt sich dieses daher, dass reines Bleijodid in seiner wässerigen Lösung bei längerem Sieden Jodwasserstoffsäure ausgiebt und basisches Jodblei als weisslichen Niederschlag fallen lässt. Nach der Ausscheidung der für die in Rede stehende Reaction dienenden Krystalle lässt die Chlorblei-Jodbleilösung beim Erkalten oder weiteren Eindampfen selbstverständlich auch Jodbleikrystalle sich aussondern und der Contrast beider Verbindungen in Form und Farbe erhöht dann noch die Evidenz der Reaction.

*) Lehrbuch der anorganischen Chem. 4. Aufl. Bd. 1. p. 778.

Reaction der Chlorsäure. Nach R. Böttger*) lässt sich das von C. D. Braun**) in Vorschlag gebrachte Reagens auf Salpetersäure (Schwefelsäure und schwefelsaures Anilin) auch zur Erkennung von Chlorsäure benutzen. Setzt man nämlich dem genannten Reagens ein noch so winzig kleines Partikelchen einer chlorsauren Verbindung zu, so sieht man das Ganze sich augenblicklich prachtvoll blau färben.

Zur Auffindung von Jodkalium in Bromkalium empfiehlt Lambert***) die Fähigkeit des ersteren zu benutzen, übermangansaures Kali zu entfärben oder vielmehr gelblich zu färben, eine Fähigkeit, welche dem Bromkalium abgeht. G. C. Wittstein†) bemerkt zu diesem Vorschlag, es sei dabei nicht ausgeschlossen, dass die Entfärbung auch andere Ursachen haben könne, ferner, dass bei Gegenwart freien Alkali's die violette Farbe der Manganverbindung in Grün übergehen würde.

W. Lindner††) empfiehlt die nämliche Reaction, und zwar auch für alkalische Lösungen, und hebt noch hervor, dass dieselbe auch für weitergehende Zwecke nützliche Dienste leisten könne. Es sei nämlich für die Jodverbindung völlig gleichgültig, ob die Flüssigkeit alkalisch oder sauer reagire, nur dass im ersteren Falle dieselbe sich trübe, im letzteren klar erscheine, die Bromverbindungen verhielten sich dagegen nur im alkalischen oder neutralen Zustande indifferent gegen das Reagens und zeigten mit einigen Tropfen Salpetersäure schwach angesäuert dieselbe Erscheinung wie Jodverbindungen, so dass man z. B., da Chlorverbindungen unter keinerlei Umständen auf übermangansaures Kali einwirken, auch Brom oder Jod in Chlorverbindungen damit aufzufinden vermögen würde. Es besitzen diese Reactionen, nach dem Verf., eine solche Schärfe, dass Brom- oder Jodverbindungen von solcher Verdünnung, dass Silbersalze darin kaum eine schwache Trübung hervorrufen, nach Verlauf einiger Minuten die in Rede stehende Erscheinung in genügender Schärfe eintreten lassen.

Indirecte Methode, um im käuflichen Bromkalium die Gegenwart von Chlor zu erkennen. E. Baudrimont†††) empfiehlt für diesen Zweck, wenn die Reaction mit Bromwasser und Schwefelkohlenstoff die Gegenwart von Jod in dem zu prüfenden Bromkalium darthue, dasselbe durch Er-

*) Jahrb. des physik. Vereins zu Frankfurt 1866/67. p. 18.

**) Diese Zeitschr. Bd. 6. p. 71.

***) Journ. de Méd. de Bruxelles Juill. 1867. p. 58.

†) Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. Bd. 18. p. 597.

††) Chem. techn. Repertorium durch Schweizer. polyt. Zeitschr. Bd. 14. p. 79.

†††) J. pharm. 7. 411 durch Zeitschr. f. Chem. [N. F.] Bd. 4. p. 568.

hitzen mit einer ausreichenden Menge Bromwassers vom Jod zu befreien, die Flüssigkeit zur Trockne zu verdampfen, 0,1 Grm. des Rückstandes zu lösen, mit Silberlösung von bekanntem Gehalt zu titrieren und das Resultat mit demjenigen zu vergleichen, welches sich ergeben muss, falls die Substanz reines Bromkalium ist. R. Fittig bemerkt hierzu ganz richtig, dass diese Methode nur dann ein genaues Resultat liefern könne, wenn das Bromkalium keine anderen Salze enthalte.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Jods in der Jodsäure, der Ueberjodsäure und den Salzen beider. C. Rammelsberg *) hat für diesen Zweck die von R. Bunsen **) empfohlene Methode der Behandlung mit rauchender Salzsäure ($J_2O_5 + 10 HCl = 4 Cl_2 + 2 JCl + 5 H_2O$; — O = 16) und Bestimmung des frei werdenden Chlors durch dessen Aequivalent-Jod, nach den bereits von H. Rose ***) hierüber gemachten Andeutungen, dahin abgeändert, dass er Jodkalium und verdünnte Schwefelsäure anwendet ($J_2O_5 + 10 HJ = 6 J_2 + 5 H_2O$; $J_2O_5 + 14 HJ = 8 J_2 + 7 H_2O$) und das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron bestimmt. Er führt zur Illustrirung der Brauchbarkeit der Methode die nachstehenden Resultate einiger Analysen an.

Krystallisirtes Jodsäureanhydrid, frei von Schwefelsäure und vollkommen flüchtig, gab 74,8—75,8 und 77,2 statt 76,05 pCt., jodsaures Kali 59,46 und 59,50 statt 59,35 pCt., jodsaures Natron, aus krystallisirtem mit 1 Mol. Wasser, durch Trocknen bei 200° erhalten, 63,82—63,85—64,22 und 64,28 statt 64,14 pCt. Jod.

Zur Prüfung auf Lithion. St. D. Poole †) empfiehlt bei der Prüfung von Silicaten auf Lithion mit Hülfe des Löthrohrs dem zum Aufschliessen anzuwendenden Gyps eine aequivalente Menge Fluorcalcium zuzufügen (ungefähr 2 Gwth. Gyps und 1 Gwth. reinen Flussspath), welches Gemenge vor dem reinen Gyps leichte Schmelzbarkeit voraus habe, an und für sich nur eine sehr schwache dunkelrothe Flammenfärbung gebe und die charakteristischen Farben, welche andere Substanzen den Flammen ertheilen können, in sehr schöner, bestimmter Weise hervortreten lasse.

Ueber die Trennung der Magnesia vom Kalk. H. Oeffinger ††) macht den Vorschlag, die Thatsache, dass Chlormagnesium in einem

*) Poggendorff's Ann. Bd. 135. p. 493.

**) Volumetrische Meth. p. 37.

***) Traité complet Bd. 2. p. 839.

†) Scientific. American durch Dingler polyt. Journ. 191. p. 82.

††) Schweizer. Wochenschr. f. Pharm. 1868. p. 265.

Strome von trockenem Sauerstoff erhitzt sein Chlor bis auf eine ganz geringe, auch beim Glühen nicht wegzubringende Spur verliert, während Chlorcalcium, wenigstens in der Temperatur, bei welcher die Magnesiumverbindung zersetzt wird, keine Veränderung erleidet, zur Trennung von Magnesia und Kalk anzuwenden, wenn dieselbe durch einen grossen Ueberschuss von ersterer im Verhältniss zum Kalk erschwert ist. — Der Verf. verfährt dabei folgendermaassen: Die salzsaure Lösung wird in eine an ihren Enden aufwärts gebogene Verbrennungsröhre gebracht und letztere durch den einen, nochmals nach Aussen umgebogenen und dünner ausgezogenen Schenkel zunächst mit einer Chlorcalciumröhre und sodann mit einem Liebig'schen Kaliapparat in Verbindung gesetzt. Am anderen Ende des Apparates ist eine Waschflasche und daran ein Wasser enthaltender Aspirator angebracht, von denen erstere nur die Bestimmung hat die Beobachtung der Geschwindigkeit des durch die Glasröhre gesaugten Luftstromes zu ermöglichen. Diese Röhre selbst wird nun so in ein Oelbad gesenkt, dass über ihrem Inhalt ein kleiner freier Raum für den Durchgang der Luft bleibt und nichts von derselben mit in die Waschflasche fortgeführt werden kann. Man erhitzt das Oelbad anfangs auf 100°, später auf 200° und lässt langsam Luft (statt reinen Sauerstoffs) über den Inhalt des Glasrohrs streichen, welche anfangs Wasserdampf und Salzsäure, später freies Chlor aufnimmt. Nach einigen Stunden ersetzt man das Oelbad durch die Gasflamme. Ist so nach andauernder Erhitzung die Zersetzung des Chlormagnesiums beendet, so wird der Inhalt der Röhre wiederholt mit heissem Wasser ausgelaugt, das Filtrat eingedampft, mit Salmiak versetzt und der Kalk mit kohlensaurem Ammon gefällt. Der Niederschlag wird zur Entfernung von geringen Magnesiagemengen wieder in Salzsäure gelöst und abermals in gleicher Weise niedergeschlagen. Die in der Röhre bleibende Magnesia wird nach dem Auflösen in Salzsäure in der gewöhnlichen Weise als pyrophosphorsaures Salz bestimmt. Als der Verf. 3,618 Grm. Magnesit, welche 1,722 Grm. Magnesia enthielten, unter Zusatz von soviel Chlorcalcium zu seiner salzsauren Lösung, dass der Kalkerdegehalt etwa 5 pCt. der Magnesia betrug, in der angegebenen Weise behandelte, fand er 4,772 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 1,719 Grm. reiner Magnesia.

Der Verf. giebt dem beschriebenen Verfahren vor dem Scherer'schen*) (Trennung der schwefelsauren Salze durch Zusatz von Alkohol zu ihrer Lösung) deshalb den Vorzug, weil der Gyps nur in starkem Alkohol unlöslich sei, in welchem hinwiederum die schwefelsaure Magnesia sich

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 110. p. 237.

ebenfalls ziemlich schwer löse, so dass man bei genauem Arbeiten mit ziemlich grossen Flüssigkeitsmengen operiren und noch das Filtrat nach Ausfällung des Gypses eindampfen und den Rückstand mit starkem Alkohol ausziehen müsse, um etwa noch in Lösung gebliebenen Gyps im Rückstande zu behalten. Die Abscheidung des Kalkes durch überschüssiges oxalsaures Ammon bei Gegenwart von Chlorammonium*) setzt der Verf. seiner Methode deswegen nach, weil nach seinen Erfahrungen ein bloß einmaliges Wiederauflösen des ersten Niederschlages mit darauf folgender zweiter Fällung zur exacten Trennung der beiden Erden öfter nicht genüge, diese Operation vielmehr oft zwei- bis dreimal wiederholt werden müsse, um jede Spur von Magnesia von dem Niederschlag fern zu halten. Zahlenbelege für diese letztere Behauptung, aus denen man den genauen Betrag der Menge von Magnesia erkennen könnte, die nach dem ersten Wiederauflösen etc. bei dem oxalsauren Kalk zurückbleibt, giebt der Verf. nicht.

H. Schwarz**) trennte, gelegentlich einer Anzahl von Dolomitanalysen, Kalk und Magnesia von einander, um rascher zum Ziele zu kommen als nach dem sonst üblichen Verfahren, in der Weise, dass er, nachdem Sand und Eisen besonders bestimmt worden waren, die salzsaure Lösung des Minerals mit Schwefelsäure abdampfte, den Rückstand, der nach schwachem Glühen, oder erforderlichen Falles nach nochmaligem Befeuchten mit Schwefelsäure und erneuertem Glühen ein Gemenge von schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurer Magnesia, Eisenoxyd und Sand darstellte, wog, sodann mit einer gesättigten Lösung von reiner schwefelsaurer Kalkerde aufweichte, das ungelöst Bleibende mit derselben Lösung auswusch, das Filter mit dem Niederschlage auf mehrere Bogen Filtrirpapier brachte, sodann trocknete, glühte und wiederum wog. Die Differenz ergab die aufgelöste schwefelsaure Magnesia, den Kalk berechnete der Verf. aus dem erhaltenen Rückstande, nachdem Eisenoxyd und Sand abgezogen worden waren. Den Fehler, den man erhält, wenn man mit Gyps gesättigtes Waschwasser im Filtrirpapier und Niederschlage eintrocknet und den Gyps mitwägt, hält der Verf. für verschwindend klein. Er nimmt an, dass 1 Th. Gyps in 400 Th. Wasser löslich sei und dass bei mässig grossen Filtern kaum mehr als $\frac{1}{2}$ Cc., d. h. 0,00125 Grm. Gyps absorbirt bleiben würden, nöthigenfalls könne man die betreffende Grösse durch Wägung des Filters vor und nach dem Trocknen ermitteln und die dem Wassergehalt entsprechende Gypsmenge

*) Diese Zeitschr. Bd. 7. 310.

**) Dingler polyt. Journ. Bd. 186. p. 24.

in Anrechnung bringen. Probeversuche mit reinem kohlensaurem Kalk, reinem Magnesit und Gemischen beider hätten, sowie auch die Analyse der untersuchten Dolomite, hinreichend übereinstimmende Resultate geliefert. Zahlenbelege enthält unsere Quelle nicht.

Zur Trennung des Nickels vom Eisen. G. Werther *) befolgte für diesen Zweck bei der Analyse des am 30. Jan. 1868 in der Nähe von Pultusk zur Erde gefallenen Meteoriten einen von dem gewöhnlichen etwas abweichenden Weg, indem er zuerst kochend mit Ammon Eisenoxyd und Thonerde niederschlug, wobei stets eine wesentliche Menge Nickeloxydul und Kalk, unter gewissen Umständen auch Magnesia, mit niederfiel. Von dem Niederschlag wurde die überstehende (schwach blaue) Flüssigkeit abfiltrirt und der Rückstand einigemal mit Wasser decantrirt, dann wurde er mit äusserst verdünnter Essigsäure ausgekocht, welche, wenn sie richtig verdünnt ist, und tüchtig gekocht wird, kein Eisenoxyd und keine Thonerde aufnimmt. Das kochende Waschwasser liess der Verf. in die erste Flüssigkeit einlaufen, und wenn diese ein wenig sauer reagirte, zersetzte er sie mit Schwefelwasserstoff. — Andere Male wurde das Nickel vom Eisenoxyd in der neutralen Lösung durch bernsteinsaures Ammon geschieden, wobei auch Thonerde und einmal sogar Magnesia mit niederfiel. Das ausgefällte Eisenoxyd wurde von der Thonerde durch Schmelzen mit Aetznatron getrennt, wobei sich immer sehr auffallende Manganreaction zeigte, auf welche der Verf. übrigens, da überhaupt nur eine sehr geringe Menge Mangan vorhanden war, keine weitere Rücksicht nahm.

Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Zinkes. A. Renard **) hat über diesen Gegenstand mehrere Abhandlungen veröffentlicht. Er löst das Zinkerz in Königswasser, fällt mit überschüssigem Ammon, filtrirt, wäscht aus, schlägt aus dem Filtrat durch eine abgemessene überschüssige Menge einer Kaliumeisencyanürlösung von bekanntem Gehalt Zinkeisencyanür nieder, welches in der ammoniakalischen Flüssigkeit völlig unlöslich ist, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen, filtrirt abermals, säuert einen aliquoten Theil der durchgelaufenen Flüssigkeit mit Salzsäure an und fügt eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali so lange hinzu, bis alles Kaliumeisencyanür in Kaliumeisencyanid umgewandelt ist. Aus der verbrauchten Menge der letzteren Lösung soll dann der Zinkgehalt berechnet werden. — Der Verf. meint, dass von allen Metallen, welche gewöhnlich das Zink in

*) Aus einem vom Verf. eingesandten Specialabdruck einer Abhandlung über die Analyse des Meteorits von Pultusk.

**) Compt. rend. 67. p. 450. Vgl. auch diese Zeitschr. B1. 4. p. 213 u. B1. 8. 136.

seinen Erzen begleiten, wie Eisen, Aluminium, Blei etc., keins einen Einfluss auf das Verfahren habe, weil dieselben theils durch die Fällung mit Ammon vollständig ausgeschieden, theils wie das Blei, dessen Oxyd im ammonhaltigen Wasser ziemlich löslich sei, durch Kaliumeisencyanür in verdünnten Flüssigkeiten nicht niedergeschlagen würden, nur bei Gegenwart von Kupfer lasse sich die Methode nicht anwenden; er übersieht jedoch, dass bei der Fällung von Eisenoxyd durch Ammon stets Zink mit niedergeschlagen wird.

In seiner ersten, oben citirten Abhandlung zählt der Verf. auch das Mangan unter denjenigen Metallen auf, welche die Methode nicht zu beeinträchtigen vermöchten, obwohl bekanntlich Salmiak die Fällung des Mangans durch Ammon hindert, in der ammoniakalischen Lösung dagegen durch die Luft eine Trübung und durch Kaliumeisencyanür ein Niederschlag entsteht. Auf diesen Irrthum macht der Verf. in einer späteren Abhandlung *) selbst aufmerksam und empfiehlt deshalb nach der Fällung mit Ammon noch etwas phosphorsaures Natron zuzusetzen, um das Mangan als phosphorsaures Ammon-Manganoxydul mit in den Niederschlag überzuführen und theilt als Beleg das Resultat einer Analyse mit, bei welcher er ein Gemenge von 1 Grm. Zink und 0,6 Grm. Chlormangan anwandte und wieder 0,998 Grm. Zink fand.

Bezüglich der Titrirung des Kaliumeisencyanürs mit übermangansaurem Kali hebt der Verf. **) noch hervor, dass die Menge der vorhandenen Salzsäure von wesentlichem Einfluss sei. Ist der Betrag der letzteren zu gering, so entsteht nämlich ein schwacher Niederschlag von Manganeisencyanür, welcher durch das übermangansaurer Kali nicht in Manganeisencyanid übergeführt wird. Der Verf. fügt daher zu der das Kaliumeisencyanür enthaltenden Flüssigkeit viel, für je 100 CC. derselben 30 CC., Salzsäure hinzu, in welchem Falle sich keine Trübung bildet.

F. Reindel ***) macht in Bezug auf vorstehende Methode noch darauf aufmerksam, dass, wie er bereits früher †) nachgewiesen habe, der durch Kaliumeisencyanür in Zinksalzlösungen erzeugte Niederschlag nicht Zinkeisencyanür, sondern nach der Formel $\left. \begin{matrix} \text{Zn}_3 \\ \text{K} \end{matrix} \right\} \text{Cfy}$ zusammengesetzt sei, weshalb beachtet werden müsse, dass 1 Aequiv. Ferrocyankalium, K_4Cfy , ($\text{Cfy} = \text{Fe}_2\text{Cy}_6$) nur 3 Aequiv. einer Zinkverbindung zersetze.

*) Bullet mens. de la soc. chim. de Paris. Juin. 1869. p. 473.

**) Annal. de chim. et de phys. [IV.] Bd. 15. p. 41. Vgl. hierzu auch diese Zeitschr. Bd. 6. p. 446.

***) Dingler polyt. Journ. Bd. 190. p. 395.

†) Journ. f. prakt. Chem. 1867.

Die Trennung des Indiums vom Eisen lässt sich, wie R. Böttger*) gelegentlich der Reindarstellung von Indium aus Freiburger Zink beobachtete, in verdünnter schwefelsaurer Lösung durch chemisch reines Zink sehr vollständig ausführen. Der Verf. übergoss die schwarzgraue schlammige Masse, welche bei der Behandlung grösserer Mengen fein granulirten Zinks mit gewöhnlicher roher Salzsäure als Rückstand erhalten worden war, in der noch vorherrschend viel Blei und Kupfer, dann aber auch verhältnissmässig viel Zinn und etwas Kadmium, Eisen, Zink und Arsenik enthalten war, mit einer hinreichenden Menge reiner Salpetersäure von 1, 2 spec. Gew. und behandelte die Masse damit so lange in der Wärme, bis die Entwicklung salpetrigsaurer Dämpfe nachgelassen hatte und ein weisser Schlamm entstanden war. Hierauf fügte er concentrirte Schwefelsäure im Ueberschuss zum Ganzen und erhitzte einige Zeit, um den grössten Theil des Blei's sowie auch die salpetersauren Verbindungen theilweise in schwefelsaure Salze zu verwandeln, versetzte mit einer grossen Menge destillirten Wassers, filtrirte, nach dem Erkalten, durch dreifach zusammengelegtes weisses Filtrirpapier und leitete in das stark saure Filtrat so lange Schwefelwasserstoff ein, bis alle dadurch fällbaren Metalle sich ausgeschieden hatten. Da aber, zufolge des Verf.'s Beobachtungen, das Indium selbst in stark angesäuerten Lösungen von Schwefelwasserstoff theilweise mitgefällt wird, so brachte er das Ganze einige Zeit ins heftigste Sieden, um das mitgefällte Schwefelindium durch die vorwaltende freie Säure wieder aufzulösen, und versetzte die nach dem Erkalten filtrirte Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Ammon. Den dadurch entstehenden Niederschlag von bleioxyd- und eisenoxydhaltigem Indiumoxydammoniak**) löste der Verf., nach dem Auswaschen mit heissem Wasser, in einer reichlichen Menge verdünnter Schwefelsäure und legte in die filtrirte, stark gesäuerte, kalt gehaltene Lösung schliesslich eine entsprechende Anzahl Stangen von chemisch reinem Zink. Schon nach Verlauf weniger Stunden war alles Indium in Gestalt eines lockeren, auf den Zinkstangen sitzenden Schwammes ausgefällt, und zwar völlig frei von Eisen. Der Verf. bemerkt hierzu noch, dass wenn das Indium vielleicht noch eine Spur von Eisen zu erkennen geben sollte, so wäre zu seiner vollständigen Reinigung nur ein abermaliges Auflösen in reiner heisser Salzsäure und

*) Jahresbericht des physik. Vereins zu Frankfurt a./M. 1867/68. p. 59.

**) Da die bisher für Indiumoxydhydrat gehaltene, durch Fällung einer Auflösung von Indium in Salzsäure oder Schwefelsäure mit Ammon entstehende Verbindung, selbst nach sorgfältigstem Auswaschen mit heissem Wasser und scharfem Trocknen bei 100°, hartnäckig Ammoniak zurückhält, so ist der Verf. geneigt, sie für Indiumoxydammoniak zu halten.

Behandlung der Lösung mit chemisch reinem Zink bei mittlerer Temperatur erforderlich.

Um das reducirte, poröse, schwammige Indium in eine compacte Masse zu verwandeln, übergoss es der Verf. mit heissem Wasser, drückte es mit den Fingern nach Thunlichkeit fest zusammen, presste es, zur möglichsten Entfernung von eingeschlossenem Wasser, zwischen mehrfach zusammengelegtem Filtrirpapier in einem Schraubstock fest zusammen und trug das so völlig ausgetrocknete Metall in ein dünnflüssiges Bad von geschmolzenem Cyankalium ein, worin sich die beim Schmelzen etwa entstehenden kleinen Metallkugeln durch hinreichend lange fortgesetztes schwaches Umrühren mit einem zuvor stark erhitzten Glasstabe zu einer einzigen grösseren Metallmasse vereinigen lassen.

Zur Bestimmung des Kupfers. In der von der Mannsfeld'schen Oberberg- und Hüttendirection in Eisleben veröffentlichten Abhandlung *) über Bestimmung des Kupfergehaltes in Schiefen nach prämiirten Methoden ist auch die von H. Schwarz vorgeschlagene Methode der Kupferbestimmung mit xanthogensaurem Kali berührt worden, unter Angabe der Gründe, weshalb die genannte Direction dieselbe für ihre Zwecke, bei technischen Analysen von Schiefen, nicht für geeignet hält **). Es kann nicht unsere Aufgabe sein, über die von Schwarz veröffentlichte Kritik ***) dieses Urtheils zu referiren, wohl aber theilen wir, was die Methode selbst anbetrifft, zur Ergänzung des am citirten Orte Angegebenen, Folgendes mit. †)

Das xanthogensaure Kali, welches der Verf. in der gewöhnlichen Weise darstellt, wirkt noch auf stark verdünnte Kupferlösungen in sehr bestimmter Weise ein. Wenn man 1 Mgr. Kupfer in essigsaurer Lösung zu 100 CC. verdünnt, erhält man durch das Kalisalz einen starken Niederschlag, bei 500 CC. erst eine gelbe Färbung, dann rasch eine Trübung, bei 1000 CC. Wasser eine deutliche Gelbfärbung und nach einiger Zeit ein schwaches Opalisiren. Der Niederschlag ist selbst in verdünnter Salzsäure unlöslich; er fällt auch aus ammoniakalischer Lösung heraus, am besten schlägt man ihn bei der quantitativen Bestimmung des Kupfers jedoch aus essigsaurer Lösung nieder. Von anderen Metallen, z. B. Eisen, Blei, Nickel und Silber, kann übrigens das Kupfer durch diese Reaction nicht unterschieden oder getrennt werden, weil dieselben

*) Diese Zeitschr. Bd. 8. p. 1.

**) A. a. O. p. 39.

***) Dingler polyt. Journ. Bd. 191. p. 285.

†) Dingler polyt. Journ. Bd. 190. p. 220 u. 295.

ähnliche Niederschläge erzeugen. Es muss daher der eigentlichen Bestimmung des Kupfers erst eine Isolirung desselben vorhergehen. Nur Zink lässt sich durch xanthogensaures Kali direct vom Kupfer trennen, da es in essigsaurer Lösung keinen Niederschlag damit gibt.

Der durch xanthogensaures Kali in essigsaurer Kupferlösung erhaltene Niederschlag lässt sich durch kurzes Schütteln leicht vereinigen. Es klärt sich die vorher gelblich trübe Flüssigkeit vollkommen, und in der unter dem Niederschlag stehenden klaren, farblosen Flüssigkeit bringt bei Gegenwart von Kupfer jeder Tropfen des Reagens eine starke gelbe Trübung hervor. Herrscht umgekehrt das Reagens vor, so wird durch Zutropfen von Kupferlösung dasselbe Resultat erzielt. Dies ist der wesentliche Umstand, auf welchen der Verf. seine Methode begründet.

Das xanthogensaure Kali wendet der Verf. in einer Lösung an, welche 25 Grm. des Salzes in einem Liter enthält, so dass 20 CC. derselben 0,1 Grm. Kupfer entsprechen. Die Lösung verändert sich bei abgehaltener Luft nur wenig. Ist sie dagegen mit Luft in Berührung, so trübt sie sich etwas, weshalb man sie am besten in einer ähnlichen Weise aufbewahrt wie die Normalnatronlauge. Aber auch dann ist anzurathen, eine Titrestellung derselben vor jedesmaligem Gebrauche auszuführen. Hierzu verwendet der Verf. galvanisch gefälltes, ausgeglühtes, mit verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure abgebeiztes, nach dem Abwaschen mit Wasser im Wasserstoffstrome wieder schwach geglühtes und im zuge-schmolzenen, mit Wasserstoff erfüllten Glasrohr aufbewahrtes Kupfer, welches er in möglichst wenig Salpetersäure auflöst. Die freie Säure wird dann mit Ammoniak und dieses wieder durch Essigsäure übersättigt, und schliesslich die Lösung mit so viel Wasser verdünnt, dass sie in 10 CC. 0,1 Grm. Kupfer enthält.

10 CC. von dieser Lösung werden in einer weissen Glasflasche mit geraden Wänden von ungefähr 250 CC. Inhalt mit etwa 100 CC. Wasser vermischt, das auf ungefähr 60° erwärmt ist. Es werden 19 CC. der Lösung von xanthogensaurem Kali zugefügt und nach Aufsetzen des gut schliessenden Korkstopfens oder des gut eingeschrägelten, etwas eingefetteten Glasstopfens so lange geschüttelt, bis die Flüssigkeit sich beim Stehen in wenigen Secunden klärt, der Niederschlag zusammengeballt zur Oberfläche steigt und die darunter stehende Flüssigkeit farblos und klar erscheint. Es schwimmen zwar noch einzelne Theilchen des Niederschlags in der Flüssigkeit und bewirken, dass dieselbe beim Daraufsehen gelblich erscheint; beim Hindurchsehen aber ergiebt sich, dass dieselbe vollkommen farblos geworden ist. Wenn die Flüssigkeit etwas erwärmt ist, genügen meist schon 50 bis 60 Schüttelschläge, bei kalter Flüssigkeit sind jedoch

doppelt so viel erforderlich. Ist die Klärung erreicht, so setzt man nach abgenommenem Stopfen von Neuem Reagenslösung, am besten etwa $\frac{1}{2}$ CC., hinzu; falls noch Kupfer un gefällt ist, wird sich nach wenigen Secunden, besonders bei sanftem Umschwenken, unterhalb der oben schwimmenden gelben Niederschlagsschicht eine gelbe Trübung einstellen, welche beim kurzen Umschütteln die ganze klare Flüssigkeit gelblich trübt. Die einfallenden wenigen Tropfen des Reagens brauchen einige Zeit, um die aufschwimmende Schicht des Niederschlags zu durchdringen und sich mit der kupferhaltigen Flüssigkeit zu mischen. Falls nur noch sehr wenig Kupfer vorhanden ist, tritt anfangs bloß eine gelbe Färbung an einzelnen Stellen unmittelbar unter der schwimmenden Niederschlagsschicht ein, die sich beim Umschwenken durch die ganze Flüssigkeit verbreitet und allmählich zur Trübung wird. Sei nun die Reaction mehr oder weniger stark, so folgt wieder ein bis zur Farblosigkeit getriebenes Schütteln. Allmählich lernt man aus rascherer oder langsamerer Bildung der Trübung, aus dem stärkeren oder schwächeren Auftreten derselben beurtheilen, ob man einen ferneren Zusatz mit $\frac{1}{2}$ CC. Reagens oder nur $\frac{1}{10}$ CC. (entsprechend etwa 1 Mgr. Kupfer) machen soll. Tritt bei erneuertem Zusatz keine Reaction mehr ein, so hat man einen kleinen Ueberschuss des Reagens zugesetzt. Es wird dann die zuletzt zugesetzte Menge ganz, die vorletzte zur Hälfte zurückgerechnet, oder der Ueberschuss mit einer Kupferlösung, welche in 1 CC. 1 Mgr. Kupfer enthält, zurücktitirt. Bei wiederholter Titrestellung der Lösung des Kalisalzes stieg der Verbrauch desselben für 0,1 Grm. Kupfer in 4 Wochen von 20,5 CC. auf 21,3 CC., was keine sehr grosse Veränderlichkeit derselben andeutet.

Durch directe Versuche, welche recht gut übereinstimmende Resultate lieferten, überzeugte sich der Verf., dass weder der Grad der Verdünnung, noch die Gegenwart von Ammoniaksalzen, noch die Wärme einen störenden Einfluss zu üben vermögen.

Ueber das Verfahren, welches der Verf. bei Anwendung dieser Methode auf die Bestimmung des Kupfergehaltes in Schieferen, bezüglich der Aufschliessung der Erze und der Isolirung des Kupfers in essigsaurer Lösung, beziehungsweise der Abscheidung von Eisen, Silber, Thonerde und Kalk befolgt, verweisen wir, da dasselbe auf bekannten Principien beruht, auf unsere Quelle; wir erwähnen nur noch, dass in manchen Fällen ein aliquoter Theil der Kupferlösung bei Gegenwart von überschüssigem Ammon einer Vorprüfung mit Cyankalium unterworfen wird, um ein Urtheil zu bekommen über die Quantität des xanthogensauren Kalis, die man bei dem Hauptversuche auf einmal zusetzen kann, sowie

dass nach des Verf.'s Versuchen 1 Th. Kupfer durch 5 Th. xanthogensaures Kali gefällt wird, weshalb er annimmt, dass das Kali einfach durch Kupferoxyd vertreten wird und nicht, dass, wie Zeise früher angegeben hatte, xanthogensaures Kupferoxydul entsteht. Auch die, nach letzterem Chemiker dem Kupferniederschlage stets beigemengte ölige Substanz, Xanthelen, konnte der Verf. niemals bemerken.

Es ist bekannt, dass auf das Resultat der Bestimmung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung durch Cyankalium eine grössere Anzahl von Umständen*) entschieden Einfluss ausüben. F. Field**) theilt nun in dieser Beziehung neue Versuche über die auffallende Thatsache mit, dass bei Gegenwart von Mangan in einer solchen Lösung weniger Cyankalium zur Entfärbung erfordert wird, als wenn Kupfer allein vorhanden ist, während man erwarten sollte, dass das Mangan ähnlich wie Silber, Zink, Nickel und Kobalt den Verbrauch des Reagens erhöhen würde. Der Verf. löste 10 Gran galvanisch gefälltes Kupfer zusammen mit 20 Gran schwefelsaurem Manganoxydul auf und fügte eine bestimmte Menge Ammon und Salmiak hinzu, worauf die Flüssigkeit 85 Volumtheile einer Cyankaliumlösung zur Entfärbung verlangte, von welcher 100 Volumtheile für dieselbe Kupfermenge unter ganz gleichen Verhältnissen erforderlich waren, wenn kein Mangan anwesend war. Eine Erklärung dieser Erscheinung vermag der Verf. nicht zu geben. Fügt man Cyankalium, welches nach Liebig's Methode bereitet worden ist, zu einer ammoniakalischen Lösung von Manganoxydul und Kupferoxyd, so wird ein gewisser Theil des ersteren niedergeschlagen, jedoch ohne Kupfer mit niederzureissen, wie der Verf. sich durch mehrfache Versuche überzeugte.

A. Rümpler***) empfiehlt für die volumetrische Bestimmung des Kupfers als neu die Methode, bei welcher man zu der nicht zu sauren Lösung Jodkalium hinzufügt. Man soll dann die Lösung des freigewordenen Jods in Jodkalium mit unterschwefligsaurem Natron entfärben und nach Zusatz von dünnem Stärkekleister mit Kupferlösung zurücktitriren, bis die blaue Färbung der Jodstärke erscheint. Es muss dem Verf. entgangen sein, dass diese Vorschläge im wesentlichen mit den schon 14 und 15 Jahre früher veröffentlichten Methoden von de Haen†) und

*) Diese Zeitschr. Bd. 5. p. 403.

**) Chem. News. Bd. 19. p. 253.

***) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 105. p. 193.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 91. p. 237.

von Schwarz*) übereinstimmen, welche seit der Zeit in alle Lehrbücher der analytischen Chemie**) übergegangen sind.

Emil Ulrici***) hat gefunden, dass der aus Kupferlösung durch Schwefelwasserstoff gefällte Niederschlag bei längere Zeit hindurch fortgesetztem, kräftigem Glühen unter beschränktem Luftzutritt in die Verbindung $\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuO}$ übergeht. Der Verf. löste 0,758 Grm. Kupfer in verdünnter Salpetersäure, leitete in die stark mit Wasser versetzte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, filtrirte, trocknete das Filter mit dem darin befindlichen Niederschlage kräftig, bis letzterer hornartig vom Filter herunter fiel, verbrannte das Filter über dem Tiegel möglichst vollkommen und glühte, wie angegeben, im bedeckten Porcellantiegel, wobei jedoch der Tiegel von Zeit zu Zeit vom Feuer heruntergenommen und auf wenige Secunden geöffnet wurde. Der gleichförmig chocoladenfarbene bis mattschwarze Niederschlag bestand aus 0,758 Grm. Cu, 0,128 Grm. S und 0,064 Grm. O, der obigen Formel entsprechend. Da übrigens der Procentgehalt an Kupfer im Oxyd und im Sulfür derselbe ist, so ist es bei der Berechnung des Kupfergehaltes gleichgültig, ob letzterer in der einen oder der anderen Verbindung vorhanden ist und in welchem Mengenverhältniss diese beiden Verbindungen zu einander stehen. Auf das Gewicht des Glührückstandes hat auch ein dem Niederschlage etwa beigemengter Ueberschuss an Schwefel, selbst wenn er in grossen Mengen vorhanden ist, keinen Einfluss. Bei elf Versuchen, welche der Verf. in der angegebenen Weise anstellte, erhielt er Glührückstände, welche 99,8 bis 100,4 — einmal 100,8 — pCt. des angewandten Kupfers entsprachen. Geschieht das Glühen im offenen Tiegel, so werden weniger zufriedenstellende Resultate — bei sechs Versuchen 100,9 bis 102,6 pCt. — erhalten.

Ueber eine Abänderung der Silberprobe auf nassem Wege. Bekanntlich hat J. G. Mulder†) nachgewiesen, dass beim Zufügen von 1 Aeq. Chlornatrium zu 1 Aeq. in Salpetersäure gelösten Silbers eine geringe Menge des letzteren in der Lösung bleibt, welche alsdann sowohl bei einem neuen Zusatz von Chlornatrium- als auch von Silberlösung eine Trübung zeigt. Nach J. S. Stas††) kann man diese

*) Anleit. zu Maassanalysen, Nachträge 1853. p. 22.

**) F. Mohr, Titrimethode. 1. Aufl. 277. R. Fresenius. Anleit. zur quant. chem. An. 5. Aufl. p. 281 u. 399.

***) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 107. p. 110.

†) Die Silberprobirmethode, übersetzt von D. Chr. Grimm. Leipzig bei J. J. Weber 1859.

††) Compt. rend. Bd. 67. p. 1107.

Anomalie beseitigen und das Silber vollständig ausfällen, wenn man anstatt der Chlor- die Bromverbindung anwendet. Es ist diese Thatsache zuerst durch einen Brief ihres Entdeckers an Dumas, den letzterer der Pariser Academie mittheilte, bekannt geworden, hoffentlich wird Stas noch weitere Belege darüber veröffentlichen.

Ueber die Nachweisung des Chroms bei der Analyse. C. Husson *) macht auf die Schwierigkeit aufmerksam, Nickeloxydul- und Chromoxydsalze in stark verdünnten Lösungen von einander zu unterscheiden. Beide werden durch Schwefelammonium, welches etwas Ammon enthält, nicht gefällt, sondern die Flüssigkeit nimmt in beiden Fällen nur eine mehr oder weniger dunkle, braune Farbe an. Lässt man eine solche Lösung mit etwas Salzsäure verdunsten, so färbt sich der Rückstand bei Gegenwart von Nickel erst blau, dann grün und endlich gelb, bei Gegenwart von Chrom dagegen färben sich die Wände der Schale zuerst blau, dann violett, dann grün und schliesslich bleibt ein schön carminrother Rückstand, der von Wasser rasch zersetzt wird, in der Kälte in absolutem Alkohol und Aether dagegen beständig ist und darin nicht aufgelöst wird. In starker Hitze entweichen aus dem Rückstande weisse Dämpfe und es bleibt ein grüner Rückstand, mit Kalk entwickelt er Ammoniak. Verf. ist der Ansicht, dass das angegebene Verhalten auf der Bildung eines dem Roseokobalt ähnlichen Roseochromsalzes beruhe.

Jargonium, ein neues Element. Schon vor drei Jahren machte A. H. Church **) auf die Eigenschaft gewisser Zirkone aufmerksam, ein Spectrum zu geben, welches sieben dunkle Absorptionsstreifen zeigt, verschieden von allen, welche anderen Substanzen angehören, und knüpfte daran die Muthmaassung, dass diese Eigenschaft einem besonders, in diesen Zirkonen vorhandenen Elemente, vielleicht dem Norium Svanberg's, zuzuschreiben sei. Am 6. März d. J. machte auch H. C. Sorby ***), unbekannt mit den früheren Beobachtungen von Church, der Royal Society zu London die Mittheilung, dass eine neue eigenthümliche Erde die Zirkonerde in den Zirkonen von gewissen Fundorten begleite und den Hauptbestandtheil der Jargone von Ceylon aus-

*) J. pharm. 7. 414. durch Zeitschr. f. Chem. [N.F.] Bd. 4. p. 569.

**) Intellectual observer Mai. 1866.

***) Chem. News Bd. 19. p. 121. Auf einem Meeting of the New-York Lyceum of natur. hist. hat Loew ebenfalls die Entdeckung des Jargoniums angezeigt, bevor die erwähnte Nummer der Chem. News in Amerika eingetroffen war. (Chem. News Bd. 20. p. 9.)

make. Charakterisirt sei diese Erde, Jargonerde, durch folgende Eigenschaft. Das Silicat sei farblos oder fast farblos, gebe aber ein Spectrum, welches 14 Absorptionsstreifen zeige, von denen 13 schmale und vollkommen schwarze Linien seien und in dieser Hinsicht selbst die Streifen der Didymsalze überträfen. Seitdem hat Sorby*) sowohl wie auch D. Forbes**) mehrfache Versuche über diesen Gegenstand angestellt, deren Resultate im Nachstehenden mitgetheilt werden sollen.

Wird das natürliche Silicat mit Borax geschmolzen, so giebt es eine in der Hitze und Kälte klare farblose Perle, die keine Spur von Absorptionsstreifen im Spectrum zeigt; aber wenn die Boraxperle bei hoher Temperatur gesättigt wird, so dass sie in der Kälte mit Krystallen von borsaurer Jargonerde angefüllt ist, so treten im Spectrum charakteristische Absorptionsstreifen hervor. Je nach der Temperatur, welche dabei zur Anwendung kommt, erhält man zwei ganz verschiedene Spectren; wird die Temperatur nur bis eben unter dunkle Rothgluth gesteigert, so zeigen sich sechs Absorptionsstreifen, einer, der bestimmteste und charakteristischste, im Grün, einer im Roth, einer im Blau, und drei schwächere, von denen der eine im Orange und die beiden anderen im Grün liegen. Steigert man dagegen die Temperatur zur hellen Rothgluth, so verschwinden alle diese Streifen und es erscheinen vier neue, deren keiner an der Stelle eines früheren sich befindet. Drei derselben beobachtet man im Roth und Orange und einen im Grün.

Sorby erklärt diese Unterschiede durch die Annahme, dass die Jargonerde in verschiedenen Modificationen existiren könne, eine Annahme, für welche er auch darin eine Stütze findet, dass die natürlichen Silicate ebenfalls sehr auffallende Unterschiede in ihrem optischen Verhalten zeigen. Während manche derselben nämlich das oben erwähnte Absorptionsspectrum ohne Weiteres liefern, zeigen andere, selbst bei einem Gehalt von 10 pCt. Jargonerde kaum Spuren von dunkeln Linien, das volle Absorptionsspectrum mit 13 schwarzen Linien und einem breiteren Band tritt aber sehr bestimmt hervor, wenn dieselben einige Zeit einer hellen Rothgluth ausgesetzt werden. Dabei wird auch die Härte etwas grösser und das specifische Gewicht erhebt sich von 4,2 auf 4,6. — Ein drittes Spectrum beobachtete der Verf. an einem Zirkon von Ceylon, der in seiner einen Parthie so tief rothbraun gefärbt war, dass sich überhaupt nicht bestimmen liess, was für ein Spectrum dadurch erzeugt werden konnte. Beim Erhitzen auf Rothgluth wurde das Ganze blass hellgrün, so dass sich ohne Mithilfe des Spectroskops kein Unterschied

*) Chem. News. Bd. 19. p. 205. Bd. 20. pp. 7. 104.

**) Chem. News, Bd. 19. p. 277.

zwischen den einzelnen Theilen wahrnehmen liess, allein es zeigte nun die schon von Anfang an blass gewesene Parthie des Krystalls ein Spectrum, welches mit dem von anderen erhitzten Jargonen übereinstimmte, während die vor dem Erhitzen dunkel gefärbte Parthie ein solches lieferte, welches mit dem von in mittlerer Temperatur geblasenen Boraxperlen vollkommen identisch war.

Bemerkenswerth ist noch, dass wenn einer Jargonboraxperle mit 4 Absorptionsstreifen Phosphorsalz zugesetzt wird, so dass phosphorsaure Jargonerde entstehen kann, ein Spectrum erhalten zu werden scheint, welches sowohl von denen der Boraxperlen, wie von denen der Silicate abweicht.

Dass die Jargonerde mit Svanberg's Norerde übereinstimme, hält der Verf. deshalb für sehr unwahrscheinlich, weil gerade die Zirkone von Frederikswarm in Norwegen, die nach Svanberg so reich an Norerde sind, nur sehr geringe Spuren von Absorptionsstreifen zeigen.

Bei der chemischen Untersuchung eines farblosen Jargonkrystalles, welcher die von Sorby beobachteten Streifen mit grosser Deutlichkeit zeigte, schloss Forbes das Mineral nach der Methode von Berzelius mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Aetznatron auf und behandelte die Schmelze so lange mit kaltem Wasser bis alle Kieselerde entfernt war. Der weisse, in Salzsäure vollständig lösliche Rückstand hinterliess nach dem Verdunsten der salzsauren Lösung und Wiederauflösen in salzsäurehaltigem Wasser keine Spur von Kieselsäure. Die salzsaure Lösung war gelb gefärbt und enthielt demnach offenbar Eisen. Sie wurde wieder verdunstet bis der Rückstand zu einer gelben, salzartigen Masse erstarrte, welche dann, da nach Berzelius das Zirkonchlorid in concentrirter Salzsäure unlöslich ist, wiederholt mit kalter Salzsäure von 1,138 spec. Gew. digerirt wurde und zwar so lange, als die Flüssigkeit noch die geringste gelbe Färbung annahm. Der dabei noch verbleibende schneeweisse, krystallinische Rückstand löste sich in Wasser zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit, aus welcher Ammon einen flockigen, ziemlich schweren Niederschlag ausfällte. Nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen bildete derselbe einen rein weissen, im Ausseren wachsartig erscheinenden Körper, 46,12 pCt. von dem Gewichte des angewandten Jargons ausmachend. Bei der von Sorby ausgeführten spectroscopischen Untersuchung zeigte er keine Spur der Linien der Jargonerde, weshalb er reine Zirkonerde sein musste. — In der gelben salzsauren Lösung fand sich neben Eisenchlorid noch eine beträchtliche Menge einer Erde, welche der Verf. mit Weinsäure und Schwefel-

ammonium, nach dem von Berzelius empfohlenen Verfahren, zu trennen versuchte. Er fügte daher einen Ueberschuss von Ammon zu der Flüssigkeit, wodurch ein flockiger, schwach gelb gefärbter Niederschlag entstand, und übersättigte nun mit Weinsäure, welche den grösseren Theil des Niederschlages wieder auflöste, aber, trotzdem dass sie in grossem Ueberschusse angewandt wurde, selbst in der Hitze einen anderen Theil ungelöst liess. Der letztere, eine flockige, etwas gallertartige Substanz wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und geglüht; er betrug 7,64 pCt. Die so erhaltene Substanz unterschied sich schon im Aussehen von der Zirkonerde, da sie ein weisses, mehlartiges, anscheinend nicht sehr schweres Pulver darstellte, welches keine wachsartige Klumpen bildete, und da Sorby fand, dass sie das Spectrum des Jargoniums mit grosser Intensität lieferte, so hielt derselbe sie für reine Jargonerde.

Ein Zusatz von Ammon erzeugte in der weinsäuren Lösung keinen, und Schwefelammonium erst nach einigen Tagen einen Niederschlag von Schwefeleisen, nach dessen Entfernung die Flüssigkeit in einem Platintiegel zur Trockne gedampft und der Rückstand geglüht wurde, bis alle Ammonsalze entfernt und die Weinsäure völlig verbrannt war. Es blieb dabei eine weisse, etwas in's Graue spielende, 12,52 pCt. des Jargons betragende Erde, aus deren Verhalten bei der optischen Untersuchung Sorby schloss, dass sie eine grosse Menge Zirkonerde, eine Spur von Jargonerde und wahrscheinlich noch eine dritte Erde, vielleicht Svanberg's Norerde, enthalte, weil ihr Verhalten in der Boraxperle von dem der beiden anderen Erden abwich.

Sorby versuchte die Jargonerde in folgender Weise zu isoliren: Er schmolz den fein gepulverten Jargon mit seinem mehrfachen Gewicht Borax und erhielt ein klares, in verdünnter Salzsäure vollkommen lösliches Glas. Nach Abscheidung der Kieselsäure in der gewöhnlichen Weise wurde ein geringer Ueberschuss von Ammon zu der salzsauren Lösung der Erden hinzugefügt und dann, neben etwas Oxalsäure, wieder Salzsäure, welche augenscheinlich reine Zirkonerde, die in einen Zustand unvollkommener Löslichkeit übergegangen war, ungelöst liess. Zu dieser Lösung wurde soviel Ammon hinzugefügt, dass ein sehr copiöser Niederschlag entstand, die Flüssigkeit jedoch noch eine sehr entschieden saure Reaction behielt. Der Niederschlag, welcher hauptsächlich oxalsaure Zirkonerde und beinahe oder vollständig frei von Jargonerde war, wurde abfiltrirt und das Filtrat mit überschüssigem Ammon versetzt, worauf ein neuer Niederschlag entstand, welcher, nach dem Auswaschen, zur Entfernung des Eisenoxyds mit verdünnter Salzsäure digerirt wurde. Der

hierbei ungelöst bleibende Theil des Niederschlags musste annähernd reine oxalsaure Jargonerde sein, denn er gab das charakteristische Spectrum in bemerkenswerther Vollkommenheit. — Der Verf. bemerkt hierzu, dass er, obwohl die Methode bessere Resultate lieferte, als er vorher geglaubt hatte, die genauen Bedingungen ihres Gelingens doch noch nicht völlig übersehe und dass noch weitere Versuche über den Gegenstand erforderlich sein würden.

Die mit Zugrundelegung der im Vorstehenden beschriebenen Methoden dargestellte Jargonerde fand Sorby nach dem Glühen von hell strohgelber Farbe, heller als Wolframsäure, aber dunkler als Ceroxydoxydul, und dass diese Färbung nicht von einem geringen Eisengehalt herrührt, schliesst er daraus, dass die Erde bei der Digestion mit Schwefelammonium nicht grün wird, wie solches die Zirkonerde thut, wenn sie eisenhaltig ist und in Folge dessen eine ähnliche gelbe Farbe besitzt. Ob jedoch nicht etwa eine Beimengung einer anderen Substanz die Ursache der Färbung der Jargonerde sei, meint der Verf., müssten weitere Untersuchungen aufklären.

III. Analyse organischer Körper.

Von

C. Neubauer.

1. Qualitative Ermittlung organischer Körper.

Unterscheidung des Morphins und Papaverins. Als ein charakteristisches und unterscheidendes Merkmal dieser Alkaloide ist nach Hofmann und C. Schrott*) Kaliumcadmiumjodid anzusehen, das mit Papaverin einen weissen, massigen, atlasglänzenden, schuppigen Niederschlag gibt, während das Morphin damit selbst bei 1000facher Verdünnung schöne nadelförmige Krystalle bildet, die das Mikroskop leicht nachweist.

*) Jahrb. f. Pharm. Bd. 31. p. 28.

Prüfung des Santonins auf Strychnin. Hager *) gibt hierzu folgende Methode an. Nachdem man den ganzen Vorrath von Santonin zuvor sorgfältig gemischt hat, übergiesst man etwa 2 Grm. in einem Probircylinder mit 6 Grm. destillirtem Wasser, lässt mehrere Minuten stehen, schüttelt wiederholt um und filtrirt. Zum Filtrat setzt man darauf 1—2 CC. einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure, wodurch keine Trübung noch Fällung, die auf ein beigemischtes Alkaloid hindeuten würde, entstehen darf. Ein Gehalt von $\frac{1}{1000}$ Strychnin in dem Santonin würde auf diese Weise nach Hager noch mit Sicherheit angedeutet werden. Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass eine etwa entstandene Trübung nicht immer Strychnin anzeigt, da ja eine Masse anderer Alkaloide ebenfalls durch Pikrinsäure gefällt werden. Ein entstandener Niederschlag ist also unbedingt weiter durch die bekannten Reagentien auf Strychnin zu prüfen und ebenso ist zu berücksichtigen, dass eine kalt gesättigte Lösung von reinem Strychnin mit einer gleichfalls kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure versetzt erst nach einigem Stehen eine Verbindung ausscheidet. (N.)

Prüfung einer weingeistigen Flüssigkeit auf ihre Abstammung. Man vermischt den zu prüfenden Spiritus mit dem gleichen Volum Aether und setzt ein dem Volum des Gemisches gleiches Volum Wasser zu. Der Aether löst das Fuselöl auf und scheidet sich mit diesem ab; lässt man nun den Aether in einem Porcellanschälchen verdunsten, so bleibt ein Rückstand, der den charakteristischen Geruch des Fuselöls unverkennbar angibt. Auf diese Weise kann man aus Arrak, Rum Cognak, Getreide- und Kartoffelspirituss etc. die Fuselöle abscheiden und durch den Geruch derselben die Abstammung eines Spiritus feststellen.**)

Prüfung des Chloroforms auf Alkohol. Nach A. Blachez ***) verfährt man in folgender Weise. In ein absolut trockenes Gläschen gießt man einige Gramm Chloroform und gibt ein Stückchen geschmolzenes trocknes Aetzkali hinzu. Man rührt mit einem Glasstäbchen um, ohne jedoch das Kalistückchen zu berühren, gießt das Chloroform nach 4 bis 5 Minuten ab, schüttelt es mit seinem gleichen Volum Wasser einige Minuten lang und versetzt die abgeschiedene wässrige Lösung mit einigen Tropfen Kupfervitriollösung. Reines Chloroform

*) Pharm. Centralhalle 1869. p. 147.

**) Aus Gewerbeblatt für d. Grossherzogthum Hessen.

***) Journal de Pharm. et de Chimie. 1869. p. 289.

löst Aetzkali nicht auf, enthält es jedoch Wasser oder Alkohol, so wird eine entsprechende Menge Kali gelöst werden, beim Schütteln mit Wasser in dieses übergehen und auf Zusatz von Kupfervitriollösung einen Niederschlag von Kupferoxydhydrat bewirken. — In ähnlicher Weise operirt A. Vogel.*) Behandelt man nämlich alkoholfreies Chloroform mit einem Stückchen trocknen Aetzkalis und setzt darauf dem von dem Kali abgegossenen Chloroform Pyrogallussäure hinzu, so tritt durchaus keine braune Färbung ein, ist dagegen das Chloroform alkohalhaltig, so löst sich ein Theil des Aetzkalis auf und es resultirt sogleich die charakteristische Färbung des mit Luft in Berührung tretenden pyrogallussäuren Kalis. Ein sehr geringer Alkoholgehalt im Chloroform soll sich nach Vogel durch eine gelbliche Färbung in dieser Weise zu erkennen geben. Am einfachsten möchte es aber, wie auch Vogel meint, wohl sein, einige Tropfen des mit Kali behandelten Chloroforms auf ein empfindliches und angefeuchtetes Stückchen leicht geröthetes Lackmuspapier zu bringen und die eintretende Reaction zu beobachten.

2. Quantitative Bestimmung organischer Körper.

Ueber ein einfaches Verfahren, den procentischen Wassergehalt der verschiedenen Stärkemehlorten zu bestimmen. Zu diesem Zwecke benutzt C. Scheibler**) die Dichtigkeitsveränderung, welche Alkohol von einer bestimmten Stärke erleidet, wenn er mit einer gewissen Menge wasserhaltigen Stärkemehls genügende Zeit in Berührung gewesen ist. Benutzt wurde ein Alkohol von 90 % Tralles oder dem spec. Gew. 0,8339 bei 12 $\frac{1}{2}$ ° R. Je 100 CC. = 83,4 Grm. desselben wurden in einer trockenen, mit Stöpsel verschliessbaren Flasche mit dem halben Gewicht 41,7 Grm. verschiedener Stärkemehlproben, deren Wassergehalte durch genaue Austrocknungsversuche ermittelt waren, zusammengebracht und unter häufigem Umschütteln $\frac{3}{4}$ —1 Stunde in Berührung gelassen. Nächst dem wurde der Alkohol abfiltrirt, auf die Normaltemperatur gebracht und sein spec. Gew. mittels einer feinen Wage mit Senkkörper bestimmt. Man hätte erwarten können, dass das gesammte Wasser der Stärkemehlproben von dem Alkohol entzogen würde und zu dessen Verdünnung beitrage, in welchem Falle man die Dichtigkeitsänderung desselben im Voraus theoretisch hätte berechnen können. Die Versuche zeigten aber, dass man das in einem Stärkemehl enthaltene Wasser mittels 90 procentigen Alkohols nur bis auf 11,4 % auszuziehen

*) Repert. f. Pharm. Bd. 18, p. 805.

**) Bericht der deutschen chem. Gesellschaft. Bd. 2, p. 170.

vermag und dass Stärkemehlproben von weniger als 11,4% Wassergehalt dagegen den zugesetzten Alkohol mehr oder weniger entwässern. *)

In vorbeschriebener Weise wurden 11 Stärkemehlproben von sehr verschiedenem Wassergehalt geprüft und haben besondere Versuche gezeigt, dass Stärkemehle verschiedener Abstammung (Kartoffel-, Weizen-, Mais-Stärke) sich gegen Alkohol völlig gleich verhalten.

Die Resultate sind folgende:

Wassergehalt der Stärke.

Spec. Gew. des Alkohols bei 12 $\frac{1}{2}$ °R.	Gefunden %	Nach der Tabelle berechnet %	Differenz %
0,8233	0,00	0,87	+ 0,87
0,8230	0,59	0,50	— 0,09
0,8255	3,00	3,22	+ 0,22
0,8344	10,86	11,81	+ 0,95
0,8342	11,05	11,63	+ 0,58
0,8335	11,52	11,00	— 0,52
0,8405	16,46	17,00	+ 0,54
0,8403	17,36	16,81	— 0,55
0,8444	20,77	20,80	+ 0,03
0,8580	36,18	36,13	— 0,05
0,8705	52,32	52,30	— 0,02

Mittlerer Fehler + 0,18

Diese Zusammenstellung enthält in der ersten Columnne die gefundenen spec. Gew. der von den Stärkemehlproben abfiltrirten alkoholisch-wässrigen Flüssigkeiten, in der zweiten die analytisch, also direct gefundenen Wassergehalte dieser Stärkemehlproben nach Procenten, in der dritten die aus den spec. Gew. der Alkoholauszüge in weiter unten angegebener Weise anderweit berechneten Wassergehalte und in der letzten Columnne die Differenzen dieser directen und indirecten Wasserbestimmungen.

Um aus den spec. Gew. der Alkoholauszüge den procentischen Wassergehalt der Stärkemehlproben abzuleiten, wurden die ersteren, sowie die zugehörigen directen Wasserbestimmungen auf ein Coordinatensystem übertragen und aus den dabei sich ergebenden Punkten eine mittlere

*) Ein Stärkemehlhydrat von der Formel $C_{12}H_{20}O_{10} + 2H_2O$ besitzt genau 10% Wasser und Scheibler vermuthet, dass man durch absoluten Alkohol den Wassergehalt des Stärkemehls bis auf diesen Gehalt wird entscheiden können. Versuche hierüber wird der Verf. anstellen.

Curve construirt, nach welcher also die berechneten Wassergehalte durch graphische Interpolation sich ergeben. Eine solche mittlere Curve repräsentirt annähernd diejenigen Punkte, die für die directen Versuchsergebnisse sich ergeben würden, wenn man dieselben nach der Methode der kleinsten Quadrate von den wahrscheinlichen Versuchsfehlern befreit hätte, und die aus einer solchen Curve abgeleiteten Werthe verdienen daher grösseres Vertrauen als die directen Wasserbestimmungen. In der obigen Versuchstabelle beträgt die Differenz zwischen gefundenem und berechnetem Wassergehalt meist $\pm 0,5\%$, doch darf man annehmen, dass die Grösse dieser Abweichung hauptsächlich in den directen Bestimmungen zu suchen ist und nur der mittlere Fehler der ganzen Versuchsreihe, $\pm 0,18$ oder rund $\pm 0,2\%$, als die eigentliche Fehlerquelle der indirecten Bestimmung zu betrachten ist. Aus der oben besprochenen Curve wurde nun die nachstehende Tabelle abgeleitet, die den Wassergehalt eines Stärkemehls nach vollen Procenten aus der gefundenen Alkoholdichtigkeit zu ersehen gestattet. Für die Bedürfnisse der Praxis hat Scheibler ein Aräometer construirt, mittels welches man die Dichtigkeit des Alkohols vor und nach den Versuchen bestimmt und an dessen Scala die in einem Amylum vorhandene Wassermenge sofort nach Procenten abgelesen werden kann. Ein demselben angefügtes Procentthermometer ermöglicht den Einfluss einer Abweichung von der Normaltemperatur zu corrigiren.

T a b e l l e

über die Dichtigkeiten, welche Alkohol von 0,8339 spec. Gew. zeigt, wenn 2 Gewichtstheile desselben mit einem Gewichtstheil Stärkemehl von nachstehenden Wassergehalten in Berührung gewesen ist. —

Temp. $12\frac{1}{2}^{\circ}$ R.

Stärke Proc. Wasser.	Alkohol spec. Gew.	Stärke Proc. Wasser.	Alkohol spec. Gew.	Stärke Proc. Wasser.	Alkohol spec. Gew.
0	0,8226	10	0,8323	20	0,8436
1	0,8234	11	0,8335	21	0,8446
2	0,8243	12	0,8346	22	0,8455
3	0,8253	13	0,8358	23	0,8465
4	0,8262	14	0,8370	24	0,8474
5	0,8271	15	0,8382	25	0,8484
6	0,8281	16	0,8394	26	0,8493
7	0,8291	17	0,8405	27	0,8502
8	0,8300	18	0,8416	28	0,8511
9	0,8311	19	0,8426	29	0,8520

Stärke Proc. Wasser.	Alkohol spec. Gew.	Stärke Proc. Wasser.	Alkohol spec. Gew.	Stärke Proc. Wasser.	Alkohol spec. Gew.
30	0,8529	42	0,8627	54	0,8716
31	0,8538	43	0,8635	55	0,8723
32	0,8547	44	0,8643	56	0,8731
33	0,8555	45	0,8651	57	0,8738
34	0,8563	46	0,8657	58	0,8745
35	0,8571	47	0,8665	59	0,8753
36	0,8579	48	0,8673	60	0,8760
37	0,8587	49	0,8680	61	0,8767
38	0,8595	50	0,8688	62	0,8775
39	0,8603	51	0,8695	63	0,8783
40	0,8612	52	0,8703	64	0,8791
41	0,8620	53	0,8710	65	0,8798

Bestimmung des Alkaloidgehalts in der Atropa Belladonna und Datura stramonium. N. Günther*) bestimmte den Alkaloidgehalt der genannten Pflanzen nach der folgenden, ihm von Dragendorff angegebenen Methode: Die betreffenden zerkleinerten Pflanzentheile wurden je mit dem etwa 10fachen Gewicht schwefelsäurehaltigen Wassers (bei einer Temperatur von 30—40° C.) zweimal ausgezogen, darauf colirt und die Auszüge auf dem Dampfbade bis zur Syrupsconsistenz verdunstet. Zu den erhaltenen Rückständen wurden nun zur Fällung der schleimigen Substanzen drei Volume Alkohol gegeben und die Mischung an einem warmen Orte 24 Stunden der Ruhe überlassen. Die Flüssigkeit wurde jetzt abfiltrirt, der überschüssige Alkohol abdestillirt, der noch sauer reagirende Rückstand behufs vollständiger Entfernung des noch gelösten Alkohols auf dem Dampfbade bis auf ein kleines Volum (30—60 Grm.) eingedampft und darauf, zur Entfernung der färbenden und harzigen Substanzen mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Nach dem Abheben des letzteren wurde die wässrige Flüssigkeit mit Ammon neutralisirt, mit Chloroform sorgfältig ausgeschüttelt und diese Operation noch einmal wiederholt, um die Ueberführung des Alkaloids in das letztbezeichnete Medium vollständig zu machen. Die vereinigten Chloroformlösungen wurden darauf zur Entfernung der aufgenommenen Ammonsalze mit destillirtem Wasser 1—2mal ausgeschüttelt und nach dieser Reinigung der grösste Theil des Chloroforms bei mässiger Temperatur abdestillirt, der Rückstand aber,

*) Pharm. Zeitschrift für Russland Bd. 8. p. 89.

circa 4—5 Grm., auf einem tarirten Uhrglase der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Aus der Wurzel, den Blättern, den reifen und unreifen Früchten der Belladonna wurde das abgeschiedene Alkaloid als eine fast farblose, strahlig-krystallinische Masse erhalten, während das aus den Stengeln isolirte Atropin amorph hinterblieb. Ebenso hinterliessen sämtliche Theile der Datura ein gelbes amorphes Alkaloid, verunreinigt durch geringe Mengen eines harzigen, in verdünnter Schwefelsäure unlöslichen Körpers. In der That stimmten auch die Resultate der Wägungen des amorphen Alkaloids nicht so befriedigend mit den Controlbestimmungen, die durch Titriren mit Mayer'scher*) Lösung ausgeführt wurden, als dies bei den krystallinischen Rückständen der Fall war. Von der benutzten Mayer'schen Solution entsprach jeder CC. 0,0193 Grm. Atropin resp. Daturin. Bei der Titrirung wurde die Flüssigkeit, wie das Koppe**) für Atropin vorgeschlagen, mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt, wie überhaupt dessen angegebene Rathschläge befolgt wurden.

Neue Bestimmungsmethode des Alkaloidgehaltes in den Chinarrinden. Man verfährt nach Hager***) wie folgt: In einer Porcellanschale werden 10 Grm. Chinarinde, grob oder fein gepulvert, mit etwa 130 Grm. Wasser übergossen und nach der Mischung mit 20 Tropfen Kalilauge von 1,3 spec. Gew. versetzt. Man bringt das Gemisch in gelindes Kochen und unterhält dieses unter zeitweiligem Umrühren eine Viertelstunde lang. Dann setzt man 15 Grm. verdünnter Schwefelsäure (1,115 spec. Gew.) allmählich zu und setzt das Kochen bei fein gepulverter Rinde 15 Minuten, bei grob gepulverter aber 20 Minuten lang fort. Hierauf entfernt man die Schale vom Feuer, lässt etwas erkalten, gibt das Ganze in ein Cylinderglasmaass und setzt noch so viel Wasser zu, dass Flüssigkeit und Rinde ein Volum von 110 Grm. Wasser einnehmen. Aus einer Fliesspapierscheibe von 10,5—11 Centimeter Durchmesser erhält man ein Filter, in welchem die ausgekochte Chinarinde genügenden Platz findet. Man filtrirt und fängt das Filtrat in einem Cylinderglasmaasse auf. Das Volum des freiwilligen Filtrats (gewöhnlich 60 Grm.) wird notirt und darauf mit 50 CC. einer bei mittlerer Temperatur gesättigten Pikrinsäurelösung versetzt. Schwerlich dürfte mehr von dieser Lösung erforderlich sein, was man durch Niederfließen einiger Tropfen an der Wandung des Gefässes leicht erkennen kann. Nach

*) Diese Zeitschrift Bd. 2. p. 225.

**) Diese Zeitschrift Bd. 6. p. 309.

***) Pharmac. Centralhalle 1869. p. 145.

halbstündigem Stehen sammelt man den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht aus und trocknet zwischen einigen Bogen Fliesspapier im Wasserbade. Der Niederschlag ist eine Verbindung der Chinaalkaloide mit Pikrinsäure. In der Calisayarinde findet sich zwar Chinin, Cinchonin und Chinidin, es ist aber das Aequivalentgewicht des Cinchonins wenig geringer als das der beiden anderen Alkaloide. Man nehme Chinin = $C_{20}H_{21}NO_8 = 162$, das Chinidin = $C_{20}H_{21}NO_8 = 162$, das Cinchonin = $C_{20}H_{21}NO = 154$ und in der Calisayarinde neben 2,5 % Chinin noch 0,5 % Chinidin und 0,5 % Cinchonin, in Summa also 3,5 % Alkaloide an. Diese 3,5 % entsprechen in den angegebenen Verhältnissen berechnet 8,24 Pikrinat, welches getrocknet kein Krystallwasser enthält und sich aus 1 Aeq. Alkaloid und 1 Aeq. Pikrinsäure ($= C_{12}H_7N_5O_{15} = 220$) zusammensetzt. — Aus der Menge des gefällten und getrockneten Pikrinats wäre die Menge der Basen zu berechnen. 100 Grm. Abkochung von 10 Grm. Chinarinde müssten also wenigstens 0,824 Grm. Alkaloidpikrinat (entsprechend jenen 0,35 Grm. des aus Chinin, Chinidin und Cinchonin bestehenden Gemenges) liefern. Je 10 Grm. der Abkochung würden also wenigstens 0,0824 Grm., und mithin 60 Grm. 0,494 Grm. der Verbindung liefern. Das, was etwa in der Fällungsfähigkeit und in dem Waschwasser gelöst bleibt, hat man nach Hager nicht nöthig in Rechnung zu bringen, indem es durch die dem Niederschlag noch anhängenden Unreinigkeiten genügend compensirt wird.

Bestimmung der Weinsäure als weinsaurer Kalk. Ist die Weinsäure z. B. in weinsaurem Kali zu bestimmen, so verfährt man nach J. F. Martenson*) in folgender Weise: Man löst das bei 100° C. getrocknete Salz in einer kleinen Porcellanschale mit fehlerfreier Glasur in Wasser, setzt neutrale Chlorcalciumlösung und einige Tropfen Kalkwasser hinzu, vermeidet jedoch einen zu grossen Ueberschuss von Chlorcalcium, rührt, ohne die Wände zu berühren, mit einem Glasstabe um und lässt mehrere Stunden stehen. Der Niederschlag wird jetzt krystallinisch sein. Man bringt zuerst die darüber stehende Flüssigkeit auf das bei 100° C. getrocknete und gewogene Filter, lässt ablaufen, gibt darnach den Niederschlag darauf, den man am besten mit einigen Tropfen Alkohol aus der Schale spült, lässt abermals gut ablaufen und wäscht endlich mit Alkohol von 80—85 % 3—4mal aus. Man trocknet bei 100° C. und wägt als $2 CaO, C_6H_4O_{10} + 8H_2O$. Bei 100° C. gibt der weinsaure Kalk nach M. noch kein Wasser ab. — Ist neben Weinsäure zugleich auch Salz- oder Salpetersäure zugegen, so neutralisirt man mit

*) Pharmaceut. Zeitschrift für Russland. Bd. 8. p. 23.

reinem kohlensaurem Kalk bis zur schwach sauren Reaction, erwärmt um die Kohlensäure auszutreiben und stumpft schliesslich mit etwas Kalkwasser ab. Die von M. erhaltenen Resultate sind leidlich befriedigend. — Der weinsaure Kalk ist in Salmiak bedeutend löslich, scheidet sich aber daraus nach einiger Zeit krystallinisch aus. Ebenso ist er in Chlorcalcium löslich. Versetzt man die Lösung des weinsauren Kalks in Salmiak und in Chlorcalcium mit Alkohol, so scheidet er sich leichter und vollständig ab. Wo es also die Verhältnisse erlauben wird man durch Alkoholzusatz die Fällung sehr befördern und den Niederschlag unlöslicher machen.

Bestimmung der Cellulose. Nach W. Henneberg *) wird die von F. Schulze zuerst angegebene Methode zur quantitativen Bestimmung der Cellulose am zweckmässigsten in der folgenden Art ausgeführt: 1 G. Th. Trockensubstanz des vorher mit Wasser, Weingeist und Aether extrahirten cellulosehaltigen Materials (Heu- und Stroharten und daraus resultirender Rinderkoth etc.) wird 12—14 Tagelang bei höchstens 15° C. mit $\frac{1}{10}$ G. Th. chlorsauren Kalis und 12 G. Th. Salpetersäure von 1,10 spec. Gew. im verstöpselten Glase macerirt. Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit Wasser, filtrirt und wäscht zuerst mit kaltem, dann mit heissem Wasser aus. Man spült darauf den Inhalt des Filters in ein Becherglas und digerirt etwa $\frac{1}{4}$ Stunden bei circa 60° C. mit schwacher Ammonflüssigkeit (1 Th. käufliches Ammon auf 50 Th. Wasser). Die Masse wird danach wieder auf das Filter gebracht, mit kalter Ammonflüssigkeit nachgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft und hinterher nach einander mit kaltem und heissem Wasser, mit Alkohol und Aether vollständig ausgestösst. — In den so gewonnenen Producten fand man zwar stets noch einen geringen Gehalt an Stickstoff (Reste von Albuminstoffen), dagegen wurde die Abwesenheit von Chlor durch mehrere Versuche constatirt. Dass die so gewonnene Cellulose in der That reiner ist als die nach gewöhnlicher Methode — durch successive Digestion mit Säuren und Alkalien etc. — dargestellte, ergibt sich aus folgenden Analysen, wenn man erwägt, dass die Formel der Cellulose 44,4 % Kohlenstoff und 6,2 % Wasserstoff verlangt.

	Cellulose nach Schulze		Cellulose nach gew. Verfahren	
aus Kleeheu	45,1	6,2	48,0	6,5
> Wiesenheu	44,3	6,1	45,7	6,5
> Haferstroh	44,4	6,3	45,7	6,5
> Kleeheu-Koth I	44,6	6,6	51,3	6,9
> > II	46,0	6,6	50,0	6,7
> Wiesenheu-Koth I	45,4	6,4	48,5	6,6
> > II	45,7	6,4	48,6	6,5
> > III	45,3	6,0	48,7	6,5
> Haferstroh-Koth I	45,6	6,7	48,5	6,5
> > II	44,9	6,6	48,6	6,7

IV. Specielle analytische Methoden.

Von

W. Casselmann und C. Neubauer.

1. Auf Lebensmittel, Handel, Industrie, Agricultur und Pharmacie bezügliche.

Von

W. Casselmann.

Ueber die Verbrennung der Steinkohle hat A. Scheurer-Kestner*), theilweise im Verein mit Ch. Meunier, eine sehr umfangreiche Abhandlung veröffentlicht, in welcher auch Analysen von Verbrennungsgasen bei Dampfkesselfeuerungen ausführlich beschrieben werden. Wir unterlassen es nicht, auf diese Arbeit wenigstens aufmerksam zu machen, da die Abhandlung in ihren wesentlichen Theilen einen Auszug füglich nicht gestattet.

*) Bulletin de la soc. indust. de Mulhouse 1868 — Civilingenieur. Bd. 15. pp. 111, 129 u. 199.

Eine analytische Unterscheidung der verschiedenen Kohlenarten

lässt sich nach M. Berthelot*) durch Behandlung derselben mit chloresurem Kali und Salpetersäure durchführen. Sämmtliche Arten des amorphen Kohlenstoffs werden dabei in gelblich braune, in Wasser lösliche Humussäuren verwandelt, deren Eigenschaften sich je nach den Kohlen, aus denen sie entstanden sind, verschieden zeigen. Die Graphitsorten gehen in unlösliche Graphitoxide**) über, die sich beim Erhitzen heftig und unter Entzündung zersetzen, in ihren übrigen Eigenschaften jedoch ebenfalls, je nach der Natur der Graphite, von einander beträchtlich abweichen. Der Diamant wird überhaupt nicht merklich verändert. — Die fein gepulverte Kohle wird mit dem 5fachen Gewicht fein gepulverten chloresuren Kalis und hierauf mit rauchender Salpetersäure vermischt, bis eine Art von Brei entsteht, den man einige Stunden sich selbst überlässt und schliesslich drei bis vier Tage ununterbrochen auf 50 bis 60° erwärmt. Nach Verlauf dieser Zeit verdünnt man mit Wasser und wäscht den Rückstand mit lauwarmem Wasser mittels Decantation aus. Meistens ist es erforderlich, diese Operationen 4. 5 bis 6 Mal, ja mitunter noch öfter, zu wiederholen, um die amorphe Kohle ganz in Lösung überzuführen, oder die Graphite ganz in Oxyde zu verwandeln. Man kann auf diese Weise auch die drei Kohlenmodificationen neben einander erkennen. Nach der vollständigen Auflösung der amorphen Kohle lassen sich zwar die zurückbleibenden Graphitoxide vom Diamant nicht unmittelbar durch Lösungsmittel trennen, allein, trocknet man nun das Gemenge und erhitzt man es in einer an einer Seite verschlossenen Röhre, so wird das Graphitoxyd zerstört und in Pyrographitoxyd verwandelt, welches von Neuem mit chloresurem Kali und Salpetersäure oxydirt lösliche Producte und eine geringere Menge Graphitoxyd liefert. Letzteres wird wieder erhitzt, das neue Pyrographitoxyd abermals oxydirt und diese Operation 3 bis 4mal wiederholt, worauf aller Graphit verschwunden und nur Diamant zurückgeblieben ist.

Der Verf. fand, dass sich die Koaks, die metallisch glänzende Kohle, welche sich beim Durchleiten von Kohlenwasserstoffen durch eine glühende Porcellanröhre abscheidet, die verschiedenen Sorten von Gaskohle (sogenannter künstlicher Graphit), die verschiedenen Anthracitsorten, der Russ, die Thierkohle und die kohlige Substanz im Meteorstein von Orgueil beim Behandeln mit chloresurem Kali und Salpetersäure ohne

*) Compt. rend. Bd. 68. pp. 183, 259, 334, 392 u. 445.

**) Mit diesem Namen bezeichnet der Verf. Brodie's Graphitsäure, weil die betreffenden Körper keine Salze zu bilden vermögen.

Hinterlassung von Graphitoxiden oder von Diamant auflösen, also zu derselben Gruppe gehören wie die amorphe Holzkohle, nur einige Coaks-sorten und der Russ lieferten eine Spur von Graphitoxiden. Dagegen scheidet sich bei mancher Zersetzungsprocessen anorganischer wie organischer Verbindungen, z. B. beim Erhitzen von kohlensaurem Natron mit Phosphor oder mit Natrium, ferner beim Erhitzen von Jodäthyl in einer rothglühenden Röhre und bei Behandlung des Schwefelkohlenstoffs in ähnlicher Weise eine Kohle aus, welche mehr oder weniger Graphit enthält.

Bezüglich weiterer Specialitäten über diesen Gegenstand, sowie auch bezüglich der besonderen Eigenschaften der Oxyde, welche aus verschiedenen Graphitsorten entstehen (natürlichem, solchem aus Roheisen und electrischem Graphit, der sich bei der Umwandlung verschiedener Kohlenvarietäten durch den electrischen Flammenbogen bildet) müssen wir auf unsere Quelle verweisen.

Zur raschen Bestimmung von freiem Sauerstoff benutzt P. Hart *) in Fällen, in denen es auf grosse Genauigkeit nicht ankommt, z. B. bei Untersuchung der Luft in den Kammern von Schwefelsäurefabriken zu technischen Zwecken, die Absorption durch Phosphor in folgender Weise. Er richtet eine am einen Ende verschlossene, 16 Zoll lange, im Inneren einen halben Zoll weite Röhre dadurch als Absorptionsröhre her, dass er in dieselbe etwas Phosphor bringt und letzteren, nachdem das Rohr durch einen Stopfen verschlossen worden ist, durch Eintauchen in heisses Wasser zu einem dünnen Ueberzug über die innere Oberfläche des Glases ausbreitet. Nach gehöriger Abkühlung wird der Stopfen entfernt, die Glasröhre mit Wasser gefüllt und an der Oeffnung mit einem Stück Kautschukschlauch versehen. Als Messapparat dient eine in $\frac{1}{50}$ Cubiczolle eingetheilte gleiche Glasröhre. Beide Röhren werden mit Wasser gefüllt in die Wasserwanne gestellt. Hierauf lässt der Verf. eine Portion der zu untersuchenden Luft in die Messröhre, stellt letztere, nachdem sie durch fünf Minuten langes Verweilen im Wasser dessen Temperatur angenommen hat, so ein, dass das Wasser aussen und im Inneren gleich hoch steht, liest das Volumen ab, verbindet die Röhre durch den Kautschukschlauch mit der Absorptionsröhre, lässt die Luft in letztere einsteigen und dort eine halbe Stunde lang mit dem Phosphor in Berührung. Das Gas wird dann wieder in die Messröhre hinüber gelassen und seinem Volumen nach bestimmt. Angaben über Resultate von nach diesem Verfahren ausgeführten Bestimmungen enthält unsere Quelle nicht.

*) Chem. News. Bd. 19. p. 253.

A. Scheurer-Kestner *) hat für ähnliche Zwecke die schon von Priestley angewandte Methode der Condensation des Sauerstoffs mittels Stickstoffoxydgases wieder aufgenommen und dabei wider Erwarten sehr gute Resultate erhalten. Das wie gewöhnlich mit Kupfer und Salpetersäure dargestellte Stickoxydgas wird in einem eingetheilten Glasrohr aufgesammelt. In ein anderes Eudiometer füllt man ein bestimmtes Maass des zu analysirenden Gases, nachdem dasselbe vorher durch eine Kalihydratkugel seines Kohlensäuregehaltes beraubt worden ist. Hierzu lässt man nun ein bestimmtes Volumen Stickstoffoxydgas treten, wobei rothe Dämpfe von Untersalpetersäure und eine Contraction des Gasvolumens entstehen. Der dritte Theil der letzteren entspricht dem Sauerstoffvolumen. Sind die Ablesungen, welche alle in der Wasserwanne unter genauer Beobachtung eines gleichen Niveaus innen und aussen erfolgen, vollendet, so versichert man sich, dass Stickstoffoxydgas im Ueberschuss vorhanden ist, durch Einführung einer Luftblase, welche eine bräunliche Färbung erzeugen muss. Der Verf. führt noch an, dass diese Probe ihrer Einfachheit wegen von Leuten ohne alle wissenschaftliche Kenntnisse ausgeführt werden könne, wie sie denn schon seit 18 Monaten täglich in den Kestner'schen Werken zu Thann zur Untersuchung der Gase zweier Dampfkesselfeuerungen durch den Werkmeister in Uebung sei, um den Zug der Feuerungen nach ihren Ergebnissen zu reguliren. Um sie mit derjenigen Methode zu vergleichen, welche auf der Absorption mit pyrogallussaurem Kali beruht, wurden mit denselben Gasen — aus den Feuerungen durch eine Art Wasserluftpumpe angesaugt — 13 Tage hindurch vergleichende Analysen angestellt, wobei für letztere Methode die Quecksilberwanne und alle mögliche Vorsicht angewandt, die Probe mit Stickoxyd aber von dem Werkmeister mit der Wasserwanne wie gewöhnlich angestellt wurde. Die Resultate beider Methoden differirten um 0,1 bis 0,2, einmal um 0,3 pCt., bei einem Gehalt der Gase von 4,6 bis 6,7 pCt. an Sauerstoff.

Ueber die quantitative Bestimmung der Nebenbestandtheile der atmosphärischen Luft hat H. Reinsch **) weitere ***) Versuche angestellt, aus denen er aufs Neue auf die Gegenwart von Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlor und sehr geringer Mengen von Alkalien in der Luft schliesst, so dass er sich für berechtigt hält, seinen früheren Ausspruch zu wiederholen, dass die Pflanze ihren Gehalt an Phosphor- und Schwefelsäure,

*) In der S. 480 citirten Abhandlung, Civilingenieur Bd. 15, p. 163.

**) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 30. p. 282.

***) Vgl. diese Zeitschr. Bd. 4. p. 457.

ebenso wie ihren Gehalt an Kohle, nicht allein dem Boden, sondern zum grossen Theile der Luft verdanke.

Der Verf. saugte mit Hülfe eines Gasometers von 30 Cubikfuss Inhalt 25 Cubikmeter, oder dem Gewichte nach fast 65 Pfund, Luft durch vier Waschflaschen, von denen die erste, welche durch eine Röhre mit der Luft in Verbindung stand, 1 Liter Wasser und 100 Grm. ganz reine Ammoniakflüssigkeit, die zweite 1 Liter destillirtes Wasser, die dritte 1 Liter Wasser und 100 Grm. chemisch reine Salzsäure und die vierte wieder Wasser enthielt. Während der ganzen, vier Wochen (18. Juni bis 15. Juli 1868) andauernden Versuchszeit hatte es nur zweimal stark geregnet und die Temperatur betrug im Laboratorium durchschnittlich 18 bis 20°. Von 2 zu 2 Tagen wurden in die Waschflaschen je 25 Grm. Ammoniakflüssigkeit und Salzsäure eingegossen. Die einzelnen Flüssigkeiten wurden sodann in Glasretorten vorsichtig abgedampft und die Rückstände im Wasserbad eingetrocknet. Das Wasser aus der Waschflasche zwischen der Ammoniakflüssigkeit und der Salzsäure enthielt nur Ammon, wenig kohlensaures Ammon, Spuren von Chlorammonium und Kieselsäure — vom Glase herrührend — in unwägbarer Menge; von Phosphorsäure, Schwefelsäure und organischen Substanzen war darin keine Spur nachzuweisen, so dass diese Stoffe vollkommen von der Ammoniakflüssigkeit zurückgehalten worden sein mussten. Das Destillat aus der ersten Flasche enthielt viel Ammon und kohlensaures Ammon. Von dem Rückstand wurde ein Tropfen mikroskopisch untersucht, wobei der Verf. verschiedene Salze beobachtete, z. B. Kochsalzwürfelchen, Prismen verschiedener Salze, besonders auch von Salpeter, und die bekannten Krystallformen des Salmiaks. Der ganze Rückstand wog nach dem Austrocknen im Wasserbad 175 Mgr. und bildete eine gelblich gefärbte Salzmasse. Beim Erhitzen in einem Kölbchen fand unter Sublimation von Salmiak ein Verglimmen der Masse statt, was von den organischen Substanzen und den salpetersauren Salzen herrührte. Der schwach geglühte Rückstand wurde mit Wasser behandelt; die Lösung reagierte alkalisch und es blieb ein neuer Rückstand, welcher Spuren von Kalksalzen enthielt und der Hauptsache nach aus Kieselerde bestand; dieser Rückstand wog 112 Mgr. Die wässrige Lösung wurde zur Trockne verdampft, was zurückblieb schwach geglüht, wobei dasselbe zu einer emailartigen Masse zusammenschmolz, welche 23 Mgr. wog und der Hauptsache nach schwefelsaure und phosphorsaure Salze von Kali und Natron und geringe Mengen von Chlorverbindungen enthielt. Eine genaue Scheidung und quantitative Bestimmung der Schwefelsäure und der Phosphorsäure wurde wegen der zu geringen Menge nicht versucht. Die flüchtigen Am-

moniaksalze, die Salpetersäure und die organischen Substanzen berechnet der Verf. zu 40 Mgr. Die salzsaure Flüssigkeit, welche sich schon, nachdem 400 Cubicfuss Luft hindurchgegangen waren, gelblich färbte, während sich zugleich am Halse der betreffenden Flasche kleine violette Tröpfchen (einer Anilinverbindung) absetzten, enthielt der Hauptsache nach Chlorammonium, sie zeigte ausserdem noch einen sehr deutlichen Gehalt an Anilinverbindungen, enthielt aber keine Schwefelsäure und keine Phosphorsäure und überhaupt nur Spuren von anorganischen Substanzen.

Der Verf. ist der Ansicht, dass Phosphorsäure, Schwefelsäure, Chlor und Salpetersäure, sowie auch Alkalien, wenngleich sie in der Luft in wechselnder, und namentlich nach längerem Regenwetter nur in verhältnissmässig geringer Menge auftreten, doch als beständige Luftbestandtheile aufgeführt werden müssen, da sie ununterbrochen durch den Verbrennungsprocess wieder in die Luft gelangten oder, wie die Salpetersäure, durch die Luftpolelectricität gebildet würden.

Ueber die Analyse von Trinkwassern sind in der letzten Zeit mehrere, zum Theil sehr ausführliche Untersuchungen ausgeführt worden, über welche wir nunmehr im Zusammenhange berichten wollen.

Zunächst beziehen wir uns dabei auf eine längere Abhandlung, welche E. Frankland und H. E. Armstrong *) veröffentlicht haben und in welcher sie theils ältere Methoden kritisiren, theils neu von ihnen aufgefunden beschreiben. — Die Beobachtungen und Vorschläge anderer Autoren werden wir an den passenden Stellen einschalten.

In Bezug auf die Bestimmung des festen Rückstandes des Wassers verwerfen die Verff. die usuelle Methode der Abdampfung einer bestimmten Wassermenge nach Zusatz einer bekannten Menge kohlensauren Natrons, weil nicht nur die Ammonsalze, sondern auch, wie sie sich durch directe Versuche überzeugten, etwa vorhandener Harnstoff zersetzt und theilweise verflüchtigt wird. Die Verff. erachten daher den freilich nie ganz zu vermeidenden, im vorliegenden Falle jedoch mit geringerer Grösse auftretenden Fehler, der beim Abdampfen ohne Zusatz von kohlensaurem Natron entsteht, eher für zulässig; sie trocknen den Rückstand (von $\frac{1}{2}$ Liter Wasser) auch nur bei 100° und rechnen das dabei noch zurückbleibende Wasser, da es mit Salzen in chemischer Verbindung ist, zu den festen Bestandtheilen. Wenn das Wasser nicht viel Gyps oder Bittersalz oder Chloride enthält, ist der Betrag dieses Wassers übrigens nicht gross, 100000 Th. Themsewasser z. B. hinterliessen einen

*) Journ. of the chem. soc. [II.] Bd. 6. p. 77.

Fresenius, Zeitschrift. VIII. Jahrgang.

Rückstand, der bei 100° getrocknet 26,7, bei 120 bis 130° 26,2 Gewichtstheile ausmachte.

Bestimmung der organischen Substanzen. Das auch schon von anderen Seiten mehrfach angefochtene Verfahren, den an der Luft gelinde geglühten Abdampfungsrückstand mit kohlensäurehaltigem Wasser abzudampfen, das Product bei 120 bis 130° zu trocknen und diese Manipulation zu wiederholen, bis ein constantes Gewicht erzielt ist, verwerfen die Verf. ebenfalls. Es bleibt dabei oft, besonders wenn kohlensaures Natron vor dem Eindampfen zugefügt worden ist, eine nicht unbedeutende Menge organischer Substanz unverflüchtigt, namentlich bei Gegenwart von Harnstoff, in letzterem Falle wahrscheinlich als cyansaures Natron. — Die Verf. beobachteten überhaupt mehrfach, dass bei Wassern, welche viel Auswurfstoffe enthielten, ein Glühverlust entstand, der geringer war als der Kohlenstoffgehalt jener Stoffe allein, auf der anderen Seite erhielten sie dagegen auch einen grossen Glühverlust bei Wassern, welche fast gar keine organische Substanz enthielten.

Bei gewissen Wassern ergab sich noch eine andere auffallende Fehlerquelle, für welche die Verf. eine Erklärung nicht aufzustellen vermochten, insofern nämlich für den Rückstand beim Behandeln mit reinem, nur Kohlensäure enthaltendem Wasser ein constantes Gewicht nicht zu erzielen war, letzteres vielmehr nach jeder solchen Behandlung zunahm, bis es sogar grösser wurde als vor der Calcination. Es zeigte sich diese Erscheinung zwar nur bei gewissen Wassersorten, bei diesen aber trat sie regelmässig ein.

Auch die in letzterer Zeit mehrfach empfohlene*) Methode der Bestimmung oder relativen Vergleichung des Gehaltes an organischer Substanz mit übermangansaurem Kali erklären die Verf. für gänzlich unbrauchbar, weil letzteres einerseits durch die im Trinkwasser häufig vorkommenden salpetrigsauren Salze entfärbt wird**) und andererseits viele organische Substanzen, namentlich z. B. Kreatin, Harnstoff, Hippursäure etc., nur sehr theilweise oxydirt. Ueber die speciellen Versuche, welche zur Feststellung letzterer Thatsache mit einer grösseren Anzahl organischer Stoffe ausgeführt wurden, verweisen wir auf die Originalabhandlung und bemerken nur noch, dass die Verf. über die Temperatur, bei welcher die Einwirkung des übermangansauren Kali's studirt wurde, keine Angaben machen. Selbst bei qualitativen Prüfungen wollen die Verf. das übermangansaure Kali als Reagens nur für solche Fälle zulassen, in denen ein vollkommen farbloses Wasser grosse Mengen des-

*) Diese Zeitschr. Bd. 6. p. 252. — Vergl. auch Bd. 8. p. 344.

**) Siehe: R. Fresenius, diese Zeitschr. Bd. 2. p. 475.

selben entfärbt, und zwar auch dann nur zur Begründung des Verdachtes, dass das Wasser mit in Zersetzung begriffenen organischen Materien in Berührung gewesen sei; Wasser, welches torfige Materien enthält und in Folge dessen in dickeren Schichten gelblich oder bräunlich erscheint, halten die Verf. für unschädlich, wenngleich jene Materien oft erhebliche Mengen übermangansauren Kali's entfärben.

Auch über die von J. A. Wanklyn, E. T. Chapman und M. Smith*) empfohlene Methode zur Prüfung eines Wassers auf organische Substanzen haben die Verf. Versuche angestellt. Diese Methode beruht auf der Umwandlung alles Stickstoffs der organischen Substanzen in Ammoniak, des des Harnstoffs durch Kochen mit einer Lösung von kohlen saurem Natron, des der eiweissartigen Stoffe durch Kochen mit Kalilauge und übermangansaurem Kali. Bei der Ausführung wird zunächst das Ammoniak in dem nicht destillirten Wasser mit Nessler'schem Reagens bestimmt, falls solches ausführbar erscheint, und dann 1 Liter des Wassers mit etwa 2 Grm. kohlen saurem Natron einer raschen Destillation unterworfen, wobei man die Destillate in Fractionen von je 100 CC. aufammelt, so lange solche ammoniakhaltig sind. Freies Ammoniak geht dabei in den ersten 300 CC. über; bei Gegenwart von Harnstoff verschwindet die Reaction erst nach Uebergang von 500 CC. Die Destillate werden hierauf wieder vereinigt. Der Rückstand wird dagegen noch mit 20 CC. einer Kalilösung vermischt, welche durch Auflösen von 100 Grm. Kalihydrat in 100 Grm. Wasser dargestellt worden ist, und die Destillation fortgesetzt, bis wieder 300 CC. übergegangen sind. Zuletzt erfolgt ein Zusatz von soviel krystallisirtem übermangansaurem Kali zu dem Rückstand, dass er eine tief violette Farbe annimmt, sowie, falls es erforderlich ist, von Wasser und abermaliges Abdestilliren von 300 CC. Die beiden zuletzt erhaltenen Destillate sollen den Stickstoff aller eiweissartigen Stoffe in Form von Ammoniak enthalten, und die Bestimmung des letzteren in sämmtlichen Destillaten Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Gehaltes des Wassers an allen organischen Substanzen darbieten. — Wanklyn**) hat es später für zweckmässiger erachtet, nach der Destillation mit kohlen saurem Natron sogleich mit übermangansaurem Kali und Kali zu destilliren und angegeben, dass zwar nicht aller Stickstoff der eiweissartigen Stoffe, aber etwa $\frac{3}{4}$, jedenfalls ein constanter Bruchtheil derselben in Ammoniak verwandelt werde. Frankland und Armstrong vermissen bezüglich

*) Journ. of the chem. soc. [II.] Bd. 5. p. 445.

**) Ebendasselbst p. 591.

dieser Methode die Garantie dafür, dass bei deren Anwendung in allen Fällen der Stickstoff der organischen Substanz in der angegebenen Weise in Ammoniak verwandelt werde, wie sie denn z. B. bei Strychnin, Narcotin und Chinin, als sie dieselben in der angegebenen Weise behandelten, beziehungsweise $\frac{32}{101}$, $\frac{312}{680}$ und $\frac{728}{1280}$ der theoretischen Ammoniakmenge fanden und bei der Prüfung von mit torfiger Materie imprägnirtem Wasser, sowie von verschiedenen natürlichen Wassern Resultate erhielten, die bedeutend abwichen von den nach ihrer eigenen Methode erzielten.

Letztere beruht nämlich auf der Bestimmung des Kohlenstoffs und des Stickstoffs der organischen Substanzen durch Verbrennung, wobei zunächst die Austreibung aller Kohlensäure, sowohl der nur gelösten, als auch der chemisch gebundenen erforderlich ist, jedoch ohne dass dabei salpetrige Säure und Salpetersäure frei werden, welche auf die organische Substanz oxydirend einwirken könnten. Nachdem die Verf. vergebens versucht hatten, diesen Zweck durch Abdampfen unter Zusatz von Borsäure zu erreichen, indem selbst bei Anwendung von 6 Moleculen Borsäure für jedes Molecul gebundener Kohlensäure, von letzterer immer noch, wenn auch nicht viel, so doch genug, um die Bestimmung des vorhandenen organischen Kohlenstoffs illusorisch zu machen, im Abdampfungsrückstande verblieb, fanden sie in der schwefligen Säure ein Mittel, durch welches jede Spur sowohl von Salpetersäure und salpetriger Säure, als auch von Kohlensäure vollständig entfernt wird, die beiden ersteren jedoch nur, wenn während des Abdampfens gleichzeitig eine Eisenverbindung vorhanden ist, und die letztere nur, wenn die schweflige Säure im Ueberschuss angewendet und das Wasser vor dem Abdampfen 2 Minuten lang damit gekocht wird.

Bei der Ausführung werden 2 Liter Wasser mit 60 CC. einer frisch bereiteten gesättigten Lösung von schwefliger Säure in eine gut verstopfbare Flasche eingefüllt, wodurch man, selbst wenn das Wasser oxydirbare oder der Fäulniss fähige Substanzen enthält, einen unveränderlichen Vorrath erhält, von welchem man nach Bequemlichkeit entnehmen kann. Die Hälfte von diesem Wasser wird nun zwei oder drei Minuten gekocht, wobei, falls man Wasser untersucht, welches stark mit Auswurfstoffen vermischt sein kann, die Kochflasche mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühler versehen sein muss, um einem Verlust an flüchtigen organischen Stoffen und an Ammoniak vorzubeugen. Zur vollständigen Bindung aller entstehenden Schwefelsäure setzt man während des Kochens 0,2 Grm. schwefligsaures Natron zu, und um der vollständigen Zerstörung

aller salpetersauren Salze sicher zu sein, einige Tropfen einer Lösung von Eisenchlorür oder -chlorid. Das hierauf folgende Abdampfen geschieht im Wasserbad in einer Glasschale, welche vor dem Zutritt von organischem Staub und von Ammoniak durch eine in einen Rohrreif eingespannte, auf ihrem Rande dicht aufliegende Scheibe von Filtrirpapier geschützt werden muss. Hierauf wird der trockene Rückstand mit einigen Grammen chromsauren Bleioxyds innig gemischt und in eine 16 Zoll lange, am einen Ende glatt zugeschmolzene Verbrennungsröhre eingetragen. Letztere wird sodann mit gekörntem Kupferoxyd und auf eine Länge von etwa 3 Zoll mit Kupferdrehspänen gefüllt und am offenen Ende vor der Lampe so ausgezogen, dass man sie durch einen Kautschukschlauch mit einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe in Verbindung setzen kann, wobei darauf zu achten ist, dass die beiden Enden der in dem Kautschukschlauch befindlichen Glasröhren so nahe wie möglich an einander zu stehen kommen. Die Glasröhren sind in der Weise nach abwärts gebogen, dass sie, wie Fig. 25 bei A zeigt, in ein mit Wasser gefülltes Gefäß getaucht werden können. Der vordere

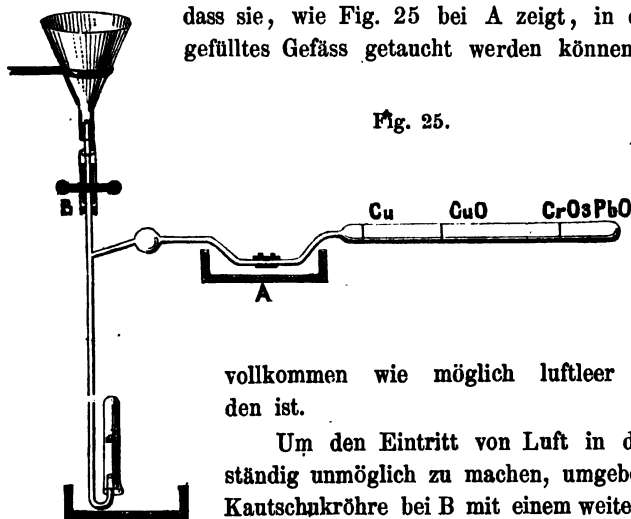


Fig. 25.

Theil des Verbrennungsröhrs wird dann erhitzt und die Pumpe angelassen, bis nach Verlauf von 5 bis 10 Minuten der Apparat so

vollkommen wie möglich luftleer gemacht worden ist.

Um den Eintritt von Luft in die Pumpe vollständig unmöglich zu machen, umgeben die Verff. die Kautschukröhre bei B mit einem weiteren Kautschukschlauch, welcher unten über einen durchbohrten, auf dem Glasrohr der Pumpe befestigten Kautschukstopfen übergezogen wird, und füllen den Zwischenraum zwischen beiden Schlauchstücken so mit Glycerin an, dass das innere Schlauchstück ganz davon umgeben ist. — Der innere Durchmesser der Pumpenröhre an dem Apparate der Verff. beträgt 1 MM.

Die Verbrennung wird dann in der gewöhnlichen Weise ausgeführt, wobei man im Anfang, bis das Vacuum beträchtlich alterirt erscheint, sehr langsam voranschreiten muss, wenn nicht geringe Mengen von Kohlenoxyd entstehen sollen. Die ganze Verbrennung dauert etwa 45 Minuten

bis eine Stunde; nach ihrer Beendigung zeigt sich, ausser wenn der Wasserrückstand viel organische Substanz enthält, kein Gas im Cylinder d. Es wird nun die Pumpe wieder in Thätigkeit gesetzt und in 5 bis 10 Minuten werden die Verbrennungsgase vollständig in den mit Quecksilber gefüllten Cylinder d übergeführt. Die Verbrennungsröhre fällt dabei, wenn auch die Temperatur sehr hoch ist, selten zusammen, und geschieht dies doch, so tragen das Kupfer und das gekörnte Kupferoxyd das Glas hinreichend, um einer Verstopfung vollständig vorzubeugen. Die weitere Analyse des aus Kohlensäure, Stickoxyd und Stickstoff bestehenden Gases wird mit Hülfe des S. 445 beschriebenen Apparates ausgeführt. Die Kohlensäure lassen die Verff. dabei durch einige Tropfen concentrirter Kalilauge absorbiren, sie messen die dadurch bewirkte Volumverminderung, bringen überschüssigen Sauerstoff zu dem Gase, lassen die entstehende Untersalpetersäure ebenfalls durch Kalilauge absorbiren, entfernen den nicht verbrauchten Sauerstoff durch Pyrogallussäure und messen zuletzt das Volumen des rückständigen Stickstoffs. Der sich nach dieser Analyse ergebende Kohlenstoff stammt ganz, der Stickstoff nur zum Theile aus der organischen Substanz des Wassers, weil darin der Stickstoff der Ammonsalze mit inbegriffen ist. Wird der letztere — ausgemittelt nach dem weiter unten zu besprechenden Verfahren — von dem Gesamtbetrage des Stickstoffs abgezogen, so erhält man den Antheil, der der organischen Substanz angehört, der nun in Verbindung mit dem gefundenen Kohlenstoff eine Vorstellung von der Gesamtmenge jener Substanz begründen soll.

Es ist natürlich durchaus nothwendig, bei dem geschilderten Verfahren Alles zu vermeiden, was eine Verunreinigung des Wassers oder der zur Verbrennung benutzten Materialien mit Kohlenstoff oder Stickstoff enthaltenden Substanzen veranlassen könnte. Kupferoxyd, aus dem salpetersauren Salz dargestellt, werfen die Verff. daher unbedingt, weil es, selbst wenn es geschmolzen war, bemerkenswerthe Mengen von Kohlensäure und Stickstoff bei der Erhitzung im Vacuum abgibt; sie stellen das Oxyd durch Erhitzen des Metalls in einem Luftstrome dar und halten auch das chromsaure Bleioxyd mehrere Stunden lang und unter öfterem Umrühren in der Rothgluth. Beide Materialien werden alsdann sofort in gut verschliessbare Flaschen gefüllt, über welche man zum Schutz gegen Staub noch eine kleine Glocke umstülpt. Da sie nicht getrocknet oder nochmals vor der Anwendung erhitzt zu werden brauchen, so trägt man sie unmittelbar aus den Flaschen in die betreffenden Apparate ein, wobei man noch die Vorsicht gebraucht, keine einmal aus der Vorrathsflasche entnommene Portion wieder in dieselbe zurückzu-

bringen, es sei denn, dass sie erst wieder zwei Stunden lang erhitzt wurde.

Trotz aller dieser Vorsichtsmaassregeln fanden die Verff. bei der Verbrennung stickstofffreier organischer Substanzen, theils weil das Vacuum, welches die Pumpe lieferte, nicht ganz vollkommen war, theils auch vielleicht weil das Kupferoxyd etc. Stickstoff einschloss, stets geringe Mengen des letzteren Elementes. Als sie z. B. 0,01 Grm. Zucker verbrannten, erhielten sie bei zwei Versuchen 0,019 und 0,013 CC. Stickstoff, welche, wenn sie im Abdampfungsrückstande von 1 Liter Wasser gefunden worden wären, auf 100000 Gew.-Theile Wasser 0,0024, beziehungsweise 0,0016 Theile Stickstoff ausmachen würden. Dieser allerdings kaum in's Gewicht fallende Fehler wird gleichzeitig mit allen anderen möglichen Fehlern eliminirt, wenn man eine Correction anbringt, deren Betrag in folgender Weise ausgemittelt wird. Zunächst wird destillirtes Wasser vollkommen gereinigt und zwar durch 24stündiges Kochen mit alkalischer Lösung von übermangansaurem Kali, abermaliges Destilliren unter Verwerfung der ersten Destillate, so lange dieselben mit Nessler'schem Reagens noch eine Reaction geben, und nochmaliges Destilliren nach vorhergegangenen schwachem Ansäuern mit Schwefelsäure. Von solchem Wasser verdampft man alsdann 1 Liter mit 15 CC. schwefliger Säure und 0,1 Grm. frisch geglühtem Chlornatrium, verbrennt den Rückstand in der oben beschriebenen Weise und zieht die dabei sich ergebende Kohlenstoff- und Stickstoffmenge von dem Resultat jeder anderen Analyse ab. Das Mittel aus vier Versuchen ergab bei dem Apparate der Verf. einen Fehler von 0,00032 Grm. Kohlenstoff und von 0,000045 Grm. Stickstoff im Liter Wasser.

Die Verff. prüften die Zuverlässigkeit ihrer Methode, indem sie unter Zusatz der erforderlichen Menge schwefliger Säure kleine Quantitäten von Zucker, für sich und mit Chlorammonium, sowie von Harnstoff und von Hippursäure, in einem Liter Wasser zugleich mit grösseren Mengen kohlen-sauren Natrons, oder in einem Liter einer Lösung von kohlen-saurem Kalk in kohlen-säurehaltigem Wasser auflösten, ferner indem sie verschiedene Mengen einer Auswurfstoffe enthaltenden Flüssigkeit, für sich oder noch unter Zusatz von kohlen-saurem Kalk, mit destillirtem Wasser vermischten und die so erhaltenen Lösungen nach dem beschriebenen Verfahren behandelten, sowie auch dadurch, dass sie mehrere Analysen natürlichen Wassers, welche in Zwischenräumen von mehreren Tagen ausgeführt worden waren, mit einander verglichen. Bezüglich der Specialitäten dieser Versuche, deren Resultate recht befriedigend waren, verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Von besonderer Wichtigkeit für die Methode ist die Gegenwart einer Eisenverbindung beim Abdampfen des Wassers mit schwefliger Säure, weil ohne eine solche die dabei beabsichtigte Austreibung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure nur theilweise stattfindet. Doch wirken phosphorsaure Salze in derselben Weise. Als die Verff. 1 Liter Wasser mit 0,1 Grm. Salpeter, 0,1 Grm. Chlornatrium und 15 CC. schwefliger Säure abdampften und den Rückstand analysirten, fanden sie 0,00259 Grm. Stickstoff, und ähnliche Resultate erhielten sie, wenn sie noch geringe Mengen Wasserglas oder Salmiak zufügten (d. h. auch im letzteren Falle zuviel Stickstoff). Ein bis drei Tropfen einer mässig concentrirten Eisenchloridlösung genügten dagegen, wenn sie einer solchen, von Stickstoffverbindungen nur Salpeter enthaltenden Mischung zugefügt wurden, um einen vollständig stickstofffreien Abdampfungsrückstand zu liefern. Obgleich nun wohl kein natürliches Wasser existirt, welches Salpetersäure oder salpetrigsaure Salze enthält, aber frei von Eisenverbindungen und von phosphorsauren Salzen ist, so scheint ein Zusatz von einem oder zwei Tropfen Eisenchloridlösung doch immer gerathen, wenn man für die Zersetzung aller Salpetersäure und salpetrigen Säure absolute Sicherheit erlangen will.

J. A. Wanklyn, E. T. Chapman und M. H. Smith^{*)} haben ihrerseits die Methode von Frankland und Armstrong ebenfalls einer Kritik unterzogen.

Sie machen zunächst darauf aufmerksam, dass die Differenzen, welche die letzteren bei vergleichenden Analysen derselben Wassersorten nach den beiden Methoden, der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd und des Siedens mit alkalischer Lösung von übermangansaurem Kali, erhielten, innerhalb der Beobachtungsfehler liegen, welche bei ersterer Methode sich ergeben, wenn man die von Frankland und Armstrong für die Prüfung der Brauchbarkeit der Methode angeführten Zahlenbelege zusammenstellt. Sodann werden nach den Verff. die salpetersauren und die salpetrigsauren Salze durch schweflige Säure nur dann vollständig zerstört, wenn als letztes Product der Reaction freie Schwefelsäure entsteht, und auch die Gegenwart von Eisenverbindungen und von phosphorsauren Salzen führt zu keinem besseren Resultate. Aus einzelnen von Frankland und Armstrong für die Zuverlässigkeit der Methode angeführten Zahlenbelegen berechnen die Verff., dass dabei in der That auch freie Schwefelsäure entstehen musste. Diese freie Säure, welche hiernach für die vollständige Zersetzung der salpetersauren Salze erfor-

^{*)} Journ. of the chem. soc. [II] Bd. 6. p. 152.

derlich ist, muss aber natürlich auch zerstörend auf die organische Substanz wirken. Auch das Ammoniak soll, wenn es vorhanden ist, ein Hinderniss für die richtige Bestimmung des Stickstoffs in der organischen Substanz nach Frankland und Armstrong sein, weil davon beim Abdampfen, wie die Verf. behaupten, selbst wenn eine Säure zugesetzt wird, stets verloren geht, bei der Berechnung des auszumittelnden Stickstoffgehalts aus der Differenz der bei der Verbrennung gefundenen Totalmenge und der bei der directen Ammoniakbestimmung sich ergebenden Menge demnach zu kleine Zahlen erhalten werden müssen.

Schliesslich stellen die Verf. noch eine grössere Anzahl von Bestimmungen des Ammoniaks zusammen, welches sich bei der Behandlung verschiedener natürlicher Wasser nach ihrer Methode ergab, und unter diesen zeigen diejenigen Bestimmungen, welche mit demselben Wasser ausgeführt wurden, in allen Fällen grosse Uebereinstimmung.

Auch von anderen Autoren sind noch Vorschläge zur Prüfung von Wassern auf organische Substanzen gemacht worden.

Schacht*) empfiehlt für die Bestimmung der organischen Substanz im Wasser ein zuerst von F. Schulze**) beschriebenes Verfahren, welches ebenfalls auf der Zerstörung der Substanz durch längeres Sieden mit alkalischer Lösung von übermangansaurem Kali beruht, aber in seiner Ausführung von dem im Vorstehenden mehrfach erwähnten wesentlich abweicht. Es soll dabei der Kohlenstoff der organischen Substanz vollständig, theils in Kohlensäure, theils in Oxalsäure übergehen; in letztere sollen ausser der nur Kohlensäure und Wasser bildenden Ameisensäure alle organischen Stoffe verwandelt werden. Wird das alkalische Gemisch nach dem Erkalten mit Schwefelsäure übersättigt, so wird die gebildete Oxalsäure sofort weiter oxydirt und es kann dann die im Ganzen verbrauchte Menge des Kalisalzes in derselben Weise wie nach dem Kubel'schen Verfahren***) gemessen werden. Sind in dem zu untersuchenden Wasser neben der organischen Substanz noch andere Körper zugegen, welche ebenfalls oxydirt werden, z. B. Eisenoxydul oder salpetrige Säure, so müssen dieselben in Rechnung gebracht werden. Schacht hat sowohl nach der Schulze'schen als auch nach der Kubel'schen Methode das Wasser der Berliner Wasserleitung geprüft und dabei für je 100 CC. Wasser nach ersterer 7,7 und 7,8, nach der letzteren 6,4 CC. einer Lösung von übermangansaurem Kali verbraucht, von welcher 5,8 CC. 10 CC. einer Oxalsäurelösung mit 0,398 reiner Säure im Liter oxydirt,

*) Archiv für Pharm. [II.] Bd. 135. p. 10.

**) 32. Jahresbericht des Rostocker Gewerbevereins. Anlage A.

***) Diese Zeitschr. Bd. 6. p. 252.

was übrigens wohl nicht als ein durchaus befriedigendes Resultat erachtet werden kann. —

In neuerer Zeit hält übrigens F. Schulze*) zur Prüfung eines natürlichen Wassers auf seinen Gehalt an organischer Substanz die Verbrennung des Abdampfungsrückstandes desselben für sehr geeignet, wenn man sich wegen der Kohlenstoffprocente jener Substanz auf eine bestimmte Zahl, etwa 50, geeinigt habe. Enthält ein Wasser auch nur 10 Mgr. organischer Substanz oder noch weniger im Liter, so genügt der Abdampfungsrückstand von 1 Liter. Der Verf. versetzt das Wasser mit einem zur Uebersättigung der kohlen-sauren Salze ausreichenden Quantum Schwefelsäure, verdampft auf ein kleines Volumen, vollendet die Verdampfung in dem Glühschiffchen, setzt hier zuletzt noch so viel Bleioxyd zu, dass die Schwefelsäure reichlich übersättigt ist, schiebt das Schiffchen in das hintere Ende des wie gewöhnlich hergerichteten Verbrennungsrohres und führt die Verbrennung in einem Strome von Sauerstoff aus, der so langsam regulirt ist, dass er gerade genügt, die Gase nach vorn zu treiben. Letztere werden durch zwei hinter einander angebrachte Apparate geleitet; welche eine ähnliche Form besitzen wie die bei der Varrentrapp-Will'schen Methode der Stickstoffbestimmung gebräuchlichen Glasapparate und Barytwasser von bekanntem Gehalt enthalten, dessen genau abgepasste Menge mindestens um ein Drittel grösser ist, als der im äussersten Falle zu erwartenden Kohlensäure entspricht. Nach beendigter Verbrennung entleert der Verf. die Barytlösung in eine Flasche, in welcher bis dahin zur Entfernung der Kohlensäure der Luft an dem verschliessenden Stopfen ein mit Kalilauge befeuchteter Faden hing, spült in der erforderlichen Weise mit Wasser nach und titrirt den nicht an Kohlensäure gebundenen Baryt mit titrirter Oxalsäurelösung. —

Der Verf. theilt mit, dass sich zufolge seiner an einer ganzen Reihe von Versuchen mit Oxalsäure und Rohrzucker gemachten Erfahrungen nach diesem Verfahren absolut genaue Kohlenstoffbestimmungen mit sehr kleinen Mengen organischer Substanzen machen lassen. Als er z. B. 39 Mgr. Oxalsäure der Verbrennung unterwarf und 12,2 CC. einer Barytlösung (10 CC. in dem der Verbrennungsröhre zunächst befindlichen Kugelapparat und 2,2 CC. mit 8 CC. ausgekochtem Wasser in dem anderen) anwandte, welche so normirt war, dass 1 CC. derselben durch 10 Mgr. krystallisirter Oxalsäure neutralisirt wurde, waren zur Sättigung des noch übrigen Baryts 44,2 CC. einer Oxalsäurelösung erforderlich, welche im Liter 1 Grm. krystallisirte Säure enthielt. Es war also durch

*) Landwirthschaftliche Versuchsstation Bd. 10. p. 516.

die von der verbrannten Oxalsäure gebildete Kohlensäure eine Barytmenge gesättigt worden, welche $122 - 44,2 = 77,8$ Mgr. Oxalsäure entsprach, woraus sich 38,9 anstatt 39 Mgr. Oxalsäure berechnen.

F. Bellamy*) hält es auch für am geeignetsten, auf Grund der in passender Weise ausgeführten Verbrennung des Abdampfungsrückstandes beziehungsweise nach der dabei entstehenden Kohlensäure den Gehalt eines Wassers an organischen Substanzen zu beurtheilen. Zur annähernden Schätzung desselben wendet er auch folgendes Verfahren**) an. Er versetzt eine Lösung von 8 Grm. Alaun in 100 Grm. Wasser nach und nach mit 12 CC. einer 10procentigen Lösung von Kalihydrat, so dass der zuerst entstehende Niederschlag sich langsam wieder löst. Von dieser Lösung fügt er 5 CC. zu einem Liter des zu untersuchenden Wassers, schüttelt gut und bringt den Niederschlag nach 12 bis 14stündigem Stehen in eine etwa 15 MM. weite Röhre, wo sich aus der Höhe desselben die Menge der unorganischen und organischen und aus der Farbe die der organischen Bestandtheile beurtheilen lässt. Bei der Behandlung des Niederschlags mit Salzsäure oder Essigsäure löst sich die Thonerde, indem die humusartige Substanz meistens ungelöst bleibt. Bei der Verbrennung des Rückstandes — erhalten durch vorsichtiges Abdampfen des mit Salzsäure schwach angesäuerten Wassers — wendet der Verf. eine 5 bis 6 MM. weite, 22 CM. lange Glasröhre an. Dieselbe wird am einen Ende geschlossen. mit etwa 0,1 Grm. chlorsaurem Kali und einer kleinen Schicht Kupferoxyd beschickt. Um den ganzen Abdampfungsrückstand zu erhalten, findet es der Verf. für nöthig, dass er nicht zu sehr ausgetrocknet sei, sondern noch etwas Feuchtigkeit enthalte; es soll derselbe jedoch auch nicht zu nass sein; nach ein bis zwei Versuchen findet man den passenden Trockenheitsgrad. 3 Grm. Kupferoxyd werden dann theils mit dem Rückstande vermischt, theils zum Nachspülen der Abdampfschale benutzt und nebst gestossenem Glas in die Röhre gebracht. Hierauf zieht der Verf. die Röhre am vorderen Ende zu einem 30 CM. langen haarfeinen Röhrchen aus und biegt letzteres an seiner Basis rechtwinkelig um. Die bei der Verbrennung entstehende Kohlensäure leitet er in 10 CC. einer Lösung, welche er aus 5 Grm. salpetersaurem Baryt, 80 CC. Wasser und 20 CC. Ammoniak darstellt; er erwärmt die Mischung allmählich im Wasserbade, zieht davon, nachdem die kohlensaure Baryterde sich völlig abgesetzt hat, die angegebene Menge mit einer Pipette ab, bringt dieselbe in eine 25 CM. lange, 15 bis 16 MM. weite,

*) Journ. de pharm. et de chim. durch Archiv der Pharm. [II.] Bd. 136. p. 112.

**) Compt. rend. Bd. 65. p. 799.

am einen Ende verschlossene Glasröhre, und fügt so viel Wasser hinzu, dass die Röhre zur Hälfte angefüllt ist. Die Kohlensäure soll, wenn die feine Leitungsröhre bis zum Grunde der Flüssigkeit eintaucht, völlig absorbirt werden. Hört die Entwicklung auf, so wird der Sauerstoff des chloresauren Kali's durch die Röhre getrieben und darauf die unvollständig verschlossene Vorlage zur Fällung des kohlensauren Baryts bis zum Sieden des Inhaltes erhitzt. Den kohlensauren Baryt lässt der Verf. absetzen, filtrirt durch ein ganz kleines Filter, verjagt, ohne auszuwaschen, das Ammoniak durch passendes Erwärmen, löst in verdünnter Salpetersäure von bekanntem Gehalt und titirt den Ueberschuss der letzteren mit verdünntem Ammon.

R. A. Smith*) benutzt direct die Entfärbung des übermangansauren Kali's zur Prüfung des Wassers des Flusses Clyde auf organische Substanzen an verschiedenen Stellen seines Laufes; er unterscheidet diejenigen Theile jener Substanzen, welche das Kalisalz alsbald, im Verlauf von einer oder zwei Minuten, entfärben, von denen, welche dazu längere Zeit bedürfen, und betrachtet die ersteren als solche, welche durch Fäulniss organischer Körper entstanden sind.

Für die Bestimmung des Stickstoffs, welcher in Form von Salpetersäure und von salpetriger Säure in einem Trinkwasser enthalten ist, würde sich nach Frankland's und Armstrong's Ansicht, am besten das von A. M. Miller**) genauer beschriebene Verfahren E. Pugh's***) eignen, bei welchem die salpetrige Säure in schwach saurer Lösung durch vorsichtiges Hinzufügen von übermangansaurem Kali in Salpetersäure verwandelt, letztere in toto durch eine bekannte Menge salzsäurehaltigen Zinnchlorürs, unter Bildung von Zinnchlorid, in Ammoniak übergeführt und der Restbetrag des Chlorürs nach Streng's †) Methode mit zweifach chromsaurem Kali bestimmt wird, wenn nicht, wie Chapman und Schenk††) nachgewiesen und auch die Verff. bei mehrfachen Versuchen mit Zahlen belegt haben, viele sauerstoffhaltige organische Körper in gleicher Weise Zinnchlorür in Zinnchlorid verwandelten.

Aus diesem Grunde geben Frankland und Armstrong für den in Rede stehenden Zweck einer Methode den Vorzug, welche W. Crum†††)

*) Chem. News. Bd. 20 p. 26.

**) Journ. of. the chem. soc [II] Bd. 3. p. 117. Diese Zeitschr. Bd. 4. p. 459.

***) Chem. soc. Qu. J. Bd. 12. p. 85. Diese Zeitschr. Bd. 4. p. 460.

†) Poggend. Ann. Bd. 92. p. 57.

††) Diese Zeitschr. Bd. 6. p. 372.

†††) Ann. d. Chem. u Pharm. Bd. 62. p. 233.

schon im Jahre 1847 angegeben hat und welche darin besteht, dass die concentrirte Salzlösung mit einem grossen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure und Quecksilber geschüttelt und das entstandene Stickstoffoxydgas dem Volumen nach gemessen wird. Es ist hierbei besonders wichtig, dass keine Chlorverbindungen vorhanden sind und dass stark genug geschüttelt wird, um das Quecksilber theilweise in kleine Tropfen zu verwandeln. Enthält das Wasser keine salpetrige Säure, so verwenden die Verf. den Abdampfungsrückstand, welcher bei der Bestimmung des Gesamtbetrags fester Bestandtheile des Wassers erhalten wird; im anderen Falle verwandeln sie vor dem Eindampfen die salpetrigsauren Salze durch vorsichtigen Zusatz von übermangansaurem Kali zu dem schwach angesäuerten Wasser in salpetersaure Salze und machen hierauf wieder schwach alkalisch.*) Der Abdampfungsrückstand wird mit wenig Wasser unter Zusatz eines sehr geringen Ueberschusses von schwefelsaurem Silberoxyd versetzt und die filtrirte Flüssigkeit bis auf 2 oder 3 CC. in einem kleinen Becherglase eingedampft und in die obere Abtheilung des in der Quecksilberwanne stehenden, bis an den Hahn mit Quecksilber gefüllten Fig. 26. Rohres Fig. 26 eingetragen, von wo sie leicht durch Oeffnung



des Hahnes in die untere Abtheilung zu dem Quecksilber übergeführt werden kann. Man wäscht das Glas mit möglichst wenig Wasser und mit einer Menge reiner, concentrirter Schwefelsäure aus, welche dem Volumen nach etwas mehr beträgt, als die Salzlösung nebst dem Waschwasser und lässt auch diese Flüssigkeiten nacheinander in die untere Abtheilung des Rohres zu dem Quecksilber einfließen. Bei einiger Vorsicht lassen sich diese Manipulationen ausführen, ohne dass Luft eingeführt wird. Geschieht letzteres aber doch, so kann man dieselbe leicht durch Eintauchen des Rohres in das Quecksilber der Wanne und momentanes Oeffnen des Hahnes entfernen, wobei man, wenn solches eine oder zwei Minuten nach dem Einfällen geschieht, keinen Verlust an Stickoxyd zu fürchten hat, da die Einwirkung der Säure auf das Quecksilber so rasch nicht beginnt.

Hierauf verschliesst man die untere Oeffnung der Röhre mit dem Daumen und schüttelt stark, indem man das Rohr gleichzeitig in senk-

*) Sidney W. Rich. macht (Chem. News. Bd. 18. p. 194.) darauf aufmerksam, dass, wenn Wasser für den in Rede stehenden Zweck abgedampft werden soll, welches viel Chlormagnesium und wenig kohlensaure Salze enthält, jedenfalls kohlensaures Natron zugefügt werden müsse, weil sonst die frei werdende Salzsäure auf die salpetersauren und salpetrigsauren Salze zersetzend einwirken würde.

rechter und in seitlicher Richtung bewegt, jedoch so, dass zwischen dem Daumen und der sauren Flüssigkeit stets eine zusammenhängende Quecksilbersäule von mindestens ein Zoll Länge stehen bleibt. Die Verff. bemerken hierzu, dass der Beschreibung nach diese Manipulation schwierig ausführbar erscheinen werde, dass sie sich in der Praxis jedoch sehr einfach mache, indem es leicht zu erreichen sei, dass die saure Flüssigkeit niemals mit dem Daumen in Berührung komme. Ungefähr eine Minute nach dem Beginn des Schüttelns bemerkt man einen starken Druck gegen den Daumen und das Quecksilber spritzt in kleinen Strömen in dem Maasse heraus, als das Stickoxyd sich entwickelt. Es ist übrigens zweckmässig, das Austreten des Metalls einigermassen zu verhindern, um im Inneren des Rohres einen starken Druck zu erzeugen, welcher dem Eintreten von äusserer Luft vorbeugt. Nach drei bis fünf Minuten ist die Reaction vollendet, so dass man das Gas in eine eingetheilte Röhre überführen und messen kann. Wenn ein halbes Liter Wasser angewandt wurde, gibt das Volumen des Stickoxyds das des Stickstoffs an, welcher in einem Liter Wasser in Form von Salpetersäure oder salpetriger Säure vorhanden ist.

Die Versuche, welche die Verff. zur Prüfung dieses Verfahrens mit gewogenen Salpetermengen anstellten, ergaben befriedigende Resultate.

Harnsäure, Hippursäure und Harnstoff lieferten bei gleicher Behandlung kein Gas.

Zur Bestimmung des Ammoniaks bedienen sich die Verff. des von Hadow modificirten Nessler'schen Verfahrens, wobei sie übrigens nur, wenn das Wasser in 100000 Theilen nicht mehr als 0,01 Th. Ammoniak enthält, das aus dem reinen oder dem mit kohlen-sauren Natron versetzten Wasser erhaltene Destillat benutzen. In allen anderen Fällen wenden sie, weil dann die Anwesenheit von Harnstoff unterstellt werden muss und letzterer beim Kochen in alkalischer Lösung viel Ammoniak erzeugt, das Wasser selbst an, und verfahren dabei nach einer Methode, welche wir bereits in einem früheren Berichte*) in hinreichender Ausführlichkeit zu beschreiben Veranlassung hatten.

Die Verff. benutzen die Stickstoffmenge, welche in einem Wasser in Form von Salpetersäure, salpetriger Säure und von Ammoniak enthalten ist, nach Abzug der durch das Regenwasser hinzugebrachten, zur Beurtheilung des Grades, in welchem das Wasser durch frühere Auswurfstoffe verunreinigt ist, weil der Stickstoff der letzteren in jene Verbindungen übergehe. Bei den Berechnungen, welche sie hiernach für die Verun-

*) Diese Zeitschr. Bd. 7. p. 479.

reinigung eines Wassers liefern, behandeln sie specielle Fälle, welche sich auf den erfahrungsmässigen Stickstoffgehalt der Kloakenwasser Londons und der Rothampsteader Regenwasser gründen, Fälle, bezüglich deren wir, da sie ausserhalb der allgemeinen Zwecke unseres Berichtes liegen, auf die Originalabhandlung verweisen müssen.

Ueber die Bestimmung der Alkalien im Brunnen-, beziehungsweise Trinkwasser. Um die vielfachen Operationen zu vermeiden, welche bei der Bestimmung der Alkalien in Brunnen- etc. Wassern die Abscheidung der anderen Stoffe erfordert, versetzt Gräger*) das Wasser, nachdem in einer besonderen Portion der Schwefelsäuregehalt ausgemittelt worden ist, mit einem kleinen Ueberschuss Chlorbaryumlösung und sodann, ohne zu filtriren, mit überschüssigem kohlensaurem Silberoxyd. Es sollen dadurch die alkalischen Erden — vermuthlich nachdem auch die freie Kohlensäure vorher entfernt worden ist — als kohlensaure Salze niedergeschlagen werden, mit Ausnahme der Magnesia, die zum Theil als kohlensaure Kali-Magnesia oder als kohlensaure Natron-Magnesia, selbst bei längerem Kochen, gelöst bleibt. Das Filtrat soll dann mit Salzsäure — und zwar, um die Menge der Alkalien zugleich annähernd zu finden, mit titrirter Salzsäure — neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand im Platintiegel mit aufgelegtem Deckel, so lange noch Salzsäure entweicht, erhitzt, dann mit wenig Wasser behandelt, und die Lösung von etwas abgeschiedenem Chlorsilber und der Magnesia abfiltrirt und zur Bestimmung von Kali und Natron in der gewöhnlichen Weise benutzt werden. Wenn das Wasser salpetersaure Alkalien enthält, neutralisirt der Verf. die alkalische Flüssigkeit mit Salpetersäure, dampft zur Trockne, schmilzt den Rückstand, den er aus salpetersauren Alkalien bestehend betrachtet, in gelinder Wärme, wägt und bestimmt das Kali mit Platinchlorid. — Statt in der angegebenen Weise zu verfahren, führt der Verf. die schwefelsauren Salze auch durch kohlensauren Baryt in kohlensaure über, indem er das Wasser so lange damit erhitzt, bis die Reaction auf Schwefelsäure verschwunden ist; er beobachtete dabei, dass die Abscheidung der Schwefelsäure bald und vollständig vor sich geht, wenn sie an Kalk oder Magnesia, dagegen, wie leicht erklärlich, nie ganz vollständig, wenn sie an Alkalien gebunden war, woraus er fast meint schliessen zu können, dass in den natürlichen Wassern die Schwefelsäure mit Kalk verbunden sei. — Auch bei der Analyse von Thonen hat der Verf. die beschriebene Methode benutzt, indem er die mit kohlensaurem

*) Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. 30. p. 9.

Baryt aufgeschlossenen Mineralien mit Salzsäure behandelte, das Chlorbaryum durch Schwefelsäure beinahe vollständig zersetzte, die Salzsäure im Wasserbade verjagte, den Rückstand in Wasser löste und die Lösung mit einer angemessenen Menge von kohlensaurem Silberoxyd digerirte etc. — Zahlenbelege über die Anwendung der Methode führt der Verf. nicht an.

Trockenapparat zur Bestimmung des Wassergehaltes in Füllmasse. C. Stammer*) beschreibt einen Trockenapparat, welchen er bereits seit mehreren Jahren bei Bestimmung des Wassergehaltes in Füllmassen und anderen Producten der Zuckerfabrikation, Substanzen, die bekanntlich die letzten Antheile Wassers nur schwierig abgeben, benutzt hat. Der Apparat ist im Wesentlichen ein Luftbad, durch welches mittels einer Wasserluftpumpe ein continuirlicher Strom getrockneter Luft hindurch gesaugt wird; bezüglich der speciellen Einrichtung desselben verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure in Pflanzenaschen, Düngern und Bodenarten. Wir hatten bereits im vorigjährigen Bericht**) Gelegenheit, die Idee Th. Schlösing's zu erwähnen, die Phosphorsäure in den genannten Substanzen auf die Weise zu bestimmen, dass man deren Phosphor an Eisen bindet und im letzteren die Quantität des aufgenommenen Phosphors ausmittelt. Der Verf.***)) hat diese Idee weiter verfolgt und das Verfahren mitgetheilt, durch welches die Extraction des Phosphors mittels Eisens ausgeführt werden kann.

Erhitzt man ein Gemenge von reinen Substanzen, welche die Zusammensetzung eines Thones oder einer Bodenart repräsentiren und mit einer bestimmten Menge eines phosphorsauren Salzes versetzt worden sind, mit einem kieselsäurehaltigen Flussmittel und Eisenoxyd in einem mit Kohle gefütterten Tiegel zum Weissglühen, so findet man in dem erhaltenen Roheisen gewöhnlich nicht die ganze Phosphorquantität, vermuthlich weil die Reduction des Eisenoxyds vor der der Phosphorsäure vollständig erfolgt, wobei das Metall zu einem Regulus zusammenfliesst, sobald die Schlacke flüssig genug geworden ist, und ausser Berührung kommt mit den noch immer sich entwickelnden Phosphordämpfen, welche daher mit dem Kohlenoxydgase aus dem Tiegel entweichen. Der Verf. versuchte deshalb eine solche Menge Eisenoxydulsilicat als Flussmittel anzuwenden, dass nach der Sättigung sämmtlicher Basen durch dessen

*) Dingl. polyt. Journ. Bd. 190. p. 474.

**) Diese Zeitschr. Bd. 7. p. 473.

***)) Compt. rend. Bd. 67. p. 1247.

Kieselsäure noch ein Ueberschuss des Silicates in der Schlacke vorhanden sei, welcher sich bei der durch das S. 443 beschriebene Leuchtgaslöthrohr erzeugten hohen Temperatur mit der parallel laufenden Reduction der Phosphorsäure zu reduciren fortfährt und somit dem freiwerdenden Phosphor stets reducirtes Eisen darbietet, und erzielte bei diesen Versuchen sehr befriedigende Resultate.

Das Eisenoxydulsilicat wird hergestellt, indem man 28 Gewichtstheile Eisenfeilspäne, 80 Gewichtstheile Eisenoxyd und 48 Gewichtstheile Sand in einem Kohlentiegel zusammenschmelzt, die geschmolzene Schlacke von dem überschüssigen metallischen Eisen absondert, pulverisirt und durchsiebt. Die Zusammensetzung dieses Silicates schwankt zwischen $\frac{4}{5}$ und $\frac{5}{6}$ FeO auf 1 SiO₂.

Der Verf. mengt die zu analysirende Substanz mit Silicat und pulverisirter Retortenkohle; das Verhältniss des Flussmittels wird so berechnet, dass die zu erzeugende Schlacke Eisenoxydul zurückhält; die Menge der Kohle muss etwa die Hälfte der zur Reduction sämtlichen Eisenoxyduls erforderlichen betragen. Die Erhitzung geschieht in Tiegeln mit Kohlenfutter, welche mit einem fast trockenen Teig von feingepulverter Retortenkohle und Zuckerwasser hergestellt werden; ein drei MM. starkes Futter genügt, um einen sehr festen Kohlentiegel zu erzeugen, welcher unversehrt bleibt, wenn der Thontiegel zerspringt oder erweicht. Zuerst wird fünf bis sechs Minuten lang allmählich erhitzt, dann aber zwanzig bis fünfundzwanzig Minuten lang die stärkste Hitze gegeben, welche durch das Löthrohr hervorgebracht werden kann, eine Hitze, die so beträchtlich ist, dass schmiedeeiserne Niete, womit ein gleich grosser, nicht gefütterter Tiegel angefüllt ist, vollständig zum Schmelzen kommen. Die Schlacke wird in einem eisernen, mit einer Kautschukplatte bedeckten Mörser zerstoßen, vom Eisenregulus und von den eingestreuten Eisenkörnchen getrennt, fein gerieben, mit Chlorkalium gemengt und nach dem Roheisen in das Glasrohr eingetragen, in welchem der Phosphor nach der im vorigjährigen Bericht (a. a. O.) beschriebenen Methode vom Eisen getrennt werden soll.

Wenn ein phosphorsaures Salz keine überschüssige Basis enthält, folglich schon bei lebhafter Rothglühhitze Phosphor verlieren kann, bevor aus dem Silicat Eisen reducirt wird, beobachtet der Verf. die Vorsichtsmaassregel, pulverförmiges Eisen der zu analysirenden Substanz zuzusetzen.

Zum Beweise der Zuverlässigkeit seiner Methode führt der Verf. die Resultate mehrerer Analysen an, von denen wir einige hier folgen lassen:

I.	II.
300 Mgr. phosphorsaurer Kalk, ent- haltend 53,5 pCt. Phosphor, 1200 Mgr. Silicat u. 300 Mgr. Kohle, 500 Mgr. pulverförmiges Eisen, Phosphorsäure gef. 160,8 Mgr. „ ber. 160,5 „	226 Mgr. phosphorsaurer Kalk mit 50,2 pCt. Phosphor, 1500 Mgr. Silicat und 200 Mgr. Kohle, 700 Mgr. pulverförmiges Eisen, 112,7 Mgr. 113,4 „

Es wurden bei einem dritten Versuche 2,5 Grm. kohlenaurer Kalk, bei einem vierten 5 Grm. Thon, welcher zuvor in Salpetersäure aufgeschlämmt, in viel Wasser suspendirt, durch Decantation von Sand befreit, gewaschen und getrocknet war, endlich bei mehreren anderen Versuchen Gemenge beider Substanzen (5 Grm. Thon mit 1 und mit 3 Grm. kohlenaurer Kalk und 2,5 Grm. Thon mit 2,5 Grm. kohlenaurer Kalk) mit Phosphorsäure (0,0251 Grm.), in Form gelöster phosphorsaurer Thonerde, mit 5 bis 7 Grm. Silicat und mit 0,250 bis 0,420 Grm. Kohle vermischt und nach dem beschriebenen Verfahren analysirt. Die in der angewandten Thonmenge schon an und für sich enthaltene Phosphorsäure (0,0061 Grm. in 5 Grm.) wurde durch einen besonderen Versuch bestimmt und in Rechnung gebracht. Die Analyse ergab in den fünf angestellten Versuchen 0,0257 — 0,0252 — 0,0246 — 0,0244 und 0,02545 Grm. Phosphorsäure.

Der Verfasser empfiehlt seine Methode hiernach namentlich zur Bestimmung der Phosphorsäure in Pflanzenaschen, im Dünger und in Bodenarten und theilt verschiedene nach derselben ausgeführte Bestimmungen der Art mit. Mineralischen Dünger zerkleinert er nur und mischt ihn unmittelbar mit dem Eisensilicat, organischen Dünger dagegen äschert er erst ein, wobei jedoch, um keine Phosphorsäure zu verlieren, dafür zu sorgen ist, dass die Temperatur nicht über Dunkelrothgluth steigt. Pflanzenaschen, z. B. Tabaksasche, kann man ebenfalls direct mit Eisenoxydsilicat mengen, oder man behandelt sie erst mit Salpetersäure, filtrirt, dampft zur Trockne, erhitzt bei 300° und zieht mit Wasser aus, wobei die phosphorsaurer Salze im Rückstande bleiben. Nach der ersteren Methode fand der Verf. in einer Tabaksasche 2,21 pCt., nach der zweiten 2,25 pCt. Phosphorsäure.

Was die Bodenarten anbetrifft, so ist der Verf. der Ansicht, dass die Phosphorsäure in den verschiedenen Mineralien, welche dieselben bilden, nicht in gleichem Grade assimilirbar ist, dass der Phosphorsäuregehalt des nicht kalkigen Sandes z. B. für den Pflanzenwuchs als verloren betrachtet werden müsse, falls solcher Sand nicht einem langsamen Zersetzungsprocesse unterliegt, wie dies für manche Arten desselben an-

genommen wird. Der Verf. hält es daher für zweckmässig, im Allgemeinen erst nach Entfernung des Sandes zur Bestimmung der Phosphorsäure zu schreiten; er verwendet 10 Grm. von der durchgeseihten Erde, behandelt dieselben mit Salpetersäure und decantirt wie bei einer mechanischen Analyse, um den Thon und die Lösung von einander zu trennen. Hierauf dampft er die Producte der Decantation zur Trockne ein, erhitzt den Rückstand zum Dunkelrothglühen und schmilzt ihn hernach mit mindestens der gleichen Menge Eisenoxydulsilicats. Enthält die Erde viel Kalk, so kann man die grösste Menge desselben entfernen, indem man zuerst auf ungefähr 300° erhitzt und aus dem Rückstand den salpetersauren Kalk mit Wasser auszieht.

Zum Schluss theilt der Verf. noch eine Anzahl von nach dieser Methode durchgeführten Analysen verschiedener Bodenarten mit.

Als Reagens zur sicheren Nachweisung der Arsenik-Kupferfarben auf Tapeten, gewebten Stoffen, künstlichen Blumenblättern etc. etc. empfiehlt C. Puscher *) Ammoniakflüssigkeit. Giesst man einige Tropfen derselben auf den zu prüfenden Gegenstand, so erhält man nach wenigen Minuten bei Anwesenheit von Kupferarsenikfarben eine blaue Lösung, welche, auf weisses Papier übertragen, nach dem Verdunsten des freien Ammoniaks ihre Farbe verliert und einen schmutzig gelbgrünen Niederschlag von arseniksaurem Kupferoxyd absondert. Da meistens nur die mit Zusätzen, wie Gyps etc., bereiteten, billigen Giftfarben in Anwendung kommen, so bleiben diese Zusätze beim Auflösen der Farbe in Aetzammoniak auf dem zu prüfenden Gegenstand zurück, überziehen sich aber beim Trocknen, da sie mit der blauen Lösung getränkt sind, mit demselben gelbgrünen Niederschlag. Hinterlässt dagegen die blaue Salmiakgeistlösung nach dem Verdunsten des Ammoniaks einen hellblauen Rückstand, so liegt eine arsenikfreie Kupferfarbe, Bremergrün etc., vor. — Da Ammoniak auch auf Sandarakharz lösend einwirkt, so lässt sich mittels des beschriebenen Verfahrens auch auf den mit Sandaraklack überzogenen Spielwaaren die Anwesenheit der Kupfer-Arsenikfarben ermitteln.

Ueber die Prüfung des Brechweinsteins auf Arsen. Chr. Rump**) hat gefunden, dass die bekannte Prüfungsmethode des Brechweinsteins auf einen Arsengehalt nach Wittstock, Verbrennen des Präparates in einem eisernen Löffel und Beobachten des dabei auftretenden Geruches nach Knoblauch, ganz unzuverlässig ist, weil alles Antimon unter den

*) Dingler polyt. Journ. Bd. 192. p. 325.

**) Pharm. Centralhalle Bd. 10. p. 265. — Neues Repert. f. Pharm. Bd. 18. p. 343.

beim Brechweinstein auftretenden Verbrennungserscheinungen einen dem Arsen ähnlichen Geruch verbreitet. Die Probe wird am besten in der Weise angestellt, dass man den fein zerriebenen Brechweinstein mit der Hälfte seines Gewichtes an Cremor tartari mengt, welcher Zusatz das Decrepitiren des Brechweinsteins verhindert und zur Bildung eines lockeren kohligen Rückstandes beiträgt, und sodann auf einem dünnen Streifen Eisenblech — einem breiten Spatel oder einem Bruchstück von einem Fassreif — über der Spiritusflamme erhitzt. Sobald die letzten Antheile von Empyreuma verflogen sind, hat die Erhitzung den richtigen Grad erreicht; man bringt den Rückstand alsdann aus der Flamme, worauf er durch die ganze Masse in selbstentzündliches Glühen geräth, und gerade in diesem Moment der Reduction tritt der Geruch hervor, bei späterem Erhitzen nicht mehr. Ein Brechweinstein, von welchem 2 Unzen bei der Analyse keine nachweisbare Menge Arsen ergaben, hielt wie alle übrigen die in dieser Art durchgeführte Geruchsprobe nicht aus.

Der Verf. empfiehlt nun eine von Stromeyer*) angegebene Prüfung des Brechweinsteins, welche sich darauf gründet, dass Schwefelarsen in officineller Salzsäure unlöslich ist, während das Schwefelantimon davon zersetzt wird.

Ein Brechweinstein, der nach der Wöhler'schen Methode mit Natronsalpeter verpufft und *lege artis* weiter behandelt war, ergab bei 18 Grm., die in Arbeit genommen waren, eine unwägbare Spur Arsen. Nach der Stromeyer'schen Methode würde dieses Wenige ganz deutlich als gelber Niederschlag zur Erscheinung gebracht.

Man verfährt dabei am besten so. Zwei Grm. des gepulverten Brechweinsteins werden in vier Grm. reiner Salzsäure von 1,124 sp. Gew. aufgelöst, in einem enghalsigen verschliessbaren Glase von dem Inhalt, dass noch 30 Gr. Säure mindestens zugefügt werden können.

Vorher hat man nun eine Portion reine Salzsäure mit Schwefelwasserstoffgas imprägnirt und im Fall sie damit gesättigt sein sollte, mit einem Drittel oder der Hälfte reiner Salzsäure verdünnt. Von dieser Schwefelwasserstoff enthaltenden Salzsäure gebe man nun ein Quantum von 30 Grm. zu obiger saurer Brechweinsteinlösung. Nach dem Verkorken und Umschütteln hellt sich die anfängliche Färbung und Trübung auf, wo nicht, so war die Säure zu reichlich mit Schwefelwasserstoffgas geschwängert und man muss mit dem Zusatz fortfahren, bis die Flüssigkeit klar geworden ist. Ist kein Arsen zugegen, so bleibt sie farblos, die geringste Spur Arsen jedoch bewirkt eine gelbliche Färbung und nach einigen Stunden Abscheidung von einem flockigen Niederschlage von Schwefel-Arsen.

*) Arch. f. Pharm. [II.] Bd. 139 p. 205.

Der Verf. ist der Ansicht, dass man nach diesem Verfahren auch in gerichtlich chemischen Fällen Antimon vom Arsen trennen, sowie auch den Arsengehalt im rohen Schwefelantimon ermitteln kann, wobei man jedoch nicht ausser Acht lassen darf, dass beim Auflösen des Schwefelantimons in Salzsäure möglicherweise der ganze Arsengehalt im Rückstande bleibt.

Bei Gegenwart von Antimonsäure oder Superchlorid scheidet sich, nach dem Verf., wie bei der Behandlung von Arseniksäure mit Schwefelwasserstoffgas, Schwefel ab.

Ueber die Prüfung des käuflichen Jods auf seine Reinheit.

A. Bobierre*) hat die Frage, welche von den bekannten Methoden zur volumetrischen Bestimmung des freien Jods für industrielle Zwecke am meisten zu empfehlen sei, einer näheren Beleuchtung unterworfen. Er ist dabei zu dem Resultate gekommen, dass die Anwendung des arseniksauren Natrons, weil es seinen Titer nicht in dem Grade verändere wie die übrigen für die Messung des Jodes anwendbaren Reagentien (schweflige Säure, unterschwefligsaures Natron und Zinnchlorür) für den in Rede stehenden Zweck vorzugsweise geeignet erscheine, empfiehlt aber, weil die Blaufärbung von Stärkekleister mitunter nicht so rasch eintrete, dass nicht allerlei Irrthümer möglich seien, als Indicator für die Beendigung der Reaction anstatt der Bläuung der Stärke die rothe Farbe zu benutzen, welche Benzin unter dem Einflusse freien Jods annimmt. Ueber die Specialitäten der Vorschläge des Verf. müssen wir auf die Originalabhandlung verweisen.

Ueber die Bestimmung des Kali's im Salpeter. Bolley**) macht darauf aufmerksam, dass es bei der überhandnehmenden Fabrikation des Kalisalpers aus Natronsalpeter täglich mehr Bedürfniss werde, eine Methode für die Bestimmung des Kali's im Salpeter zu haben, welche sich für die Anwendung in technischen Laboratorien im höheren Grade eigne, als die bisher gebräuchlichen Methoden. Es schien ihm daher von Wichtigkeit, die bekannte Reaction des sauren weinsäuren Natrons auf Kalisalze genauer zu studiren. Letzteres Salz wird bekanntlich für die Nachweisung des Kali's in seinen Salzen der Weinsäure deshalb vorgezogen, weil das saure weinsäure Kali in neutralen Lösungen schwieriger löslich ist als in sauren. Aus den in des Verfs. Laboratorium angestellten Versuchen ergibt sich nun, dass die Löslichkeit des sauren Kalisalzes in einer Lösung von Natronsalpeter noch bedeutend durch die Gegenwart des sauren Natronsalzes verringert wird, so dass sich die Schärfe

*) Journ. de pharm. et de chim. Bd. 9. p. 5.

**) Journ. f. pract. Chem. Bd. 103. p. 495.

der Reaction durch Vermehrung des letzteren unter Umständen sehr erhöhen lässt. Gladisz und Balo führten die betreffenden Versuche über diesen Gegenstand in der Weise aus, dass sie die eine Hälfte einer in gewöhnlicher Temperatur gesättigten Weinsäurelösung durch kohlensaures Natron neutralisirten, hierauf mit der anderen Hälfte vermischten und von der so erhaltenen Flüssigkeit verschiedene Mengen zu 10 CC. einer Salpeterlösung hinzusetzten, welche durch Auflösen von 50 Grm. Kalisalpeter in 500 CC. Wasser erhalten worden war, und schüttelten. Die nach etwa 24 Stunden vom niedergefallenen sauren weinsauren Kali abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand geglüht, in Salzsäure gelöst, mit Weingeist und Platinchlorid versetzt und das gebildete Kalium-Platinchlorid unter den bekannten Vorsichtsmaassregeln bestimmt. Die aus demselben erhaltenen Platinmengen entsprachen bei Anwendung von 20 CC. des Reagens 2,5 bis 2,35, bei 30 CC. 1,80 bis 1,82, bei 50 CC. 1,1 pCt. des angewandten Salpeters. Als 5 CC. der Salpeterlösung und 50 CC. des Reagens angewandt worden waren, zeigte sich nach 48stündigem Stehen in der erwähnten Mischung von Weingeist, Chlorplatin und der salzsauren Lösung kein Niederschlag. Eine gesättigte Weinsteinlösung wurde alsbald gefällt, als ihr von der gesättigten Lösung des sauren Natronsalzes etwas zugefügt wurde. Bolley ist nun der Ansicht, dass sich die in Rede stehende Thatsache allerdings vielleicht zur quantitativen Bestimmung des Kaligehaltes im Salpeter bei Analysen für technische Zwecke benutzen lasse, wenn es gelingen sollte, eine Methode aufzufinden, um die dem Weinsteinniederschlag anhaftende Menge des sauren weinsauren Natrons zu entfernen oder der Menge nach genau zu bestimmen.

Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen, Stabeisen und Stahl. Um das Eisen zum Zwecke der Kohlenstoffbestimmung als Chlorür aufzulösen und dabei sicher zu sein, dass keine Spur eines Gases sich entwickelt, welches einen Theil des Kohlenstoffs entführen könnte, wendet Boussingault*) Quecksilberchlorid an. Das pulverisirte Roheisen wird mit dem 15fachen Gewichte Quecksilberchlorid und Wasser zu einem dünnen Brei angemacht und eine halbe Stunde lang im Achatmörser, oder falls man die Beimengung einer geringen Kieselsäuremenge nicht zu scheuen braucht, im Glasmörser zerrieben. Nach Zusatz von Wasser wird das Ganze in ein Becherglas gebracht und eine Stunde lang in einer Temperatur von 80 bis 100° gehalten. Hierauf wird filtrirt und der mit heissem Wasser gewaschene Rückstand, nach völligem Aus-

*) Compt. rend. Bd. 66. p. 873.

trocknen im Luftbade, in einem Platinschiffchen in einem Strome trockenen Wasserstoffgases nach und nach bis zur Rothgluth erhitzt, worauf sich das entstandene Quecksilberchlorür unzersetzt, oder nur unter Abscheidung einer sehr geringen Quecksilbermenge verflüchtigt. Die Anwendung von Wasserstoff ist hierbei der von Stickstoff vorzuziehen, weil letzterer nicht so leicht in einem constanten Strome und auch nicht so leicht sauerstofffrei erhalten werden kann, wie ersteres Gas, welches der Verfasser durch eine längere Schicht von Platinschwamm leitete und es dadurch frei von Arsen und auch völlig frei von Sauerstoff erhielt. Nach der Verflüchtigung des Quecksilberchlorürs und nach dem Erkalten im Wasserstoffgase wird das Schiffchen mit den bekannten Vorsichtsmaassregeln gewogen. Die darin befindliche Kohle von schön schwarzer Farbe, ist sehr voluminös, entzündet sich sehr leicht und verbrennt wie Zündschwamm, wenn sie aus weissem Roheisen oder aus Stabeisen oder aus Stahl erhalten war; der aus grauem Roheisen zurückbleibende Graphit bedarf jedoch der Erhitzung im Sauerstoffgase. — Die beim Verbrennen zurückbleibende Asche wird im Wasserstoffstrome zum Rothglühen erhitzt und gewogen. Dieselbe enthält stets Kieselsäure, selbst wenn sie aus Stahl oder Stabeisen, in denen man einen Gehalt an Schlacke nicht annehmen kann, erhalten worden ist. Diese Kieselsäure entsteht aus mit dem Eisen chemisch verbundenem Silicium, indem letzteres durch das Quecksilberchlorid in Chlorsilicium verwandelt wird, welches unter dem Einfluss des Wassers Kieselsäure bildet. Ein Theil dieser Säure bleibt jedoch dabei in Lösung, so dass die in der Asche gefundene Menge nicht der ganzen, vorhanden gewesenen Siliciummenge entspricht. — Um der Pulverisirung des Eisens, welche bei grauem Roheisen, bei Stahl und Stabeisen die Anwendung von Säge und Feile erfordert, überhoben zu sein, versuchte Damour die Umwandlung des Eisens in Chlorür, ohne dasselbe vorher zu zerkleinern. Er stellte einen, 1,06 Grm. wiegenden Stahlcylinder in eine aus Platindraht gefertigte Spirale, hing ihn darauf in eine Quecksilberchloridlösung, welche nun in einen Trockenschrank placirt wurde. Nach Verlauf von zwei Tagen war der Stahlcylinder aufgelöst. — Hiernach fand Boussingault auch, dass die Zerkleinerung des Metalls bis zu feinem Pulver überflüssig ist. Man braucht vom Stahl nur Späne auf der Drehbank herzustellen, um sicher zu sein, dass die Umwandlung von 1 Grm. des Metalls in Chlorür bei halbstündigem Reiben mit Quecksilberchlorid vollendet wird.

Das Verfahren des Verfassers wird jetzt im „Conservatoire des arts et des métiers“ in Paris bei Bestimmung des Kohlenstoffes in Guss-eisen und Stahl stets angewendet.

Zur Bestimmung des Phosphors im Gusseisen. Zu einer Angabe von V. Tantin*), dass der Phosphor im Gusseisen sich bestimmen lasse durch Einleiten des bei der Auflösung des Metalls in Salzsäure entbundenen Gases zuerst in Kalilauge zur Zurückhaltung des Schwefelwasserstoffs und sodann in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, indem dabei der Arsenikwasserstoff in aufgelöst bleibende arsenige Säure verwandelt werde, aus dem Phosphorwasserstoff aber ein Niederschlag von Phosphorsilber entstehen soll, welches letztere allen Phosphor an Königswasser als Phosphorsäure abgeben werde, bemerke ich, dass noch keineswegs feststeht, dass der durch Phosphorwasserstoff in Silberlösung entstehende Niederschlag allen Phosphor des Phosphorwasserstoffs enthält, und nicht ein Theil des Phosphors als Phosphorsäure in Lösung geht.***) Der Verfasser behauptet ferner zwar, dass der bei Auflösung des Eisens verbleibende Rückstand keine Spur Phosphor mehr enthalte, bringt hierfür jedoch, wie auch im Allgemeinen für seine Methode, keine weiteren Belege bei.

Zur Analyse der Meteoriten. F. Pisani***) bestimmte den Gehalt an nickelhaltigem Eisen in einem Meteoriten, welcher so viel Magnetkies enthielt, dass die gewöhnliche Methode des Ausziehens mit einem Magneten unausführbar erschien, indem er das Volumen Wasserstoffgas ermittelte, welches durch Behandeln des Meteoriten mit Salzsäure entwickelt wurde. Die Methode ist zwar nicht besonders genau, und sie gibt auch nur dann ein annäherndes Resultat, wenn man den Nickelgehalt nach derjenigen Menge in Rechnung bringt, welche im Durchschnitt im Meteoreisen vorzukommen pflegt, allein sie kann, nach dem Verfasser, doch im Allgemeinen zur Controle bei den gewöhnlichen Analysen von Meteoriten dienen, bei denen man das nickelhaltige Eisen mit Hilfe eines Magneten bestimmt, in welchem Falle bei aller Vorsicht eine Verunreinigung des Metalls mit einem Silicat kaum zu vermeiden ist.

Für die Prüfung der Blutlaugensalzschmelze hat E. Meyer†) ein Verfahren mitgetheilt, dessen Vorzüge, ausser auf der damit zu erzielenden hinreichenden Genauigkeit, auf seiner raschen Ausführbarkeit beruhen und welches darin besteht, dass Ferrocyankalium in verdünnter saurer Lösung mit titrirter Chromsäure oxydirt und das Ende der

*) Chem. News. Bd. 18, p. 252.

**) Vgl. die Untersuchungen von R. Fresenius u. C. Neubauer. Diese Zeitschr. Bd. 1. p. 339.

***) Compt. rend. Bd. 67, p. 663.

†) Berichte der deut. chem. Gesellsch. Bd. 1. p. 148.

Reaction durch Betupfung eines Eisenchloridtropfens erkannt wird. Alle anderen oxydirbaren Stoffe, Schwefelkalium etc., werden vorher so weit wie möglich entfernt, Rhodan- und Cyanwasserstoff werden bei gewissen Vorsichtsmaassregeln (niedriger Temperatur und grosser Verdünnung) von Chromsäure nicht verändert.

Der Verfasser kocht 10 Grm. der zu prüfenden Schmelze als fein gesiebtes Pulver in ungefähr 150 CC. Wasser (weniger Wasser ist der Umsetzung nachtheilig) unter Zusatz von frisch gefälltem kohlensaurem Eisenoxydul in einer Schale auf, spült in einen 250 CC. haltenden Kochkolben und erwärmt $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde lang auf dem Sandbade. Darauf wird die Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd entschwefelt, und der Kolben, nach dem Abkühlen in kaltem Wasser, bis zur Marke gefüllt und tüchtig geschüttelt. Durch Filtriren in ein trockenes Glas erhält man 230 bis 240 CC. einer zur Untersuchung dienenden Lösung, von welcher 50 CC., genau genug 2 Grm. der Schmelze entsprechend, nach der Verdünnung mit 300 CC. kaltem, hinreichend freie Schwefelsäure (nicht Salzsäure) enthaltendem Wasser, mit der auf reines Ferrocyankalium titrirten Chromsäurelösung gemessen werden (2 Gramm Ferrocyankalium 100 CC. Chromsäurelösung entsprechend). Die Oxydation geht sehr schnell vor sich und ist beendet, wenn der auf Porcellan mit der Lösung betupfte Eisenchloridtropfen nicht mehr grün oder blau, sondern röthlich braun gefärbt wird. In alkalischer Lösung ist die Oxydation ungleichmässig, sowie auch in saurer Lösung bei grosser Concentration Rhodanwasserstoff eine Einwirkung ausübt.

Zur Braunsteinprüfung. E. F. Teschemacher und J. Denham Smith haben*) die Gründe erörtert, weshalb man bei der Prüfung derselben Braunsteinsorte einerseits nach der Fresenius-Will'schen Oxalsäuremethode und andererseits unter Anwendung eines Eisenoxydulsalzes nicht immer übereinstimmende Resultate erhält. Vornehmlich zeigen die härteren Braunsteinsorten diese Differenzen. Die Verfasser fanden eine solche, welche nach der ersteren Methode geprüft, 71,5, nach der zweiten 70,5 pCt. Superoxyd enthielt, stark magnetisch. Wurde sie mit dem Magneten ausgezogen, so fanden sich in dem Rückstande nach der ersteren Methode 72,5, nach der zweiten 72,25 Proc. Superoxyd, so dass kein Zweifel obwalten konnte, der magnetische Theil müsse die Ursache der Differenz ausmachen. Bei der Prüfung anderer Braunsteinsorten fanden die Verfasser dieselben alle magnetisch, so wie dass die Intensität der magnetischen Eigenschaften stets mit der Härte zunahm. Stark magne-

*) In einem eigenen Memorandum d. d. London 16. Juni 1869. — Vgl. auch p. 314.

tische Braunsteinsorten zeigten auch bei der Prüfung mit Eisenoxydulsalz stets einen geringeren Gehalt als bei der mit Oxalsäure, schwach magnetische lieferten dagegen in beiden Fällen annähernd so übereinstimmende Resultate, dass sie für technische Zwecke als identisch betrachtet werden konnten. — Der oben erwähnte, bei der Behandlung mit dem Magneten ausgezogene Theil bestand aus zwei Substanzen: aus einer, welche mit verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung schwefelsaures Eisenoxydul bildete, und daher metallisches Eisen sein musste, und einer anderen, welche sich als ein quarziges, Magneteisen und eine Oxydationsstufe des Mangans, wahrscheinlich das Oxyd, enthaltendes Mineral erwies. Das Eisen konnte nur durch Abreiben der Mühlenvorrichtungen, in denen der Braunstein zerkleinert worden war, dem letzteren beigemischt worden sein; sein Betrag war bei den Proben der Verfasser zu unbedeutend, als dass er bei der einen oder der anderen Prüfungsmethode hätte Einfluss äussern können. Der Magneteisen enthaltende Theil ist es dagegen, welcher verursacht, dass der Gehalt an Superoxyd im Braunstein bei der Prüfung mit Eisenoxydulsalz zu niedrig gefunden wird, weil ein Theil des Superoxyd zu seiner Oxydation in Beschlag genommen wird. Da dieser Theil des Braunsteins jedoch bei seiner technischen Verwendung ebenfalls nicht nutzbar gemacht werden kann, so halten die Verfasser in allen Fällen, in denen es sich um die Erforschung des nutzbaren Betrags an Superoxyd im Braunstein zu technischen Zwecken handelt, die Prüfung mit Eisenoxydulsalz für vorzugsweise geeignet.

Zur quantitativen Bestimmung unverseiften neutralen Fettes in Seifen. Die von Gottlieb*) für diesen Zweck vorgeschlagene Methode, Fällung der Seifenlösung mit einer neutralen Kalk- oder Baryterdesalzlösung, Auswaschen, Trocknen und Ausziehen des Niederschlages mit Aether, liefert, wie derselbe auch schon selbst erkannt hat, nur annähernd richtige Resultate, weil die ölsauren Salze der alkalischen Erden in Aether nicht unlöslich sind. Nach Versuchen, welche Perutz**) unter Bolley's Leitung ausführte, liefern Benzol und Petroleumnaphta bessere Resultate. Die Löslichkeit der Natronseife in diesen Flüssigkeiten ist höchst unbedeutend. Man muss jedoch die im Handel vorkommenden Sorten erst einer fractionirten Destillation unterwerfen und darf nur diejenigen Antheile benutzen, welche unter 86° übergehen, weil sonst beim nachfolgenden Abdampfen auf dem Wasserbade Bestandtheile der Lösungsmittel, die erst in höheren Temperaturen sieden, den ausgezogenen

*) Polizeilich-chemische Skizzen, 1853.

**) Journ. f. pract. Chem. Bd. 103. p. 473.

Fetten sich hinzunaddiren können. Ueber den geringen Betrag, in welchem Seife in diesen Flüssigkeiten löslich ist, führt der Verfasser folgende Thatsachen an:

11,3 Grm. Marseiller Seife wurden mit Benzol unter Vorsorge, dass das Verdampfte stets zurückfliessen musste, längere Zeit gekocht. Beim Abdampfen des Filtrats blieben 0,145 Grm. = 1,2 pCt. zurück, deren Asche 0,002 Grm. wog, entsprechend 0,015 Grm. oder 0,13 pCt. Seife. Das Uebrige, was aufgelöst worden, war unverseiftes Fett.

Von einer aus Oelsäure mit Natronlauge und Aussalzen vom Verfasser selbst dargestellten Seife wurden 8,197 Grm. mit Petroleumnaphta gekocht; es lösten sich 0,012 Grm. = 0,15 pCt., welche gar keine Asche hinterliessen. Benzol löste von 7,314 Grm. derselben Seife 0,02 Grm. = 0,27 pCt., mit einem Aschengehalt von 0,001 Grm.

Eine Stearinseife, welche der Verfasser ebenfalls selbst aus Stearinsäure und Natron dargestellt hatte, ergab, ähnlich behandelt, Folgendes: 6,735 Grm. derselben gaben 0,003 Grm. Gelöstes = 0,05 pCt. ohne alle Asche.

Zu beachten ist, dass die Seife durch Trocknen bei 100° vom grössten Theil ihres Wassers befreit werden muss, ehe man sie mit den Lösungsmitteln behandelt.

Zur Werthbestimmung der Seifen empfiehlt F. Schulze*) ein Verfahren, welches gewissermaassen die Umkehrung des Principes der Clark'schen Methode der Prüfung des Härtegrades von Wasser ist. Von der zu prüfenden Seife wird ein bestimmtes Gewichtsquantum (5 Grm.) in heissem Wasser gelöst und die Lösung durch weiteren Wasserzusatz auf ein bestimmtes Volumen — bei Schmierseifen auf 100 CC., bei festen Seifen auf 200 CC. — verdünnt. Von dieser Lösung lässt man aus einer Hahnburette zu einem Gemische von 20 CC. Wasser mit 3 CC. einer Kalklösung, welche im Liter 1,6 Grm. CaO enthält, und mit etwas Sodalösung versetzt ist, so lange zufließen, bis beim starken Schütteln der in einem Glasskolben befindlichen Flüssigkeit Schaum entsteht, welcher binnen 5 Minuten nicht zusammensinkt. Je weniger von der Seifenlösung hierzu verbraucht wird, um so besser ist die Seife, und ein Aequivalent-Werthsausdruck zur Vergleichung verschiedener Seifensorten ergibt sich, wenn man berechnet, wie viel Gewichtstheile der verbrauchten Seife auf 1 Gewichtstheil Kalk kommen. Bei zwölf Proben von Seifen aus verschiedenen Fabriken fand der Verfasser jenen Ausdruck zwischen 19,8 und 61,46.

*) Landwirthschaftl. Annal. des mecklenb. patriot. Vereins durch Dinglers polyt. Journ. Bd. 91. p. 245. Vgl. auch Pons, diese Zeitschr. Bd. 5. p. 242.

Ermittelung des Wassergehaltes wässriger Glycerinlösungen.
H. Schweikert*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass in der auch von uns in einem früheren Bericht**) mitgetheilten Tabelle, welche Aug. Vogel über die specifischen Gewichte wässriger Glycerinlösungen berechnet hat, um dadurch eine Grundlage für die Prüfung käuflicher Glycerinsorten auf den Gehalt an reinem Glycerin festzustellen, ein Druckfehler enthalten ist, durch welchen die specifischen Gewichte von der 26 pCt. Wasser enthaltenden Mischung an bis zu der 38 pCt. enthaltenden unrichtig angegeben sind***). Zugleich macht der Verfasser darauf aufmerksam, dass, wenn man von dem zu 1,26 experimentell ausgemittelten specifischen Gewichte des 98procentigen Glycerins ausgehe und nach der am a. O. dargelegten Gleichung

$$x = \frac{100 (1,260 - \alpha)}{1,260 (1 - \alpha)},$$

in welcher α das specifische Gewicht des wasserfreien Glycerins bedeuten soll, letzteres berechne, sich $\alpha = 1,2667$ ergebe, weshalb es richtiger sei, statt von 1,266, wie es Vogel gethan, von der Zahl 1,267 bei der Berechnung der specifischen Gewichte der verschiedenen Mischungen von Glycerin mit Wasser auszugehen, wie denn auch, nach einer Angabe von Berzelius, Chevreul das specifische Gewicht des Glycerins nach 2 Monate langem Stehen desselben über Schwefelsäure in der That = 1,267 gefunden habe. Mit Benutzung dieser Zahl hat daher der Verfasser nach der von Vogel aufgestellten Gleichung und unter Berichtigung der erwähnten Druckfehler folgende Tabelle für den Wassergehalt verdünnten Glycerins berechnet:

Spec. Gewicht	Wasser in Proc.	Spec. Gewicht	Wasser in Proc.	Spec. Gewicht	Wasser in Proc.	Spec. Gewicht	Wasser in Proc.
1,267	0	1,224	13	1,185	26	1,147	39
1,264	1	1,221	14	1,182	27	1,145	40
1,260	2	1,218	15	1,179	28	1,142	41
1,257	3	1,215	16	1,176	29	1,139	42
1,254	4	1,212	17	1,173	30	1,136	43
1,250	5	1,209	18	1,170	31	1,134	44
1,247	6	1,206	19	1,167	32	1,131	45
1,244	7	1,203	20	1,164	33	1,128	46
1,240	8	1,200	21	1,161	34	1,126	47
1,237	9	1,197	22	1,159	35	1,123	48
1,234	10	1,194	23	1,156	36	1,120	49
1,231	11	1,191	24	1,153	37	1,118	50
1,228	12	1,188	25	1,150	38		

*) Pharm. Centralhalle Bd. 9. p. 407.

**) Bd. 6. p. 476.

***) Woher sich auch der bereits a. a. O. hervorgehobene Mangel einer Zahl in der frühern Tabelle erklärt.

Zur Alkoholometrie. F. Schulze *) ist der Ansicht, dass das auf S. 494 beschriebene Verfahren der Kohlensäurebestimmung bei gewissen Verbrennungen organischer Substanzen mutatis mutandis auch zur Ausmittelung des Alkoholgehaltes in gewissen Flüssigkeiten würde dienen können. Man soll in das Verbrennungsschiffchen etwa 0,5 Grm., z. B. Bier, und die zur Uebersättigung von dessen Kohlensäure nöthige Menge Kalk eintragen, das Schiffchen sodann nur wenig tief in das Verbrennungsrohr einschieben und überwachen, dass es nicht weiter als bis zur Abdunstung des Weingeistes erhitzt wird.

Ueber ein neues Alkoholometer. Berquier und Limousin **) haben ein Alkoholometer hergestellt, welches auf der Thatsache beruht, dass, wenn eine alkoholische Flüssigkeit tropfenweis aus einer Röhre ausfliesst, die einzelnen Tropfen desto kleiner sind, je alkoholreicher die Flüssigkeit ist. Da die Verf. angeben, dass der Apparat noch nicht den Grad von Vollkommenheit besitze, welche sie demselben zu geben hoffen, so begnügen wir uns vorläufig mit dieser Notiz und verweisen bezüglich der Einrichtung des Apparates im Einzelnen auf die Originalabhandlung.

Verfahren zur Erkennung von Verfälschungen des Reismehls. Nach A. D. van Bastelaer ***) geben in geeigneter Weise bereitete Macerationen aller Mehlsorten, sowohl von Cerealien als von Leguminosen, (Weizen-, Roggen-, Gersten-, Spelz-, Mais-, Hafer-, Buchweizen-, Erbsen-, und Leinsamenmehl), mit alleiniger Ausnahme des Reismehls, mit gesättigter Pikrinsäure Niederschläge. Es ist dabei zu beachten, dass man nicht länger als eine Stunde macerirt und das Filtrat nicht zu lange stehen lässt, so wie dass das Reagens in grösseren Mengen zugesetzt wird. Auch eine Maceration von Mutterkornmehl gibt ein Präcipitat mit Pikrinsäurelösung. Die Reaction scheint auf der Einwirkung der Pikrinsäure auf die Proteinverbindungen der Getreide und Hülsenfrüchte zu beruhen, welche im Reis nur in sehr geringer Menge vorhanden sind. — Bei der Prüfung nimmt man 20 Grm. des verdächtigen, vollkommen gebeutelten und kleienfreien Mehls, zertheilt es in 100 Grm. kalten Wassers, lässt es eine Stunde lang in einer Temperatur von 11 bis 12° unter öfterem Umrühren stehen und filtrirt dann rasch. Dem Filtrat wird nach und nach die gleiche Gewichtsmenge einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Pikrinsäurelösung zugesetzt. Entsteht dabei ein Niederschlag,

*) Landwirthschaftl. Versuchsstat. Bd. 10. p. 518.

**) Journ. de pharm. et de chim. [IV.] Bd. 8. p. 241.

***) Neues Jahrb. für Pharm. durch pharmaceut. Centralhalle Bd. 9. p. 301.

so ist das Reismehl mit anderem Mehl verunreinigt. In absichtlich bereiteten Gemengen von Reismehl mit den oben erwähnten Mehlsorten konnte ein Gehalt von 2 pCt. der letzteren stets constatirt werden.

Prüfung der Chocolate. Nach H. Reinsch*) prüft man, ob die Chocolate rein, oder, wie das jezt so häufig vorkommt, mit geröstetem Mehl verfälscht ist, auf folgende einfache Weise. Man erhitzt 1 Gewichtstheil der Chocolate mit 10 Gewichtsth. Wasser zum Kochen, lässt die Lösung erkalten, wobei sich ein röthlich brauner Absatz bildet, und filtrirt. War die Chocolate unverfälscht, so filtrirt die Flüssigkeit ziemlich schnell durch, das Filtrat erscheint klar und hellroth gefärbt, besitzt einen angenehmen süssen Geschmack nach Cacao und auf dem Filter bleibt eine braune Masse zurück, welche nach dem Trocknen ein leichtes, röthlich-braunes, nicht zusammengebackenes Pulver darstellt. War die Chocolate verfälscht, so filtrirt nur sehr langsam eine trübe, schmutzig gelbe Flüssigkeit von widerlich süssem Geschmack durch, und auf dem Filter bleibt ein zäher Kleister zurück, welcher nur sehr langsam austrocknet und dann eine zähe, zusammengebackene Masse bildet. Je mehr die Chocolate geröstetes Mehl enthält, desto zäher ist die Abkochung. Die schlechte Chocolate enthält auch anstatt reinen Rohrzuckers fast nur Stärkezucker.

2. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Von

C. Neubauer.

Zur Blutanalyse. Gustav Jüdel**) führte nach der folgenden, ihm von Hoppe-Seyler angegebenen Methode eine Anzahl Blutanalysen aus. Das defibrinirte Blut wurde durch einen grossen Ueberschuss verdünnter Kochsalzlösung vom Serum befreit und die gesenkten Blutkörperchen alsdann mit Wasser und Aether behandelt. Man erhält auf diese Weise eine Zerlegung der Blutzellen in drei Theile; in wässriger Lösung befinden sich die Blutfarbstoffe und löslichen Eiweisskörper, in aetherischer Lecithin und Cholesterin, welche beiden Stoffe

*) Fürther Gewerbeztg. 1868. p. 63.

**) Medic. chem. Untersuchungen Heft 3. p. 386.

wohl ohne Zweifel als die einzigen derartigen in den Blutkörperchen angenommen werden dürfen; auf einem gewogenen Filter endlich sammelt man die unlöslichen Eiweissstoffe und Salze. Es wurden nun zunächst diese, nachdem der ihnen stets beigemengte Blutfarbstoff durch Auswaschen mit Wasser möglichst entfernt war, nachträglich noch mit Aether erschöpft, dann bei 110° im Luftbade getrocknet und gewogen. Durch Veraschung und Bestimmung des Eisens kann schliesslich noch eine Correction für den auf dem Filter zurückgebliebenen Blutfarbstoff gemacht werden. In der concentrirten wässerigen Lösung wurde nun, nachdem das Ganze gemessen, in Portionen von je 15—20 CC. und zwar bei jeder Blutportion in zwei Parallelbestimmungen, die Menge des festen Rückstandes durch Trocknen auf dem Wasser- und im Luftbade bei 110° bestimmt und etwa beigemengtes Kochsalz, sowie die löslichen Salze der Blutkörperchen, durch Veraschung und Wägung in Abzug gebracht. Das an Hämoglobin gebundene Eisen musste der organischen Substanz zugerechnet werden, nachdem in gleich anzugebender Weise die Menge des Blutfarbstoffs in dieser wässerigen Lösung bestimmt war. Es geschah dieses besonders nach der von Hoppe-Seyler angegebenen Methode durch Vergleichung mit einer Normallösung von Hundebutkrystallen. Ferner wurde aber auch der Hämoglobingehalt nach der von Preyer *) erfundenen spectralanalytischen Methode bestimmt. Da es sich eigentlich nur um eine Controlirung der schon auf anderem Wege gefundenen Werthe handelte, wurde die Preyer'sche Methode dadurch wesentlich vereinfacht, dass die Constante K. ganz ausser Frage gelassen wurde; Verf. beschränkte sich darauf, das Concentrationsverhältniss der betreffenden Lösungen unter möglichst constant erhaltenen Verhältnissen durch ihr spectralanalytisches Verhalten zu ermitteln. Verf. sammelte stets die zum Auswaschen der auf dem Filter gesammelten Eiweissmasse benutzten Wassermengen gesondert und bestimmte in ihnen den Hämoglobingehalt alsdann durch Vergleichung mit der concentrirten Lösung.

Zur Controle wurde in den meisten Fällen noch eine weitere Vergleichung mit der Normallösung vorgenommen, sowie auch mehrfach Lösungen, die nicht derselben Blutportion angehörten, combinirt wurden. In den vereinigten Aetherauszügen endlich wurde, nachdem der Aether abdestillirt, der feste Rückstand vorsichtig bei 70° getrocknet und gewogen; in demselben alsdann die Phosphorsäure bestimmt und darauf nach der von Diakonow gegebenen Formel das Lecithin berechnet. Der Rest des Aetherextractrückstandes ist als Cholesterin angenommen.

*) d. Zeitschrift Bd. 5. p. 414.

Durch das eben beschriebene Verfahren erhielt der Verf. in den bis jetzt ausgeführten Analysen einen Ausdruck für die Werthe der Eiweisstoffe, des Hämoglobins, des Lecithins und des Cholesterins. Die unlöslichen Salze sind allerdings bestimmt, doch haben die betreffenden Werthe kein Interesse, da in Folge des Zusatzes von Kochsalz die Zahlen für die löslichen fehlen; auch von der Bestimmung des Wassers musste bei dieser directen Methode der Analyse Umgang genommen werden.

Ueber die Anwendung der Spectralanalyse zur Diagnose der Gelbsucht. H. Fudakowski*) stellte sich zur Prüfung der Spectra von verschiedenen Gallenfarbstoffen zunächst Biliverdin dar, indem er reines, krystallisirtes Bilirubin mit etwas Salzsäure unter Aether versetzte und diesen so wie die Säure nach geschehener Ergrünung erneuerte. Die Umwandlung des Bilirubins überschritt niemals die Biliverdinbildung und das so dargestellte Biliverdin löste sich in Alkalien mit rein grüner Farbe auf. In neutraler alkoholischer Lösung zeigte es die bekannte grasgrüne Farbe, die durch Spuren einer Säure in ein schönes Smaragdgrün übergeht. Dieses letzte Verhalten hat auch eine stärkere Absorption des weniger brechbaren Theils des Sonnenspectrums zur Folge. — Bei allen folgenden Angaben über die spectralanalytischen Ergebnisse gilt eine Einstellung der Scala, bei der die Natriumlinie = 50, E = 71, b = 76, u. F = 91 ist.

Wenn man alkoholische Biliverdinlösung von einer solchen Concentration, dass das Spectrum von etwa 35 bis 90 hell bleibt, mit Salzsäure ansäuert, und mit einer geringen Menge von Braunstein versetzt, so reicht schon eine Spur von Chlor, das sich dabei entwickelt, hin, um das Biliverdin in den bekannten schön blauen und bald darauf violetten Körper überzuführen, dessen charakteristische Absorptionsstreifen $\alpha + \beta$ und γ (42 bis 60 und 80 bis 92) früher schon Jaffé beschrieben hat. In diesem Stadium lässt sich, durch Abfiltriren des Manganhyperoxyds, die weitere Einwirkung unterbrechen. Sehr geringe Mengen dieses rothen Oxydationsproductes lassen sich noch in äusserst verdünnter Lösung durch den Streifen γ erkennen. Dieser Körper ist in Chloroform löslich; neutralisirt man seine saure Lösung mit Ammon, und setzt letzteres selbst bis zur alkalischen Reaction zu, so verschwindet nur der Streifen γ , erscheint aber beim Ansäuern wieder. Wendet man Natronlauge anstatt Ammon an, so erscheint für γ ein schmaler Streif in C; säuert man wieder an, so kehren die ursprünglichen Eigenschaften zurück. — Dieses Product des Biliverdins geht nur schwer eine Verbindung mit Kalk ein.

*) Centralblatt f. d. medic. Wissenschaft. 1869. p. 129.

— Behandelt man eine alkoholische Lösung des nach Städeler's Methode dargestellten Biliprasins von derselben Concentration in derselben Weise wie oben angegeben, so bemerkt man, dass dieser Farbstoff der genannten Einwirkung mehr Widerstand leistet. In keinem Stadium lässt sich die Bildung des blauen Oxydationsproductes gewahren, sondern die Lösung wird braun-röthlich und endlich schmutzig roth. Erwärmt man, so gehen die Veränderungen schneller in einander über. Mit dem Erröthen der Lösung erscheint ein mit dem eben genannten Streif γ der Lage nach identischer Absorptionsstreif. Die Intensität der Färbung der Lösung entspricht aber nicht ihrer Absorptionskraft, der Streif ist verhältnissmässig schwach und verschwindet beim Verdünnen der Lösung schneller als es bei dem entsprechenden Oxydationsproduct des Biliverdins der Fall ist. Mit Kalk geht dieses Product des Biliprasins schon leichter als das entsprechende des Biliverdins eine Verbindung ein. — Ammon und Natronlauge bringen mit der Färbung auch sein Absorptionsvermögen zum Schwinden, es erscheint kein neuer Streifen, Ansäuern aber stellt beides wieder her. In Chloroform ist der Körper kaum löslich. Nach diesem verschiedenen optischen Verhalten hält der Verf. die von Maly über die Existenz des Biliprasins gehegten Zweifel für unbegründet. — Der Verf. untersuchte auch in angegebener Weise den Farbstoff, welcher aus dem Bilirubin beim Lösen in conc. Schwefelsäure entsteht. Städeler und nachher Maly sahen ihn sich bald mit violetter, bald mit grünbrauner, bei durchfallendem Lichte aber mit granatrother Farbe in Alkohol lösen. Die Länge der Einwirkung der Säure mag hier vielleicht von Einfluss sein. Wird die bläulich-grüne, mit Salzsäure angesäuerte alkoholische Lösung dieses Farbstoffs in der oben angegebenen Concentration mit Braunstein behandelt, so verhält sie sich dabei ähnlich dem Biliprasin, schon mit dem Uebergang in die braunröthliche Färbung erscheint das Absorptionsband γ , zugleich aber wird auch das ganze Spectrum heller. — Das Absorptionsvermögen dieses rothen Oxydationsproductes für den genannten Theil des Spectrums scheint aber stärker zu sein, als bei dem vom Biliprasin stammenden Körper; die Farbe seiner Lösung kann gelb werden, das Absorptionsband aber ist immer noch deutlich sichtbar.

Die Schwierigkeiten, die man beim Nachweis des Gallenfarbstoffs im icterischen Harn mittelst der Gmelin'schen Reaction manchmal hat, sind längst bekannt. Verf. glaubt, was schon Prussak vermuthete, dass eine weitere Oxydation des Bilirubins wahrscheinlich die Ursache des Ausbleibens der Gmelin'schen Reaction im icterischen Harn sei. In einem dunkel bierbraunen frischen Harn von einem an katarrhalischem

Icterus mit fieberhaftem Verlauf leidenden jungen Mann vermochte die Gmelin'sche Reaction nicht den Gallenfarbstoff nachzuweisen. Bei bedeutender Verdünnung (1 : 15) in einer 2 Cm. dicken Schicht war es schon möglich, ein mit dem eben als γ bezeichneten, in seiner Lage, und je nach der Concentration auch in seiner Ausdehnung (zwischen C und F von 81—91) völlig übereinstimmendes Absorptionsband sehr deutlich zu erkennen. Dieser Streif verschwindet, wenn man den Harn alkalisch macht und an seiner Stelle erscheint ein sehr blasser, schmaler Absorptionsstreif zwischen C und F (80—83). Mit dem Ansäuern kehrt die ursprüngliche Farbe des Harns und mit ihr das ursprüngliche Absorptionsband wieder. Wendet man Natronlauge an, so macht die Absorptionslinie γ einem schmalen, zwischen C und F, dicht hinter C gelegenen von 76 bis 83 reichenden Bande Platz. — Säuert man an, so geht die grünlich-gelbe Farbe des Harns in die ursprüngliche zurück und mit dieser letzteren erscheint auch der Streifen γ wieder. Versetzt man solchen Harn mit Kalkmilch, so bleibt die Farbe des Filtrats beinahe unverändert und bei entsprechender Verdünnung findet man nur einen schmalen, dem eben besprochenen völlig identischen dunklen Streif zwischen 76 und 83. Dieses Band wird bei weiterer Verdünnung immer blasser und schmaler, endlich schwindet es; säuert man sodann an, so erscheint auch der Streif γ sehr deutlich.

Der durch Kalkmilch im Urin verursachte Niederschlag ist wenig gefärbt. Erwärmt man ihn vorsichtig mit conc. Schwefelsäure und setzt Alkohol zu, so nimmt dieser stets eine blasse, roth-braune Farbe an, und diese Lösung gibt einen blassen Absorptionsstreif γ . Dieses von Huppert (v. d. Zeitschft. Bd. 6 pag. 291) angegebene Verfahren erscheint demnach nicht für alle Fälle ausreichend, um in icterischem Harn die Anwesenheit des Gallenfarbstoffes nachzuweisen. Vollständiger fällt man dann den Farbstoff mit basischem Bleiacetat, auch wohl mit Bleizucker allein oder mit nachfolgendem Zusatz von Ammon. Den ausgewaschenen Niederschlag zerlegt man mit Oxalsäure oder Schwefelsäure. Wenn man die wässrige oxalsäure Lösung des optisch-wirksamen Farbstoffs abdampft, so kann man ihn aus dem Rückstande mit Chloroform, aber auch mit Alkohol und Aether, wenngleich weniger rein, ausziehen, und diese sauren Lösungen geben, je nach ihrer Concentration, einen verschieden breiten und dunklen Absorptionsstreif, der bei mässiger Verdünnung zwischen 81 und 91 ziemlich scharf begrenzt ist. Verreibt man die in dicken Schichten röthlich-gelbe, in dünnen aber schön rosenrothe, saure Chloroformlösung mit trockenem Kalk, so büst sie ihre Färbung und mit ihr das Absorptionsvermögen ein. Der Farbstoff bleibt bei diesem Verfahren

in überwiegender Menge an den Niederschlag gebunden, die davon abfiltrirte Lösung aber erlangt zum Theil ihre Färbung und ihre Absorptionskraft wieder, sobald man sie mit etwas Oxalsäure schüttelt. Spuren dieses Körpers, die kaum das Chloroform zu färben vermögen, lassen sich schon durch die eigenthümlichen Absorptionserscheinungen erkennen. Dieser Farbstoff konnte auch aus den, in dem untersuchten icterischen Harn sich bildenden, schön roth gefärbten Sedimenten von harnsauren Salzen gewonnen werden. In faulendem, icterischem Harn findet man nach dem Ansäuern den Farbstoff beinahe unverändert wieder; mit fortschreitender Fäulniss aber wird der Harn heller und der Farbstoff unterliegt einer Veränderung. Im angesäuerten Urin lässt er sich lange unverändert erhalten. Gallensäuren liessen sich in demselben Harn nach der Neukomm'schen Methode unverkennbar nachweisen. — Fudakowski hat den in Rede stehenden Körper auch unmittelbar gefunden im dunklen, gesättigt gelbröthlichen oder gelbbraunen Harn bei Pneumonie, und zwar sowohl im Stadium der Hepatisation als bei beginnender Zertheilung, bei Lungentuberculose mit begleitendem Zehrfieber, beim Epitheliom der Unterlippe (während des Wundfiebers nach ausgeführter Operation), aber auch im blassen und verdünnten Harn bei parenchymatöser Nephritis mit entwickelter Hydraemie und Hydrops, endlich bei interstitieller Leberentzündung mit ausgebildetem Ascites. Bei Pneumonie konnte der Verf. ebenfalls das Verschwinden der Absorptionserscheinung mit dem Erblassen des Harns beobachten. In keinem der genannten Fälle vermochte die Gmelin'sche Reaction Gallenpigmente mit Sicherheit nachzuweisen, vermittelt der oben angegebenen Fällungsmittel aber isolirte der Verf. aus dem Harn den optisch wirksamen Körper. Sowohl in dem ersten als auch in den beiden letzten Fällen wurden durch das Neukomm'sche Verfahren Gallensäuren nachgewiesen.

Fudakowski hat endlich auch normalen Harn von gesunden Personen untersucht, welcher in einer Schicht von 6 Cm. bald keinen deutlich sichtbaren, bald aber einen schwach angedeuteten Absorptionsstreif zeigte. In der oben beschriebenen Weise mit Bleiacetat etc. behandelt, resultirte schliesslich eine rein gelbe Chloroformlösung, deren sehr schwaches Absorptionsvermögen der Intensität ihrer Färbung nicht entsprach. Da der Verf. hier ebenfalls Gallensäure nachweisen konnte, so kommt er zu der Annahme, dass normaler Harn öfters Gallenbestandtheile, und zwar Gallensäuren neben dem modificirten, eigenthümlich optisch wirksamen Gallenfarbstoff in veränderlichen, selbst höchst geringen Mengen enthalten kann, und dass der icterische Harn nur eine quantitative Veränderung in der Zusammensetzung desselben darstellt.

Eine gelbe Chloroformlösung des anscheinend normalen Harnfarbstoffes wird nach dem Verf. ihre schwache Absorptionskraft einer geringen Beimischung dieses Gallenfarbstoffs verdanken, da ja Spuren desselben in Chloroform gelöst vor dem Spectralapparat sich ähnlich verhalten. Jaffé dagegen, der ebenfalls die optischen und anderen Eigenschaften dieses von ihm aus einem salzsauren gallehaltigem Auszug, sowie aus normalem Harn gewonnenen Körpers beschrieben, hält den aus der Galle erhaltenen Körper für identisch mit einem der normalen Harnbestandtheile. Weitere Untersuchungen müssen entscheiden, welche der beiden Ansichten die richtige ist.

Prüfung des Urins auf Milchsäure. Zur Auffindung der Milchsäure in dem Urin bei Osteomalacie schlugen Moers und Muck *) den folgenden Weg ein. Der frisch entleerte Harn wird mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction versetzt, die Mischung bis zum Kochen erhitzt und die Flüssigkeit darauf noch warm durch ein Faltenfilter abfiltrirt. Das Filtrat wird im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz eingedampft, dann mit Alkohol aufgenommen, vom etwaigen Niederschlag abfiltrirt und die alkoholische Lösung mit reiner, verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nachdem der ausgeschiedene Gyps abfiltrirt ist, dampft man das Filtrat zur Verjagung des Alkohols wieder zur Syrupconsistenz ein, nimmt mit Wasser auf und versetzt mit reinem Zinkoxyd. Es bildet sich jetzt schwefelsaures und milchsaures Zinkoxyd. Man filtrirt von dem überschüssig zugesetzten Zinkoxyd ab, dampft zur Dicke ein und extrahirt mit Alkohol, wodurch nur das milchsaure Zinkoxyd gelöst wird, während das schwefelsaure ungelöst zurückbleibt. Aus dem Filtrat scheiden sich nach dem Verdunsten Krystalle von milchsaurem Zinkoxyd aus, die der mikroskopischen Prüfung zu unterwerfen sind. — Die Verfasser fanden in einem exquisiten Fall von nicht puerperaler Osteomalacie — Arthritis pauperum — lange Zeit hindurch beträchtliche Mengen von Milchsäure im Urin. Mit fortschreitender Besserung nahm dieselbe ab und war nach eingetretener Heilung, nachdem die Knochen wieder vollständig fest und hart geworden, verschwunden.

Ueber die Eiweissstoffe des Harns. C. Gerhardt **) bestätigt das Vorkommen verschiedener Eiweissarten im Harn von Nierenkranken. Es sind ihm mehrere Fälle vorgekommen, wo der Harn Kranker mit Salpetersäure versetzt, ebensowenig wie beim Kochen, Niederschläge gab,

*) Deutsches Archiv. f. Klin. Med. Bd. 5. p. 486.

**) Centralblatt f. d. med. Wissenschaften. 1869. p. 174.

aber durch Zusatz von Alkohol Stoffe gefällt wurden, die entschiedene Albuminreactionen gaben. Diese durch Alkohol erzeugte Fällung war zum Theil in Wasser löslich und die wässerige Lösung trübte sich beim Kochen. Salpetersäure löste den Niederschlag auf, ohne durch diese im Ueberschuss wieder gefällt zu werden. Die übrigen Eiweissreactionen traten jedoch mit grösster Deutlichkeit ein. Gerhard glaubt gefunden zu haben, dass Kranke, die dauernd oder häufig Temperaturen über 40° darbieten, Eiweiss, wenn nicht in der gewöhnlichen, dann in der hier beschriebenen latenten Form im Harn haben. Einige Mal ging dieser latente Eiweissgehalt um einen oder zwei Tage dem Gehalt an gewöhnlichem Eiweiss voraus.

Quantitative Bestimmung des oxalsauren Kalks im Harn.

O. Schultzen *) modificirt die gebräuchliche Methode zur Abscheidung des oxalsauren Kalks aus dem Urin dadurch, dass er dem Harn Chlorcalcium zusetzt, um das saure phosphorsaure Natron, wodurch ja der oxalsaurer Kalk in Lösung erhalten wird, zu zersetzen. Der so gebildete phosphorsaure Kalk wird schliesslich in verdünnter Essigsäure gelöst. Der Gehalt des menschlichen normalen Harns an oxalsaurem Kalk ist nach diesem Verfahren 0,1 Grm. in 24 Stunden, stieg aber in einigen Fällen von Icterus auf das Fünffache; in den verschiedenen Respirationsstörungen, wobei dieses Salz sich spontan ausscheidet, findet trotzdem eine vermehrte Ausscheidung nicht statt. — Zum Nachweis des oxalsauren Kalks in nicht sedimentirenden Urinen bediene ich mich seit längerer Zeit einer ähnlichen Methode, die den Vorzug hat, dass sie das Oxalat in den schönsten Quadratocaedern liefert, welche schliesslich noch der mikroskopischen Prüfung unterworfen werden können. Mein Verfahren ist folgendes: 2—400 CC. des zuvor filtrirten Urins sättige ich mit Ammon, setze eine genügende Menge von Chlorcalcium und schliesslich Essigsäure bis zum Verschwinden des entstandenen Niederschlags hinzu. Nach 24stündigem Stehen hat sich etwa vorhandener oxalsaurer Kalk gemeinschaftlich mit Harnsäurekrystallen abgeschieden. Die Flüssigkeit wird abgossen, die Ausscheidung auf einem Filterchen gesammelt und nach dem Auswaschen mit Wasser mit wenigen Tropfen Salzsäure übergossen. Das salzsaure, den oxalsauren Kalk enthaltende Filtrat verdünne ich in einem Proberöhrchen stark mit Wasser und überschichte die so erhaltene Flüssigkeit mit einer genügenden Menge von verdünntem Ammon. Nach und nach mischen sich die Flüssigkeiten und nach 24stün-

*) Aus Archiv f. Anat. u. Physiol. durch Centralblatt f. d. med. Wissenschaft. 1869. p. 272.

diger Ruhe wird man etwa vorhanden gewesenen oxalsauren Kalk am Boden des Proberöhrchens in den schönsten mikroskopischen Quadrat-octaedern finden. Man kann auch die stark verdünnte salzsaure Lösung mit Ammon übersättigen und darauf sogleich mit Essigsäure wieder ansäuern. Auch aus dieser essigsauen und stark verdünnten Mischung erfolgt die Ausscheidung des Kalkoxalats so langsam, dass nach 24stündiger Ruhe die grösste Menge desselben in schönen Krystallen gefunden wird. Ich habe nach dieser Methode häufig im Urin ziemliche Mengen von Kalkoxalat in Lösung nachweisen können, wenn im Sediment keine Spur davon zu entdecken war, ebenso häufig aber auch habe ich normale Urine mit negativem Resultat auf Kalkoxalat geprüft, so dass es mir immer noch zweifelhaft bleibt, ob man die Oxalsäure zu den normalen oder abnormen Bestandtheilen des menschlichen Urins rechnen muss.

Quantitative Bestimmung des Albumins im Urin etc. Méhu *)
bedient sich zur Fällung des Albumins behufs seiner quantitativen Bestimmung der Phenylsäure, welche das Eiweiss fällt, aber keine Verbindung mit demselben eingeht. Eine wässrige Lösung der Phenylsäure ist der geringen Löslichkeit wegen nicht anwendbar, eine alkoholische würde zu viel Mineralstoffe mit niederschlagen, dagegen soll eine Mischung von gleichen Theilen krystallisirter Phenylsäure und käuflicher Essigsäure mit zwei Theilen Alkohol von 90% gute Dienste leisten. Zu 100 CC. der eiweisshaltigen Flüssigkeit, die nicht mehr als etwa 0,2—0,4 Grm. trockenes Albumin enthalten, setzt man zunächst 2 CC. käufliche Salpetersäure und dann 10 CC. der oben genannten Phenylsäurelösung, worauf das Eiweiss in lockeren Flocken niederfällt. Man filtrirt dieselben ab, was mit grosser Leichtigkeit gelingen soll, und wäscht zuerst mit Wasser, dem $\frac{1}{2}$ % Phenylsäure zugesetzt ist, später mit schwach alkoholhaltigem Wasser aus. Das Filter wird schliesslich mit seinem Inhalt bei 110° getrocknet und zwischen Uhrgläsern gewogen. Füllen und Abfiltriren des Albumins sollen so schnell erfolgen, dass trotzdem die Flüssigkeit freie Säure enthält, doch ein Mitniederfallen der Harnsäure nicht zu befürchten ist, letztere scheidet sich vielmehr aus dem Filtrat in Krystallen aus. Zur Prüfung der Methode versetzte Méhu je 100 CC. Urin mit 1 Grm. Eiweiss und erhielt nach obigem Verfahren durchschnittlich 0,93 Grm. wieder.

Bei sehr eiweissreichen Flüssigkeiten muss man sich immer überzeugen, ob auch alles Eiweiss gefällt ist. Verdünnt man solche nicht, sondern versetzt sie zur vollständigen Fällung mit einer grösseren Menge

*) Journ. d. Pharm. et de Chimie. 1869. p. 95.

der Phenylsäurelösung, so zeigt das Filtrat von ausgeschiedener Phenylsäure eine Trübung, die jedoch beim Erwärmen oder auf Zusatz von Alkohol verschwindet. In solchen Fällen ist es zweckmässig zum Auswaschen des Niederschlages heisses Wasser zu verwenden.

Auch zum qualitativen Nachweis des Albumins empfiehlt Méhu seine Phenylsäurelösung. Man setzt zu diesem Zweck dem Harn 2 bis 3% Salpetersäure und etwa 10% der Phenylsäurelösung hinzu, schüttelt stark um und lässt absitzen. Schneller setzt sich das Coagulum ab, wenn man statt der Salpetersäure ein halbes Volumen gesättigter Glaubersalzlösung verwendet.

V. Atomgewichte der Elemente.

Von

W. Casselmann.

Atomgewicht des Berylliums. G. Klatzo*) hat gelegentlich der Analyse der schwefelsauren Beryllerde eine Bestimmung des Atomgewichtes des Berylliums vorgenommen. Er analysirte zwei Salze, das gewöhnliche, in Quadratoctaedern krystallisirende, $\text{BeSO}_4, 4\text{H}_2\text{O}^{**})$, dargestellt durch Auflösen des kohlensauren Salzes in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, Fällen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Wasser, und ein anderes, dem der Verf. die Formel $\text{BeSO}_4, \text{H}_2\text{O}, 6\text{aq.}$ gibt. Letzteres, grosse monoklinische Prismen darstellend, krystallisirt aus stark saurer Lösung (nach einem, sich dabei zuerst in kleinen, büschelförmig gruppirten, monoklinischen Prismen ausscheidenden basischen Salz), wenn dieselbe bei 18 bis 25° langsam über Schwefelsäure verdunstet wird. Die Krystalle beginnen kurze Zeit nach ihrer Entfernung aus der Mutterlauge trübe zu werden und zerfallen in ein undurchsichtiges Aggregat. Sie wurden deshalb mit Wasser abgespült, zwischen Fliesspapier getrocknet und sogleich der Analyse unterworfen, woraus

*) In der auf S. 202 angeführten Dissertation.

**) $\text{O} = 16$ etc.

sich der etwas zu hoch gefundene Wassergehalt erklärt. Die Schwefelsäure wurde durch Chlorbaryum und die Beryllerde aus dem vom Ueberschuss des Fällungsmittels durch Schwefelsäure befreiten Filtrat durch Ammon gefällt. Es wurden dabei erhalten

				Mittel
SO ₃	33,10	33,10	33,32	33,17
BeO	10,48	10,49	10,47	10,48
H ₂ O	56,41	56,25	56,36	56,34.

Von dem Wasser entweichen beim Erhitzen bis zu 100° 32 pCt. und zwischen 100 und 150° weitere 14,34 pCt., der Rest erst in höherer Temperatur. Die obige Formel verlangt:

SO ₃	34,60
BeO	10,90
H ₂ O	7,78
6aq.	46,72.

Das quadratoctaedrische Salz lieferte:

			im Mittel
SO ₃	45,08	44,96	45,02
BeO	14,20	14,19	14,20
H ₂ O	40,85	40,78	40,81.

Die Formel verlangt:

SO ₃	45,15
BeO	14,22
4H ₂ O	40,63.

Das Atomgewicht des Berylliums berechnete der Verf. aus folgenden Zahlen. Es wurden bei den fünf Analysen erhalten:

BeO	Ba SO ₄
0,2339 Grm.	2,1520 Grm.
0,1910 "	1,7556 "
0,2673 "	2,4872 "
0,3585 "	3,3115 "
0,2800 "	2,5842 "
1,3307 "	12,2905 "

wonach sich der procentische Sauerstoffgehalt der Beryllerde zu 63,425, mithin für die Beryllerde, BeO, das Atomgewicht 25,227 und für das Beryllium 9,227 herausstellt.

Atomgewicht des Ceriums. Ch. Wolf*) hat in Bunsen's Laboratorium eine neue Bestimmung des Atomgewichts des Ceriums ausgeführt. Dasselbe war zuletzt von Bunsen**) aus der Analyse des schwefelsauren und oxalsauren Oxyduls zu 46,058 und von Rammelsberg***) durch Ausmittelung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes des oxalsauren Oxyduls zu 46,072 bestimmt worden. Der Verfasser wählte ebenfalls das schwefelsaure Salz und verwandte namentlich auf die Reindarstellung desselben viel Sorgfalt und Mühe. Er löste zunächst das nach Bunsen's Methode dargestellte basisch-schwefelsaure Oxyd unter Zusatz von wenig Schwefelsäure, reducirte durch schweflige Säure, dampfte zur Trockne, entfernte die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen im Platintiegel, löste in kaltem Wasser, verdunstete sehr langsam auf dem Wasserbad, reinigte die so erhaltenen Krystalle durch fractionirte Krystallisation und analysirte drei Portionen der mittleren Krystallisationen — lange, dünne Krystalle — wobei er für dieselben die Formel $3(\text{CeO}, \text{SO}_3) + 5\text{HO}$ und im Mittel für das Metall das Atomgewicht 46,187 fand. Das analysirte Salz war zwar vollständig farblos, zeigte sich jedoch noch didymhaltig und selbst nach 20maligem Umkrystallisiren war es noch nicht vollständig gereinigt, sondern zeigte es noch deutlich die Linie D des Absorptionsspectrums des Didyms. — Der Verfasser löste daher den zuerst erhaltenen Niederschlag von basisch-schwefelsaurem Salz in einer kleinen Menge Salpetersäure und behandelte die tief roth gefärbte Flüssigkeit wie vorher. Er erhielt einen weit helleren Niederschlag von basischem Salz und die davon abfiltrirte Lösung zeigte sich entschieden didymhaltig. Diese Operation wurde wiederholt, das zuletzt erhaltene basische Salz, wie oben beschrieben, in neutrales Oxydulsalz verwandelt, letzteres wiederum der fractionirten Krystallisation unterworfen und die Krystalle, kleine Octaeder, analysirt. Die Analyse ergab die Formel $2(\text{CeO}, \text{SO}_3) + 5\text{HO}$ und für das Cerium das Atomgewicht bei drei Versuchen 45,784 — 45,754 und 45,741, im Mittel 45,76. Da bei den Versuchen von Bunsen sowohl, wie bei denen von Rammelsberg ganz oder doch fast ganz didymfreie Salze benutzt worden waren, so konnte die bedeutende Verminderung des Atomgewichtes nach des Verf.'s Ansicht nicht allein von der Abschei-

*) Nach dem Tode des Verf. aus dessen hinterlassenen Papieren von F. A. Genth publicirt. Sillim americ. Journ. [II.] Bd. 45. p. 53, durch Zeitschr. f. Chemie [N. F.] Bd. 4. p. 671.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 105. pp. 40, 45.

***) Poggendff. Ann. Bd. 108. p. 40.

dung des Didyms herrühren, sondern es musste bei der Reinigung nach dem zuletzt beschriebenen Verfahren noch irgend eine andere, dem Cer hartnäckig anhängende Substanz entfernt worden sein. Der Verf. führte deswegen die Versuche zur Reinigung noch weiter fort, er löste das zuletzt erwähnte basische Salz wieder in wenig Salpetersäure, fällte wieder durch siedendes Wasser und erhielt so einen fast weissen Niederschlag, welcher völlig didymfrei war und auch an die Mutterlaugen nur Spuren von Didym abgegeben hatte. Das aus dem Niederschlage bereite neutrale schwefelsaure Salz war wieder nach der Formel $3(\text{CeO}, \text{SO}_3) + 5 \text{HO}$ zusammengesetzt und besass auch die Krystallform, welche das oben zuerst erwähnte von derselben Zusammensetzung gezeigt hatte. Seine Analyse ergab 45,699 für das Atomgewicht des Ceriums. Ungeachtet der Abwesenheit alles Didyms in diesem Salze wiederholte der Verf. die ganze Operation doch noch einmal und fand dabei das Atomgewicht des Ceriums = 45,664, welches er für das des reinsten bisher dargestellten Ceriums hält, ohne jedoch die Möglichkeit ausschliessen zu wollen, dass bei noch weiter fortgesetzter Reinigung des Salzes auch eine noch etwas weiter gehende Erniedrigung des Atomgewichtes beobachtet werden könne.

Atomgewicht des Molybdäns. H. Debray*) hat das Atomgewicht des Molybdäns durch Reduction der Molybdänsäure mittels Wasserstoffes und durch Synthese des Silbersalzes bestimmt und dabei Zahlen erhalten, welche der von Dumas gefundenen = 48 nahe kommen.

*) Compt. rend. Bd. 66. p. 732.

Druckfehler.

pag. 61 Zeile 2 von unten lies Pt statt Ft.

pag. 202 Zeile 7 von oben lies Halhydratwasser statt Halbhydratwasser.

Sachregister.

Absorptionsspectrum von Mangansuperchlorid 405, — der salpetrigen Säure und Untersalpetersäure 402.
 Aether, Auffindung sehr kleiner Mengen im Wasser 390.
 Ätzeläugen, specif. Gewicht derselben 247, 279.
 Albumin im Harn, quantitative Bestimmung 522.
 Albuminate, Veränderung ders. durch Wasser 130.
 Alkalien, ausserordentlich empfindliches Reagens darauf 449, — Bestimmung im Brunnenwasser 499.
 Alkalinität, Nitroprussidnatrium, ein Reagens auf dieselbe 62.
 Alkannin, Reagens auf Alkalien und freie Säuren 449.
 Alkohol, specif. Gew. 295, — Prüfung auf seine Abstammung 472, auf Chloroform 472.
 Alkoholometer 513.
 Alkoholometrie 513.
 Ammoniak, sehr empfindliches Reagenspapier auf dasselbe 63, — Aufsuchung desselben in thierischen Flüssigkeiten 97. — Bestimmung im Trinkwasser 352, 498.
 Ammonsalzlösungen, Wirkungen derselben auf natürliche Carbonate 95.
 Analyse, Elementaranalyse stickstoffhaltiger Substanzen 83.
 Anilin, Farbenreaction desselben 78.
 Apparate zur Entwickel. von Schwefelwasserstoff, Wasserstoff- u. Kohlensäuregas 43, 139, — zur Kohlensäurebestimmung, modificirte Form d. Fresenius-Will'schen 46, — Wasserbad 47, — Taschenapparat z. Ent-

wickelung von Schwefelwasserstoff 56, — Neue Gasbrenner 65, 198, 443, — zur Bestimmung der Dampfdichte 83, — Piknometer 122, — Zum Auswaschen der Niederschläge (Wasserpumpe) 174, — Vorrichtungen für die organische Elementaranalyse 199, — zur Hydrotimetrie 332, — Reduction von Gewichtssätzen 390, — Einfache Schwefelwasserstoffreagentienflasche 400, — Schlösing's Löthrohr 443, — zur Bestimmung der bei Wasseranalysen vorkommenden Gase 445, — selbstthätige, zum Filtriren und Auswaschen der Niederschläge 448. — Trockenapparat für Füllmasse 500, — Alkoholometer 513.
 Aräometrie, Anwendung des Princip's derselben bei der quantitativen Analyse 193.
 Arsen im Brechweinstein 503.
 Arsenik-Kupferfarben, Nachweisung derselben 503.
 Arsensäure, spec. Gew. ihrer wässerigen Lösung 267.
 Arsensaure Salze, spec. Gewicht ihrer wässerigen Lösungen 261, 236.
 Atmosphärische Luft — s. Luft.
 Atomformeln, Berechnung derselben 303.
 Atomgewichte des Lanthans 110, des Berylliums 523, des Ceriums 525, des Molybdäns 526.
 Atropa Belladonna, Bestimmung ihres Alkaloidgehaltes 476.
 Aufschliessung durch Kalium oder Natrium 380.
 Auswaschen der Niederschläge 174, 448.

- Baldriansäure, Bestimmung der — in ihren Salzen 388.
- Beryllium, Spectrum 202, — Atomgewicht 523.
- Bier, Auffindung von Pikrotoxin darin 80, — von fremden Bitterstoffen 210.
- Blausäure, Reactionen auf dieselbe 67. — Nachweis derselben im Blut 233.
- Bleie, raffinirte, über die Analyse derselben 148.
- Bleioxyd, essigsäures, spec. Gew. seiner wässerigen Lösungen 265, 290.
- Blut, über die Beschaffenheit desselben nach einer Vergiftung mit Blausäure 108, — Nachweis der Blausäure darin 233.
- Blutanalyse 514.
- Blutlaugensalz, spec. Gew. der wässerigen Lösungen des gelben und des rothen 264, 290.
- Blutlaugensalzschnmelze, Analyse derselben 508.
- Blutpigmente, Wirkung von Ammoniak, Arsen- u. Antimonwasserstoff darauf 228.
- Braunsteinanalyse 314, 509.
- Brechweinstein, Prüf. auf Arsen 503.
- Bromsaure Salze, spec. Gewicht ihrer wässerigen Lösungen 264, 290.
- Bromverbindungen, spec. Gew. wäss. Lösungen verschiedener, 254, 285.
- Brucin, Verhalten gegen Unterchlorsäure, Reagens auf Salpetersäure 406.
- Brunnenwasser, Bestimmung der organischen Substanz 118, 344, 486, — der Salpetersäure darin 118, 216, 364, 496, — der salpetrigen Säure 358, 496, — des Ammoniaks 352, 498, — der Alkalien 499, — siehe auch Trinkwasser.
- Cantharidin, Nachweis desselben 106.
- Carbonate, natürliche, Verhalten derselben zu Ammonsalzen 95.
- Cellulose, Bestimmung derselben 479.
- Cerium, Atomgewicht 525.
- Chinaprobe 85.
- Chinarinden, Bestimmung ihres Alkaloidgehaltes 477.
- Chlor, Nachweis. neben grossen Mengen Jod 453, — Nachweisung im Bromkalium 455.
- Chloroform, Nachweisung desselben im Harn 99, — Prüfung auf einen Gehalt an Alkohol 472.
- Chlorometrisches Verfahren, Ueber Wagner's, 311.
- Chlorsäure, Reaction 455.
- Chlorsaure Salze, spec. Gewicht ihrer wässerigen Lösungen 263, 290.
- Chlorsilber, Reduction desselben 64.
- Chlorverbindungen, spec. Gew. wässriger Lösungen verschiedener 249, 281, — Bestimmung derselben im Brunnenwasser 341.
- Chocolade, Prüfung desselben 514.
- Chrom, Nachweisung desselben 467.
- Chromsäure, jodometrische Bestimmung desselben 74.
- Chromsaures Kali, spec. Gewicht der wässerigen Lösungen des neutralen und des sauren 261, 288.
- Citronensäure, spec. Gew. ihrer wässerigen Lösungen 269, 295, — zur Erkennung und Charakteristik der, 293.
- Dampfdichten, Bestimmung derselben in der Barometerleere 83.
- Datura stramonium, Bestimmung des Alkaloidgehaltes 476.
- Deckgläschen, Einfluss derselben für Beobachtungsröhren der optischen Zuckerbestimmung 211.
- Eisen, Trennung vom Indium 203, 461.
- Eisen, salpetersaures. Zur Kenntniss des sogen. — des Handels 321.
- Eisendraht, Verwendung desselben 448.
- Eiweissstoffe im Harn 520 — s. auch Albumin.
- Essigsäure, spec. Gew. ihrer wässerigen Lösungen 268, 295, — Bestimmung derselben im Wein 416.
- Eudiometer, Aufstellung derselben 447.
- Farbenreactionen des Anilins, Toluidins und des Pseudotoluidins 78.
- Fermente durch Wasserstoffsperoxyd zu erkennen 81.
- Ferridcyanalkalium, spec. Gew. seiner wässerigen Lösungen 264, 290.
- Ferrocyanalkalium, Bestimmung desselben 508, — spec. Gew. seiner wässerigen Lösungen 264, 290.
- Ferromanganese, Analyse desselben 114.
- Fette, unverseifte, neutrale in Seifen zu bestimmen 510.
- Filter 192.
- Filtrirapparat 174, 448.
- Flammenreactionen, zur Beobachtung derselben 134.
- Füllmasse, Bestimmung des Wassergehaltes 500.

- Gallensäuren, Auffindung derselben im Harn 102.
 Gallenstoffe, Prüfung des Harns auf dieselben 99.
 Gasbrenner, neuer 65.
 Gase in natürlichen Wassern, Apparat zu deren Bestimmung 445.
 Gaslampen 198, 443.
 Gelbsucht, Anwendung der Spectralanalyse zur Erkennung ders. 516.
 Getreide, Bestimmung des Maischextractes 214.
 Gewichtssätze, Reduction feiner 390.
 Glasgefäße, Einwirkung kochender Lösungen auf dieselben 434.
 Glycerin, Prüfung desselben auf Verunreinigungen mit Zucker und Dextrin 209, — auf Wassergehalt 512.
 Gusseisen, Bestimmung des Kohlenstoffs 401, 506, des Phosphors 508.
 Harn, Prüfung auf Gallenstoffe 99, — auf Chloroform 99, — Auffindung der Gallensäuren darin 102, — des überchlorsauren Kalis 233, — Jodgehalt darin quantitativ zu bestimmen 230, — Prüfung auf Milchsäure 520, — Eiweissstoffe im 520, — quantitative Bestimmung des Albumins 522, — des oxalsauren Kalkes 521, — diabetischer, Bestimmung des Kreatinins darin 100.
 Hydrotimetrie 332.
 Indig, Werthbestimmung desselben 222.
 Indium, Trennung vom Eisen 203, 461.
 Jargonium, ein neues Element 467.
 Jod im Harn quantitativ zu bestimmen 230, — Prüfung auf Reinheit des käuflichen 505, — Bestimmung in der Jodsäure, der Ueberjodsäure u. deren Salzen 456.
 Jodkalium, Auffindung im Bromkalium 455.
 Jodsäure, Bestimmung des Jodgehaltes derselben 456.
 Jodsaure Salze, spec. Gew. ihrer wässerigen Lösungen 264, 290.
 Jodverbindungen, spec. Gew. wässriger Lösungen verschiedener 256, 285.
 Kali, Bestimmung desselben 88, — Bestimmung im Salpeter 505, — phenylsaurer, Anwendung zur Entdeckung sehr kleiner Mengen Wassers im Aether 390.
 Kalium, Nachweis des Schwefels durch 52, — Aufschliessung durch 380.
 Kalk, Bestimmung und Trennung von der Magnesia 141, 456.
 Kalk, kohlenaurer, Löslichkeit desselben in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser 145.
 Kalk, oxalsaurer im Harn, quantitative Bestimmung 521.
 Kieselfluorkalium, Löslichkeit desselb. in verdünnter Salzsäure 69.
 Kieselsäure, Fähigkeit derselben sich mit Phosphorsäure zu verbinden 70, — amorphe, über die Eigenschaft derselben aus der Luft hyposkopisch Feuchtigkeit aufzunehmen 423.
 Kobalt 207, Auffindung in Erzen 217.
 Kohlensäure, Bestimmung der gebundenen in Wassern 91.
 Kohlensaure Salze, spec. Gew. ihrer wässerigen Lösungen 243, 279.
 Kohlensorten, analytische Unterscheidung der verschiedenen 481.
 Kohlenstoff in Gusseisen 401, — in Gusseisen, Schmiedeeisen u. Stahl 506.
 Kreatinin, über die Bestimmung desselben in diabetischem Harn 100.
 Kupfer, Bestimmung desselben 462, — Bestimmung in Mansfeld'schen Schiefer 1, — volumetrische Bestimmung in Erzen 135, — Trennung v. Zink 202.
 Kupferoxyd, Reduction zu Kupfer durch Invertzucker 203.
 Lanthan, Atomgewicht desselben 110.
 Lithion, Nachweisung desselben 456.
 Löthrohr, Schlössing's 443.
 Luft, Wasserstoffsuperoxyd in derselben 315, — Zusammensetzung derselben in verschiedenen Höhen 397, — zur Analyse derselben 451, — Bestimmung ihrer Nebenbestandtheile 483.
 Magnesia, Trennung von Kalk 141, 456.
 Magnesium, Anwendung zum Nachweis des Phosphors 53, 55, — Verhalten zu schwefelhaltigen Stoffen 398.
 Malz, Bestimmung des Maischextractes 212.
 Mangan, Fällung u. Bestimmung durch Schwefelammonium 370.
 Manganoxydul, kohlenaurer, Zusammensetzung desselben 428.
 Mangansuperchlorid, Spectrum 405.
 Meteorite, Analyse derselben 508.
 Milchsäure im Harn 520.
 Mineralien, Einwirkung von Salzlösungen darauf 95.

- Mineralwasser, Bestimmung von Schwefelwasserstoff darin mittelst Jodlösung 48.
- Mineralwasseranalyse, zur. 309.
- Molybdän, Atomgewicht 526.
- Molybdänsäure als Reagens auf Morphin 77. — Nachweisung der 385, — Nachweisung durch concentrirte Schwefelsäure 379.
- Molybdänsäurehaltige Flüssigkeiten von der Phosphorsäurebestimmung, Wiederherstellung der 377.
- Morphin, Molybdänsäure als Reagens auf dasselbe 77, — Nachweisung desselben in thierischen Flüssigkeiten und Geweben bei gerichtlich-chemischen Analysen 103, 240, — Unter-scheidung vom Papaverin 471.
- Narcotin, Nachweis desselben in gerichtlich-chemischen Fällen 240.
- Natrium, Nachweisung des Schwefels durch 51, 52, — Aufschliessung durch 380 — Verhalten zu schwefelhaltigen Stoffen 398.
- Nickel, Auffindung in Erzen 217, — Trennung desselben vom Eisen 459.
- Niederschläge, Auswaschen derselben 174.
- Nitroprussidnatrium, Reagens auf Alkalinität 62.
- Opiumproben 85.
- Organische Substanz, Bestimmung im Brunnenwasser etc. 118, 344, 486.
- Oxalsäure, Reinigung derselben durch Sublimation 63.
- Ozon, Nachweis desselben in der Atmosphäre 66.
- Papaverin, Unterscheid. v. Morphin 471.
- Phosphor, Nachweis desselben mittelst Magnesiums in anorganischen Verbindungen 53, — in organischen 55, — Reagens auf Metalle 61, — im Gusseisen 508.
- Phosphorsäure, Fähigkeit sich mit Kieselsäure zu verbinden 70, — Trennung vom Uranoxyd 116, — Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia 125, — Vergleichende Untersuchung über die Bestimmungsmethoden derselben 164, — Spec. Gew. ihrer wässerigen, Lösungen 267, 292. — Bestimmung in Pflanzenaschen, Düngern und Bodenarten 500.
- Phosphorsaures Natron, spec. Gewicht seiner wässerigen Lösungen 261, 286.
- Piknomet. Modification desselben 122.
- Pikrotoxin im Bier aufzufinden 80.
- Platintiegel, Verwendung durchlöcherter 449.
- Porcellangefässe, Einwirkung kochender Lösungen auf dieselben 434.
- Pseudotoluidin, Farbenreaction desselben 78.
- Reciprokenmethode, Anwendung derselben zur Berechnung der Atomformeln, namentlich bei Silicaten 303.
- Reismehl, Verfälschungen desselb. 513.
- Roheisen s. Gusseisen.
- Säure, Bestimmung derselben im Traubenmost 86.
- Säuren, Reagens darauf 208.
- Salpetersäure, Bestimmung 452, — im Brunnenwasser etc. 118, 216, 364, 496, — spec. Gew. ihrer wässerigen Lösungen 268, 292, — Brucinreaction auf 406.
- Salpetersaure Salze, spec. Gew. ihrer wässerigen Lösungen 262, 286.
- Salpetrige Säure, Verhalten der dampfförmigen gegen durchfallendes Licht 402, — Bestimmung im Brunnenwasser 358, 496.
- Salzlösungen, über die Einwirkung derselben auf Mineralien 95.
- Salzsäure, spec. Gew. ihrer wässerigen Lösungen 266, 292, — Darstellung der reinen 449.
- Santonin, Prüfung auf Strychnin 472.
- Sauerstoff, Bestimmung 451, 482.
- Schmiedeeisen, Kohlenstoff desselb. 506.
- Schwefel, Nachweis desselben durch Kalium und Natrium, in anorganischen Verbindungen 51, in organischen 52.
- Schwefelammonium, Verhalten desselb. zu Strychnin 78.
- Schwefelhaltige Stoffe, Verhalten zu Natrium und Magnesium 398.
- Schwefelsäure, spec. Gew. ihrer wässerigen Lösungen 266, 292.
- Schwefelsaure Salze, spec. Gew. wässeriger Lösungen verschiedener 258, 287.
- Schwefelwasserstoff, Bestimmung in Mineralwassern mit Jodlösung 48 — Taschenapparat zur Entwickl. desselben 56, — Apparat zur Entwicklung 139.
- Schwefelwasserstofflösung, Aufbewahrung derselben 113,

- Schwefelwasserstoff- Reagentienflasche 400.
- Schweflige Säure, spec. Gew. ihrer wässerigen Lösungen 266, 292.
- Seifen, Nachweisung von neutralen Fetten in denselben 510, — Werthbestimmung 511.
- Silberprobe, neue mittelst Sauerstoffs 219, — Abänderung der Probe auf nassem Wege 466.
- Silicate, Berechnung ihrer Formeln 303.
- Specifische Gewichte wässeriger Lösungen 245.
- Spectralanalyse, neue Methode derselben 58, — Anwendung zur Diagnose der Gelbsucht 516.
- Spectrum vom Beryllium 202, — Mangansuperchlorid 405, — salpetriger Säure und Untersalpetersäure 402.
- Stärkemehl, Prüfung auf den Wassergehalt 473.
- Stahl, Bestimmung des Kohlenstoffs darin 506.
- Steinkohlen, Analyse derselben 132, — Verbrennung derselben 480.
- Stickstoff, Bestimmung desselben in organischen Körpern 83.
- Stossen von Flüssigkeiten, Verhütung desselben 61.
- Strychnin, Verhalten zu Schwefelammonium 78, — Nachweis desselben in thierischen Flüssigkeiten und Geweben 294 — im Santonin 472.
- Thallium, Reactionen und quantitative Bestimmung 70.
- Titansäure, Nachweisung der 384.
- Toluidin, Farbenreactionen desselb. 78.
- Traubenmost, Bestimmung der Säuremengen darin 86.
- Trinkwasser, Bestimmung der Kohlens. 91, — des festen Rückstandes 485, — der Härte 835, — der bleibenden Härte 337, — der Magnesiasalze 338, — der schwefelsauren Salze 340, — Chlorverbindungen 341, — der Salpetersäure darin 118, 216, 364, 496, — der salpetrigen Säure 358, 496, — des Ammoniaks 352, 498, — der organ. Substanzen 118, 344, 486, — der Alkalien 499. S. auch Brunnenwasser.
- Trockenapparat für Füllmasse 500.
- Ueberjodsäure, Bestimmung des Jods darin 456.
- Ultramarinpapier, Bereitung desselben 450.
- Unterchlorsäure, Verhalten zu Brucin 406.
- Untersalpetersäure, Verhalten gegen durchfallendes Licht 402.
- Unterschwefligsaures Natron, spec. Gew. wässriger Lösungen 257, 288.
- Uran, Zur Bestimmung des 387.
- Uranoxyd, Trennung von der Phosphorsäure 116.
- Urin s. Harn.
- Valeriansäure s. Baldriansäure.
- Veratrin, Nachweis desselben in thierischen Flüssigkeiten u. Geweben 238.
- Verbrennungsöfen 198.
- Wasser, Untersuchungsmethoden für eine Statistik desselben 330 — siehe auch Trinkwasser.
- Wasserstoffflamme, eigenthümliche Erscheinungen derselben 140.
- Wasserstoffsuperoxyd als Mittel, die fermentartige Beschaffenheit organischer Materien zu erkennen 81, — über die Gegenwart des — in der Luft 315.
- Weichbleie, über die Analyse derselben 148.
- Wein, Bestimmung des Weinstens und der Weinsäure darin 409, — der Essigsäure 416.
- Weinsäure, spec. Gew. ihrer wässrigen Lösungen 269, 295, — Bestimmung im Wein 409, — Bestimmung als weinsaurer Kalk 478.
- Weinsaure Alkalien, spec. Gew. ihrer wässrigen Lösungen 265, 291.
- Weinstein, Löslichkeit in wässrigen und alkoholischen Flüssigkeiten, Bestimmung im Wein 409.
- Wismuthoxyd, Bestimmung 205.
- Wolframsäure, Nachweisung derselben 386.
- Zink, volumetrische Bestimmung in Erzen 135, 459, — Trennung von Kupfer 202.
- Zinnchlorürauflösung, Aufbewahrung derselben 113.
- Zucker, spec. Gew. seiner Lösungen 295.

Autorenregister.

- Almén. Molybdänsäure als Reagens auf Morphin 77.
- Armstrong, H. E. und E. Frankland. Ueber die Analyse von Trinkwassern 485.
- Avery, Charles E. Ueber Filter. 192.
- Balo, Ueber die Bestimmung des Kalis im Salpeter 505.
- Barthélemy, A. Ueber die Bestimmung der Kohlensäure in den Bicarbonaten der natürlichen Wasser 91.
- Bastelaer, A. D. van. Verfahren zur Erkennung der Verfälschung des Reismehls 513.
- Baudrimont, E. Indirecte Methode, um im käuflichen Bromkalium die Gegenwart von Chlor zu erkennen 455.
- Bauer, A. Ueber Abänderung an verschiedenen Gaslampen 198.
- Bauer, Dr. K. L. Ueber die Reduction feiner Gewichtssätze 390, — die Zusammensetzung der Luft in verschiedenen Höhen 397.
- Becquerel, C. Neue Methode der Spectralanalyse 58.
- Bellamy, F. Bestimmung der organischen Substanz im Trinkwasser 495.
- Berquier und Limousin. Ueber ein neues Alkoholometer 513.
- Berthelot, M. Neuer Gasbrenner 65. — Ueber die analytische Unterscheidung verschiedener Kohlensorten 481.
- Blachez, A. Prüfung des Chloroforms auf Alkohol 472.
- Bobierre, A. Ueber die Prüfung des käuflichen Jods auf seine Reinheit 505.
- Böttger, R. Ein ausserordentlich empfindliches Reagens auf Alkalien 449. — Reaction der Chlorsäure 455. — Trennung d. Indiums v. Eisen 461.
- Bogomoloff, S. Siehe Koschlakoff.
- Bolley. Ueber die Bestimmung des Kalis im Salpeter 505.
- Boussingault. Ueber die Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen, Stabeisen und Stahl 506.
- Brady, Henry B. Ein selbstthätiger Apparat zum Filtriren und Auswaschen von Niederschlägen 448.
- Brücke. Ueber das Aufsuchen des Ammoniaks in thierischen Flüssigkeiten und das Verhalten desselben in einigen seiner Verbindungen 97.
- Buchner, L. A. Ueber die Beschaffenheit des Blutes nach einer Vergiftung mit Blausäure 108.
- Bunsen, R. Ueber das Auswaschen der Niederschläge 174.
- Calberla, E. Zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper 83.
- Carstanjen. Reaction des Thalliums und quantitative Bestimmung desselben 70.
- Chalmers, James u. Robert Tatlock. Zur Bestimmung des Kalis bei technischen Analysen 88.
- Chapman, E. J. Ueber die Bestimmung von Salpetersäure in Trinkwassern 216.
- Chapman, E. T., Wanklyn, J. A. und Smith, M. Bestimmung der organischen Substanz in Trinkwassern 487.
- Chevalet. Bestimmung von kohlen-sauren Salzen in Wassern 91.
- Christomanos, A. Neue Methode der Silberproben mittelst Sauerstoff-gases 219.
- Church, A. H. Ueber das Jargonium 467.

- Classen, Dr. Alexander. Ueber die Fällung und Bestimmung des Mangans durch Schwefelammonium 370.
- Comaille, A. Ueber die Reduction des Kupferoxyds zu metallischem Kupfer mittelst Invertzuckers 208. — Zur Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen durch Phosphor 451.
- Cossa, Prof. Dr. Alfonso. Ueber die Bestimmung des Kalkes und seine Trennung von der Magnesia bei der Analyse der Dolomite 141. — Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser 145.
- Darmstadt, Math. Analyse des Ferromanganese 114.
- Debray, (?) Schlösing's Löthrohr 443.
- Debray, H. Atomgewicht des Molybdäns. 526.
- Dietzell, B. Ueber die Nachweisung von Chlor neben grossen Mengen von Jod 453.
- Direction, Mansfeld'sche Oberberg- und Hütten-, Ueber Bestimmung des Kupfergehalts aus Schiefern nach prämiirten Methoden 1.
- Donny, J. Ofen für organische Elementaranalysen 200.
- Dragendorff. Auffindung der Gallensäuren im Harn 102. — Gerichtlich chemischer Nachweis von Morphin und Narcotin 240.
- Emmerling, A. Ueber die Einwirkung kochender Lösungen auf Glas- und Porcellangefässe 434.
- Enders, Levin. Ermittlung fremder Bitterstoffe im Biere 210.
- Field, F. Zur Bestimmung des Kupfers 462.
- Filhol, L. Nitroprussidnatrium ein Reagens auf Alkalinität 62.
- Forbes, D. Ueber das Jargonium 467.
- Frankland, E. Ueber einen einfachen Apparat zur Bestimmung der bei Analysen von natürlichen Wassern vorkommenden Gase 445.
- Frankland, E. und H. E. Armstrong. Ueber die Analyse von Trinkwassern 485.
- Fresenius, R. Ueber die Analyse der Weichbleie oder raffinirten Bleie 148. — Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen 401.
- Fudakowski, H. Ueber die Anwendung der Spectralanalyse zur Diagnose der Gelbsucht 516.
- Gaehetgens. Ueber die Bestimmung des Kreatinins im diabetischen Harn. 100.
- Galetti, Maurizio. Abänderung der Methode zur volumetrischen Bestimmung des in Erzen enthaltenen Kupfers und Zinks mit einer Normallösung von Ferrocyankalium 135.
- Gerhardt, C. Ueber die Eiweissstoffe des Harns 520.
- Gerlach, Dr. G. Th. Sammlung der specifischen Gewichte von wässerigen Lösungen 245.
- Gintl, Dr. W. F. Modification des Piknometers 122. — Ueber die Anwendung des Principis der Aräometrie bei der quantitativen chemischen Analyse 193.
- Gladisz. Ueber die Bestimmung des Kalis im Salpeter 505.
- Gräger. Reduction des Chlorsilbers 64. — Bestimmung der Alkalien im Brunnen-, beziehungsweise im Trinkwasser 499.
- Günther, N. Bestimmung des Alkaloidgehalts in der Atropa Belledonna und Datura stramonium 476.
- Hager, H. Verhütung des Stossens beim Kochen von Flüssigkeiten 61. — Prüfung des Santonins auf Strychnin 472. — Neue Bestimmungsmethode des Alkaloidgehaltes in der Chinarinde 477.
- Hart, P. Zur raschen Bestimmung von freiem Sauerstoff 482.
- Henneberg, W. Bestimmung der Cellulose 479.
- Hinrichs, Gustav. Zur Analyse der Steinkohlen 132. — Zur Beobachtung der Flammenreactionen 131. — Eine einfache Schwefelwasserstoff-Reagentienflasche 400.
- Hofmann (?) u. C. Schroff. Unterscheidung des Morphins und Papaverins 471.
- Hofmann, A. W. Verhalten des Strychnins zu Schwefelammonium 78. — Bestimmung von Dampfdichten in der Barometerleere 83.
- Hofmann, P. W. Darstellung der reinen Salzsäure 449.
- Holland, P. Zur Aufstellung von Eudiometern 447. — Zur Bestimmung der Salpetersäure 452.

- Hoppe-Seyler. Zur Blutanalyse.
- Huizinga, D. Ueber den Nachweis des Ozons in der Atmosphäre 66. — Ueber den Nachweis der Blausäure im Blute mittelst Wasserstoffsuperoxyds 233.
- Husemann, A. Ueber den Nachweis des Cantharidins 106.
- Husson, C. Ueber die Nachweisung des Chroms bei der Analyse 467.
- Jicinsky, Ferd. Taschenapparat für Entwicklung von Schwefelwasserstoff 56.
- Jüdel, G. Zur Blutanalyse 514.
- Kämmerer, Hermann. Zur Erkennung und Charakteristik der Citronensäure 298.
- Kauzmann, Th. Beiträge für den gerichtlich-chemischen Nachweis des Morphins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben 103.
- Kissel, Ed. Vergleichende Untersuchungen über die gewichts- und maassanalytischen Bestimmungsmethoden der Phosphorsäure, mit besonderer Berücksichtigung der Bestimmung vermittelt Fällung als phosphorsaure Ammon-Magnesia 164. — Löslichkeit des Weinstens in wässrigen und alkoholischen Flüssigkeiten, Prüfung der Berthelot-Fleuriu'schen Methode zur Bestimmung des Weinstens und der Weinsäure im Wein 409. — Bestimmung der Essigsäure im Wein 416.
- Klatzo, G. Spectrum des Berylliums 202. — Atomgewicht des Berylliums 523.
- Kobell, v. Ueber die Auffindung des Nickels und Kobalts in Erzen 217.
- Köhler, Auffindung des Pikrotoxins im Bier 80.
- Koschlakoff u. Bogomoloff, S. Ueber die Wirkung des Ammoniaks, des Arsen- und Antimonwasserstoffs auf die Blutpigmente 228.
- Kubel, W. Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia 125.
- Lambert. Zur Auffindung von Jodkalium in Bromkalium 465.
- Lenssen, Ernst. Zur Kenntniss des sogenannten „Salpetersauren Eisens“ des Handels 321.
- Leopolder. Ofen für organische Analysen 198.
- Leuchs, G. Ueber die Werthbestimmung des Indigs 222.
- Lindner, W. Zur Auffindung von Jodkalium im Bromkalium 455.
- Lory, Ch. Ueber die Bestimmung der Kohlensäure in den Bicarbonaten natürlicher Wasser 91.
- Luck, Dr. E. Ueber das Verhalten der dampfförmigen salpetrigen Säure und der Untersalpetersäure gegen durchfallendes Licht 402. — Absorptionsspectrum von Mangansuperchlorid 405. — Ueber das Verhalten der Unterchlorsäure gegen Brucin und seine Salze, und den Werth der brucinreaction zur Nachweisung kleiner Mengen Salpetersäure 406.
- Luckow. Bestimmung des Kupfers in Mansfelder Schieferen 23.
- Maréchal, L. E. Prüfung des Harns auf Gallenstoffe 99. — Nachweisung des Chloroforms im Urin 99.
- Martenson, J. F. Bestimmung der Weinsäure als weinsaurer Kalk 473.
- Masing, G. A. Ueber den gerichtlich-chemischen Nachweis des Strychnins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben 234. — Ueber den gerichtlich-chemischen Nachweis des Veratrins in thierischen Flüssigkeiten und Geweben 238.
- Méhu. Quantitative Bestimmung des Albumins im Urin 522.
- Meunier, Ch. s. Scheurer-Kestner.
- Meyer, Emil. Prüfung der Blutlaugensalzeschmelze 508.
- Meyer, R. E. Trennung des Indiums vom Eisen 203.
- Moers u. Muck. Prüfung des Urins auf Milchsäure 520.
- Mohr, Dr. F. Aufbewahrung von Zinnchlorürlösung, Schwefelwasserstoffwasser etc. 113. — Die Reciprokenmethode bei Berechnung von Atomformeln, namentlich für Silicate 303. — Zur Mineralwasseranalyse 309. — Ueber Wagner's chlorometrisches Verfahren 311. — Zur Braunsteinanalyse 314.
- Muck, Dr. F. Verwerthung molybdänsäurehaltiger Flüssigkeiten von Phosphorsäurebestimmungen 377. S. Moers.
- Oeffinger, H. Ueber die Trennung der Magnesia vom Kalk 456.
- Pasteur, L. Ueber die Bestimmung

- der im Traubenmost enthaltenen gesammten Säuremenge 86.
- Perutz, Zur quantitativen Bestimmung unverseiften neutralen Fettés in Seifen 510.
- Pisani, F. Zur Analyse der Meteoriten 508.
- Poleck, Th. Zur Analyse der Luft 451.
- Poole, St. D. Zur Prüfung auf Lithion 456.
- Prior, Eugen. Ueber die Zusammensetzung der Mangancarbonate 428.
- Puscher, C. Reagens für Arsenik-Kupferfarben 503.
- Rabuteau, Auffindung des überchlorsauren Kalis im Urin 233.
- Rammelsberg, C. Ueber die volumetrische Bestimmung des Jods in der Jodsäure, der Ueberjodsäure und den Salzen beider 456.
- Reichardt, E. Ueber die Trennung des Uranoxyds von der Phosphorsäure 116. — Ueber die Bestimmung der organischen Substanz und der Salpetersäure im Brunnenwasser etc. 118.
- Reindel, F. Zur volumetrischen Bestimmung des Zinks 459.
- Reinsch, H. Ueber die quantitative Bestimmung der Nebenbestandtheile der atmosphärischen Luft 483. — Prüfung der Chocolate 514.
- Renard, A. Zur volumetrischen Bestimmung des Zinks 459.
- Rich, Sidney, W. Zur Bestimmung der Salpetersäure und der salpetrigen Säure im Trinkwasser 497.
- Romei, J. Anwendung des phenylsauren Kalis zur Entdeckung sehr kleiner Mengen Wassers im Aether 390.
- Rosenstiehl. Ueber die Farbenreactionen des Anilins, des Pseudotoluïds und des Toluïds 78.
- Rümpler, A. Zur Bestimmung des Kupfers 462.
- Rump, Chr. Ueber die Prüfung des Brechweinsteins auf Arsen 503.
- Salkowsky. Zur Bestimmung des Wismuthoxyds 205.
- Schacht. Bestimmung der organischen Substanzen im Trinkwasser 493.
- Scheibler, C. Ueber den Einfluss der Deckgläschen für Beobachtungsröhren der optischen Zuckerbestimmung 211. — Ueber ein einfaches Verfahren den procentischen Wassergehalt der verschiedenen Stärkemehlsorten zu bestimmen 473.
- Scheurer-Kestner, A. Zur raschen Bestimmung von freiem Sauerstoff 482.
- Scheurer-Kestner, A. u. Meunier, Chr. Ueber die Verbrennung der Steinkohle 480.
- Schlösing, Th. Löthrohr 443. — Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure in Pflanzenaschen, Düngern und Bodenarten 500.
- Schmid, Werner. Phosphor als Reagens auf Metalle 61.
- Schmidt, Dr. Werner. Ueber die Veränderungen der Albuminate durch Wasser 130.
- Schneider, Prof. Opium- u. China-proben 85.
- Schönbein. Reactionen auf Blausäure 67. — Ueber das Wasserstoffsuperoxyd als Mittel, die fermentartige Beschaffenheit organischer Materien zu erkennen 81.
- Schönn, Dr. Nachweis des Schwefels durch Kalium oder Natrium 51. — Nachweis des Schwefels in organischen Verbindungen mittelst Kaliums und Natriums 52. — Nachweis des Phosphors in anorganischen Verbindungen mittelst Magnesiums 53. — Nachweis des Phosphors in organischen Verbindungen mittelst Magnesiums 55. — Concentrirte Schwefelsäure als Reagens auf Molybdänsäure 379. — Aufschliessung mittelst Natriums oder Kaliums 380. — Verhalten des Natriums und Magnesiums zu schwefelhaltigen Stoffen, insbesondere Flüssigkeiten 398.
- Schrötter, v. Vorrichtungen für organische Elementaranalysen 198.
- Schroff, C. siehe bei Hofmann.
- Schultzen, O. Quantitative Bestimmung des oxalsäuren Kalkes im Harn 521.
- Schulze, F. Bestimmung der organischen Substanz im Trinkwasser 493. — Zur Werthbestimmung der Seifen 511. — Zur Alkoholometrie 515.
- Schwarz, H. Ueber die Trennung

- der Magnesia von Kalk 456. — Zur Bestimmung des Kupfers 462.
- Schweikert, H. Ermittlung des Wassergehaltes wässeriger Glycerinlösungen 512.
- Seelhorst, Dr. G. Apparat zur Entwicklung v. Schwefelwasserstoff 139. — Ueber einige Erscheinungen, welche die Wasserstoffflamme zeigt 140.
- Selle, A. Ein sehr empfindliches Reagenspapier auf Ammoniak 63.
- Sestini, Fausto u. Zavatti, Antonio. Directe Bestimmung der Baldriansäure in den baldriansauren Salzen 388.
- Skey, W. Ueber die Fähigkeit der Kieselsäure, sich mit Phosphorsäure zu verbinden 70.
- Smith, E. Reagens auf freie Säure 208.
- Smith, J. Denhams. bei Teschemacher.
- Smith, M., Chapman, E. T. und Wanklyn, J. A. Bestimmung der organischen Substanzen in Trinkwassern 487.
- Smith, R. A. Prüfung von Wassern auf organische Substanzen 496.
- Sorby, H. C. Ueber das Jargonium 467.
- Souchay, Aug. Ueber die Eigenschaft der amorphen Kieselsäure, aus d. Luft Feuchtigkeit aufzunehmen 423.
- Stammer, C. Trockenapparat zur Bestimmung des Wassergehaltes in Füllmasse 500.
- Stas, J. S. Ueber eine Abänderung der Silberprobe auf nassem Wege 466.
- Stein, W. Bereitung des Ultramarin-papiers 450.
- Steinbeck, Dr. Bestimmung des Kupfers in Mansfeldschen Schiefen 8.
- Stolba, F. Ueber die Reinigung der Oxalsäure durch Sublimation 63. — Löslichkeit des Kieselfluorkaliums in verdünnter Salzsäure 69. — Anwendung von Eisendraht 448.
- Stromeyer, Prüfung des Brechweinsteins auf Arsen 504.
- Struve, H. Ueber die quantitative Bestimmung des Jods im Harn 230. — Ueber die Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd in der Luft 315.
- Tantin, V. Zur Bestimmung des Phosphors im Gusseisen 508.
- Tatlock, Robert R. s. b. Chalmers. Terrell. Ueber die Einwirkung von Salzlösungen auf Mineralien 95.
- Teschemacher, F. T. u. J. Denham Smith. Zur Bestimmung des Kalis bei technischen Analysen 88. — Zur Braunsteinprüfung 509.
- Thomas. Neue Gaslampe 443.
- Trommsdorff, Dr. Hugo. Untersuchungsmethoden für eine Statistik des Wassers 330.
- Tyro. Reagens für Kobaltsalze 207.
- Ullgren, C. Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff-, Wasserstoff- und Kohlensäuregas 43. — Eine modificirte Form des Fresenius-Will'schen Apparates zur Bestimmung von Kohlensäure 46. — Wasserbad f. mehrere kl. Abdampfschalen, mit nur einer Gaslampe erwärmt 47.
- Ulrici, E. Zur Bestim. des Kupfers 462.
- Vogel, A. Prüfung des Glycerins auf Verunreinigungen mit Zucker und Dextrin 209. — Verwendung durchlöcherter Platintiegel 449.
- Wanklyn, J. A. Chapman, E. T. u. Smith, M. Bestimmung der organischen Substanzen in Trinkwassern 487.
- Werther, G. Zur Trennung des Nickels vom Eisen 459.
- Wiesnegg. Gasbrenner 198. — Schlösing's Löthrohr 443.
- Winkler, Dr. Cl. Zur Bestimmung des Urans 387.
- Winogradoff. Ueber die Bestimmung d. Kreatinins i. diabetischen Harn 100.
- Wittstein, G. C. Ueber die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Mineralwassern mittelst Jodlösung 43. — Trennung des Zinks vom Kupfer 202. — Zur Auffindung des Jodkalium im Bromkalium 455.
- Wolf, Ch. Atomgewicht d. Ceriums 525.
- Zavatti Ant. s. Sestini.
- Zsciesche, H. Ueber das Atomgewicht des Lanthans 110.
- Zulkowsky, C. Bestimmung des Maischextractes für Malz und Getreidearten 212. — Prüfung der ungemalzten Getreidearten 214.
- Zulkowsky, K. Ueber eine jodometrische Bestim. der Chromsäure 74.

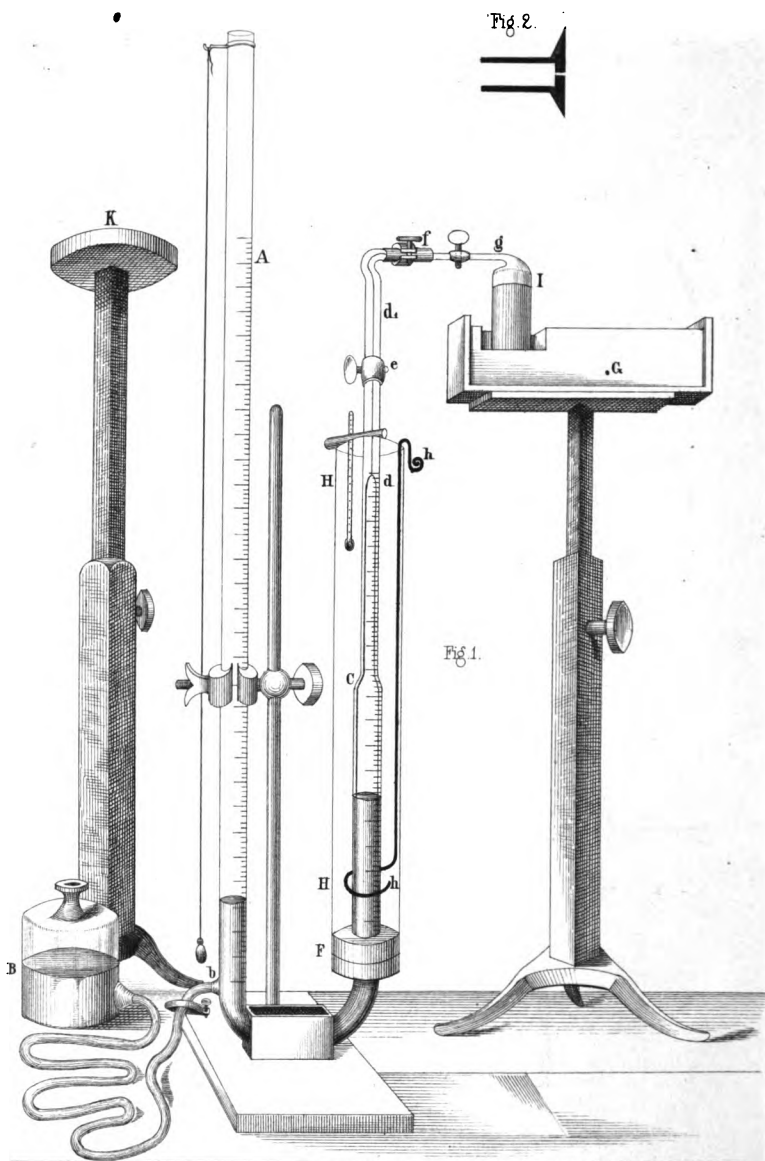


Fig. 2.

