



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/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

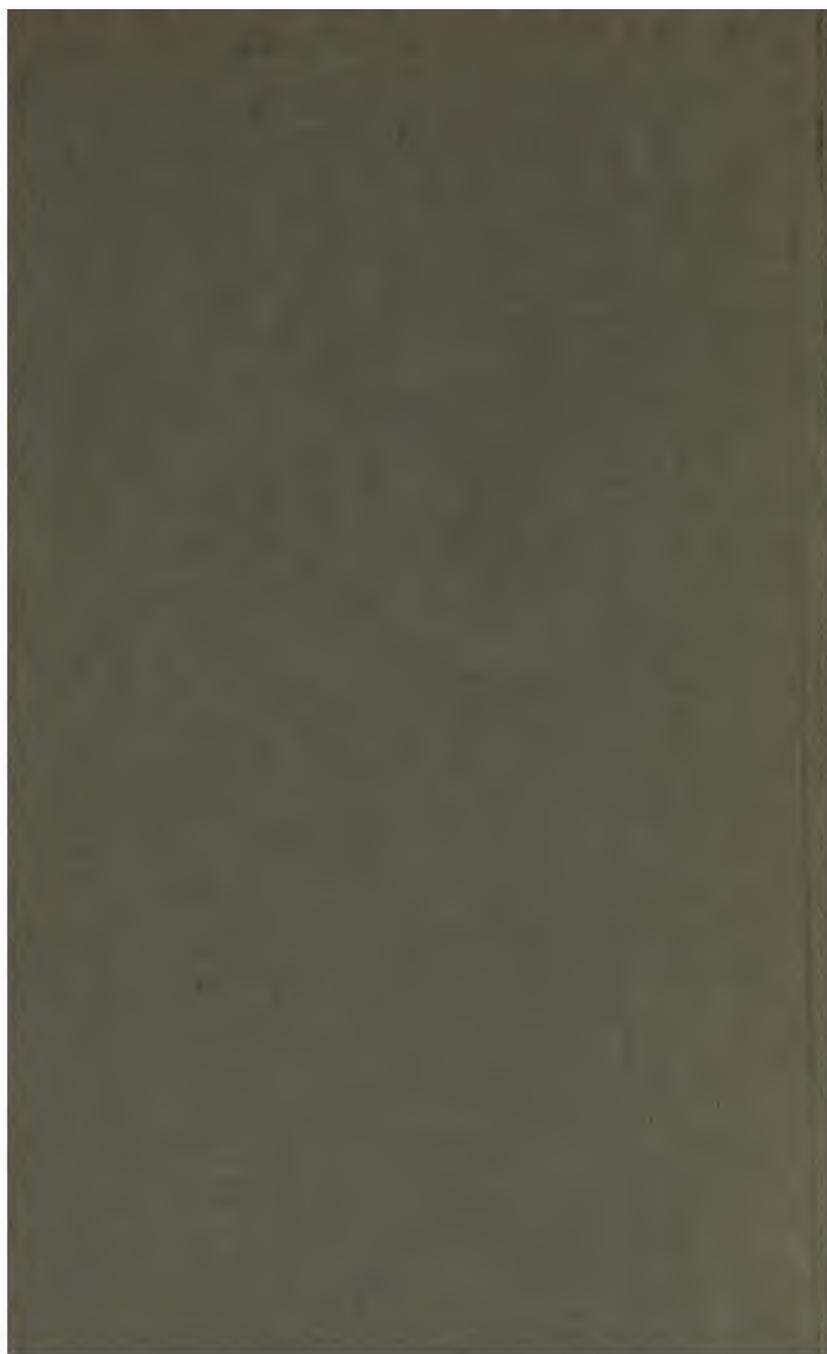
Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

NYPL RESEARCH LIBRARIES

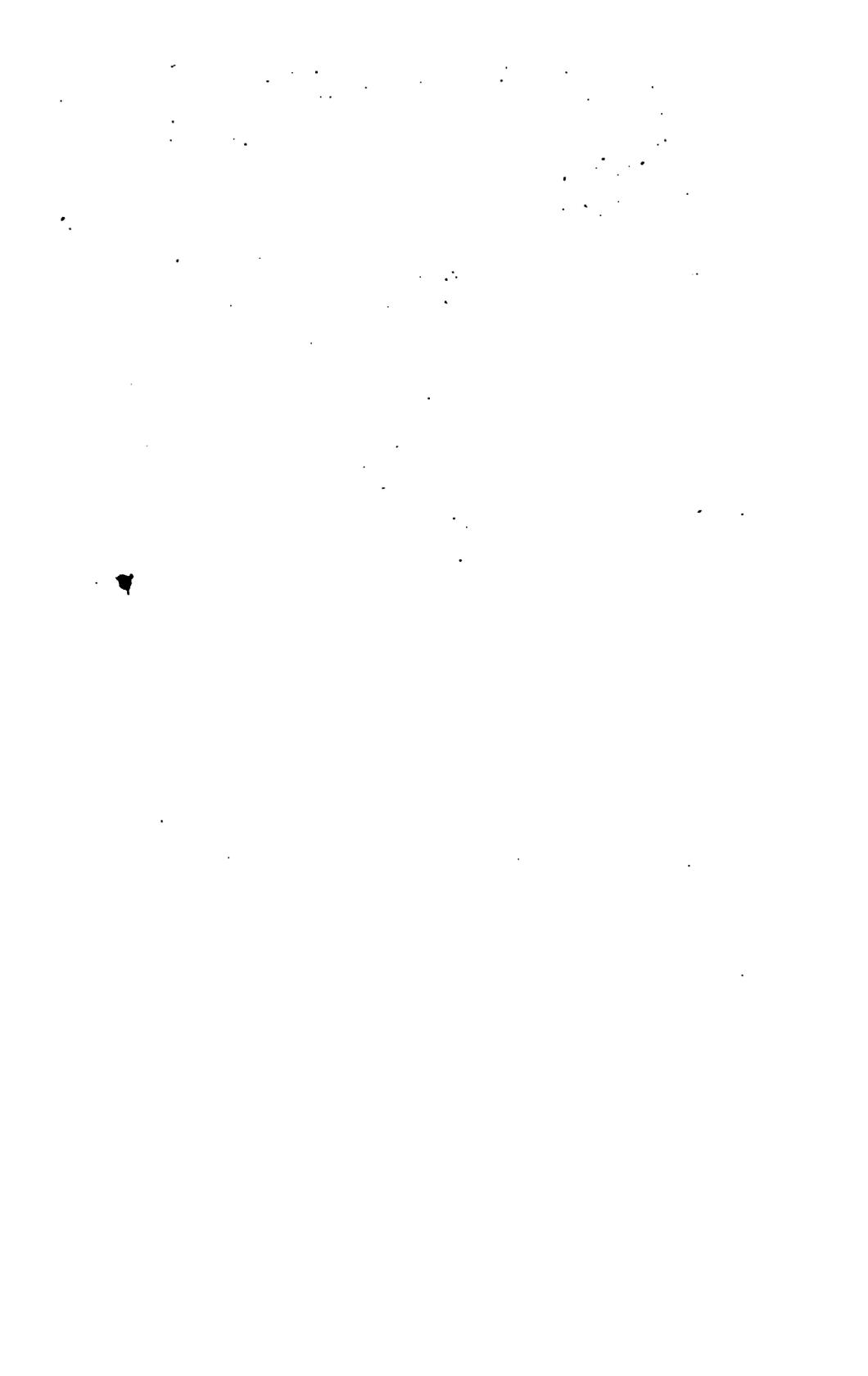


3 3433 06641140 0









Die

TITRIR-METHODE

als

selbständige quantitative Analyse.

F. Fischer

PMI

Die
TITRIR-METHODE

als

selbständige quantitative Analyse.

Von

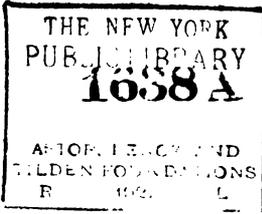
Dr. **Emil Fleischer.**

Dritte vielfach umgearbeitete und stark vermehrte Auflage.



Leipzig, 1884.

Verlag von Johann Ambrosius Barth.



Das Recht der Uebersetzung vorbehalten.

Vorwort zur ersten Auflage.

Seit dem Erscheinen meines „Kurzgefassten Lehrbuchs der Maass-Analyse“ (Leipzig, 1868, im gleichen Verlage) sind mannigfache theils neue, theils modificirte Titrir-Verfahren in den Zeitschriften aufgetaucht.

Von den vielen dieser Methoden, welche ich grossentheils selbst durchprobirt habe, konnte ich jedoch nur einen unbedeutenden Gebrauch für das Buch machen; weil dasselbe nicht den Zweck haben kann, alle Neuerungen encyclopädisch aufzuzählen, sondern vielmehr dem Leser nur anerkannt zuverlässige und möglichst einfache Verfahren zu bieten. Ich kann es überhaupt nicht als eine nützliche Bereicherung der analytischen Chemie betrachten, wenn complicirte, schwierig ausführbare und nicht besonders genaue Trennungs- oder Bestimmungsverfahren an Stelle einfacher und langbewährter Methoden für denselben Zweck empfohlen werden; vielmehr erscheint mir auch hier, wie in der ganzen Chemie, das Streben nach Vereinfachung und Klarheit in System und Methode, welchem wir die grossen Errungenschaften des unsterblichen Berzelius verdanken, als das allein Fruchtbringende.

In diesem Sinne war ich bemüht, schwierigere Methoden durch leichter ausführbare zu ersetzen, umständliche Trennungen durch geeignete Combinationen zu umgehen, unklare Endreactionen durch passende Modificationen oder Wahl anderer Methoden für den gleichen Zweck zu vermeiden, sowie überhaupt alle complicirteren Titrir- und Trennungs-Methoden möglichst zu vereinfachen, so dass sie auch in minder geübter Hand befriedigende Resultate gewähren.

So habe ich in der Alkalimetrie das schwer caustisch zu behaltende und unbequem aufzubewahrende Normal-Aetzkali durch das ebenso brauchbare, aber leicht rein zu beschaffende $\frac{1}{2}$ -Normal-Aetzammon, welches wie andere Reagentien aufbewahrt werden kann, ohne bemerkenswerthe Mengen Kohlensäure anzuziehen, ersetzt. Statt der zwei Flüssigkeiten: Normal-Schwefelsäure und Normal-Salpetersäure, habe ich nur eine, die Normal-Salzsäure, empfohlen, weil diese bei derselben Unflüchtigkeit wie Salpetersäure nicht wie diese oxydirend wirkt und titerbeständiger ist. Bei den oxydimetrischen Methoden sind mehrere neue, wie die Bestimmungen von Kupfer, Wismuth, Nickel und Kobalt, einigen Schwefelmetallen etc., hinzugekommen, andere modificirt werden.

Die Fällungs-Analysen, als die schwächste Stelle der Titrir-Methode, habe ich einer durchgehenden Revision unterworfen und mich entschlossen, alle Methoden, bei denen keine farbigen deutlichen Endreactionen zu Gebote stehen, oder sich nicht dahin modificiren lassen, zu verwerfen. Dabei hat sich jedoch, wenn auch den Fällungs-Analysen, so doch nicht der maassanalytischen Bestimmung überhaupt, irgendein häufigeres Element entzogen. Die so umgearbeiteten Fällungs-Analysen gewähren daher den Vorthail, ebenso sichere und deutliche Endreactionen als die anderen Titrir-Verfahren zu bieten.

Besondere Aufmerksamkeit widmete ich den für maassanalytische Zwecke geeigneten Trennungs-Methoden. Es ist einleuchtend, dass für sie andere Zwecke im Auge behalten werden müssen, als für die Trennungen in der Gewichts-Analyse, und es ist unbegreiflich, dass bei der jetzt so überhand nehmenden Titrir-Methode, dieses Feld, welches für die Anwendung derselben so wichtig ist, ganz unbearbeitet geblieben.

Für mich war die Auffindung maassanalytischer Trennungs-Methoden die ursprüngliche Veranlassung zur Herausgabe des Buches, und ich habe daher diese Verfahren stets mit besonderer Vorliebe bearbeitet. Es kam mir indess nie darauf an, durch ganz neue Trennungs-Methoden die Anwendung der Maass-Analyse zu ermöglichen; vielmehr hielt ich es (und die Erfolge haben es mir bestätigt) für richtiger und zweckmässiger, die bewährten Trennungs-Methoden der Gewichts-Analyse durch geeignete Combinationen so zu gestalten, dass sie der Maass-Analyse gute Dienste leisten.

Unter dem Abschnitt: „Trennungen und Bestimmungen der Basen ohne vorhergehende Gruppen-Trennung“ habe ich nachgewiesen, wie die Trennungs-Methoden mit einander vereinigt werden können, um für die Titirungen geeignete Formen zu bieten, ohne besondere Gruppen-Trennungen durch HS und AmS in Anspruch zu nehmen.

Bei allen diesen Veränderungen dienten mir lediglich die eigenen Erfahrungen als Grundlage, und stets wurde durch besondere Versuche über die Zuverlässigkeit der Methoden entschieden.

Bei den Formeln habe ich die sogenannte moderne Schreibweise ganz unberücksichtigt gelassen; weil dieselbe, wenn sie überhaupt, wie Mohr treffend sagt, den „Schein eines Grundes“ für sich hätte, am allerwenigsten für die analytische Chemie oder die Mineralogie, wo es sich um übersichtliche Darstellungsweise handelt, geeignet ist.

Dresden, im Januar 1871.

Dr. E. Fleischer.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die zweite Auflage hat wesentliche Erweiterungen und Verbesserungen erfahren, welche grösstentheils aus eigenen Arbeiten hervorgegangen sind, da nur von vergleichsweise wenigen neuen Methoden, welche seit dem Erscheinen der vorigen Auflage publicirt wurden, Gebrauch gemacht werden konnte.

Jemehr ich mich mit analytischer Chemie beschäftige und ihre Anwendung in der Technik beobachte, um so klarer stellt sich mir das Bedürfniss vor Augen, in der Wahl der analytischen Methoden möglichst nach Allgemeinheit zu streben und die speciellen einseitigeren Verfahrungsweisen nur dann zu berücksichtigen, wenn die Hauptmethode für einen bestimmten Fall weniger geeignet ist.

Nur durch diese Behandlung der analytischen Chemie

gelingt es, sich jene Selbständigkeit zu erwerben, welche durchaus nothwendig ist, um die oft sehr schwierigen Fragen, welche sowohl die Wissenschaft, als auch die Technik an den Analytiker stellt, zu lösen.

So reich die Chemie an neuen Darstellungsweisen ein und desselben Stoffes ist, so unzählig sind die analytischen Bestimmungs-Methoden. Viele von den letzteren sind in einem ganz speciellen Falle vielleicht recht brauchbar, verlieren aber allen Werth, wenn der Fall etwas allgemeiner ist. So will ich nun hier eine solche Methode hervorheben, welche, wie ich selbst bei ihrer Nachahmung fand, ganz vorzüglich zu nennen ist, die aber jeder Allgemeinheit entbehrt. Es ist dies das neue Silber-Bestimmungsverfahren durch Titriren der mit etwas schwefelsauren Eisenoxyd versetzten Silberlösung mit Rhodankalium. Sobald die Titrirung beendet ist, zeigt sich die rothe Farbe des Rhodaneisens und da dieselbe in sauren Flüssigkeiten auftritt, so ist die Methode, was für sie sehr werthvoll, ebenfalls in solchen ausführbar. Denken wir uns aber nun den sehr häufigen Fall, dass Kupfer zugegen wäre, so ist das Verfahren unbrauchbar; denn Kupfersalze werden ebenfalls von Rhodankalium (nicht aber von Chloriden, welche bei der allgemeinen Silber-Bestimmungsmethode angewandt werden) niedergeschlagen.

Aus diesem Grunde konnte ich von diesem sonst sehr schönen Verfahren keinen Gebrauch machen; weil der leitende Gedanke dieses Werkes der ist, möglichst wenige, aber recht allgemeine Methoden zu wählen, um dem Lernenden einen möglichst klaren Ueberblick, nicht bloß über die Titrir-Methoden, sondern auch über die Art, quantitative Analyse mit ihrer Hilfe auszuführen, zu bieten. In letzterer Beziehung lagen mir namentlich wieder die für die Titrir-Verfahren so nothwendigen Trennungs-Methoden am Herzen, und es ist mir gerade diesmal sehr erfreulich, für das Capitel der „allgemeinen Basen-Trennungsverfahren“ nach mühevoller Arbeit einen weit einfacheren, schnell und sicher zum Ziele führenden Weg gefunden zu haben als bisher. Namentlich der technische Chemiker wird gewiss dieses neue System, durch welches er im Stande ist, ein bestimmtes Metall gewissermaassen aus einer Menge Neben-Bestandtheilen herauszunehmen und quantitativ zu bestimmen, gern anwenden; weil es nicht bloß die Arbeit wesentlich vereinfacht, sondern im Vergleich zu den bisherigen Trennungs-Verfahren, die ja eigent-

lich für die Gewichts-Analyse und nicht für die Titrir-Methoden erfunden wurden, auch bedeutend leichter auszuführen und zu behalten ist.

Bei den eigentlichen Titrir-Verfahren habe ich einige meiner neueren Methoden, wie z. B. die Bestimmung der Schwefelsäure, der Weinstein- und Citronensäure u. s. w., den früheren hinzugefügt.

Im dritten Theile des Buches, welcher die Anwendung des vorher Beschriebenen auf bestimmte technisch wichtige Stoffe erläutert, habe ich gestrebt, die Stoffkenntniss des Lernenden zu erweitern; nicht aber eine Art von Receptirbuch, welches womöglich für jede Substanz eine Special-Methode aufweist, zu geben. Dagegen suchte ich zu zeigen, dass die Verfahren der ersten beiden Theile, weil sie eben sehr allgemeiner Anwendung fähig, auch mit wenigen Modificationen zu der Untersuchung technischer Substanzen geeignet sind. Auf diese Weise hoffe ich, dem Lernenden einen besseren Dienst zu erweisen, als mit einem Nachschlagebuch, welches auf sein eigenes Nachdenken nicht anregend, sondern erschlaffend wirkt, und ihn sehr bald zum Sklaven seines Buches erniedrigt.

Alles dies liess sich aber nur durch das Streben nach Allgemeinheit, sowohl in den Titrir- als auch Trennungs-Verfahren erreichen; und wenn daher auch diese Auflage einen Kritiker fände, welcher diese Bestrebungen tadelt und recht viele Specialmethoden vermisst, so würde mich ebenso wie bei der vorigen Auflage das Bewusstsein, beifälliger Urtheile, sowie wirklich erprobte günstige Resultate zu besitzen, reichlich dafür entschädigen.

Besonders erfreulich aber wäre es mir, wenn auch andere Analytiker, anstatt die Zahl unnöthiger Verfahren stets zu vermehren, den von mir zuerst eingeschlagenen Weg der maassanalytischen Trennungs-Methoden weiter ausbauen und damit einem fühlbaren Bedürfnisse der analytischen Chemie immer mehr abzuhelfen, sich bestreben wollten.

Möge diese Arbeit dazu ihr Bestes beitragen.

Dessau, im Februar 1876.

Dr. E. Fleischer.

Vorwort zur dritten Auflage.

Die freundliche Aufnahme, welche die vorige Auflage sowohl in Deutschland als auch in England und Frankreich, wo deren Uebersetzung unter den Titeln:

„*A System of volumetric Analysis*“ by Dr. Emil Fleischer (Macmillan, London 1877) und

„*Traité d'Analyse chimique par la méthode volumétrique*“ par le Dr. E. Fleischer (Savy, Paris 1880.)

erschien, gefunden hat, veranlasste mich, in der vorliegenden dritten Auflage den Inhalt des Buches im Ganzen beizubehalten und lediglich sichtigend und ergänzend das frühere Material zu bearbeiten. Hoffentlich wird diese kritische Arbeit, durch welche ich glaube den Werth des Buches erhöht zu haben, gute Früchte tragen.

Dresden, im Februar 1884.

Dr. E. Fleischer.

Inhalts-Verzeichniss.

Einleitung	1
----------------------	---

Erster Theil.

Die maassanalytischen Methoden.

Erster Abschnitt:

Die maassanalytischen Methoden im Allgemeinen. — Instrumente für die maassanalytischen Arbeiten. — Probe-Flüssigkeiten.

§ 1. Die maassanalytischen Methoden im Allgemeinen	9
§ 2. Instrumente für die maassanalytischen Arbeiten	11
a. Büretten. b. Pipetten. c Maassflaschen und Mischcylinder.	
§ 3. Ueber die Vermeidung der Fehler bei der Ausführung von Flüssigkeits-Messungen und Titirungen	17
§ 4. Darstellung der Probe- und Normal-Flüssigkeiten im Allgemeinen	22
§ 5. Ueber das Filtriren	26

Zweiter Abschnitt:

Sättigungsanalysen. (Alkalimetrie und Acidimetrie.)

§ 6. Probe-Flüssigkeiten für die Sättigungs-Analysen	32
§ 7. Die Methoden der Sättigungs-Analysen im Allgemeinen	40

A. Alkalimetrie.

§ 8. Bestimmungen der ätzenden und kohlen sauren Alkalien, alkalischen Erden und des Bleioxyds	41
§ 9. Gemenge von kohlen saurem und Aetzalkali	44
§ 10. Alkalische Erden in löslichen Salzen	45
§ 11. Ammoniak-, Salpetersäure- und Stickstoff-Bestimmung	45
§ 12. Alkalimetrische Bestimmung von Kali und Natron in löslichen, aber nicht alkalisch reagirenden Salzen	50

B. Acidimetrie.

	Seite
§ 13. Kohlensäure-Bestimmung	57
§ 14. Schwefelsäure-Bestimmung	60
§ 15. Bestimmung der Essigsäure	61
§ 16. Bestimmung der Weinstein- und Citronensäure	64
§ 17. Allgemeine Bestimmungs-Methode gebundener Säuren	64

Dritter Abschnitt.

Oxydations- und Reductions-Analysen.

A. Oxydimetrie.

§ 18. Darstellung und Normirung der Chamäleon-Flüssigkeit	68
§ 19. Eisen-Bestimmung	73
§ 20. Oxalsäure-Bestimmung	76
§ 21. Bestimmung von Kalk, Essigsäure und oxalsäuren Salzen	77
§ 22. Kupfer-Bestimmung	79
§ 23. Braunstein- und Mangan-Bestimmung	81
§ 24. Trennung und Bestimmung von Kobalt und Nickel	83
§ 25. Chlorwasser- und Chlorkalk-Bestimmung	85
§ 26. Bestimmung der Chromsäure und ihrer Salze	86
§ 27. Baryt-, Blei- und Wismuth-Bestimmung	87
§ 28. Bestimmung der Ferro- und Ferridecyan-Verbindungen	89
§ 29. Zinn-Bestimmung	90
§ 30. Bestimmung von Zink, Cadmium, Zinn und den Schwefelalkalien	91
§ 31. Oxydimetrische Bestimmung einiger seltener Stoffe	93

B. Iodometrie.

§ 32. Darstellung und Normirung der für die Iodometrie erforderlichen Flüssigkeiten	96
§ 33. Die iodometrischen Verfahren im Allgemeinen	99
§ 34. Bestimmung der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffes	100
§ 35. Antimon-Bestimmung	101
§ 36. Arsen- und Zinn-Bestimmung	102
§ 37. Kupfer- und Iod-Bestimmung	103
§ 38. Iod- und Eisen-Bestimmung	105
§ 39. Salpetersäure-Bestimmung	108
§ 40. Quecksilber- und Chlor-Bestimmung	109
§ 41. Bestimmung des freien Chlors und Broms	111
§ 42. Bestimmung der Säuren des Chlors, Iods und Broms	112
§ 43. Bestimmung des gebundenen Iods	113
§ 44. Silber-Bestimmung	114
§ 45. Bestimmung von Chlor, Iod und Brom in Salzen	115
§ 46. Spuren-Bestimmung von Schwermetallen	119

Vierter Abschnitt:

Fällungs-Analysen.

	Seite
§ 47. Bestimmung von Chlor und Silber	123
§ 48. Bestimmung des Chlors in den Chlorsäuren	126
§ 49. Cyan-Bestimmung	126
§ 50. Phosphorsäure-Bestimmung	128
§ 51. Thonerde-Bestimmung	130
§ 52. Magnesia- und Mangan-Bestimmung	133
§ 53. Schwefelsäure-Bestimmung	134
§ 54. Baryt-Bestimmung	145

Zweiter Theil.

Trennungs-Methoden für maassanalytische Bestimmungen.

Einleitung	149
----------------------	-----

Erster Abschnitt:

Trennung der Verbindungen der Basen von einander.

§ 55. Ueberführung der zu trennenden unorganischen Körper in lösliche Form	151
§ 56. Eintheilung der Metalle in Gruppen und Trennung der letzteren von einander	159
§ 57. Entfernung und Bestimmung derjenigen Stoffe, welche die Trennung der Basen erschweren	165
§ 58. Trennung und Bestimmung der Basen der ersten Gruppe. (Kali, Natron, Ammoniak, Magnesia.)	170
§ 59. Trennung der Basen der zweiten Gruppe. (Baryt, Strontian, Kalk.)	174
§ 60. Die Basen der dritten Gruppe. (Thonerde, Chromoxyd)	180
§ 61. Die Basen der vierten Gruppe. (Uran, Eisen, Zink, Mangan, Kobalt und Nickel.)	181
§ 62. Trennung und Bestimmung der Metalle der fünften Gruppe. (Cadmium, Blei, Kupfer, Silber und Wismuth.)	185
§ 63. Trennung und Bestimmung der Körper der sechsten Gruppe. (Quecksilber, Zinn, Arsen, Antimon, Platin und Gold.)	189

Zweiter Abschnitt:

Bestimmung der Basen ohne Gruppen- und Einzel-Trennung.

§ 64. Vorbedingungen des allgemeinen Basentrennungs-Verfahrens	197
§ 65. Tabellen-Erläuterung	198

Dritter Abschnitt:

Trennung und Bestimmung der wichtigsten Säuren.

	Seite
§ 66. Gruppen-Eintheilung der Säuren	211
§ 67. Bestimmung der Säuren der ersten Gruppe. (Arsensäure, arsenige Säure, Chromsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Fluorwasserstoffsäure.) . .	212
§ 68. Bestimmung der Säuren der zweiten Gruppe. (Chlor-, Brom-, Iod-, Cyan- und Schwefelwasserstoffsäure.)	220
§ 69. Bestimmung der schwefligen und unterschwefligen Säure neben Schwefelalkalien	223
§ 70. Bestimmung der Säuren der dritten Gruppe. (Salpetersäure und die Säuren des Chlors, Broms und Iods.)	225
§ 71. Ueber die Bestimmung von Weinsäure und Citronensäure bei Gegenwart verschiedener Basen und Säuren und in den Fruchtsäften	226
§ 72. Schlussbemerkungen zu den maassanalytischen Trennungs-Methoden	235

Dritter Theil.Anleitung zur quantitativ-analytischen Untersuchung
technisch wichtiger Stoffe.

Einleitung	241
§ 73. Pottasche	246
§ 74. Soda	247
§ 75. Kochsalz	249
§ 76. Analyse der Seifen	249
§ 77. Salpeter	252
§ 78. Analyse des Schiesspulvers	253
§ 79. Schlempe-Kohle	254
§ 80. Schwefellebern	258
§ 81. Untersuchung der Bleichsalze (Chlornatron, Chlorkalk, Chlor- magnesia)	260
§ 82. Gips	262
§ 83. Kesselstein	263
§ 84. Knochenmehl	264
§ 85. Knochenkohle (Spodium)	266
§ 86. Analyse der Phosphorite, Koprolithe und des Superphosphats .	268
§ 87. Die Alaune und Thonerdesalze des Handels	271
§ 88. Chromeisenstein	276

	Seite
89. Technisch wichtige chromsaure Salze. (Chromsaures Kali, Kupfer- und Bleioxyd.)	278
§ 90. Braunstein-Bestimmung	279
§ 91. Analyse der Eisenerze	283
§ 92. Schwefelkies	288
§ 93. Galmei-Untersuchung	291
§ 94. Kieselzinkerz	292
§ 95. Zinkblende	292
§ 96. Bleiglanz	293
§ 97. Kupfererze	294
§ 98. Zinnerze	298
§ 99. Zinnober	298
§ 100. Bestimmung des Arsens und Antimons in Erzen	299
§ 101. Quantitative Analyse einiger Metall-Legirungen	302
§ 102. Untersuchung der wesentlichen Beimengungen der gebräuch- lichsten Metalle	307

Anwendung der Maassanalyse auf die Bestimmung einiger
organischen Substanzen.

§ 103. Essig-Untersuchung	311
§ 104. Weinsäure und Weinstein	312
§ 105. Harn-Untersuchung	315
§ 106. Zucker-Bestimmung	314
§ 107. Guano	320
§ 108. Gerbsäure	322
§ 109. Untersuchung des Wassers in Hinsicht auf seinen technischen Gebrauch	324

A n h a n g.

Tabellen.

I. Tabelle der Aequivalent-Zahlen der chemischen Elemente	336
II. Tabelle der constanten Factoren φ zur Berechnung zweier Kör- per durch indirecte Analyse	337
III. Tabelle zur Berechnung derjenigen oxydimetrischen und iodo- metrischen Bestimmungen, bei denen der gesuchte Körper nicht direct titrirt, sondern durch die äquivalente Eisen- oder Iod- Menge ermittelt wird	339

	Seite
IV. Tabelle zur Uebersicht der Bestimmungs-Formen und Bestimmungs-Methoden der wichtigsten in diesem Buche behandelten Metalle, Nichtmetalle und Säuren	340
V. Tabelle des Gehaltes an wasserfreier Schwefelsäure bei verschiedenem specifischen Gewichte der verdünnten Säure nach Otto. Temperatur 15° C.	342
VI. Tabelle über den Gehalt an wasserfreier Salpetersäure (NO ⁵) bei verschiedenem spec. Gewicht der verdünnten Säure nach Ure. Temperatur 15° C.	343
VII. Tabelle über den Gehalt an Chlorwasserstoffsäure bei verschiedenem spec. Gewicht der wässrigen Salzsäure nach Ure. Temperatur 15° C.	344
VIIIa. Tabelle über den procentischen Gehalt des Ammoniakwassers an NH ³ bei verschiedenem spec. Gewicht nach Otto. Temperatur 16° C.	345
VIIIb. Tabelle über den Gehalt an Ammoniak in stärkerem Ammoniakwasser nach Davy	345

Alphabetisches Register	346

Einleitung.

Die analytische Chemie beschäftigt sich wie bekannt mit dem Nachweis (qualitative Analyse) und dem Mengen-Verhältniss (quantitative Analyse) der in einer Substanz enthaltenen chemischen Stoffe. Ausgebildet ist die chemische Analyse nur für unorganische Körper, und wenn auch bereits eine Anzahl guter Methoden für die Untersuchung organischer Substanzen ermittelt worden sind, so genügen diese doch bei weitem nicht, um ein System der chemischen Analyse, wie es für die unorganische Chemie existirt, darauf zu basiren.

Es ist eigenthümlich, aber doch ganz naturgemäss, dass sowohl für die qualitative als auch für die quantitative Analyse nur zwei Grundprincipien existiren und überhaupt nur denkbar sind, aus welchen für jeden dieser Haupttheile der analytischen Chemie zwei Systeme hervorgingen.

So diene bei der qualitativen Analyse als das eine Grundprincip: das verschiedene Verhalten der Stoffe zu Reagentien in wässriger Lösung, welches man auch die Analyse auf nassem Wege genannt hat; als das andere: das Verhalten der Stoffe in der Glühhitze (Analyse auf trockenem Wege oder auch pyrochemische Analyse) dazu, um zwei ganz verschiedene analytische Systeme zu begründen.

Die qualitative Untersuchung auf nassem Wege hatte, als das ältere System, schon eine so hohe Ausbildung erreicht, dass die wieder bearbeitete pyrochemische Analyse fast entbehrlich schien. Man wandte die letztere deshalb nur gewissermassen als Hilfsmittel bei der nassen Untersuchung an. Vor einigen Jahren hat aber Bunsen gezeigt, welcher bedeutenden Anwendung auch die pyrochemische Untersuchung fähig ist, so dass man nach Bunsen's Verfahren beinahe vollständige qualitative Analysen auf pyrochemischem Wege ausführen kann, und dabei noch den Vorteil hat, rascher und oft

auch sicherer als auf nassem Wege zum Ziele zu gelangen. Es ist deshalb gar nicht undenkbar, dass bei weiterer Ausbildung die pyrochemische Analyse die qualitativen Methoden auf nassem Wege wenn nicht verdrängen, so doch ersetzen wird. Es haben also beide Principien, auf denen ein System der qualitativen Analyse begründet werden kann, gleiche Berechtigung, und es hängt nur von der grösseren und geringeren Anwendbarkeit der Methoden und der sich hierbei bietenden Sicherheit ab, um das eine oder das andere System zu bevorzugen; dagegen ist ein anderes Princip als das der trockenen oder nassen Untersuchung als Basis für die qualitative Analyse undenkbar.

Ganz ähnlich verhält es sich mit der ebenfalls von zwei Grundprincipien ausgehenden quantitativen Analyse, welche die Zusammensetzung der Substanz als bekannt voraussetzt und nur das Mengenverhältniss der Bestandtheile zu ermitteln hat.

Die Gewichtsbestimmung einer Substanz kann nur nach zwei Principien, nämlich auf physikalischem und auf chemischem Wege erfolgen. Die physikalische Gewichtsbestimmung geschieht mit der Wage, die chemische mit der Bürette.

Denken wir uns z. B. es wäre in einem Gemenge von kohlen-saurem und schwefelsaurem Baryt zu ermitteln, wie viel kohlen-saurer Baryt in dem Gemisch enthalten ist, so gelangt man hierzu auf zweierlei Weise. Man wägt 1 Gramm des Gemisches ab, löst mit Salzsäure den kohlen-sauren Baryt darin auf und filtrirt. Das Ungelöste ist schwefelsaurer Baryt. Man trocknet ihn, verbrennt das Filter, glüht den schwefelsauren Baryt gelinde und wägt ihn. Zieht man sein Gewicht von 1 Gramm ab, so ergiebt der Rest die Menge des kohlen-sauren Baryts. Auf diese Weise erfährt man durch zwei Wägungen, also auf physikalischem Wege, das Gewicht des kohlen-sauren Baryts. Um es auf chemischem Wege zu finden, würde man folgendermaassen arbeiten.

Man löst den kohlen-sauren Baryt wiederum in Salzsäure, jedoch in einer Säure, deren Gehalt an Chlorwasserstoff pro Cubikcentimeter genau dem Atomgewicht von HCl in Milligrammen entspricht und die mit einer Ammoniakflüssigkeit so übereinstimmt, dass 1 CC. Säure 2 CC. Ammoniak genau sättigen. Von dieser Säure nimmt man also ein bestimmtes Maass, welches ausreicht, den kohlen-sauren Baryt zu lösen, und erwärmt dann zum Sieden, um alle Kohlensäure auszutreiben. Setzt man jetzt ein paar Tropfen blaue Lackmus-Tinktur hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit roth,

als Beweis, dass man mehr Salzsäure zugesetzt hat, als zur Lösung des kohlensauen Baryts und zur Bildung von Chlorbaryum erforderlich war. Man bestimmt nun diesen Säure-Ueberschuss dadurch, dass man so viel von der erwähnten Ammoniakflüssigkeit aus einer in $\frac{1}{10}$ CC. getheilten Röhre (Quetschbahn-Bürette) zufließen lässt, bis die Flüssigkeit gerade blau wird. Die dazu verbrauchten Cubikcentimeter Ammoniak werden notirt. Zieht man die Hälfte derselben von der angewandten Salzsäure ab, so ergibt der Rest diejenige Menge Salzsäure, welche chemisch nothwendig ist, um den kohlensauen Baryt in Chlorbaryum zu verwandeln und zu lösen. Da nun 1 CC. der Salzsäure 1 Atom HCl. in Milligrammen enthält und 1 Atom HCl wiederum 1 Atom kohlensauen Baryt in Chlorbarium verwandelt, so entspricht 1 CC. Salzsäure einem Atom kohlensauem Baryt in Milligrammen oder 98 Milligrammen BaOCO^2 ; mithin bestimmt der gefundene Salzsäure-Rest das Gewicht des kohlensauen Baryts in der untersuchten Substanz.

Man hat also den kohlensauen Baryt nicht mit gewöhnlichen Gewichten, sondern mit seinem Atomgewicht gewogen, und hat in Folge dessen keine Wage, sondern einen Mess-Apparat, eine Bürette, angewandt.

Die erste Methode der quantitativen Untersuchung nennt man die gewichtsanalytische, die letztere die maassanalytische. Die Gewichtsanalyse war viel eher ausgebildet, als die Maass-Analyse, deren Entstehung wir entschieden Friedrich Mohr zu verdanken haben; weil er zuerst durch bedeutende Verbesserungen an Methoden und Apparaten der Maass-Analyse, welche vor ihm nur sehr wenige Verfahren und unvollkommene Geräthschaften aufzuweisen hatte, eine wissenschaftliche Basis begründete. Sein Buch über diesen Gegenstand bleibt auch jetzt noch, nachdem Fr. Mohr leider schon seit Jahren der Menschheit entrückt ist, das bedeutendste Werk über Maass-Analyse und ein dauerndes Denkmal seines unsterblichen Autors.

Die Maass-Analyse, auch Titrir-Methode genannt, hat vor der Gewichtsanalyse mehrere wesentliche Vorzüge. Während die Gewichtsanalyse verlangt, dass der zu ermittelnde Stoff in einer bestimmten Verbindung in trockener Form vorliege, gestattet die Maass-Analyse meist auch in Gegenwart vieler anderer Substanzen einen Körper seiner Menge nach zu bestimmen. Sie macht deshalb viele Trennungen, welche die Gewichtsanalyse erfordert, entweder entbehrlich, oder lässt es zu, dieselben wesentlich zu vereinfachen. In Folge dessen führt die maassanalytische Untersuchung fast immer

viel rascher als die gewichtanalytische zum Ziele. Hinsichtlich der Genauigkeit übertreffen die Mess-Methoden sehr oft die Gewichts-Analysen; namentlich gestatten die ersteren die genaue Bestimmung viel kleinerer Mengen, als die letzteren, bei denen unter solchen Umständen das Gewicht der Filter-Aschen sehr störend ist. Endlich geben die Titrir-Methoden auch in minder geübten Händen sehr gute Resultate, was bei Gewichts-Analysen nicht der Fall ist; und da man, einige seltene Körper ausgenommen, alle gewichtanalytische bestimmbaren Substanzen auch titrimetisch ermitteln kann, so ist bereits die Zeit gekommen, wo die Titrir-Methode die Gewichts-Analyse, sowohl bei wissenschaftlichen, als aber auch ganz besonders bei technischen Analysen (welche oft eben so grosse Genauigkeit, jedoch viel rascheres Arbeiten als es die Gewichts-Analyse gestattet, beanspruchen) immer mehr verdrängt.

Die Gewichts-Analyse zerfällt in die beiden Hauptcapitel: Bestimmungs- und Trennungs-Methoden. Die ersteren lehren, wie der zu ermittelnde Körper in eine wägbare Form von bestimmter Zusammensetzung gebracht wird, sobald er von anderen, diese Zusammensetzung benachtheiligenden Stoffen getrennt ist; die letzteren behandeln die Methoden, nach denen solche Trennungen ausgeführt werden können.

In der Maass-Analyse hat man bisher nur die Beschreibung der maassanalytischen Bestimmungs-Methoden im Auge gehabt und die Trennungen, wo solche erforderlich waren, nach dem System der gewichtanalytischen Trennungs-Methoden vorgenommen. Jemehr aber die Titrir-Methode sich erweitert, um so fühlbarer wird auch das Bedürfniss, besondere, für die Maass-Analyse geeignete Trennungs-Methoden zu besitzen; weil die gewichtanalytischen in der Regel die Arbeit unnöthig compliciren.

Eine gewichtanalytische Trennungs-Methode muss durch viele Umwege eine vollkommene Trennung des zu bestimmenden Körpers erreichen; für eine maassanalytische Trennungs-Methode genügt es meist, den Körper nicht von allen ihn begleitenden Substanzen zu isoliren, sondern ihn nur in eine, zu seiner Titrirung geeignete Form zu bringen, wobei die Anwesenheit vieler anderer, selbst ähnlicher Substanzen häufig ohne Einfluss ist. Man ersieht, dass in Folge dieser verschiedenen Grundlagen eine maassanalytische Trennungs-Methode in der Regel weit einfacher als eine gewichtanalytische sein, also auch die Arbeit selbst weniger in die Länge ziehen muss.

Bei der reichen Literatur über Maass-Analyse, welche sich jedoch nur auf die Beschreibung der einzelnen Titrir-Verfahren beschränkt, hätte mich die Ausbildung der maassanalytischen Trennungsmethoden, welche stets meine Hauptaufgabe für dieses Werk geblieben ist, veranlassen können, nur diese Trennungsmethoden zu beschreiben. Da ich jedoch gerade durch meine maassanalytischen Trennungs-Verfahren in den Stand gesetzt wurde, die Titrir-Methode zu einer selbständigen quantitativen Analyse zu gestalten und als ein umfassendes analytisches System zu entwickeln, so habe ich auch in diesem Buche das Ganze in den drei Haupttheilen: maassanalytische Methoden, Trennungen und technische Analysen, welche durch mancherlei neue Beobachtungen und Arbeiten vermehrt wurden, darzustellen mich bestrebt. Bei den maassanalytischen Methoden kommt es nicht bloß darauf an, dass sie in chemischer Beziehung genaue Resultate ermöglichen; es kommt dazu auch die Ausführung der Messung. Ebenso wichtig als für den Gewichts-Analytiker die genaue Uebereinstimmung seiner Gewichts-Stücke und die Empfindlichkeit der Wage ist, ebenso bedeutungsvoll ist für die Titrir-Methoden, dass man richtige Instrumente (Büretten und Pipetten) und genaue Titerflüssigkeiten besitze und letztere in nicht zu kleiner Menge in jedem Falle verbrauche. Es ist leicht einzusehen, dass die Messungen (also auch die Resultate) bei den gegebenen Mess-Instrumenten um so genauer ausfallen müssen, je mehr Flüssigkeit zu messen ist. Aus diesem Grunde habe ich diesen Cautelen, also dem richtigen Messen und Titriren, ein besonderes Capitel gewidmet, dessen aufmerksame Beachtung dem Lernenden um so angelegentlicher empfohlen werden muss, als es gewissermaassen als Fundamental-Gesetz für alle Titrirungen gelten kann.

Die Trennungsmethoden zerfallen für die Metalle in die zwei Haupttheile „Gruppen-Trennung“, und „Bestimmungen ohne Gruppen-Trennung“. Beide setzen die Kenntniss der maassanalytischen Methoden welche ihnen vorhergehen, voraus. Ebenso verlangt der zweite Theil der Trennungsmethoden (Basenbestimmung ohne Gruppen-Trennungen), dass man mit den chemischen Verhältnissen, welche in den vorhergehenden Gruppen-Trennungen erörtert sind, vertraut sei und überhaupt schon einige Uebung darin erlangt habe. Alsdann wird man gewiss mit Vorliebe die Vortheile, welche diese allgemeinen Trennungsmethoden bieten, benutzen.

Gerade in der Kenntniss der umfassendsten Trennungsmethoden liegt ja der Schwerpunkt für die Ausführung von Untersuchungen

Einleitung.

technischer Stoffe, bei denen alsdann nur noch die Stoffkenntniss als neuer belehrender Theil hinzutritt.

Es ist deshalb nicht genug anzuempfehlen, dass der Lernende sich bestrebe, bei maassanalytischen Untersuchungen stets die allgemeinen Methoden ganz besonders im Auge zu behalten und zu durchdenken; dann wird es ihm leicht werden, in speciellen Fällen auch ohne besonderes Nachschlagen schnell das Richtige zu treffen und positive Kenntnisse statt eingelernter Recepte zu erlangen.

Möge meine Arbeit, bei der grossen Wichtigkeit, ja Unumgänglichkeit der Maass-Analyse für die so hohe Ansprüche machende Technik, dazu beitragen, dass dieser Zweig der Chemie sich immer mehr Geltung verschaffe, und es zu den grössten Seltenheiten gehöre, dass selbst in berühmten Laboratorien ausgebildete Chemiker durch die Vernachlässigung der Titrir-Methode als technische Analytiker unbrauchbar erscheinen.

Erster Theil.

Die maassanalytischen Methoden.

Erster Abschnitt.

Die maassanalytischen Methoden im Allgemeinen. — Instrumente für die maassanalytischen Arbeiten. — Probe-Flüssigkeiten.

§ 1.

Die maassanalytischen Methoden im Allgemeinen.

Die Maass-Analyse bestimmt die Gewichts-Mengen der in chemischen Verbindungen enthaltenen Körper durch Messen, indem sie ermittelt, wie viel Volumina einer Flüssigkeit von bekanntem Gehalt erforderlich sind, um in der zu untersuchenden Lösung einen bestimmten chemischen Process (Sättigung, Oxydation, Fällung) vollständig und dabei der theoretischen Menge entsprechend zu beenden. Man bedient sich dazu sogenannter Probe-Flüssigkeiten, das sind Auflösungen, welche eine bekannte Menge des aufgelösten Körpers in einem bestimmten Volumen enthalten. Indem man diese Probe-Flüssigkeiten dem zu untersuchenden Körper (welcher sich ebenfalls in Lösung befindet) tropfenweise hinzufügt, treten zuletzt gewisse Erscheinungen ein, an welchen man erkennt, ob die zur Bestimmung des zu untersuchenden Körpers nöthige Menge Probe-Flüssigkeit zugesetzt worden ist oder nicht. Diese Erscheinungen sind wesentlich folgende:

Es tritt eine Farbenänderung ein, oder

Es entsteht ein Niederschlag.

Zum Theil lassen sich diese Erscheinungen in der Flüssigkeit selbst erkennen. Ist dies nicht der Fall, so untersucht man mit einer aus ihr entnommenen Probe, ob diese mit gewissen Reagentien Farbenercheinungen oder Niederschläge hervorbringt.

Die Farbenercheinungen können natürlich sehr verschiedene Ursachen haben; nichtsdestoweniger lassen sich ganze Reihen von maassanalytischen Methoden auf ein und dieselbe Ursache, welche die Farbenercheinung bedingt, zurückführen. So giebt es eine grosse

Zahl Methoden, bei denen der rothe und blaue Farbenwechsel des Lackmus-Farbstoffs, je nachdem saure oder alkalische Flüssigkeiten auf ihn einwirken, zur Bestimmung der zu untersuchenden Substanzen dient; und da alle sich hierauf gründenden Methoden auf die Ermittlung freier Basen oder Säuren abzielen, so bezeichnet man sie als die Methoden der Alkalimetrie und Acidimetrie.

Andere maassanalytische Methoden benutzen zur Erkennung des Endes einer Titrirung die blaue Farbe der Iodstärke, und da bei allen diesen Methoden der zu prüfende Körper mit freiem oder gebundenem Iod behandelt wird, so nennt man sie iodometrische Methoden.

Die dritte Reihe von Verfahren, bei denen ebenfalls die Farbenercheinung in der Flüssigkeit selbst, an einem Ueberschuss von übermangansaurem Kali erkannt wird, und bei denen eigentlich nur der Sauerstoff, welchen dieser Körper an gewisse Substanzen abgiebt, als Grundlage des ganzen Systems dient, fasst man unter dem Namen der oxydimetrischen zusammen.

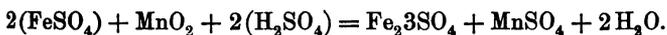
Endlich giebt es eine Anzahl maassanalytischer Methoden, bei denen der zu prüfende Körper durch eine Probe-Flüssigkeit aus seiner Lösung ausgefällt wird und man zu bestimmen hat, wie viel von derselben zur vollständigen Fällung erforderlich ist, oder was dasselbe ist, der Punkt der beendigten Fällung genau festgestellt werden muss. Solche Methoden nennt man Fällungs-Analysen.

Die Fällungs-Analysen bieten nur in wenigen Fällen die Annehmlichkeit, den Endpunkt der Titrirung durch eine Farbenercheinung in der Flüssigkeit selbst zu beurtheilen; weit häufiger hat man sich dabei eines Indicators zu bedienen, in dem man einen Tropfen der Flüssigkeit auf einer Porzellanplatte mit einem Reagens zusammenbringt und an der eintretenden Farbenercheinung den Endpunkt der Titrirung erkennt. Solche Analysen, die Fr. Mohr passend Tüpfel-Analysen nennt, sind recht brauchbar, wenn man dabei keine besonderen Filtrationen nöthig hat, und führen bei einiger Uebung fast ebenso rasch und sicher als die Methoden, bei denen die Färbung in der Flüssigkeit selbst eintritt, zum Ziele. Alle anderen Arten von Fällungs-Analysen dagegen, bei denen ohne Hilfe einer Farbenercheinung der Punkt der vollendeten Fällung ermittelt wird, bieten weniger Sicherheit und sind meist (selbst bei sich so rasch wie Chlorsilber absetzenden Niederschlägen) sehr zeitraubend.

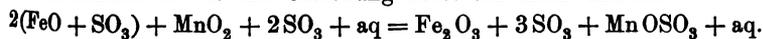
Aus diesem Grunde habe ich in diesem Buche, welches keine

maassanalytische Encyklopädie, sondern blos sichere und einfach ausführbare Methoden bieten soll, nur solche Verfahren beschrieben, bei denen stets eine auftretende farbige Enderscheinung eine scharfe Titrirung gestattet. Nichtsdestoweniger reichen, wie ich zeigen werde, die hierin enthaltenen Methoden völlig aus, um alle häufigeren Stoffe damit zu bestimmen, ohne dabei eine grössere Zahl Probe-Flüssigkeiten zu erfordern, als für die Verfahren der Alkalimetrie, Iodometrie, Oxydimetrie und die auf der Silber- und Phosphorsäure-Bestimmung beruhenden unbedingt nothwendig sind.

Schliesslich bemerke ich gleich hier, dass ich in diesem Buche die für die analytische Chemie viel geeigneteren alten Formeln und Atomgewichte ($H=1$; $O=8$) beibehalte. Die Maassanalyse wird heut zu Tage so allgemein angewandt, dass sehr häufig nicht blos eigentliche Chemiker, sondern auch Kaufleute, Ingenieure, Beamte sich damit beschäftigen. Welche Schwierigkeiten muss es nun solchen Lesern bereiten, folgenden Process nach moderner Schreibart zu verstehen:



Vor lauter SO_4 (das allerdings noch Niemand gesehen hat) sieht man gar nicht, wo der Sauerstoff des MnO_2 hingekommen ist. Wie viel deutlicher ist da die Gleichung nach der alten Theorie:



Hier erkennt man sofort, dass nur ein O am Mn geblieben, das andere aber an das Eisenoxydul getreten ist und es zu Fe_2O_3 oxydirt hat. Vielleicht ist's auch wirklich so; denn — es stimmt mit der chemischen Wärmetheorie. Doch das gehört nicht hierher.

§ 2.

Instrumente für die maassanalytischen Arbeiten.

a. Büretten.

Das wichtigste Messinstrument, dessen man sich fast bei jeder maassanalytischen Untersuchung bedient, ist die Bürette (s. Fig. 1). Sie besteht aus einer cylindrischen Glasröhre, welche je nach Erforderniss in Fünftel- oder Zehntel-Cubikcentimeter getheilt ist. Für die meisten Arbeiten sind Büretten von 20—30 CC., in nicht zu enge $\frac{1}{10}$ CC. getheilt, die passendsten. Am unteren Ende der nebenstehend abgebildeten Quetschhahn-Bürette wird eine circa 3 Cm. lange, 3 Mm. weite nicht zu dünnwandige Kautschukröhre befestigt und in diese eine zu einer Spitze ausgezogene Glasröhre gleicher Länge eingeschoben.

Die Kautschukröhre wird durch eine Klemme oder einen Quetschhahn (s. Fig. 2) geschlossen. Dieser kann durch einen Druck auf die Platten beliebig geöffnet werden. Sobald man nachlässt, schliesst sich die Oeffnung wieder.

Fig. 1.

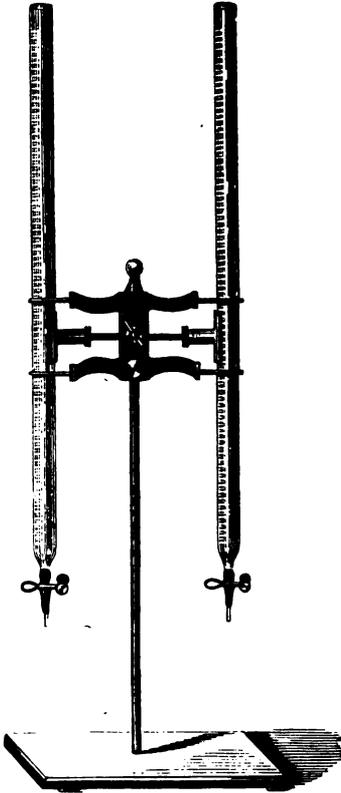
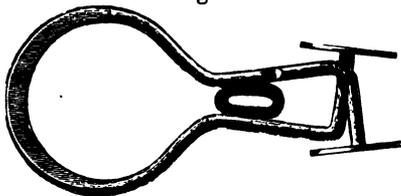


Fig. 2.



Diese Bürette wird an einem passenden Stativ befestigt, von denen ich nach langem Gebrauch das in Fig. 1 abgebildete, welches von Köhler herrührt, als das beste und auch eleganteste bezeichnen muss; weil es sowohl eine sehr solide Befestigung der Bürette gestattet, als auch im Gegensatz zu allen anderen Stativen keinen Theilstrich der Bürette verdeckt und damit eine grosse Unbequemlichkeit bei vielen Titirungen vollkommen beseitigt.

Beim Gebrauch der Bürette wird sie zweckmässig genau bis auf den obersten Theilstrich 0 mit der Probe-Flüssigkeit angefüllt. Um dies zu ermöglichen, giesst man sie voll, öffnet dann den Quetschhahn und lässt soviel Flüssigkeit heraus, bis das Niveau auf 0 steht. Es kann nicht genug empfohlen werden, alle Luftblasen, welche namentlich bei zu weiter Oeffnung der Spitze des unteren Röhrchens darin bleiben, zu vermeiden, weil diese Anlass zu dem lästigen Nachtropfen geben. Dies wird jedoch nicht geschehen, wenn die Spitze nicht zu weit ist und beim Ein-

stellen auf 0 der Quetschhahn zuerst rasch ganz geöffnet und wieder geschlossen wird, damit alle Luft aus dem Röhrchen entweicht. Ebenso gewöhne man sich daran, niemals beim Füllen der Bürette die zu untersuchende Flüssigkeit darunter zu stellen und ehe dies geschieht,

erst sorgfältig etwa übergossene Flüssigkeitstheilchen von der Bürette und dem Stativ mit Filtrirpapierschnitzeln abzuwischen. Endlich empfiehlt es sich auch, die Quetschhahn-Büretten, namentlich wenn sie, wie dies ja in technischen Laboratorien meist geschieht, längere Zeit gefüllt bleiben, mit einer Glas-Kappe (am einfachsten einem Reagensglase) zu bedecken, um das Einfallen von Staub möglichst zu vermeiden.

Eine andere Art Bürette ist die von Gay-Lussac construirte Ausguss-Bürette (siehe Fig. 3). Diese besteht aus zwei communicirenden Röhren, von denen die eine (weitere) gerade, die andere (engere) oben hakenförmig umgebogen ist. Die Ausflussöffnung der engeren Röhre liegt tiefer als die obere Oeffnung der weiteren.

Bei Anwendung dieser Bürette wird dieselbe bis zum Theilstrich 0 der weiteren graduirten Röhre gefüllt; etwa in die engere Röhre hinein gekommene Luftblasen durch Saugen an der weiteren Röhre entfernt, und durch Neigen des Instrumentes die darin enthaltene Flüssigkeit tropfenweise aus der engeren Röhre in die zu untersuchende Lösung einfallen gelassen, oder durch das mit einem Stopfen darauf befestigte offene Röhrchen eingeblasen. Die verbrauchte Flüssigkeitsmenge wird an der graduirten Röhre bei verticaler Stellung der Bürette abgelesen.

Diese Bürette wird, wie Fig. 3 zeigt, auf einem Holz-Stativ befestigt. Sie wird in den Fällen vorzugsweise angewendet, wo man mit stark oxydirenden Körpern arbeitet, welche durch Kautschuk mehr oder weniger reducirt werden, wie Chamäleon, Iodlösung u. s. w.

Ausser den beiden hier beschriebenen Büretten hat man noch mehrere andere construiert, welche sich aber im Allgemeinen weniger brauchbar erwiesen haben. Auch hat man an den Quetschhahn-

Fig. 3.



Büretten einen Glashahn statt des Quetschhahns angebracht, doch habe ich diese Einrichtung, welche möglicherweise bei ganz bestimmten Dimensionen und trefflicher Ausführung das meist bei öfterem Gebrauch eintretende Rinnen der Tropfen vermeiden könnte, selten besser als die weit billigeren und minder zerbrechlichen Mohr'schen Quetschhahn-Büretten gefunden, weshalb ich darauf nicht weiter eingehen will.

Sehr wichtig für alle Titirungen ist das richtige Ablesen des Flüssigkeitsstandes in der Bürette. Dazu ist vor Allem erforderlich, dass dieses die Wage vertretende Instrument fest und möglichst lothrecht an dem Stativ befestigt sei. Ferner hat man vor jeder Ablesung erst etwa 1—2 Minuten zu warten, bis die noch an den leeren Glaswänden der Bürette hängenden Tropfen sich mit der darin vorhandenen Flüssigkeits-Maasse vereinigt und dadurch deren Niveau berichtigt haben.

Beim Ablesen selbst hat man, je nach dem die Bürette mit einer bis zur Undurchsichtigkeit gefärbten oder farblosen Flüssigkeit gefüllt ist, verschieden zu verfahren. Im ersteren Falle gilt der bei auffallendem Licht gegen ein recht weisses Blatt Papier betrachtete obere Rand des Flüssigkeits-Niveaus als deren eigentlicher Stand.

Im letzteren (also bei farblosen Flüssigkeiten) dagegen bezeichnet der gegen das durchfallende Licht gesehene untere dunkle Rand der Flüssigkeits-Oberfläche deren Niveau. Hierbei kann man ein weisses Blatt Papier wenige Millimeter höher als die Flüssigkeits-Oberfläche hinter die Bürette halten, wodurch deren unterer schwarzer Rand noch deutlicher hervortritt. In beiden Fällen aber halte man das Auge in möglichst gleicher Höhe mit dem Stande der Flüssigkeit und so nahe als es irgend die deutliche Sehweite gestattet.

Der sogenannte Erdmann'sche Schwimmer, durch welchen das Ablesen erleichtert wird, ist für weite Büretten von grossem Rauminhalt allerdings zu empfehlen, doch sind enge Büretten mit recht deutlichen Theilstrichen, wie sie vorzugsweise zum Titiren angewendet werden, dazu nicht geeignet und machen ihn überhaupt wegen genügend sicheren Ablesens entbehrlich.

b. Pipetten.

Ein anderes für die maassanalytischen Arbeiten ebenfalls sehr wichtiges Instrument ist die Pipette (s. Fig. 4—6). Sie dient lediglich dazu, um Flüssigkeitsmengen genau abmessen zu können. Die graduirte Pipette Fig. 4, welche meist zur Abmessung von 1—5 CC. dient und sogar in $\frac{1}{100}$ CC. getheilt, hergestellt wird, besteht

wesentlich aus einer cylindrischen, am unteren Ende zugespitzten graduirten Röhre. Man unterscheidet solche, deren Theilung so eingerichtet ist, dass man nur die Menge der ausgeflossenen Flüssigkeit, und andere, in denen man ausser dieser auch die darin enthaltene Flüssigkeitsmenge bestimmen kann. Erstere nennt man Ausfluss-, letztere Maass-Pipetten.

Fig. 4.

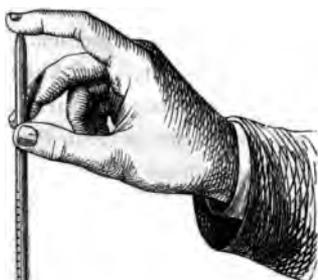


Fig. 5.



Fig. 6.



Beim Füllen dieser Pipette saugt man so viel Flüssigkeit in die Röhre ein, dass sie über den Theilstrich 0 steigt. Alsdann verschliesst man das Instrument oben mit dem Zeigefinger und lässt durch vorsichtiges Lüften desselben so viel Flüssigkeit austreten, bis der untere Rand des Flüssigkeitsniveaus genau auf 0 steht. Bei Anwendung der graduirten Pipette lässt man aus derselben die nöthige Flüssigkeit in der Art ausfliessen, dass man das Ende des etwas geneigten Instrumentes an die Glaswand des zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmten Gefässes anlegt, damit die durch Lüften des Zeigefingers

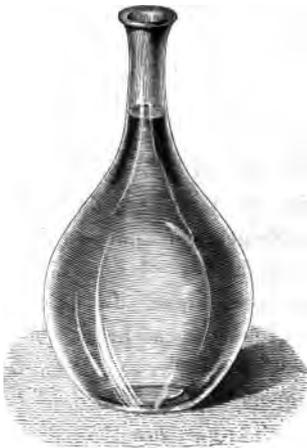
austretende Flüssigkeit nicht frei durch die Luft falle, sondern an der Glaswand heruntergleite.

Die Voll-Pipette (Fig. 5 und 6) hat nur eine einzige Marke, bis zu welcher sie zu füllen ist, um das auf derselben angegebene Flüssigkeitsvolumen zu enthalten. Sie findet am meisten Anwendung, um ein bestimmtes, nicht allzu kleines Flüssigkeits-Volumen genau von einem Gefäss in ein anderes zu übertragen und wird in sehr verschiedenen Grössen, von denen die zu 2, 5, 10, 20, 50 und 100 CC. die passendsten sind, angefertigt. Für 2 und 5 CC.-Pipetten ist die Form von Fig. 5, für grössere die von Fig. 6 zu empfehlen. Die Voll-Pipetten werden in der Regel, wie man es nennt, „auf Abstrich“ entleert und dem entsprechend bei ihrer Herstellung markirt. Man versteht darunter, dass man die bis an die Marke gefüllte Pipette beim Entleeren mit der Ausflussspitze an die innere Wand des Gefässes, in welches die Flüssigkeit gelangen soll, schräg anlegt und nachdem Alles ausgelaufen, daran abstreicht. Allerdings bleiben auch dann noch Flüssigkeits-Theilchen in der Pipette, die jedoch zu dem Maasse, welches sie besitzt, nicht gehören, wenn eben die Pipette auf Abstrich angefertigt ist. Es wäre also ein Fehler, etwa durch Ausblasen oder Nachspülen auch diesen kleinen Rest dem Ganzen hinzuzufügen.

c. Maass-Flaschen und Misch-Cylinder.

Die Maass-Flaschen sind Gefässe von der in Fig. 7 dargestellten Form. Man wendet sie in verschiedenen Dimensionen an, zu 1 Liter, $\frac{1}{2}$ Liter, 250 CC., 100 CC. u. s. w. Die Flaschen sind am Halse mit einer

Fig. 7.



Marke versehen, bis zu welcher man die Flüssigkeit einzufüllen hat, wenn sie das auf dem Gefässe angegebene Maass haben soll. Sehr zu empfehlen sind die mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehenen.

Die Maass-Flaschen dienen vorzugsweise zur Abmessung grösserer Flüssigkeitsmengen und zur Bereitung von Normalflüssigkeiten.

Einen ähnlichen Zweck haben die Mischgefässe (Fig. 8 u. 9). Es sind dies cylinderförmige Standgefässe, welche graduirt sind und an ihrer Oeffnung mit einem dicht eingeschliffenen Glas-

pfropfen geschlossen werden können. Sie dienen hauptsächlich zur Mischung zweier zu messender Flüssigkeiten bei der Titerstellung; sowie überhaupt zur Volumbestimmung. Da sie aber nicht so genaues

Fig. 8.



Fig. 9.



Ablesen als die Liter-Flaschen gestatten, so sind für grössere Volumina (250—500 CC.) nur solche zu empfehlen, die auf 5 CC., für kleinere (50—200 CC.) solche, die auf einzelne Cubikcentimeter deutlich getheilt sind.

§ 3.

Ueber die Vermeidung der Fehler bei der Ausführung von Flüssigkeits-Messungen und Titrirungen.

Maasse von mathematischer Genauigkeit kann nur die Natur, niemals der Mensch herstellen; und selbst der kostbare Meterstab des Pariser Archivs, welcher als Grundlage des nun fast in ganz Europa eingeführten und in der Wissenschaft längst benutzten metrischen Systems diente, ist kein mathematisch genaues Maass. Aber selbst

wenn uns absolut richtige Maasse zur Verfügung ständen, könnten wir noch lange nicht absolut richtig messen; denn abgesehen von der Individualität des Einzelnen und des von ihm begangenen sogenannten persönlichen Fehlers giebt es noch ein ganzes Heer von Fehlern, die in physikalischen und psychologischen Ursachen beruhen und deren Summe wir „Beobachtungsfehler“ nennen.

Auf mathematischem Wege, durch die sogenannte Methode der kleinsten Quadrate, kann man mitunter, namentlich bei astronomischen Beobachtungen, die Grösse dieser Fehler bestimmen und dabei stellt es sich heraus, dass ihr Werth im Vergleich zu der gemachten Messung ein äusserst geringer und daher selbst in den exactesten Arbeiten kaum in Betracht kommender ist.

Die wirklichen Beobachtungsfehler finden deshalb auch in der Chemie gar keine Berücksichtigung, wohl aber alle diejenigen, welche in der Methode und ihrer Ausführung liegen und bei weitem erheblicher als jene sind. Die Fehler einer analytischen Methode sind chemischen, die ihrer Ausführung physikalischen Ursprungs.

Wir betrachten hier nur die letzteren, physikalischen, welche jeder maassanalytischen Operation anhaften, und wollen sehen, wie wir dieselben relativ gut vermeiden können. Die chemischen Fehler der Methode werden wir da, wo sie von Belang sind, bei den betreffenden Titrir-Methoden erörtern.

Wie schon bemerkt, ist das metrische Maass und Gewicht fast in ganz Europa eingeführt. In der Chemie ist und bleibt es das bequemste und fast von allen Chemikern der Welt benutzte. Nur die Engländer können sich noch nicht von ihrem beinahe schlechtestem Maass- und Gewichtssystem trennen, und selbst in wissenschaftlichen Arbeiten fungiren immer noch hier und da ihre Grains und Gallons, von denen es bekanntlich zur möglichst grössten Complication zweierlei Arten giebt. Doch dies nur beiläufig.

Das metrische Gewicht (Gramm) und Hohlmaass (Liter), wie es zu chemischen Arbeiten verwendet wird, soll eigentlich möglichst richtig mit den betreffenden Urmaassen übereinstimmen; doch findet man in der Regel schon bei zweierlei Gewichtssätzen und noch mehr bei zwei Liter-Kolben verschiedener Herkunft kleine Abweichungen, welche möglichst zu reduciren das Bestreben unserer Mechaniker sein müsste. Da es sich aber für die analytische Chemie nicht um absolute, sondern um relative Zahlen handelt, indem wir ihre Ergebnisse als solche, nämlich als Procentsätze, vom Gewichte der untersuchten Substanz ausdrücken, so bedarf man nicht absolut, sondern

relativ richtiger, d. h. unter sich übereinstimmender Maasse und Gewichte. Es muss also z. B. das 1 Grm.-Stück wirklich genau 10 mal so schwer als das 0,1 Grm.-Gewicht, das Liter faktisch 100 mal den Inhalt der 10 CC. Pipette repräsentiren u. s. w. Andererseits muss aber 1 Liter destillirtes Wasser von der auf dem Gefäss angegebenen Temperatur*) (meist 15° C.) 1000 Grm., ein bis zur Marke damit gefüllter 100 CC. Kolben 100 Grm. wiegen, wenn relative Richtigkeit vorhanden sein soll.

Dies ist nun in der Regel nicht der Fall, sondern es finden meist kleine Abweichungen, namentlich in den Büretten, Pipetten und Liter-Gefässen statt. Um sie zu ermitteln, hat man einfach das Wasservolumen, welches sie fassen, auf einer feinen Wage zu wägen, wobei dann ebenso viel Gramme herauskommen sollen, als das Gefäss Cubikcentimeter anzeigt. Bei Büretten kann man in gleicher Weise auch die einzelnen abgelassenen CC. Wasser wägen und unter sich vergleichen.

Da uns nun aber hierbei überall Fehler begegnen, zu denen sich noch die der Methode hinzugesellen, so müssen wir eine zulässige bestimmte Fehler-Grenze ziehen. Wir lassen uns darin von der Erfahrung leiten und nehmen auf Grund derselben an, dass eine gute, wenn auch nicht äusserst exacte analytische Methode in der Regel etwa $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{5}$ % Fehler einschliesst und wir können sagen, einschliessen darf; zumal sehr häufig auch Analysen mit über $\frac{1}{2}$ % Fehler für technische Bedürfnisse vollkommen ausreichen.

Bei einer guten Titrir-Methode, welcher, wie wir schon in § 2 bemerkten, ein ganz präciser, den theoretischen Anforderungen entsprechender, chemischer Vorgang zu Grunde liegt, ist der eigentliche chemische Fehler der Methode (wie auch vorzügliche Arbeiten darüber beweisen) äusserst gering und würde bei solchen kaum auf $\frac{1}{10}$ % zu veranschlagen sein. Die Fehler, die aber dennoch entstehen, beruhen in der Unrichtigkeit der Maass-Flüssigkeiten, der Instrumente und namentlich in der Beendigung der Titrirung.

Setzen wir aber den chemischen Fehler der durch ungenaue Beendigung der Titrirung entsteht, auf $\frac{1}{10}$ %, so würde, wenn sich die Unrichtigkeit der Mess-Instrumente hinzuaddirte, $\frac{1}{10}$ % Fehler in den Instrumenten schon hinreichen, um $\frac{1}{5}$ % Gesamt-Fehler zu

*) Innerhalb 10 und 20° C. beträgt die Ausdehnung des Wassers pro Grad und Liter nur etwa 0,1 CC., ist also verschwindend klein, so dass ich es für ziemlich gleichgiltig für die Analysen halte, ob man 15° Grad oder 10° C. als Normal-Temperatur der Liter-Aichungen festsetzt.

verursachen; und wir müssten also eigentlich nur solche Maasse und Gewichte anwenden, deren Unrichtigkeit $\frac{1}{10}\%$ noch lange nicht erreicht.

Dies ist jedoch nicht bei allen Mess-Apparaten durchzuführen. Ein Liter-Gefäss kann allerdings leicht bis auf $\frac{1}{1000} = 1$ CC., ja bis auf 0,5 CC. richtig sein; eine 20 Cubikcentimeter-Pipette aber wird schwerlich mit weniger als 0,020 Milligr. Wasser-Differenz richtig entleert werden können; und ein einzelner CC. Wasser aus einer Bürette oder Pipette entlassen, wird mehr als um 1 Milligramm mit seinem richtigen Gewicht von 1 Grm. differiren. Wir sehen daraus schon, dass sich grosse Flüssigkeitsmengen relativ genauer als kleine messen lassen und können zufrieden sein, wenn Maasse unter 20 CC. auf $\frac{1}{5} - \frac{1}{10}\%$, grössere auf weniger als $\frac{1}{10}\%$ genau ausfallen. Dieses ist wenigstens zu erreichen.

Der Fehler der Mess-Instrumente kommt jedoch bei weitem nicht so in Betracht, als der, welchen die Beendigung der Titrirung veranlasst; weil kleine Abweichungen an den Büretten erst bei Verbrauch von mehr als 50 CC Titerflüssigkeit zur Erscheinung kommen, so dass gewissermaassen (natürlich bei nicht gar zu unrichtigen Instrumenten) das Ende der Titrirung, nicht aber die Mess-Instrumente den eigentlichen Hauptfehler ausmachen.

Dessen ungeachtet betrachten wir als Kriterium eines guten Mess-Instrumentes, dass seine Abweichung von der Norm $\frac{1}{5}\%$ nicht überschreite und wo möglich nur $\frac{1}{10}\%$ betrage. In den Gewichten können wir noch grössere Genauigkeit beanspruchen.

Ich habe nun zu erörtern, auf welche Weise bei der Beendigung der Titrirung der eigentliche Hauptfehler entsteht, und wie er möglichst zu reduciren ist.

Wir bedienen uns zu allen Titrirungen der Büretten; und zwar meist solcher, die in $\frac{1}{10}$ CC. getheilt sind. Die Ablesung kann daher nur in den Grenzen eines $\frac{1}{10}$ CC. differiren, d. h. wir sind im Stande, bis auf diese Grösse das verbrauchte Flüssigkeits-Volumen zu bestimmen. Allerdings lassen sich auch $\frac{1}{20}$ CC. abschätzen, doch sind solche Schätzungen ungenau.

Ein Tropfen aus einer Bürette entlassen, entspricht ungefähr $\frac{1}{20}$ CC. und obgleich manche Titrirungen auf 1 Tropfen genau beendet werden können, so kommen wir doch der Wahrheit näher, wenn wir sagen: beim Eintritt der Endreaktion (Farben-Erscheinung) einer exacten Titrirung ist man bis auf 2 Tropfen oder $\frac{1}{10}$ CC. im Unsichern. Hätte man demnach zu einer Titrirung im Ganzen

10 CC. verbraucht und nimmt diesen Irrthum von $\frac{1}{10}$ CC. an, so würde die Richtigkeit einer Analyse sich in den Grenzen eines Fehlers von 1 % bewegen. Wir sehen also, dass hierdurch tatsächlich ein zu grosser Fehler entstände, der die Genauigkeit auch der besten Methode in Frage stellt. Es ist aber klar, dass dieser Fehler um so kleiner wird, je mehr Flüssigkeit zum Titiren verwendet wurde. Denn bei 20 CC. würde ein Irrthum von $\frac{1}{10}$ CC. nur noch $\frac{1}{2}$ % Fehler ausmachen. Soll also der Fehler auf $\frac{1}{5}$ % reducirt werden, so müssen, vorausgesetzt, dass man die Titrirung recht sorgfältig beendigt, mindestens 50 CC. Probe-Flüssigkeit dazu verbraucht werden.

Man hat nun bei einzelnen Methoden vorgeschlagen, und findet es auch in Anwendung, die Titrirung mit zweierlei Probe-Flüssigkeiten auszuführen, indem man zunächst mit der stärkeren den grössten Theil, mit der zu ihr in bestimmtem Verhältniss stehenden schwächeren, das Ende der Titrirung vornimmt.

Ich kann jedoch hierin durchaus nicht den Vortheil, den eine einzige Flüssigkeit gewährt, finden; schon darum nicht, weil sehr viele Methoden einen bestimmten kleinen Ueberschuss verlangen, der also um so viel mehr Volumina beansprucht, je verdünnter die Flüssigkeit ist. Wir erreichen daher eine grössere Genauigkeit viel sicherer, wenn wir daran festhalten, dass wir stets so viel Substanz der Titrirung unterwerfen, dass dafür mindestens 50 CC. der betreffenden Probe-Flüssigkeit verbraucht werden. Hatte man in dieser Beziehung unrichtig geschätzt, so ist es am besten, einen zweiten Versuch zu machen, für den man auf Grund der ersten Titrirung mehr Substanz in Angriff nimmt, wenn es sich darum handelt, recht exacte Resultate zu bekommen. Sollte es nicht möglich sein, so viel Substanz zu verwenden, als 50 CC. der betreffenden Probe-Flüssigkeit entspricht, so bereitet man sich für diesen speciellen Fall eine zehnfach verdünnte Probe-Flüssigkeit, mit welcher man die Titrirung unter Verbrauch von mehr als 50 CC. vornehmen kann.

Um bei den Titrirungen, welche voraussichtlich über 50 CC. erfordern, die Büretten, welche meist nur 20—30 CC. fassen und in $\frac{1}{10}$ CC. getheilt sind, nicht mehrere Male füllen zu müssen und durch die dabei erforderlichen öfteren Ablesungen Fehler zu begehen, ist es sehr empfehlenswerth, gleich 50 CC. Probe-Flüssigkeit aus einer genauen Vollpipette zuzufügen und das zur Vollendung der Titrirung noch Fehlende aus der auf 0 eingestellten Bürette zuzutropfeln. Natürlich muss die Vollpipette mit der Bürette harmoniren.

Wir halten also daran fest, dass eine Titrirung um so richtiger ausfällt, je mehr Titer-Flüssigkeit sie erfordert, und betrachten auf Grund unserer Mess-Instrumente den Verbrauch von 50 CC. als Norm dafür. Damit ist aber nicht gesagt, dass wir bei praktischen Analysen bei jeder einzelnen Bestimmung diese Norm beibehalten (d. h. für jede Titrirung mindestens 50 CC. Titer-Flüssigkeit verbrauchen), vielmehr können wir sagen, je nach der Wichtigkeit, welche die genaue Bestimmung des einzelnen Körpers für uns hat, werden wir mehr oder weniger davon abweichen dürfen.

Denken wir uns z. B. wir hätten eine rohe Soda, welche 1% Kochsalz enthält, zu untersuchen, so ist es klar, dass, wenn es sich lediglich um die Alkalitäts-Bestimmung handelt, es völlig gleichgiltig ist, wenn wir bei der Kochsalz-Bestimmung mehr als $\frac{1}{5}\%$ Fehler begehen und etwa statt 1% 1,01% finden, also um ein ganzes Procent uns geirrt haben. Wir werden mithin in solchem Falle für die Alkalitäts-Bestimmung möglichst viel Titer-Flüssigkeit anwenden, also so viel Substanz abwägen, dass 50 CC. für deren Titrirung überschritten werden; für die Kochsalz-Bestimmung dagegen wird es nicht darauf ankommen, ob wir statt 50 CC. Probe-Lösung nur 10—20 verbrauchen können, es sei denn, dass gerade der Kochsalz-Gehalt den Hauptzweck der Untersuchung bilde. Wir können also sagen: die Norm, mindestens 50 CC. Titer-Flüssigkeit pro Titrirung zu verbrauchen, ist stets zu befolgen, wenn es sich um die Hauptzwecke der Untersuchung handelt, für unwesentliche Bestimmungen dagegen kann sie vernachlässigt werden. Es ist nun leicht einzusehen, dass Abweichungen von $\frac{1}{10}$, ja sogar $\frac{1}{5}\%$ in den Mess-Instrumenten — also namentlich bei den Büretten — bei weitem nicht so in Betracht kommen, als die Fehler, welche entstehen, wenn beim Titrieren zu wenig Titer-Flüssigkeit verbraucht wird.

§ 4.

Darstellung der Probe- und Normal-Flüssigkeiten im Allgemeinen.

Unter Normal- und Probe-Flüssigkeiten versteht man Lösungen, welche in einem bestimmten Volumen eine bekannte Gewichtsmenge gelöster Substanz enthalten. Diesen bekannten Gehalt der Probe-Flüssigkeit an gelöster Substanz nennt man Titer, und darnach die Verfahrensarten, mit diesen Flüssigkeiten quantitative Bestimmungen auszuführen, Titrir-Methoden.

In den meisten Fällen stellt man die Probe-Flüssigkeiten so,

dass sie in einem Liter das Atomgewicht des in ihnen gelösten Körpers in Grammen enthalten. So enthält beispielsweise die Normal-Salzsäure in einem Liter oder 1000 CC. das Atomgewicht von HCl in Grammen oder 36,5 Gramme Chlor-Wasserstoff.

Bei manchen Methoden ist es wünschenswerth, die Probe-Flüssigkeit, noch verdünnter anzuwenden. Dann bedient man sich einer Zehntel- und Hundertstel-Normal-Lösung, d. h. einer Normal-Flüssigkeit, welche 10- oder 100 fach durch Wasser verdünnt ist oder im Liter den zehnten, resp. den hundertsten Theil des Atomgewichtes des gelösten Körpers in Grammen enthält.

Diese bisher beschriebenen Probe-Flüssigkeiten nennt man auch eigentliche Normal-Flüssigkeiten. Sie empfehlen sich ungemein dadurch, dass man bei ihrer Anwendung nicht nöthig hat, eine Berechnung über die Beziehung zwischen den Atomgewichten des in der Normal-Lösung befindlichen und des zu untersuchenden Körpers anzustellen. Denn es ist einleuchtend, dass ein Cubikcentimeter einer Normal-Flüssigkeit, welcher das Atomgewicht des in ihr gelösten Körpers in Milligrammen enthält, wiederum von der zu untersuchenden Substanz eine äquivalente Menge freimachen oder binden muss. Ein Beispiel mag dies erläutern.

1 CC. Normal-Salzsäure, welches 36,5 Mgr. oder 1 Aequivalent HCl enthält, neutralisirt in einer Aetznatron-Lösung wiederum ein Aequivalent Aetznatron in Milligrammen oder 31,2 Mgr.; 2 CC. Normal-Salzsäure natürlich die doppelte Menge, 3 CC. die dreifache u. s. w. Man hat also nur nöthig, die Anzahl der zur Neutralisation einer gegebenen Aetznatron-Lösung verbrauchten Cubikcentimeter Normal-Salzsäure mit dem Atomgewicht des Aetznatrons 31,2 zu multipliciren, um die Gewichtsmenge des letzteren in der Lösung zu erfahren. Seit der Einführung der neuen Atomgewichte hat man wiederholt empfohlen, die Normal-Flüssigkeiten diesen entsprechend anzufertigen. Obgleich ich Anhänger der neuen Atomgewichte bin, kann ich mich doch nicht entschliessen, Normal-Flüssigkeiten auf ihrer Basis darzustellen. Einmal wird dadurch das Gesetz, welches sehr praktische Vortheile bietet, dass eine Normal-Flüssigkeit das Atomgewicht der Titer-Substanz in Grammen pro Liter enthalten soll, oft unausführbar; weil zumeist zu concentrirte und darum für Titirungen ungeeignete Lösungen entstehen, so dass man zu halb normalen Titer-Flüssigkeiten wieder zurückgreifen muss, die doch eigentlich nichts anders als die bisherigen Normal-Flüssigkeiten bedeuten. Dann aber ist es unbedingt einfacher, alle Stoffe als einwerthig zu betrachten, also auf

H=1 die Titer-Flüssigkeiten in Beziehung zu bringen. Stellt man z. B. die Salzsäure auf 2 werthigen kohlelsauren Kalk, dessen neues Atomgewicht 100 ist, ein, so entspricht 1 CC. derselben einem Atom Kalk, einem Atom Baryt u. s. w., dagegen 2 Atomen von Kali Natron Ammonium. Wozu diese, die Berechnung unnöthig erschwerende Modification? zumal eine Normal-Salzsäure, welche 100 Gramm kohlelsauren Kalk pro Liter sättigt, schon viel zu concentrirt ist, um nicht beim Kochen Verluste zu geben. Titirt man mit ihr ein Gramm Kreide, so bedarf man dazu nur kaum 10 CC.; um also genau zu arbeiten, muss man weit mehr als 1 Gramm Substanz jedesmal zur Untersuchung nehmen; dies ist aber oft ebenso unthunlich als unbequem, indem bei complicirter zusammengesetzten Stoffen, welche Trennungen erfordern, die Filtrationen offenbar um so zeitraubender werden, je mehr Substanz in Arbeit genommen wurde. Ich behalte also die alten Normal-Flüssigkeiten, welche sich auf Einheit des Wasserstoffes stützen, bei. Es entspricht mithin jedes Cubikcentimeter aller eigentlichen Normal-Lösungen 1 Mgr. Wasserstoff oder der äquivalenten Menge anderer Substanzen. Von dieser Regel bin ich nur bei den in die Kategorie der Phosphorsäure-Titrirungen fallenden Normal-Lösungen abgewichen, indem ich dieselbe auf 0,3 Aequivalente H einzustellen angab; weil alsdann jeder CC. einem Zehntel Aequivalent der Sesquioxide, Thonerde und Uranoxyd entspricht.

Ausser den eigentlichen Normal-Flüssigkeiten wendet man noch Probe-Lösungen an, deren Titer nach den Gewichtseinheiten des durch sie zu bestimmenden Körpers eingestellt ist. So bedient man sich zur Untersuchung der Silber-Lösungen einer Chlornatrium-Flüssigkeit, von welcher jedes Cubikcentimeter 5 oder 10 Mgr. metallisches Silber anzeigt. Ebenso gebraucht man Chamäleon-Lösungen, von denen jedes Cubikcentimeter 10 Mgr. metallisches Eisen in Eisenoxydul-Lösungen bestimmt. Natürlich können auch diese Probe-Flüssigkeiten je nach Bedürfniss um das Zehn- oder Hundertfache verdünnt werden, so wie man überhaupt dieselben nach den verschiedensten Mischungs-Verhältnissen anfertigen kann.

Wie man aber auch diese Verhältnisse wählen mag, immer ist es unbedingt nothwendig, den Titer der Probe-Flüssigkeit genau zu kennen; und von Zeit zu Zeit zu untersuchen, ob derselbe sich nicht geändert hat. Sollte dies der Fall sein, so muss man ihn aufs Neue bestimmen, um bedeutendere Fehler bei den Titrirungen zu vermeiden.

In Betreff der Bereitung der Normal- und Probe-Flüssigkeiten gilt im Allgemeinen Folgendes:

Besteht eine Normal-Flüssigkeit aus einer Lösung eines festen Körpers, so hat man vor allen Dingen dafür Sorge zu tragen, dass der zu lösende Körper chemisch rein und in einer Form sei, in welcher man seine chemische Zusammensetzung durch Wägen genau berechnen kann. Wollte man z. B. normal-kohlensaures Natron darstellen, so muss man das chemisch reine, doppelt-kohlensaure Natron vorher glühen, um sicher zu sein, alles Wasser und das zweite Atom Kohlensäure vollständig vertrieben zu haben. Dann erst kann man durch Wägen den Gehalt des Salzes an Aetznatron berechnen. Andere Körper wägt man in krystallisirtem Zustande, weil man so am sichersten ihre Zusammensetzung ermitteln kann. Dies gilt beispielsweise vom Chlor-Baryum, welches man als $\text{BaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, dem unter schwefligsauren Natron, welches man als $\text{NaOS}^2\text{O}^2\text{5aq}$ wägt, etc.

Zur Darstellung der Normal-Lösung wägt man die, zu einem Liter derselben erforderlichen Menge des zu lösenden Körpers ab, bringt denselben in ein Litergefäß und giesst etwas destillirtes Wasser von gewöhnlicher Temperatur (14 bis 15° C.) hinzu. Nach erfolgter Lösung füllt man allmählich unter starkem Umschütteln das Liter-Gefäß bis zur Marke. Zeigen sich in der Flüssigkeit noch einige Luftblasen, so lässt man diese durch längeres Stehen entweichen und ergänzt das Fehlende durch Nachgiessen von destillirtem Wasser.

Kleinere Quantitäten als ein halbes Liter Normal-Flüssigkeit darzustellen, ist nicht rathsam, weil dadurch etwaige, beim Wägen und Mischen entstandene Fehler vergrößert werden.

Um eine Normal-Lösung eines flüssigen Körpers zu bereiten, wie z. B. Normal-Salzsäure, kann man folgendermaassen verfahren:

Sobald man sich überzeugt hat, dass die Flüssigkeit chemisch rein ist, wird ihr specifisches Gewicht ermittelt, indem man entweder ein tarirtes 100-Grm.-Fläschchen damit füllt und wägt, oder $\frac{1}{4}$ -Liter-Gefäß tarirt, die Flüssigkeit bis zur Marke einfüllt und ihr Gewicht bestimmt. Genauer ist jedoch die Feststellung des specifischen Gewichts durch das 100-Grm.-Fläschchen. Die specifische Gewichtsbestimmung von Flüssigkeiten durch Araeometer ist zur Bereitung von Normal-Lösungen nur dann zulässig, wenn man mit Hilfe derselben noch genau die dritte Decimalstelle feststellen kann.*)

*) Diesem Zweck entsprechen einigermaassen die von mir angegebenen Densimeter, welche vielfach in chemischen Fabriken angewandt und von Primavesi in Magdeburg angefertigt werden. Die feineren dieser mit Thermometer versehenen Densimeter geben Differenzen von 0,0025 mit Leichtigkeit an, und gestatten Schätzungen bis zu 0,001 im sp. Gew.

Ist das specifische Gewicht der Flüssigkeit ermittelt, so bestimmt man aus der betreffenden, am Ende dieses Buches angefügten Tabelle ihren chemischen Gehalt. Dann misst man die für einen Liter Normal-Lösung nöthige Menge Flüssigkeit ab, giesst sie in ein Liter-Gefäss, und fügt so viel destillirtes Wasser hinzu, bis dasselbe bis zur Marke gefüllt ist.

Ein anderer noch genauerer und besserer Weg zur Darstellung von Normal-Lösungen aus Flüssigkeiten besteht darin, dass man die Menge des, in einem bestimmten Volumen derselben enthaltenen integrierenden Körpers analytisch ermittelt, und darnach die Flüssigkeit normirt. Bei der Beschreibung der Darstellung von Normal-Salzsäure, Chamäleon-Probe-Lösung etc. wird dies noch näher auseinandergesetzt werden, doch will ich schon hier bemerken, dass alle Normal-Flüssigkeiten nach ihrer Anfertigung auf ihre Richtigkeit geprüft werden müssen. Diese ein- oder mehrmalige Prüfung (welche auch dann vorzunehmen ist, wenn eine Flüssigkeit mehrere Wochen nicht controlirt wurde), geschieht entweder durch eine genau gewogene Menge eines festen Körpers, auf dessen Auflösung man die Probe oder Normal-Lösung wirken lässt und dadurch ihren Wirkungswerth (Titer) in der Titrirung feststellt, oder durch eine andere richtige Normal-Lösung, welche die entgegengesetzte chemische Wirkung als die zu controlirende ausübt. In beiden Fällen ist aus den im vorigen Paragraph erörterten Gründen darauf zu achten, dass bei dieser Prüfung mindestens 50 CC. der zu controlirenden Flüssigkeit für die Titrirung verbraucht werden müssen, um genaue Probe-Flüssigkeiten zu erhalten.

Die richtigen Probe- und Normal-Flüssigkeiten werden in passende mit Glasstöpseln verschliessbare Flaschen gegossen und an einem dunklen, staubfreien Ort aufbewahrt.

Speciellere Angaben über die Bereitung der Normal-Flüssigkeiten, sowie über andere maassanalytische Operationen werden bei Beschreibung der verschiedenen Titrir-Methoden gemacht werden.

§ 5.

Ueber das Filtriren.

Ogleich es weit über die Grenzen dieses Buches hinausgeht, die bekannten Handgriffe beim Abdampfen, Wägen, Glühen etc. eingehend zu beschreiben und ich in den Fällen, wo sich bei diesen Operationen besondere Cautelen als nothwendig herausstellen, sie bei der betreffenden Methode erwähnt habe, so hielt ich es doch für zweckmässig, auf

die Filtration, dieser allgemeinsten und oft recht zeitraubenden Manipulation schon darum näher einzugehen; weil bei maassanalytischen Arbeiten hierin andere, günstigere Grundsätze geltend sind, als bei der Gewichts-Analyse, und überdies der von mir hier zu beschreibende einfache Apparat wesentlich diese Operation beschleunigt.

In der Gewichts-Analyse ist man in den allermeisten Fällen gezwungen, einen abfiltrirten Niederschlag vollkommen auszuwaschen, damit er nach dem Trocknen, eventuell auch Glühen, als chemisch reine Substanz gewogen werden kann. Dieses minutiöse Auswaschen, welches besonders für schlecht filtrirende Niederschläge eine zeitraubende, die Geduld stark in Anspruch nehmende Arbeit ist, kann bei der Anwendung der Titrir-Methode meistens umgangen oder vermieden werden; weil eben, wie schon in der Einleitung bemerkt, die Titrirung einer Substanz nur selten deren chemische Reinheit erforderlich macht.

Wir können deshalb für die Filtrationen bei allen maassanalytischen Untersuchungen folgende beide Sätze zum Princip erheben:

- 1) Ein abfiltrirter Niederschlag, welcher titrirt werden soll, ist nur in dem Falle auszuwaschen, wenn die Flüssigkeit, aus welcher er gefällt wurde, solche Körper enthält, welche bei der Titrirung des Niederschlages einen Einfluss auf dieselbe ausüben würden.
- 2) Sollen in einer Flüssigkeit nach Abscheidung eines Niederschlages, ein oder mehrere darin gelöste Substanzen titrirt werden, so verdünnt man nach geschehener Fällung das Ganze auf ein bestimmtes grösseres Volumen, filtrirt durch ein trockenes Filter, verwendet dann gemessene Mengen des Filtrats zur Titrirung und berechnet deren Resultate aufs Ganze.

Zu 1 bemerke ich, dass die Beurtheilung, ob Körper, welche die Titrirung eines Niederschlages alteriren, sich in Lösung befinden, meist sehr leicht ist, wenn man die Eigenschaften der Probe-Flüssigkeit kennt, doch werde ich ausserdem in bedenklichen Fällen darauf aufmerksam machen.

Bei 2 versteht es sich wohl von selbst, dass nur dann mehrere Substanzen in einer Lösung titrirt werden können, wenn jede derselben nur auf eine bestimmte, nicht aber auf mehrere Probe-Flüssigkeiten einwirkt. Ferner aber ist zu beachten, dass das durch Verdünnung gewonnene grössere Flüssigkeits-Volumen mindestens 200mal so schwer sein muss, als der Niederschlag (wasserfrei gedacht) wäre. Schätzt man diesen also auf Grund der abgewogenen Substanz auf auf 1 Grm., so hat man mindestens auf 200 CC. zu verdünnen.

Befolgen wir diese Grundsätze bei der Filtration, so werden wir in den meisten Fällen viel Zeit und Mühe sparen können und auch bei schlecht filtrirbaren Substanzen von der langwierigen Arbeit des Auswaschens verschont bleiben.

Wie das Filtriren selbst auszuführen ist, ohne Verluste durch Eingiessen etc. zu haben, setze ich als bekannt voraus; nur das will ich erwähnen, dass ich kein Freund davon bin, bei einem zu titrirenden Niederschlage ausser demselben auch das Filter mit in das zur Filtration bestimmte Gefäss zu bringen, sondern es vorziehe, wenn irgend möglich, den Niederschlag völlig für sich allein vom Filter abzuspritzen. Falten-Filter sind deshalb in solchen Fällen nicht anwendbar.

Unsere gewöhnliche bekannte Filtrir-Einrichtung lässt in Bezug auf rasches Arbeiten oft recht viel zu wünschen übrig und man hat aus diesem Grunde sehr verschiedene Hilfsmittel empfohlen, von denen sich aber das Princip des Absaugens, welches namentlich Bunsen durch seinen bekannten Filtrir-Apparat, bei welchem die Luftverdünnung unter dem Filter durch eine Wassersäule bewerkstelligt wird, zur Anwendung brachte, als das zweckmässigste herausstellte.

Doch hat das Bunsen'sche Filter bei allen Vortheilen namentlich in der Zeitersparniss auch einige Nachtheile.

Bringt man z. B. feinkörnige Niederschläge auf ein solches Filter und arbeitet mit starker Luftverdünnung, so gehen dieselben vermöge des auf der Filterfläche lastenden Druckes leicht durch das Filter-Medium und trüben das Filtrat.

Ein anderer öfter eintretender Uebelstand liegt in dem Zerreißen des Filters an den den Platinrand berührenden Stellen. Sobald letzterer nur um ein Kleines verbogen ist, hat man dies stets zu befürchten.

Endlich ist der Bunsen'sche Apparat nicht transportabel, und wohl für grössere Laboratorien, nicht immer aber für den einzelnen Chemiker, dem grössere Massen fließenden Wassers nicht zur Verfügung stehen, anwendbar.

Alle diese Schattenseiten des sonst vortrefflichen Apparates können jedoch unter Beibehaltung desselben Principes (Filtration durch Luftverdünnung) bei meiner weit einfacheren Vorrichtung, die ich hier beschreibe, vermieden werden.

Die Anordnung meines Apparates ist wohl hinlänglich aus nebenstehender Figur 10 ersichtlich; ich füge daher nur die Grössen-Angaben hinzu, welche dabei wichtig sind. Die Flasche A hat etwa $\frac{3}{4}$ bis 1 Liter Inhalt; ihr Hals, worauf der doppelt durchbohrte Kautschuk-Stöpsel sitzt, 5—6 Cm. Weite. Der Glastrichter, welcher nach Ein-

satz des Filters die zu filtrirende Flüssigkeit empfängt, hat 6—7 Cm. Seite resp. Durchmesser. Die Weite seines Rohres dagegen darf nicht über 6 Mm. betragen. Das als Mundstück dienende Glasrohr m, welches durch einen Kautschuk-Schlauch mit dem rechtwinklig gebogenen Saugrohr verbunden ist, hat eine Länge von etwa 1 Dec. und eine Weite von 4—5 Mm. Der Quetschhahn q endlich kann je nach Bedürfniss auf den Kautschuk-Schlauch (zum Abschluss der äusseren Luft) oder auf das Rohr m (zum Eintritt derselben) geschoben werden.

Das Wichtigste aber für die Tauglichkeit des ganzen Apparates liegt, abgesehen von dem guten Verschluss aller Verbindungen und

Fig. 10.



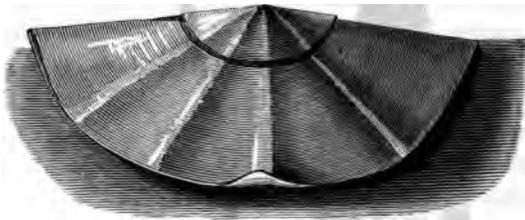
der richtigen Auswahl eines sich dem Filter gut anschliessenden Trichters, in der Herstellung des Filters selbst.

Dieselbe ist jedoch sehr einfach. Man schneidet zwei Filter, von welchen das eine der Trichter-Grösse entsprechend etwa 5—6 Cm., das andere dagegen nur 1—1½ Cm. (aber nicht weniger) Radius hat. Man breitet hierauf beide halbkreisförmig aus, und legt das grössere in das kleinere, so dass die Mittelpunkte und Falten, wie die Figur 11 zeigt, in einander fallen. Man faltet sie nun wie gewöhnlich zusammen und erhält auf diese Weise ein Filter, welches gegen die Spitze hin doppelt liegt, jedoch im Innern nur die gewöhnliche einfache Filterfläche zeigt. Nachdem man dieses Filter wie üblich in den Trichter eingelegt (wobei man Sorge trägt, dass die

Spitze so tief als möglich zu liegen kommt), wird es stark angefeuchtet und indem man an *m* saugt, namentlich an den zwei Faltstellen oben gut an den Trichter angedrückt, so dass dadurch das Eindringen von Luft zwischen Filter und Trichter beim Filtriren möglichst vermieden wird.

Die Manipulation des so hergestellten Apparates ist sehr einfach. Zunächst schiebt man *q* auf *m* und lässt nach Aufgabe der ersten Flüssigkeit erst ein paar Augenblicke bei Luftzutritt filtriren. Alsdann saugt man (unter jedesmal darauf folgendem Schliessen des auf den Schlauch gerückten Quetschhahns) einige Male an, drückt, falls noch Luft durch das Filter geht, die Faltstellen oben etwas an, wobei man sie, wenn trocken, mit destillirtem Wasser bespritzt und schliesst, nachdem eine genügende Luftverdünnung erzielt worden, den Quetschhahn. Der Apparat arbeitet nun ununterbrochen vermöge der Verdünnung des grossen Raumes in *A* fort, bis die Flüssigkeit abgesogen ist. Alsdann, aber ehe der Niederschlag auf dem Filter Sprünge

Fig. 11.



bekommt, wird neue aufgegeben und durch wenige Züge an *m* wieder die geeignete Luftverdünnung hergestellt.

Da die Filterspitze doppelt ist, so gehen selbst feinkörnige Niederschläge nicht durch, und man erhält stets ein klares Filtrat. Die Geschwindigkeit der Filtration ist, wie man sich leicht überzeugen kann, 4—5mal so gross, als unter Luftzutritt und steht der des Bunsen'schen Filters nur wenig nach.

Ist die Filtration beendet, resp. auch der Niederschlag ausgewaschen, so öffnet man *q* und setzt entweder den abgenommenen Kautschuk-Stöpsel auf ein Becherglas, in welches der Niederschlag nach Durchstossung des Filters gespült werden soll, oder man nimmt das ziemlich trockene Papier-Filter nebst dem Niederschlage heraus (was noch leichter geht, wenn man an *m* bläst), wickelt das Filter vorsichtig auf, breitet es auf eine Glasplatte und spritzt davon den Niederschlag in eine Porzellanschale.

Will man den Niederschlag trocknen, glühen und wägen, so

nimmt man ebenfalls das ganze Filter an den beiden Faltstellen heraus, legt es in einen Glastrichter und mit diesem in einen Trockenkasten. In keinem Falle hat man daher nöthig, den Trichter aus dem Stopfen herauszuziehen.

Aus dem Gesagten geht wohl die Einfachheit des Apparates in Herstellung und Bedienung zu Genüge hervor. Dass es in letzterer Beziehung aber durchaus keiner besonderen Anstrengung der Lungen bedarf, mag der Umstand beweisen, dass zumeist 4—5 kräftige Athemzüge genügen, um durch nachherigen Schluss des Quetschhahnes eine Trichterfüllung rasch abzufiltriren. Hinsichtlich des anzuwendenden Filtrir-Papiers ist Folgendes zu beachten.

Allerdings giebt es so starkes Filtrir-Papier, dass es auch in einfacher Lage nicht durch die Luftverdünnung (welche unter Umständen fast einem Meter Wassersäule entspricht) zerreisst, jedoch ist auch solches Papier nicht zuverlässig und wegen seines schlechteren Anlegens an den Trichter-Wänden zu undicht, um die Verdünnung dauernd zu halten. In Folge dessen ist also jedenfalls das beschriebene doppelte Filter vorzuziehen. Nimmt man jedoch allzufeines Papier, so riskirt man auch hierbei ein Zerreißen; dagegen niemals bei dem gewöhnlichen mittelstarken. Um hierüber eine bestimmte Angabe zu haben, wog ich einen Dem meines getrockneten Papierses und fand dessen Gewicht zu 0,824 Grm. Darnach kann man ungefähr die geeignete Papiersorte ermitteln. Es verdient bemerkt zu werden, dass bei gar zu schwachem Filtrir-Papier, welches trotz des Doppel-Filters reisst, man unbeschadet der Filtrir-Geschwindigkeit ein dreifaches Filter anfertigen kann, indem man statt einer kleinen Filter-Spitze zwei anwendet. In jedem Falle ist darauf zu achten, dass die einzelnen Filter-Spitzen recht dicht zusammen liegen, damit sie sich gegenseitig unterstützen. Geschieht dies, so wird man fast immer schon mit dem Doppel-Filter genügende Sicherheit gegen Zerreißen erzielen.

Schliesslich bemerke ich noch, dass weder essigsäure, noch ammoniakalische heisse Flüssigkeiten, wenn sie nicht allzu concentrirt sind, beim Ansaugen belästigen, doch kann man sich in solchen Fällen durch Einschaltung einer Eisenvitriol- oder Soda-Röhre schützen. Ich bediene mich dieses Apparates fast bei allen chemischen Arbeiten, wo es sich um rasches Filtriren nicht allzukleiner Niederschläge handelt und seine leichte Herstellbarkeit, Transportabilität und Leistungsfähigkeit selbst in schwierigen Fällen haben ihm namentlich in Privat-Laboratorien viele Freunde erworben.

Zweiter Abschnitt.

Sättigungs-Analysen.

(Alkalimetrie und Acidimetrie)

Unter Sättigungs-Analysen versteht man maassanalytische Verfahren, bei denen entweder eine Base durch Säuren oder eine Säure durch Basen neutralisirt wird, wobei diejenigen Mengen an Säure oder Alkali, welche erforderlich sind, um diese Sättigung hervorzubringen, den Maassstab zur Gewichts-Bestimmung des gesuchten Körpers geben. Man kann deshalb die Sättigungs-Analysen in zwei Klassen eintheilen: in die Alkalimetrie (Basen-Messung) und Acidimetrie (Säure-Messung).

§ 6.

Probe-Flüssigkeiten für die Sättigungs-Analysen.

Wie für die meisten anderen maassanalytischen Haupt-Methoden, welche eine ganze Anzahl einzelner Verfahren umfassen, bedarf man auch für die der Sättigungs-Analysen zweierlei Probe-Flüssigkeiten, nämlich eine saure für die Alkalimetrie und eine alkalische für die Acidimetrie. Als saure Normal-Flüssigkeiten hat man früher mit besonderer Vorliebe zwei nicht flüchtige Säuren, Schwefelsäure und Oxalsäure, empfohlen und angewandt. Dagegen liesse sich nichts einwenden, wenn die genannten Säuren mit den so oft zu titrirenden alkalischen Erden leicht lösliche Salze bilden würden, und wenn nicht die Erfahrung gezeigt hätte, dass Salpetersäure und Salzsäure ebenso beständige, aber brauchbarere Titer-Flüssigkeiten abgäben. Meine eigene Beobachtung belehrte mich, dass eine Normal-Salzsäure über $\frac{1}{2}$ Jahr vollständig titerbeständig blieb, und beim Kochen einer $\frac{1}{10}$ ja selbst einer $\frac{1}{5}$ Normal-Säure konnte ich auch während

10 Minuten durch ein in die Dämpfe gehaltenes Lackmus-Papier keine saure Reaction nachweisen. Da nun die Salzsäure so leicht lösliche Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden eingeht und jetzt mit Bequemlichkeit in sehr reinem Zustande käuflich bezogen werden kann, so beschloss ich sie als Probe-Flüssigkeit anzuwenden. Die Salzsäure hat vor der sonst ebenso brauchbaren Salpetersäure den Vorzug, dass sie nicht oxydirend wirkt, und in grösserer Reinheit zu haben ist, während die Salpetersäure fast immer etwas salpetrige Säure enthält. Endlich lässt sich auch ihr Gehalt nicht bloß acidimetrisch, sondern auch (und dies giebt eine sehr geeignete Controlle) durch Silber sehr genau und leicht ermitteln.

In der That hat sich denn auch die Salzsäure bei meinen alkalimetrischen Arbeiten so vortrefflich bewährt, dass ich sie, bei ihrer vielseitigen Brauchbarkeit, allen anderen Normal-Säuren für die Sättigungs-Analysen vorziehe und bei allen derartigen Arbeiten anwende.

Die reine, als Titer-Flüssigkeit brauchbare Salzsäure darf nach Abstumpfung durch doppelt-kohlensaures Natron weder eine mit Iod-Kalium versetzte Stärke-Lösung bläuen (freies Chlor), noch mit Stärke-Lösung und darauf mit einem Tropfen Iod-Lösung versetzt die Bildung der blauen Iod-Stärke verhindern (schweflige Säure). Endlich darf die mit Ammon etwas abgestumpfte Säure Chlor-Baryum-Lösung nicht merklich trüben, also keine Schwefelsäure enthalten. Geringe Spuren von Schwefelsäure sind indess ohne Belang.

Im Ganzen ist es nicht schwer, sich eine Säure, welche keine dieser Reactionen zeigt, zu verschaffen.

Man könnte nun eine verdünnte reine Salzsäure mit Silber-Nitrat auf ihren Chlor-Gehalt prüfen und darnach die Titer-Stellung vornehmen; da aber die Säure möglicherweise Chlor-Metalle enthalten möchte (was der Fall ist, wenn sie beim Verflüchtigen auf Platin-Blech einen Rückstand hinterlässt), so kann diese Probe nur für eine absolut chemisch reine Säure gelten.

Viel geeigneter ist es für die Einstellung der Probe-Flüssigkeiten sich einer sogenannten festen Titer-Substanz zu bedienen, die man auch Urtiter genannt hat, und hierbei empfiehlt sich für die Sättigungs-Analysen am meisten der chemisch reine kohlensaure Kalk. Man stellt ihn am besten aus Chlorcalcium-Lösung dar, indem man dieselbe mit ein wenig Aetzammon, dem man auch einen Tropfen Schwefel-Ammonium zufügen kann, versetzt, kocht und

einen etwa entstehenden unbedeutenden Niederschlag (Eisenoxyd, Thonerde) filtrirt. Das Filtrat erhitzt man wieder zum Kochen und fügt in der Siedehitze einen Ueberschuss von kohlen saurem Ammon hinzu, um dadurch allen Kalk als CaOCO_2 zu fällen.

Würde man die Fällung kalt vornehmen und dann erhitzen, so schliesst der sich hierbei zusammenziehende kohlen saure Kalk immer etwas Mutterlauge ein, die ihm durch Waschen nicht entzogen werden kann. Fällt man aber im Sieden, so ist der Niederschlag gleich krystallinisch, wasserfrei und rein.

Das heiss gefällte Salz muss dann so lange mit heissem Wasser ausgewaschen werden, bis das Durchlaufende nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, Silberlösungen nicht mehr trübt.

Den so erhaltenen kohlen sauren Kalk erhitzt man in einem Tiegel so weit, dass die Gefässwände eben anfangen zu glühen; aber nicht höher. Man kann ihn vorsichtshalber dann noch mit ein paar Tropfen reiner, kohlen saurer Ammonlösung befeuchten und nochmals so lange erhitzen, bis alles Ammon verfliegen ist. Diese Vorsichtsmaassregel ist aber überflüssig, wenn man den Tiegel vorher nicht zu stark erwärmte; und wenn das kohlen saure Ammon nicht ohne Rückstand flüchtig ist oder Chlor enthält, so schadet man damit mehr als man nützt.

Ehe ich die Titer-Stellung der Salzsäure beschreibe, muss ich vorausschicken, dass ich auch für die bisher übliche alkalische Probe-Flüssigkeit, das Normal-Kali, eine passendere gefunden habe.

Die grösste Schattenseite des Normal-Kalis ist, abgesehen von der schwierigen Darstellung im reinen Zustande, seine heftige Begierde, Kohlensäure anzuziehen. Es muss daher stets in Flaschen mit Natron-Kalkrohr (als Verschluss) aufbewahrt werden. Dennoch hat es grosse Schwierigkeiten, eine kohlen säurefreie Aetzkali-Lösung zu conversiren. Ferner ist aber jedes Aetzkali, was, wie unbedingt erforderlich, mit Kalk-Hydrat gereinigt werden muss, ziemlich reich an Kalk-Wasser; ein Umstand, der bei Analysen von Kalk-Salzen häufig sehr störend ist.

Endlich ist die Aufstellung einer solchen mit den verschiedenen Röhren versehenen Kali-Flasche nicht gerade sehr bequem; und da man bei Aetzkali auf Glas- oder Kork-Stöpsel ganz verzichten muss und selbst die Glas-Gefässe von der Lauge angegriffen werden, so hat die Aufbewahrung von Normal-Kalilauge für Denjenigen, der nicht sehr häufig damit zu thun hat, immer etwas *Lästiges*.

Ganz anders verhält es sich mit der eben so kräftigen auf Lackmus reagirenden Aetzammon-Flüssigkeit. Dieselbe ist bequem in fast chemisch reinem Zustande zu haben und meist so frei von Kohlensäure, dass sie selbst im Kochen eine essigsaurer Kalklösung nicht trübt.

Das Ammon hat überhaupt in reinem Zustande zur Kohlensäure bei gewöhnlicher Temperatur nur eine sehr schwache Verwandtschaft. Ich habe wiederholt $\frac{1}{2}$ Normal-Ammon-Lösung in mit Glas-Stöpseln verschlossene Flaschen nach dreimontlicher Aufbewahrung mit essigsauerm Kalk auf Kohlensäure ohne Erfolg geprüft.

Nun ist bekanntlich Ammon ein flüchtiger Körper, und selbst eine Normal-Ammon-Lösung verliert, wenn auch unbedeutend, mit der Zeit an Gehalt. Dagegen sind die Verluste, welche eine $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon-Lösung nach viermonatlicher Aufbewahrung in einer mit Glas-Stöpsel verschlossener Flasche zeigt, so unbedeutend, dass sie beinahe als Beobachtungsfehler gelten könnten. Ich habe auch in der That zuweilen gar keine Titer-Veränderung nach monatelangem Aufbewahren gefunden. Ueberdies würde aber eine unbedeutende Titer-Veränderung, die jederzeit leicht zu corrigiren ist, noch lange nicht die Vortheile der Reinheit und Indifferenz gegen Kohlensäure und die dadurch erleichterte Aufbewahrung, welche das Aetzammon dem Kali gegenüber voraus hat, aufwiegen.

Aus diesen Gründen habe ich das $\frac{1}{2}$ -Normal-Aetzammon als acidimetrische Flüssigkeit unbedenklich aufgenommen und auch in seiner vielfachen Anwendung immer bewährt gefunden.

Zur Darstellung der beiden Titer-Flüssigkeiten Normal-Salzsäure und $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon, also Flüssigkeiten, von denen die erstere das Atom-Gewicht von $\text{HCl}=36,5$, die letztere das halbe Atom-Gewicht von $\text{NH}^4\text{O}=13$ pro CC. in Milligrammen enthält, verfährt man nun in folgender Weise.

200 CC. chem. reine Salzsäure werden mit 800 CC. destill. Wasser in einem Liter-Kolben gemischt, so dass (was bequem ist) genau 1 Liter Mischung entsteht. In gleicher Weise bereitet man dann eine Mischung von 120 CC. reiner Aetzammon-Flüssigkeit mit 880 CC. destill. Wasser.

Man prüft hierauf, wie viel CC. Ammon, welches man aus einer auf 0 eingestellten Quetschhahn-Bürette hinzufügt, erforderlich sind, um die 20 CC. der Säure, die man mit einer Pipette in ein Becherglas gebracht und mit ein paar Tropfen Lackmus-Tinctur gefärbt hat, zu sättigen, was daran erkannt wird, dass die rothe,

saure Flüssigkeit eben in ein bleibendes Blau durch das (zuletzt tropfenweise) hinzutitrirte Aetzammon übergeht. Man findet so die Anzahl CC. Ammon, welche 20 CC. Säure sättigen, berechnet daraus wie viel CC. Säure 1 CC. Aetzammon entsprechen, und notirt dies.

Hierauf wägt man 1 Grm. chemisch reinen kohlensauen Kalk ab, übergiesst ihn in einem Becherglase mit 20 CC. dieser Salzsäure, verdünnt etwas, färbt mit Lackmus und kocht alle Kohlensäure weg, Alsdann lässt man erkalten, oder kühlt durch Einstellen in Wasser vollständig ab und titirt wieder mit dem Ammon bis zur eintretenden Blaufärbung. Man berechnet nun mit Hilfe der vorigen Notiz, wie viel CC. Salzsäure die hierzu verbrauchten CC. Ammon entsprechen und findet, indem man diese berechneten CC. Salzsäure von den angewandten 20 CC. abzieht, als Rest diejenige Anzahl CC. Salzsäure, welche erforderlich waren, um 1 Grm. CaOCO^2 in CaCl zu verwandeln oder, welche 1 Grm. CaOCO^2 in ihrer Sättigungs-Capacität gleichkommen.

Da nun 1 CC. Normal-Salzsäure (in der Sättigung) dem Atom-Gewicht von CaOCO^2 (also 50 Mgr. CaOCO^2) entsprechen soll, mithin für 1 Grm. kohlensauen Kalk genau 20 CC. Normal-Salzsäure zu verbrauchen sind, so ist (wenn wir das Volumen der vorhandenen empirischen Salzsäure, mit V , dasjenige, welches 1 Gramm CaOCO^2 sättigt mit v bezeichnen) das Gesamt-Volumen φ , auf welches die Säure durch destillirtes Wasser zu verdünnen ist, um richtige Normal-Säure zu geben

$$\varphi = \frac{20 V}{v}.$$

Man hat also nur das Volumen in CC. der untersuchten empirischen Säure mit 20 zu multipliciren und mit der Anzahl CC., welche von ihr 1 Grm. CaOCO^2 entsprechen, zu dividiren, um die Anzahl CC. zu erfahren, auf welche die Säure zur Normirung zu verdünnen ist. Betrüge also das Volumen der empirischen Säuren z. B. 960 CC., das welches 1 Grm. CaOCO^2 laut Titrirung sättigt, 16 CC.,

so wären die 960 CC. Säure auf $\frac{960 \cdot 20}{16} = 1200$ CC. zu verdünnen.

das heisst, man hätte den 960 CC. Salzsäure noch 240 CC. Wasser zuzufügen, um Normal-Salzsäure zu erhalten.

Da aber diese Berechnung nur auf einer und (in Folge der kleinen Probe) nicht ganz exacten Untersuchung basirt, so ist ihr Resultat auch nicht ganz zuverlässig, d. h. es kann, aber es muss nicht die *so berechnete und danach dargestellte Normal-Säure ganz richtig sein.*

Wir machen daher mit ihr noch eine Probe, ganz wie vorher, und bestimmen aufs Neue, wieviel CC. von ihr aber nicht zur Sättigung von 1 Grm., sondern 3 oder 4 Grm. CaOCO_2 nöthig sind.*) Stellt sich nun heraus, dass die Säure noch zu stark ist, das heisst per CC. mehr als 50 Mgrm. kohlensauren Kalk sättigt, so wird sie wiederum gemessen und nach der obigen Formel verdünnt. Handelt es sich dabei nur um 10—15 CC. Wasser auf 1000 CC. Säure, so fügen wir diese hinzu und können nun die Säure ohne Weiteres als richtig gelten lassen, und nach ihr die halb Normal-Ammon-Flüssigkeit einstellen.

Da das Ammon halb-normal sein soll, so muss es so verdünnt werden, dass je 2 CC. desselben erforderlich sind, um 1 CC. der richtig gestellten Normal-Säure zu sättigen, was mit immer grösseren Mengen, zuletzt mit 100 CC. Ammon durch Titriren festzustellen und wohl ohne weitere Beschreibung verständlich ist.

Sowohl die Normal-Säure als das $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon bewahrt man in mit Glas-Stöpseln gut verschliessbaren Flaschen an einem kühlen Orte auf, und bemerkt auf der Etiquette der Flaschen den Titer und das Datum der Titerstellung.

Bei den Titirungen kann es unter Umständen erwünscht sein, noch schwächere Probe-Flüssigkeiten zu besitzen; alsdann bereite man sich durch einfache Verdünnung der Säure $\frac{1}{2}$ -Normal-HCl und ebenso $\frac{1}{4}$ -Normal-Ammon. Indess sind für die meisten Fälle die Normal-Säure und das $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon ausreichend, weil die meisten Analysen, welche diese Flüssigkeiten erfordern, mit der alkalischen Reaction, welche das Zurücktitriren mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon hervorbringt, beendet werden. Da nun 2 CC. Ammon erst 1 CC. Normal-Säure entsprechen, so wird der Fehler, der durch ein zu hastiges Zusetzen entstehen könnte, sehr verringert, so dass man den Säure-Ueberschuss viel genauer erfährt, als wenn mit gleichwerthigen Flüssigkeiten gearbeitet wird.

Eine dritte Probe-Flüssigkeit für die Sättigungs-Analysen, welche allerdings seltener in Anwendung kommt, ist das normal-kohlensaure Kali.

Diese Auflösung dient zur Bestimmung gebundener Säuren, indem eine grosse Zahl von löslichen und unlöslichen Salzen durch Kochen damit ihre Säure vollständig abgeben und gleichzeitig das

*) Natürlich ist sie vorher erst wieder mit Aetzammon zu vergleichen und bei der Sättigung und Auflösung des kohlensauren Kalks eine entsprechend grössere Säure-Menge als für 1 Grm. zu verwenden.

unlösliche Oxyd oder die kohlen saure Verbindung abscheiden. So eignet es sich z. B. zur Bestimmung der Schwefelsäure im Gips oder gipshaltigen Mergel, zur Bestimmung der Salzsäure im Eisenchlorid, Zinkchlorid etc., zur Ermittlung der Oxalsäure im oxalsauren Bleioxyd u. s. f. Es wird später dessen Anwendbarkeit näher bei den einzelnen Methoden beschrieben werden.

Die Normal-Pottasche-Lösung bereitet man am besten durch Auflösen von 69 Grm Kali carbonic. e tartaro in einem Liter Wasser. In der Regel hat diese Lösung schon den verlangten Gehalt, immerhin ist aber ein Prüfung nothwendig.

Zu diesem Zwecke übersättigt man 20 CC. derselben mit 30 CC. Normal-Salzsäure, kocht die Kohlensäure weg, kühlt in Wasser und titirt mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon auf blau. Nach dem so gefundenen Gehalt kann dann die Flüssigkeit leicht normirt werden. Die Normal-Pottasche-Lösung hält selbstverständlich ihren Titer sehr gut und wird wie die anderen Probe-Flüssigkeiten aufbewahrt.

Statt Pottasche Soda als Titersubstanz zu wählen, ist weniger gut, weil sich das schwerer lösliche kohlen saure Natron aus Niederschlägen nicht so gut als die zerfliessliche Pottasche auswäscht, und überdies das Kali manche Salze energischer zersetzt, als das Natron.

Hinsichtlich der Indicatoren für die Sättigungs-Analysen mag Folgendes hier erwähnt werden.

Eine grosse Zahl färbender Substanzen sind von mir auf ihre Brauchbarkeit für die Alkalimetrie in den letzten Jahren geprüft worden. Namentlich Kohlaufguss, Georginen-Tinctur, die alkoholischen Auszüge der Blätter der Malva arborescens, Aufkochungen des Samens von Solanum guinense, ferner das Phlorizein-Ammoniak, der neuerdings empfohlene Farbstoff der Blätter von Coleus Verschaffelti, Fernambuc und Campecheholz-Extract, Cochenille, Eisenrhodanid, Berlinerblau, Curcuma, Alizarin und das Cyanin. Ich fand aber, dass alle diese Farbstoffe immer eine von den beiden folgenden unbrauchbaren Eigenschaften haben:

entweder sind sie zu unempfindlich,

oder sie geben bei Gegenwart von Spuren eines Eisen- oder Thonerde-Salzes die erwartete Färbung gar nicht oder viel zu zeitig.

Zur ersten Klasse gehören ausser den Farbhölzern und der Cochenille fast alle genannten Farbstoffe*) oder Präparate; zur letzteren

*) Das Cyanin ist darum unbrauchbar, weil es von Kohlensäure stark alterirt wird. Auch die neuerdings vorgeschlagene Rosolsäure hat vor Lack-

die sonst vortreffliche Cochenille und die Farbhölzer. Neuerdings sind noch empfohlen und auch hier und da angewandt worden: Phenolphaleïn und das Dimethylanilin-Orange.

Das Phenolphaleïn, dessen farblose alkoholische Lösung bei den geringsten Mengen freien Alkalis intensiv roth wird und diese Färbung beim Ansäuern sofort verliert, wäre sehr empfehlenswerth, wenn es auch bei der Titrirung kohlenaurer Alkalien Stich hielt. Leider zeigt es aber hierbei so allmähliche Farben-Uebergänge, dass es vor Lackmus nichts voraus hat. Dazu gesellt sich aber noch der Nachtheil, dass das Phenolphaleïn zur Titrirung ammonikalischer Flüssigkeiten unanwendbar ist. Besser eignet sich das Dimethylanilin-Orange für die Alkalimetrie. Es ist nur in sehr verdünnter Lösung und in der Kälte anwendbar. Bei Gegenwart von Alkali ist seine Farbe hellgelb. Neutralisirt man das Alkali allmählich mit Säure, so färbt sich beim neutralen Punkt die Flüssigkeit zwiebelroth und der nächste Tropfen Säure erhöht die Rothfärbung. Ein Vorzug des Dimethylanilin-Orange besteht darin, dass man den Farben-Umschlag auch bei Lampenlicht gut erkennen kann, was bei Lackmus schwierig ist. Auch gelingt die directe Titrirung kohlenaurer Alkalien damit in der Kälte etwas besser als mit Lackmus, wenn auch nicht so gut als mit Cochenille, welches letztere den Vorzug hat, auch in warmen Flüssigkeiten gute Resultate zu liefern. Die Vortheile des Dimethylanilin-Orange sind also nicht grösser als die der Cochenille-Tinctur.

Ich kann demnach für die Alkalimetrie nichts besseres als die Lackmus-Tinctur, und bei besonderer Reinheit der Substanzen noch die alkoholische Cochenille-Tinctur empfehlen.

Die beste Bereitung der Lackmus-Tinctur besteht darin, dass man die käuflichen Lackmus-Tafeln erst mit starkem Weingeist digerirt, wodurch meist ein indifferenten blauer Farbstoff ausgezogen wird; alsdann den Weingeist abgiesst und mit heissem Wasser einen Auszug bereitet. Diesen Auszug säuert man mit einem Tropfen Schwefelsäure an und übersättigt mit ein wenig Aetzbaryt-Lösung. Alsdann leitet man zur Entfernung des Baryt-Ueberschusses Kohlen-säure ein, erhitzt zum Sieden und filtrirt.

Einfacher und für die meisten Fälle ausreichend ist es, die Tinctur in zwei Theile zu theilen, wovon man den einen äusserst wenig

mus und Cochenille keine Vorzüge; dagegen ist sie sehr zu empfehlen, wenn Schwefel-Alkalien zu titriren sind, weil der auf die anderen Farbstoffe stark bleichend wirkende Schwefel-Wasserstoff gegen sie ohne Wirkung ist.

ansäuert, den anderen mit verdünnter Pottasche-Lösung sehr schwach alkalisch macht und dann beide Portionen mischt. Die Tinctur hält sich am besten in Flaschen, deren Korke nicht dicht schliessen, sondern der Länge nach eingekerbt sind. Die Lackmus-Tinctur neigt, wie die meisten Pflanzen-Säfte, sehr zum Schimmeln. Wir besitzen aber in der vortrefflichen Erfindung Kolbe's, der Salicylsäure, welche bereits den ersten Rang unter den Desinficientien eingenommen hat, ein unschätzbares Mittel, organische Substanzen vollständig vor Gährung zu schützen, und ich kann dieses Mittel, von dem schon ein Zusatz von $\frac{1}{10000}$ des Gewichtes der betreffenden Flüssigkeit hinreicht, sie zu conserviren, nicht genug für gährungsfähige Chemikalien empfehlen. Zur Anwendung der Salicylsäure dient am besten eine Lösung derselben in 20—30 Theilen Alkohol. Wenige Tropfen dieser Flüssigkeit zu 100 CC. Lackmus-Tinctur gesetzt, erhalten dieselbe unbestimmt lange frei von Schimmel, ohne irgend einen erkennbaren chemischen Einfluss auf sie auszuüben.

Die Cochenille-Tinctur, welche von Kohlensäure weit weniger als Lackmus afficirt wird, ist bei der Titrirung kohlenaurer Alkalien (namentlich in der Wärme) sehr zu empfehlen.

Ausser dieser Farbstoffe bedient man sich namentlich bei gefärbten Flüssigkeiten des Curcuma-Papiers. Man bereitet es, indem man Filtrir-Papier mit einem weingeistigen Auszuge dieses Farbstoffes tränkt, getrocknet und vor Licht geschützt (am besten in Papp-Schachteln) aufbewahrt. Sobald eine Flüssigkeit eine Spur (z. B. ein Tropfen $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon in 100 CC. Wasser) freies Aetzkali enthält, giebt ein Tropfen auf solches Papier gesetzt, auch bei stark gefärbten Lösungen, sogleich einen namentlich bei Licht sehr deutlichen rothbraunen Wasser-Kranz.

§ 7.

Ueber die Feststellung der Endreaction bei den Sättigungs-Analysen.

Bei allen Methoden der Sättigungs-Analysen, so wie bei den meisten Titrirungen kommt es darauf an, den Moment, wann in der gefärbten Untersuchungs-Flüssigkeit der Farbenwechsel eintritt, recht scharf zu erkennen. Bei der Lackmus-Tinctur, welche für die meisten Sättigungs-Analysen den Indicator abgiebt, sind hierbei besondere Vorsichtsmaassregeln zu beachten, wenn man eine recht deutliche Erscheinung *haben will*.

Zunächst färbe man die Flüssigkeit nur eben so stark mit Lackmus, dass sie, wenn sauer, eben deutlich zwibelroth, wenn alkalisch, sichtlich blau erscheint. Soll die Beendigung der Analyse dadurch erkannt werden, dass die geröthete Flüssigkeit plötzlich blau wird, so ist vor allen Dingen dafür zu sorgen, dass die saure Flüssigkeit keine Kohlensäure enthält, was durch 3—5 Minuten langes Kochen unter Einstellen eines spitzigen Glasstabes beseitigt werden kann.

Bei Anwendung des $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammons ist ferner zu berücksichtigen, dass die Titirungen damit niemals in der Wärme geschehen; also eine heisse Flüssigkeit erst durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt werden muss, ehe sie mit Ammon titirt werden darf. Der Grund dieser Maassregel ist, dass heisse Ammonsalz-Lösungen, namentlich schwefelsaures Ammon, die Lackmus-Tinctur schwach röthen, wogegen in der Kälte nach meinen Beobachtungen schon zwei Tropfen $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon genügen, um die röthlichviolette Farbe, welche durch Auflösung von 10 Grm. AmOSO_3 in $\frac{1}{2}$ Liter mit Lackmus gefärbten Wassers entsteht, in reines Blau überzuführen.

Bei Anwendung von Cochenille-Tinctur, welche durch Digeriren von Cochenille in wässrigem Alkohol dargestellt wird, ist zu beachten, dass man die Flüssigkeit vorher heiss macht, weil in der Wärme etwa freiwerdende Kohlensäure fast ganz wirkungslos auf den Farbenübergang ist.

Bei Gegenwart von Spuren von Thonerde oder Eisen ist Cochenille nicht zu empfehlen; daher ist sie auch für rohe Säuren weit weniger als zur Titirung kohlen-saurer Alkalien geeignet.

Beobachtet man diese Cautelen, so werden die Titirungen sehr scharf, weil das Ammon immer fast absolut kohlen-säurefrei ist und daher einen sehr deutlichen Farbenwechsel hervorbringt.

A. Alkalimetrie.

§ 8.

Bestimmungen der ätzenden und kohlen-sauren Alkalien, alkalischen Erden und des Bleioxyds.

Die Lösungen der Aetzalkalien und alkalischen Erden lassen sich nach Zusatz von Lackmus-Tinctur, direct mit Normal-Salzsäure auf roth titiren; dies gelingt um so besser, je freier die Base von

Kohlensäure ist. Besonders günstig ist daher das Verfahren zur Prüfung des Aetzammons, des Aetzbaryts oder Strontian-Wassers, der frisch bereiteten Kali- oder Natronlauge. Für den sehr schwer löslichen Aetzkalk und die Aetzmagnesia dagegen ist es geeigneter, so zu verfahren, wie es bei den kohlen-sauren Verbindungen der Alkalien und alkalischen Erden erforderlich ist.

Die kohlen-sauren Alkalien reagiren zwar auch alkalisch, aber nur so lange, als nicht doppelt-kohlensaurer Salze oder freie Kohlensäure durch den Zusatz der Probe-Säure entstanden sind. Reines doppelt-kohlensaurer Natron bläut Lackmus-Papier nicht im mindesten, eben so wenig das entsprechende Kali oder Ammonsalz.

Aus diesem Grunde ist man bei der Bestimmung kohlen-saurer Alkalien genöthigt, entweder siedendheiss zu titriren, wobei nur $1\frac{1}{2}$ fach oder einfach kohlen-saurer Salze, welche alkalisch reagiren, bestehen können; oder, was bequemer und genauer ist, man übersättigt die Lösung mit gemessener Probe-Säure, kocht alle Kohlensäure aus, lässt erkalten oder kühlt, und titirt dann mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon die roth gefärbte Flüssigkeit blau. Die verbrauchten CC. Ammon halbirt man und zieht sie von der angewandten Probe-Säure ab, um als Rest die Anzahl CC. Normal-Salzsäure zu erfahren, welche zur Sättigung des vorliegenden Carbonats erforderlich waren. Wendet man statt Lackmus Cochenille-Tinctur an, so kann man, namentlich wenn man erwärmt, die kohlen-sauren Alkalien direct mit Salzsäure auf gelbroth titriren, da die Kohlensäure die Farbe der Cochenille so gut wie nicht verändert. Noch genauer wird alsdann die Titirung, wenn man mit gemessener Salzsäure übersättigt und dann mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon auf blauviolett zurücktitirt. Die Farbener-scheinung ist dann sehr scharf. Beachtenswerth aber ist, dass hierbei Thonerde und Eisen nicht zugegen sein dürfen.

In gleicher Weise verfährt man auch mit den kohlen-sauren und den schwer löslichen ätzenden alkalischen Erden, nur arbeitet man, wenn nicht ganz reine Stoffe vorliegen, mit Lackmus-Tinctur.

Man thut am besten, die im Wasser vertheilte Substanz auf etwa 60—70 Grad zu erhitzen, dann aus einer Pipette 20 CC. Normal-Salzsäure zufließen zu lassen und weiter zu erwärmen. Die Säure greift in der Hitze stürmisch das Salz an und das heisse Wasser lässt die Kohlensäure recht vollständig entweichen. Hatte sich durch die ersten 20 CC. noch nicht Alles gelöst, so färbt man mit Lackmus-Tinctur und giebt noch 10 CC. hinzu. Verursachen diese ein Aufbrausen und bleibt die Flüssigkeit nicht roth, so ist noch mehr

Säure erforderlich. Sobald ein neues Quantum Säure aber kein Aufbrausen mehr bewirkt und die Flüssigkeit auch nach längerem Erwärmen roth bleibt und keine oder wenig Blasen mehr entwickelt, ist genug Säure vorhanden. Man erhitzt dann zum Sieden und lässt alle Kohlensäure durch drei Minuten langes Kochen entweichen. Als dann wird gekühlt und mit Ammon zurücktitrirt.

Zu beachten ist, dass man durch geeignete Wasser-Mengen dafür Sorge trage, dass der Säure-Ueberschuss mindestens dreifach verdünnt sei, ehe man zum Sieden erhitzt. Erwartet man also, dass der Säure-Ueberschuss höchstens 10 CC. betrage, so ist es erforderlich, dass die Flüssigkeit mindestens 40 CC. einnimmt, wenn nicht Spuren von Salzsäure sich beim Kochen verflüchtigen sollen.

Nimmt man die Erwärmung zum Sieden im Becher-Glase vor, so ist es zweckmässig, dasselbe mit einem Uhrglase zu bedecken, um Verluste durch Spritzen zu vermeiden. Bei Anwendung von Kochkolben ist es am besten, diese in einen Retortenhalter einzuspannen und geneigt zu erhitzen. Sehr geeignet zu allen alkalischen Titirungen sind Porcellanschalen; weil man darin nicht blos sehr gut die Enderscheinung sehen, sondern auch Kohlensäure sehr rasch und bequem auskochen kann.

In ganz ähnlicher Weise als die kohlensauren Alkalien lässt sich auch das Bleioxyd bestimmen. Hat man dasselbe aus irgend einer Lösung durch Schwefelsäure als Sulfat abgeschieden (eine viel angewandte Trennungs-Methode), so kann man das schwefelsaure Salz mit einer gemessenen Menge Normal-Pottasche-Lösung einige Minuten erwärmen, dann filtriren und das Filtrat, welches nun alle Schwefelsäure, welche vorher an Bleioxyd gebunden war, nebst überschüssigem kohlensauren Kali enthält, titriren. Zieht man den gefundenen Ueberschuss von KOCO^2 von der angewandten Pottasche-Menge ab, so ergibt der Rest die dem schwefelsauren Blei-Oxyd aequivalente Menge kohlensauren Kalis, wodurch das Blei bestimmt ist. Auf ähnliche Weise lassen sich auch andere Sulfate, wie die von Strontian und Kalk untersuchen, was später erörtert werden soll.

Man könnte auch das Blei-Sulfat mit einer beliebigen Pottasche-Menge zersetzen und den ausgewaschenen Rückstand in gemessener heisser Normal-Salzsäure oder noch besser Normal-Salpetersäure lösen, dann durch Zusatz von Glaubersalz alles Blei abscheiden und ohne zu filtriren den Säure-Ueberschuss bestimmen. Indess ist die vorige Methode kürzer, weil sie nur eine Filtration erfordert, wenngleich die letztere bei Trennungen allgemeiner angewandt werden kann.

Aus den früheren Paragraphen ist wohl genügend hekannt, das wenn man mit Normal-Säure arbeitet, jeder zur Sättigung verbraucht CC. dem Atom-Gewicht des gesuchten Körpers in Milligrammen entspricht, so dass ich die daraus sich ergebende Berechnung der Titrirung als selbstverständlich übergehen kann.

§ 9.

Gemenge von kohlenurem und Aetzalkali.

Zur Bestimmung eines Gemenges von kohlenurem Alkali un Aetzalkali kann man folgendermaassen verfahren. Nachdem man sich irgend eine Gewichts-Menge der Substanz abgewogen, oder, wenn s in flüssiger Form vorhanden ist, abgemessen hat, kocht man die Lösun derselben mit Chlor-Baryum. Sobald sich der dadurch entstanden Niederschlag etwas abgesetzt hat, wird er filtrirt, gut mit heisse destillirten Wasser ausgewaschen und das Filtrat mit Normal-Sal säure titrirt. Auf diese Weise findet man die Menge des ätzende Alkalis.

Um die des kohlenurem Alkalis zu bestimmen, bringt man den ausgewaschenen Niederschlag in ein Becher-Glas und löst ihn in einer gemessenen Menge Normal-Salzsäure, bestimmt darauf den Ueberschuss derselben durch $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon und erfährt so die Menge des kohlenurem Baryts, welche durch die äquivalente Menge d kohlenurem Alkalis gefällt wurde. Aus dieser kann die des kohlenurem Alkalis berechnet werden.

Bei diesem Verfahren ist auf zweierlei zu achten: einerseits, dass man nur ein Alkali als kohlenurem Verbindung und in ätzende Zustände zu bestimmen habe (denn selbstverständlich würde bei d Verschiedenheit der Atom-Gewichte verschiedener Basen die Titrirung keine Berechnung auf ein bestimmtes Alkali zulassen); andererseits aber ist zu berücksichtigen, dass man möglichst schnell und in verdicktem Filter abfiltrire, damit das freie Alkali nicht Kohlenurem aus der Luft anziehe, wozu das früher beschriebene Saugfilter am geeignetsten ist. Dessen ungeachtet können auch bei dieser Ausführung schon durch die nachgewiesene Absorption der Baryt-Lauge durch das Filtrir-Papier leicht Fehler-Quellen entstehen, welche diese Methode nicht empfehlenswerth machen. Bei der Acidimetrie werden wir bessere Verfahren für denselben Zweck kennen lernen. Ich habe aber diese Methode hier deswegen angeführt, um vorläufig zu zeigen wie man auch auf indirecte Weise maassanalytisch die Menge eines

Körpers ermitteln kann. Es diene in diesem Falle die Bestimmung des kohlen-sauren Baryts dazu, um die Menge des kohlen-sauren Alkali zu finden. Wir werden später öfter von dergleichen indirecten Methoden Gebrauch zu machen haben, welche bei passender Gelegenheit angewendet, ebenso zuverlässig als die directen sind. Die indirecten Methoden haben den Vortheil, dass man bei ihrer Anwendung häufig einer längeren Trennungs-Analyse überhoben wird.

§ 10.

Alkalische Erden in löslichen Salzen.

Liegt eine Lösung oder eine lösliche Verbindung eines Salzes von Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia vor, so kann man die darin enthaltene Menge der Base auf folgende Weise bestimmen. Man misst oder wägt, je nachdem das Salz in Lösung oder in fester Form gegeben ist, eine bestimmte Quantität desselben ab und löst diese (im letzteren Falle) in destillirtem Wasser auf*), kocht darauf die Lösung mit kohlen-saurem Ammoniak (Magnesia-Salze mit Aetzkali) im Ueberschuss, filtrirt den dadurch entstehenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus und bringt denselben in eine Porzellan-Schale, worin er in einer gemessenen Menge Normal-Salzsäure aufgelöst wird. Nach erfolgter Lösung wird der Ueberschuss der Säure durch $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon, wie vorher angegeben, bestimmt, woraus man sowohl die Menge der Base, als auch die des Salzes berechnen kann.

Angenommen, man fand in einer Chlor-Baryum-Lösung auf diese Weise 1,53 Grm. BaO, so würde dies 2,080 Grm. BaCl entsprechen; denn 1 Aequivalent BaO = 76,5 entspricht einem Aequivalent BaCl = 104,0, mithin hat man die Gleichung $76,5:104 = 1,53:x$, woraus $x = 2,080$ Grm. BaCl.

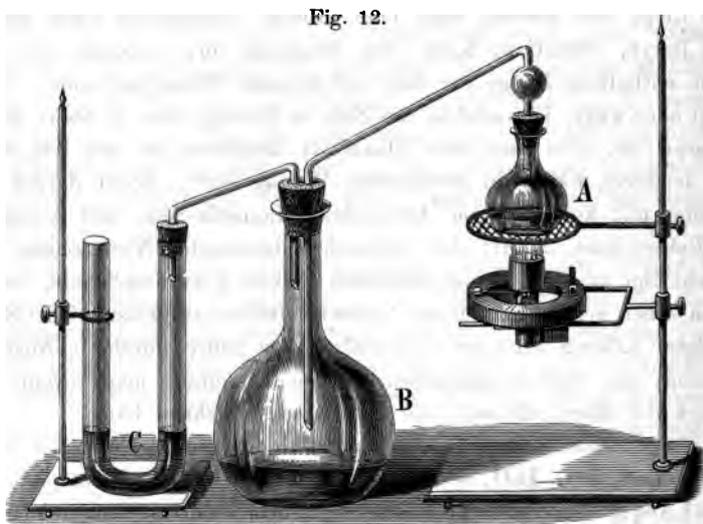
§ 11.

Ammoniak-, Salpetersäure- und Stickstoff-Bestimmung.

Das Ammon lässt sich aus einer mit Aetzkali stark übersättigten Lösung, gleichviel welche anderen Metall-Oxyde oder Säuren sie sonst enthalte, durch Kochen austreiben und durch Einleiten in gemessene Normal-Säure alkalimetrisch bestimmen.

*) Die Operationen des Wägens oder Messens und Auflörens der zu untersuchenden Substanz, welche allen maassanalytischen Bestimmungen vorhergehen müssen, will ich von nun an kurz „Vorarbeiten zur Titrirung“ nennen.

Diese Methode ist die einfachste und oft auch die einzig mögliche. Bei der Ausführung derselben bietet aber das hierbei erfolgende Schäumen mitunter eine grosse Schwierigkeit, weil man, da die Entwicklungs-Kolben nicht allzu gross sein dürfen, sehr leicht Gefahr läuft, dass ein Uebersteigen erfolgt. Ganz besonders unangenehm ist dieses Schäumen aber dann, wenn die Flüssigkeit, woraus man das Ammon entwickelt, bedeutendere Niederschläge enthält, so dass es, wie z. B. beim Eisen-Doppelsalz, äusserst schwierig ist, jenes die Analyse sofort verderbende Uebersteigen zu vermeiden. Dazu kommt noch, dass in der Regel ein heftiges Stossen während des Siedens



stattfindet, wodurch es vorkommt, dass der Entwicklungs-Kolben zertrümmert wird.

Diese Uebelstände werden aber sehr leicht beseitigt, wenn man der Flüssigkeit ein annähernd gleiches Volumen starken Alkohol zusetzt und nur eben bis zum deutlichen Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit kocht dann so ruhig wie Wasser, so lange noch Alkohol in derselben enthalten ist; alsdann aber beginnt sie wieder heftiger zu schäumen. In diesem Augenblicke löscht man die Flamme und lässt noch eine $\frac{1}{4}$ Stunde Alles stehen, da jetzt bereits alles Ammon ausgetrieben ist. Will man noch vorsichtiger sein, so setzt man jetzt den Entwicklungs-Kolben in ein Wasserbad, und erwärmt noch einige Zeit, um die letzten Spuren Ammon auszutreiben.

Das Gas resp. die Dämpfe werden in eine mit zwei durch den Stopfen gehenden Röhren versehene Flasche B dicht über die darin enthaltene, gemessene Säure geleitet, das zweite Rohr dieser Flasche mündet dicht unter dem Stopfen und ist mit einem U-Rohre C, welches ebenfalls gemessene Säure enthält, verbunden. Die Entwicklungs-Flasche A hat nur eine Rohrleitung, da in dieselbe das Kali (am besten in Stangenform) gleich zu Anfang in die mit Alkohol versetzte kalte Untersuchungs-Flüssigkeit gebracht wird. Wegen der langsamen Auflösung desselben und des Alkohol-Gehalts ist, bei sofortigem Schluss des Entwicklungs-Kolbens kein Ammon-Verlust zu befürchten. Hatte man (was allerdings bequem ist) ein Kautschuk-Rohr als Verbindung von Entwicklungs- und Absorptions-Flasche benutzt, so wird häufig das Destillat von den durch den Alkohol aufgelösten Kautschuk-Theilchen getrübt; die Titrirung wird aber dadurch nicht beeinträchtigt. Uebrigens ist diese Trübung bei Anwendung von nicht über ein Decimeter langem Kautschuk-Rohr (namentlich wenn es öfter gebraucht worden) ziemlich unbedeutend.

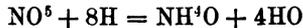
Sobald man sich überzeugt hat, dass der Apparat gehörig schliesst, wirft man in den Kolben A, welcher die zu untersuchende Flüssigkeit nebst ihrem gleichen Volumen Alkohol enthält, eine genügende Menge Aetzkali in Stangenform, schliesst rasch den Stopfen und verbindet dadurch A mit den Absorptions-Gefässen. Darauf erhitzt man bis zum wallenden Sieden und erhält dieses so lange, bis die Flüssigkeit zu stossen anfängt. Aldann setzt man unter A ein Gefäss mit kochendem Wasser, erwärmt noch $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde lang und lässt alsdann erkalten.

Der Inhalt der beiden Absorptions-Gefässe B und C wird darauf in ein Becher-Glas entleert, gehörig mit destillirtem Wasser nachgespült, und dann durch Titriren mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon der Säure-Ueberschuss ermittelt. Zieht man denselben von der Menge der angewandten Säure ab, so ergiebt der Rest diejenige Quantität Normal-Salzsäure, welche zur Sättigung des Amoniaks gedient hat, woraus sich die Menge des letzteren berechnen lässt.

Ganz ähnlich wie Ammoniak-Verbindungen, kann auch die Salpetersäure in ihren Salzen durch Ueberführen derselben in Ammoniak sehr genau bestimmt werden. Diese Methode beruht auf folgender Eigenthümlichkeit dieser Säure.

Erhitzt man ein neutrales, salpetersaures Salz in einer alkalischen Flüssigkeit, in welcher Wasserstoff im *status nascens* in

genügender Menge auftritt, so wird alle Salpetersäure in Ammoniak verwandelt. Der Vorgang ist folgender:



Man kann sich dazu des bei der Ammoniak-Bestimmung beschriebenen Apparates bedienen.

Die salpetersaure Salz-Lösung wird ohne Alkohol unter Zusatz von viel Aetzkali und Aluminium-Pulver oder -Blech in dem Koch-Kolben gefüllt. *) Nachdem der mit gemessener Normal-Salzsäure gefüllte Absorptions-Apparat vorgelegt ist, wird gekocht und dadurch alle Salpetersäure als Ammoniak unter starker Wasserstoff-Entwicklung ausgetrieben und bestimmt. Statt Aluminium kann man auch arsen- und antimonfreies Zink, welchem man die Hälfte seines Gewichts Eisenfeile zusetzt, benutzen. Die Methode ist jedoch für grössere Salpetersäure-Mengen, wie z. B. für 1 Grm. Kali-Salpeter, weniger als für kleine geeignet, weil die Ueberführung in Ammon im ersteren Falle, um vollständig zu sein, sehr viel Zeit kostet. Dagegen für kleine Quantitäten, namentlich da, wo es sich darum handelt, Salpetersäure bestimmt als Ammon nachzuweisen (wie bei Brunnenwasser-Analysen) ist sie sehr passend und vielfach bewährt gefunden worden. Es empfiehlt sich für sie auch bei so kleinen Mengen $\frac{1}{10}$ -Normal-Salzsäure vorzulegen, um genauer und zwar mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Ammon titriren zu können.

Hätte man salpetersaures Ammoniak zu bestimmen, so kann man erst durch Kochen mit Kali das Ammoniak ermitteln, und dann durch Zusatz von Zink oder Aluminium die Salpetersäure ebenfalls als Ammoniak ihrer Quantität nach bestimmen.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch darauf aufmerksam machen, dass man in vielen stickstoffhaltigen organischen Substanzen den Stickstoff durch Ueberführung in Ammoniak ermitteln kann. Man bedient sich dazu einer Verbrennungs-Röhre, in welche zuerst an ihrem zugeschmolzenen Ende etwas Asbest gelegt, darauf eine kleine Schicht Oxalsäure-Krystalle hinzugefügt und auf diese ein inniges Gemenge der abgewogenen organischen Substanz mit ihrem vierfachen Gewicht Natron-Kalk geschüttet wird. Dann fügt man noch eine Schicht Natron-Kalk hinzu, und stellt durch Klopfen an die horizontal liegende Röhre einen Gang zum Entweichen der sich

*) Liegt festes salpetersaures Kali zur Analyse vor, so gebe man auf 1 Gew.-Theil des Salzes 5 Gew.-Theile Aluminium und 15 Theile festes Kalihydrat.

entwickelnden Gase in der Füllung her. Das offene Ende derselben wird dann mit einem mit gemessener Normal-Salzsäure gefüllten Kugel-Apparat in Verbindung gesetzt, und das Ganze in einem Verbrennungs-Apparat für organische Elementar-Analysen durch glühende Holzkohlen oder Gasfeuerung vorsichtig von der Oeffnung der Röhre nach ihrem zugeschmolzenen Ende zu erhitzt. Das ausgetriebene Ammoniak wird dann ebenso wie vorher bestimmt.

Es ist jedoch zu bemerken, dass nicht alle stickstoffhaltigen organischen Substanzen auf diese Weise Ammoniak-Gas liefern; auch wird der Stickstoff im Indigo, Brucin und mehreren Alkaloiden nur theilweise in Ammoniak verwandelt. In solchen Fällen ist es am besten, denselben gasförmig abzuscheiden und zu messen. Da jedoch diese Bestimmungs-Methode des Stickstoffes nicht in das Bereich der Titrir-Methoden gehört, so will ich sie nicht besonders erörtern.

Soll Ammoniak bei Gegenwart der Alkalien oder alkalischen Erden, nicht aber der eigentlichen Erden und Metall-Oxyde, bestimmt werden, so kann, wenn keine anderen Säuren als Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und allenfalls Bromwasserstoffsäure (also nur die stärksten Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren) zugegen sind, folgende sehr einfache Methode dazu eingeschlagen werden.

Man säuert die Lösung, falls sie nicht schon sauer ist, mit Salzsäure etwas an, fügt Lackmus hinzu und titrirt mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon oder mit einer Aetzkali-Lösung von alkalimetrisch geprüften Gehalt auf blau. Wandte man $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon an, so muss die Zahl der hierzu verbrauchten Cubik-Centimeter notirt werden; alsdann fügt man zu dem Ganzen eine gemessene Menge der geprüften Aetzkali-Lauge, die nicht absolut kohlenensäurefrei zu sein braucht, die aber ausreichen muss, um alle in der Flüssigkeit befindlichen Ammon-Salze zu zersetzen.

Hierauf bringt man die Flüssigkeit in einer Porzellan-Schale zum Sieden und unterhält letzteres so lange, bis die entweichenden Dämpfe angefeuchtetes rothes Lackmus-Papier nicht mehr bläuen. Ist dies nicht mehr der Fall, so titrirt man den Kali-Ueberschuss, zieht diesen von der zur Zersetzung angewandten Kali-Menge ab und erhält als Rest die dem Ammon äquivalente Menge Aetzkali. Hatte man die neutrale Reaction vor der Zersetzung mit Ammon hergestellt, so muss die dabei verbrauchte Menge von der nachher gefundenen in Abzug gebracht werden.

Die Methode ist namentlich für grössere Ammon-Bestimmungen

empfehlenswerth. Man achte nur darauf, dass beim Kochen kein Verspritzen stattfindet.

§ 12.

Alkalimetrische Bestimmung von Kali und Natron in löslichen, aber nicht alkalisch reagirenden Salzen.

Dampft man die Lösung irgend eines Alkali-Salzes, welches eine flüchtige Säure enthält, mit Schwefelsäure zur Trockne, bis die Säure verraucht ist, so erhält man schwefelsaures Salz. Kocht man dieses mit Aetz-Baryt, leitet darauf Kohlensäure ein und filtrirt, so erhält man alles Alkali in Form von kohlensaurem Salz, welches wie beschrieben bestimmt werden kann.

Dieses Verfahren ist auch bei Gegenwart der alkalischen Erden oder Erden, ja selbst bei Anwesenheit der meisten Metall-Salze anwendbar; weil alle diese Körper in kohlensaurem Kali unlöslich sind. Dennoch wird man, um keinen zu grossen Niederschlag zu erhalten, besser so manipuliren, dass das Alkali-Salz den Hauptbestandtheil der mit Schwefelsäure einzudampfenden Flüssigkeit ausmacht. Ferner wende man nicht unnöthig viel Aetz-Baryt an, weil dessen Entfernung durch Kohlensäure den Niederschlag vergrössert und daher das Auswaschen zwecklos erschwert.

Enthält ein Alkali-Salz eine unflüchtige Säure, so ist es nothwendig, diese erst abzuschneiden, wenn sie durch Schwefelsäure nicht mit Leichtigkeit in ein flüchtiges Product verwandelt wird, wie Oxalsäure. Die meisten dieser Säuren lassen sich durch essigsäures Blei in neutraler oder schwach saurer Lösung entfernen. Dahin gehören namentlich Chromsäure, Phosphorsäure, Wolfram- und Molybdänsäure, Arsensäure, Weinsäure etc.

Es ist einleuchtend, dass bei dieser Methode, sowie bei allen alkalimetrischen Titrirungen überhaupt, immer nur eine Base quantitativ bestimmt wird. Am Ende dieses Paragraphen werde ich jedoch ein Verfahren beschreiben, welches, da es auf einer Trennung des Kalis von Natron beruht, auch zulässt, beide Alkalien, wenn sie zusammen vorkommen, quantitativ zu ermitteln.

Ein anderes, von Stolba empfohlenes Bestimmungs-Verfahren von Kali und Natron besteht darin, dass man dieselben aus schwach salzsaurer, oder besser essigsaurer Lösung mittelst Kiesel-Flusssäure fällt und der Flüssigkeit reichlich ein gleiches Volumen starken Alkohol zusetzt. Den mit 60^o/_o Alkohol ausgewaschenen Niederschlag empfiehlt Stolba in gemessener heisser Normal-Kali-Lauge

zu lösen und den Alkali-Ueberschuss mit Normal-Säure unter Lackmus-Zusatz zurückzutitriren. Wegen der schwer zu erkennenden röthlichblauen Uebergangs-Farbe empfehle ich den Niederschlag mit Kalk-Milch durch 10 Minuten langes Sieden zu zersetzen, hierauf Kohlensäure einzuleiten, bis der Kalk-Ueberschuss in kohlenensaures Salz verwandelt ist, dann zu filtriren und heiss auszuwaschen. Das Filtrat darf mit Kohlensäure keinen Niederschlag mehr erzeugen. Es enthält alles Kali oder Natron als kohlen-saure Salze, welche man direct mit Salzsäure unter Anwendung von Cochenille-Tinctur titriren kann.

Soll das Verfahren auf schwefelsaure Alkalien angewendet werden, so muss die Schwefelsäure erst mit essigsauerm Kalk und Weingeist abgeschieden werden, ehe man durch Kiesel-Flusssäure fällt.

Statt der Kiesel-Flusssäure kann man auch Kiesel-Fluor-Calcium-Lösung, die aus der Zersetzung von Kiesel-Fluor-Baryum und Gips gewonnen werden kann. Das Kiesel-Fluor-Baryum lässt sich mittels Kryolith folgendermassen darstellen.

Man trägt in eine kochende Aetz-Baryt-Lösung, welche auf 1 Theil krystallisirtes Baryt-Hydrat etwa 5—7 Theile Wasser enthält, allmählich so viel äusserst fein gepulverten Kryolith ein, dass dadurch beinahe aller Baryt in Fluor-Baryum verwandelt wird, also auf etwa 5 Theile Baryt-Krystall 1 Theil Kryolith. Man kocht etwa eine Viertelstunde, filtrirt heiss ab und wäscht so lange aus, bis Salmiak das Filtrat im Kochen nicht mehr trübt.

Den Niederschlag von Fluor-Baryum vermischt man mit so viel künstlich bereiteter Kieselsäure (oder in Wasser geworfenem glühenden Quarzpulver) als der Kryolith wog, und übergiesst das Gemenge mit 5—7 fach verdünnter Salzsäure. Es geht dadurch das Fluor-Baryum in Kiesel-Fluor-Baryum über; Fluor-Calcium thut dies unter gleichen Umständen nicht. Nach mehreren Stunden sättigt man vorsichtig den grössten Theil der freien Säure mit kohlen-sauerm Baryt oder Kalk, übersättigt dann mit essigsauerm Kalk und filtrirt eine Stunde darauf das Kiesel-Fluor-Baryum ab. Der mit wässrigem Weingeist ausgewaschene Niederschlag wird dann mit in Wasser fein vertheiltem Gips unter Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure gekocht, wodurch schon in 5 Minuten aller Baryt in schwefelsauren verwandelt wird.

Man fügt nun der Lösung ein gleiches Volumen oder mehr starken Alkohol hinzu und filtrirt. Das Filtrat ist dann eine fast chemisch reine alkoholische Lösung von Kiesel-Fluor-Calcium, welche zur Fällung von Kali und Natron sehr geeignet ist.

Will man Kiesel-Fluor-Calcium mittels Kiesel-Flusssäure darstellen, so fällt man letztere zunächst durch Chlor-Baryum, oder noch besser, durch essigsäuren Baryt, unter Zusatz von einem gleichen Volumen Alkohol, als Kiesel-Fluor-Baryum; kocht dieses (nach dem Auswaschen) mit Gips und filtrirt nach Zusatz von Alkohol ab. Das Filtrat ist dann reine alkoholische Kiesel-Fluor-Calcium-Lösung, die namentlich auch zur qualitativen Erkennung von Kali und Natron bei Gegenwart von Ammon-Salzen recht brauchbar ist.

Die Niederschläge von Kiesel-Fluor-Kalium und -Natrium bilden sich bekanntlich langsam, so dass mehrstündiges Stehenlassen der alkoholischen Flüssigkeit unbedingt erforderlich ist. Da ferner freie Salz- und Salpetersäure die Fällung beeinträchtigen, so muss man vor derselben entweder die Lösung durch essigsäuren Kalk in essigsäure überführen oder statt mit Kiesel-Flusssäure mit dem Kalk-Salz fällen.

Ausser mit Kiesel-Fluss-Säure kann man Kali auch mit Weinsäure fällen, jedoch dürfen dann keine anderen Basen als die Alkalien zugegen sein (andere können übrigens oft schon mit kohlensaurem Ammoniak abgeschieden werden). Ist nur Kali und Natron (nicht Ammon) vorhanden, und es soll das Kali bestimmt werden, so kann man, bei nicht zu kleinen Kali-Mengen, nach Fr. Mohr sehr gut in folgender Art arbeiten.

Man versetzt die Lösung mit so viel saurem weinsäuren Natron, als zur Fällung des Kalis erforderlich ist und verdampft zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man mit einer grösseren Menge, etwa 100—150 CC., einer kalt gesättigten Weinstein-Lösung, rührt gut durcheinander und filtrirt nach einer Weile ab. Den Weinstein-Niederschlag auf dem Filter wäscht man mit derselben Weinstein-Lösung aus und titirt ihn dann mit Normal-Kali, indem man ihn in viel heissem Wasser löst, Lackmus zusetzt und bis zur Blaufärbung Kali zuziessen lässt. Da der Weinstein auf diese Weise die Hälfte seiner Weinsäure abgibt und auf ein Atom Kali 2 Atome Weinsäure enthält, so entspricht das bei der Titrirung verbrauchte Kali dem gesuchten.

Ich habe mich ebenfalls bestrebt, die Weinsäure als Fällungs-Mittel für Kali, zugleich aber auch als Scheidungs-Mittel von Natron anzuwenden und bin dabei zu folgender, diesem Zwecke entsprechenden Methode gelangt, welche ich wegen ihrer vielseitigen Anwendbarkeit und Zuverlässigkeit sehr empfehlen kann.

Eine Lösung, welche nur von den Basen die Alkalien*), von den Säuren nur Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure enthält, wird zur Bestimmung von Kali und Natron, mit Ammon schwach übersättigt und auf 20—30 CC eingedampft. Man setzt dann etwa 10—15 CC. käufliche essigsäure Ammon-Flüssigkeit (Liquor ammoniaci acetici sp. G. 1,035), die man, falls sie sauer reagirt, noch mit etwas Aetzammon, jedoch nur bis zur Neutralität, versetzen kann, hinzu, und wägt so viel reine, aus Alkohol krystallisirte Weinsäure ab, dass dadurch alles Kali in Weinstein übergeführt wird, und noch ein Theil des essigsäuren Ammons in doppelt weinsaures Salz übergeht. In keinem Falle darf man so viel Weinsäure zugeben, dass dadurch alles essigsäure Ammon in weinsaures verwandelt wird; d. h. für 10 CC. essigsäures Ammon von 1,035 nicht mehr als höchstens 5 Grm. Weinsäure nehmen.

Kann man den Kali-Gehalt ungefähr abschätzen, so giebt man einfach so viel Weinsäure hinzu, dass man sicher ist, dadurch alles Kali in Weinstein zu verwandeln und noch etwas doppeltweinsaures Ammon zu bilden.

Die Weinsäure setzt man als feines Pulver zu und rührt dabei gut mit einem Glas-Stabe um, vermeide aber möglichst, die Glas-Wände damit zu berühren. Man lässt unter öfterem Umrühren das Ganze etwa 15 Minuten stehen und fügt dann reichlich ein gleiches Volumen 95% Alkohol hinzu, rührt wieder längere Zeit um und lässt gut absetzen. Nach einer Stunde, oft auch schon viel eher, hat sich die Flüssigkeit völlig geklärt. Man giesst darauf das Klare zuerst durch ein Filter, giebt dann den Niederschlag auf und wäscht ihn mit einer Mischung von 2 Theilen Alkohol auf 1 Theil destillirten Wassers so lange aus, bis das Durchlaufende von Kieselsäure oder, falls Chlor zugegen war, von salpetersaurem Silber nicht mehr getrübt wird.

Der Niederschlag enthält alles Kali als Weinstein, ausserdem fast alle übrige Weinsäure als doppeltweinsaures Ammon, aber keine Spur Natron. Der Weinstein ist nämlich in 50% Alkohol bei Gegenwart von Essigsäure oder Weinsäure so unlöslich, dass selbst Platin-Chlorid bei vermehrtem Alkohol-Zusatz das Filtrat auch nach 24 Stunden nicht trübt, was mit 5 Milligramm Chlor-

*) Durch kohlen-säures (oder phosphorsäures) Ammon können die alkalischen Erden, durch Chlor-Baryum anwesende Schwefelsäure, Chromsäure, Phosphorsäure, Arsensäure etc. beseitigt werden. Den Ueberschuss von Chlor-Baryum entfernt man wieder durch kohlen-säures Ammon.

Kalium-Zusatz schon in wenigen Augenblicken geschieht. Doppelt weinsaures Ammon ist ebenfalls in Spiritus schwer löslich, aber nicht so unlöslich als das Kali-Salz; die Natron-Verbindung endlich ist leichter löslich; kann sich aber unter den beschriebenen Umständen nicht bilden. Ist jedoch viel essigsaures Natron zugegen, so muss man etwas Salmiak zusetzen, um es in Chlor-Natrium überzuführen, ehe man mit Weinsäure fällt, weil in einer Mischung von viel essigsaurem Natron und wenig essigsaurem Ammon durch Weinsäure auch etwas doppeltweinsaures Natron entsteht, was bei Salmiak-Zusatz nicht der Fall ist. Salmiak-Ueberschuss ist zu vermeiden.

Den Niederschlag von Weinstein und doppeltweinsaurem Ammon bringt man in eine Porzellanschale, löst ihn in etwa 100 bis 150 CC. heissem Wasser auf, färbt mit Lackmus und titirt mit Normal-Aetzkali-Flüssigkeit vorsichtig auf blau. Die dazu erforderlichen CC. Kali werden notirt und ebenso viel oder eine grössere abgerundete Zahl CC. davon zugesetzt und alles Ammon durch Abdampfen im Sieden ausgetrieben. Sobald dies geschehen und reichlich die Hälfte der Flüssigkeit oder mehr verdampft ist, titirt man mit Normal-Salzsäure auf roth und zieht die verbrauchte Salzsäure von dem letzten Kali-Zusatz ab. Der Rest Kali entspricht dann dem Ammon, welches sich verflüchtete, und zieht man diesen Rest von den zur ersten Titirung verbrauchten Kalimengen ab, so ergiebt die Differenz die gesuchte Menge Kali. Hätte man z. B. zur ersten Titirung 26,7 CC. Normal-Kali verbraucht, dann mit 30 CC. Kali abgedampft und mit 9,3 CC. Normal-Salzsäure zurücktitirt, so enthielt der Niederschlag so viel Ammon, als $30 - 9,3 = 20,7$ CC. Normal-Salzsäure sättigen, und zieht man diese von den 26,7 CC. Kali ab, so ist der Kali-Gehalt des Niederschlages $26,7 - 20,7 = 6$ CC. Normal-Kali oder $6 - 47,2 \text{ Mgr.} = 0,2832 \text{ Grm. KO}$. Wenn man zur Verjagung des Ammons genau ebenso viel Normal-Kali zusetzte, als die erste Titirung ergab, so muss, wie leicht zu begreifen, die zum Zurück-Titiren verbrauchte Normal-Salzsäure direct dem Kali-Gehalt des Niederschlages entsprechen. Die den beiden Titirungen entsprechenden Prozesse lassen sich so darstellen



und



Auf diese Weise kann das Kali sehr genau, namentlich wenn dessen Menge grösser als die des Natrons ist, bestimmt und von Natron

geschieden werden. Man könnte den Niederschlag auch glühen und das dabei erhaltene kohlen-saure Kali direct bestimmen; ich sehe darin aber keinen Vortheil, da die vorige Bestimmungsweise ebenso genau ist und durch das starke Schäumen und Aufblähen, welches die wein-sauren Salze in der Hitze zeigen, leicht Verluste entstehen können.

Das Natron, welches bei diesem Verfahren in Lösung bleibt, kann daraus durch Kiesel-Flusssäure oder Kiesel-Fluor-Calcium sehr gut abgeschieden und wie beschrieben bestimmt werden. Auch kann man mit Salzsäure in einer Platin-Schale zur Trockne verdampfen, gelinde glühen und das zurückbleibende Koch-Salz wägen.

Da die Genauigkeit der Methode lediglich von der richtigen Titrirung abhängt, so kann man statt Normal-Kali noch besser $\frac{1}{2}$ -Normal-Kali anwenden; oder man wendet eine beliebige Aetz-kali-Lösung an, die man annähernd auf diese Verdünnung bringt, und ihren Gehalt durch Normal-Salzsäure feststellt. Hat man die Titrirung etwas überstürzt, so kann man durch Zurückgehen mit Normal-Salzsäure sie wieder in Ordnung bringen.

Diese Methode ist die einzige maassanalytische, welche eine directe Kali-Bestimmung bei Gegenwart von Natron ermöglicht. Indirect lassen sich beide Alkalien, wie wir später sehen werden, ebenfalls leicht und genau auf mehrfache Weise bestimmen.

Handelt es sich nur um eine Kali-Bestimmung, so ist folgende Combination mit dem Mohr'schen Verfahren zu empfehlen. Man versetzt die auf 30—40 CC. eingedampfte Lösung, welche frei von Ammonsalzen sein muss (was beim Eindampfen durch Zusatz von Aetznatron oder auch Soda zu erzielen ist), mit doppeltweinsaurem Natron. War die Flüssigkeit vorher alkalisch, so säuert man erst mit Weinsäure an, ehe man das Doppeltartrat zufügt. Die erkaltete Flüssigkeit versetzt man dann unter Umrühren mit ihrem doppelten Volumen Alkohol und filtrirt ab. Den Niederschlag auf dem Filter wäscht man nicht aus, sondern erwärmt ihn im Trocken-Kasten oder auf einer Porzellanschale mit dem Filter so lange, bis aller Alkohol verfliegen ist. Alsdann spritzt man ihn mit einer kalt gesättigten Weinstein-Lösung vom Filter und digerirt ihn bei gewöhnlicher Temperatur unter fleissigem Umrühren mit etwa 100 CC. der Weinstein-Lösung eine Viertelstunde. Darauf wird filtrirt und mit Weinstein-Lösung (am besten auf dem Saugfilter) ausgewaschen. Der Niederschlag enthält dann alles Kali als Bitartrat und kann direct titrirt werden. Die indirecten Bestimmungs-Methoden für Kali und Natron als Sulfate oder Chloride sollen bei ihren Trennungen § 58 beschrieben werden.

B. Acidimetrie.

Es ist bemerkenswerth, dass nicht ebenso wie die löslichen freien Basen auch die löslichen freien Säuren sämmtlich durch directe Sättigung ermittelt werden können; sondern das acidimetrische Verfahren kann nur für einige der starken Säuren Anwendung finden. So lassen sich zwar Chlor-, Brom-, Iod-, Wasserstoff-Säure, Salpetersäure, Oxalsäure, Schwefelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Essigsäure und Ameisensäure im freien Zustande direct durch Titriren mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon bestimmen; dagegen ist diese Methode für die Säuren des Phosphors, Arsens, Schwefels (ausser Schwefelsäure) ganz unbrauchbar. Ebenso wenig lassen sich Kohlensäure, Borsäure, Schwefel-Wasserstoff, Cyan-Wasserstoff, ja selbst die kräftige Fluor-Wasserstoff-Säure weder mit Ammon, noch Kali oder Natron direct titriren, weil sie keine auf Lackmus indifferente Salze mit den Alkalien eingehen.

Wir können daher sagen: es lassen sich nur diejenigen freien Säuren mit einer alkalischen Probe-Flüssigkeit direct titriren, welche mit den Alkalien neutrale, also zu Lackmus indifferente Salze bilden und dabei löslich und nicht gefärbt (wie z. B. Chromsäure) sind.

Einige Säuren lassen sich jedoch indirect auf alkalimetrischem Wege ermitteln. So kann die Kiesel-Flusssäure durch Fällung mittels Chlor-Kalium aus wässrig alkoholischer Lösung und Zersetzung des Niederschlages durch Kalk aus der dabei resultirenden Kalimenge gefunden werden. Ebenso lässt sich Flusssäure durch Behandlung mit angesäuerter Wasserglas-Lösung in Form von Kiesel-Fluor-Kalium abscheiden und dann in gleicher Art als Kali bestimmen. Borsäure und Kohlensäure können als reine und wasserfreie Salze der alkalischen Erden, deren Gewicht bekannt ist, durch Auflösen in gemessener Normal-Salzsäure und Zurück-Titriren mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon dadurch bestimmt werden, dass man die so gefundene Menge der alkalischen Erde von dem Gewicht des in Arbeit genommenen borsäuren oder kohlen-säuren Salzes abzieht und so als Rest die Quantität des Säure erfährt.

Da die directe Titrirung von freier Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure und Citronensäure mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon auf dieselbe Weise geschieht, wie es bereits bei der Darstellung der Normal-Salzsäure und mehr oder weniger auch bei den alkalimetrischen Verfahren erörtert wurde, mithin höchstens zu wiederholen wäre, dass jeder CC. $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon dem halben

Atom-Gewicht der betreffenden Säure in Milligrammen entspricht, so sollen hier diese einfachen directen acidimetrischen Verfahren nicht, dagegen die complicirteren und besonders die indirecten, d. h. die sich mehr oder weniger auf alkalimetrische Methoden stützenden, um so eingehender behandelt werden.

§ 13.

Kohlensäure-Bestimmung.

Die Kohlensäure kann aus allen ihren Verbindungen durch Salzsäure oder Schwefelsäure ausgetrieben und durch Einleiten in Aetzbaryt-Lösung direct als kohlenaurer Baryt bestimmt werden.

Zu diesem Zweck empfehle ich folgendes Verfahren.

Man entwickelt aus der zu untersuchenden Substanz, wovon 1 bis 2 Grm. abzuwägen ist, die Kohlensäure in einem langhalsigen Kochkolben, dessen Kautschuk-Pfropfen nur ein bis auf den Boden reichendes, oben mit Quetschhahn verschliessbares Kugel-Rohr zur Aufnahme der Salz- oder Schwefelsäure, und ein Gas-Leitungs-Rohr für die Fortleitung des Gases enthält.

In diesen Kolben legt man ausser der kohlenäurehaltigen Substanz noch einige Körnchen granulirtes Zink zur gleichzeitigen Entwicklung von Wasserstoff.

Die Gase passiren erst zwei Kölbchen, von welchen jedes ungefähr 100 CC. einer klaren Aetzbaryt-Lösung, welche durch Auflösen von etwa 40 Grm. krystallisirtem Barythydrat per Liter Wasser darzustellen ist, enthält. Man füllt damit noch zwei an die Kölbchen sich anschliessende URöhren, wovon die erste zur Absorption der etwa durch die Kölbchen nicht aufgenommenen Kohlensäure, die zweite zur Abhaltung der äusseren Luft dient.

Nachdem der Apparat in dieser Weise zusammengestellt ist, so dass also das Gas erst die beiden Kolben, dann die beiden URöhren passirt, entlässt man durch Oeffnen des Quetschhahns aus der Kugel-Röhre ein wenig Salzsäure, damit sich lediglich Kohlensäure und nur wenig Wasserstoff-Gas entwickelt.

Hierauf erwärmt man allmählich immer stärker und giebt von Zeit zu Zeit immer wieder etwas Salzsäure hinzu. Sobald die meiste Kohlensäure entwickelt ist, veranlasst man durch stärkeren Salzsäure-Zusatz eine kräftige Wasserstoff-Gas-Entwicklung und erhält gleichzeitig die Masse im ruhigen Sieden.

Nachdem das Ganze etwa 10 Minuten gekocht hat und man

sicher ist, alle Kohlensäure ausgetrieben zu haben, wird erkalten gelassen, darauf der Inhalt beider Absorptions-Kolben, sowie der sich daran schliessenden ersten URöhre in ein Becher-Glas gegossen, mit destillirtem Wasser gut nachgespült und nachher zum Ganzen etwa 3 Grm. oxalsaures Ammon, in heissem, mit Oxalsäure schwach angesäuertem Wasser gelöst, zugefügt.

Es wird dadurch der Baryt-Ueberschuss als Oxalat gefällt, ohne dass hierdurch der kohlen-saure Baryt verändert würde. Jeder Fehler, der durch Kohlensäure-Anziehung entstehen könnte, wird auf diese Weise umgangen, weil das sich bildende Aetzammon an und für sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr indifferent zu Kohlensäure ist, und selbst kohlen-saures Ammoniak nur sehr langsam auf oxalsauren Baryt, oxalsaures aber nicht auf kohlen-sauren Baryt unter diesen Verhältnissen einwirkt.

Der Niederschlag von kohlen-saurem und oxalsaurem Baryt wird mit heissem Wasser gut ausgewaschen; dann durch gemessene Normal-Salzsäure gelöst, und heiss mit schwefelsaurem Kali versetzt, um sämmtlichen Baryt auszuschcheiden. Man verdünnt und misst dann das Ganze, filtrirt einen grossen gemessenen Theil ab und bestimmt mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon die freie Salzsäure. Aus der dadurch gefundenen Menge kohlen-sauren Baryts berechnet man die der Kohlensäure.

Man erreicht auf diese Weise eine directe Kohlensäure-Bestimmung und hat den Vortheil, dass bei der Absorption etwa überspritzende Salzsäure auf das Resultat ohne Einfluss ist, da ja nur der wirklich gefällte kohlen-saure Baryt bestimmt wird.

Die gleichzeitige Wasserstoff-Entwicklung durch Zink ist nicht absolut erforderlich, sie bewirkt aber eine gleichförmige Absorption der letzten Kohlensäure-Antheile. Indess giebt es auch Fälle, in denen die Anwendung von Zink unterbleiben muss; diese ist namentlich dann unstatthaft, wenn durch Zink reducirbare Metalle, wie Kupfer-Salze, Silber-Verbindungen etc., ferner niedere Oxydations-Stufen des Schwefels (S^2O^3 und SO^2) zugegen. Die Metalle machen durch Ueberziehen das Zink bald unwirksam, SO^3 und S^2O^3 entwickeln aber damit in salzsaurer Lösung Schwefel-Wasserstoff. Ueberhaupt müssen die niedrigen Schwefelsäuren erst höher oxydirt werden, ehe man Kohlensäure entwickelt; man setze daher in solchen Fällen der Salzsäure eine grössere Menge Eisen-Chlorid hinzu und lasse das CO^2 -Gas sich erst möglichst lange in der Kälte entwickeln.

Will man die vielen Filtrationen vermeiden, so kann man als Absorptions-Flüssigkeit an Stelle des Barytwassers eine ammoniakalische

Lösung von essigsaurem Kalk, die man am besten vorher kocht und filtrirt, ehe man sie in die Absorptions-Gefässe eingiesst. Sobald alle Kohlensäure absorbirt ist, giesst man unter Nachspülen mit destillirtem Wasser sämtliche Absorptions-Flüssigkeit in einen Kochkolben, erwärmt zum Sieden und filtrirt möglichst rasch auf dem Saugfilter den gefällten kohlensauren Kalk ab. Nachdem letzterer mit heissem Wasser ausgewaschen, wird er in gemessener Normal-Salzsäure gelöst und durch Rücktitriren mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon die Kohlensäure bestimmt. Dieses Verfahren genügt in den meisten Fällen; wengleich es wegen der Gefahr der Kohlensäure-Absorption des Ammons beim Aufkochen und Filtriren nicht ganz so sicher als das Baryt-Verfahren ist.

Hat man in einem Gemisch von einem durch Salzsäure zersetzbaren Schwefel-Metall und kohlensauren Salz die Kohlensäure zu bestimmen, so kann man ebenfalls durch Zusatz von Eisen-Chlorid die Schwefel-Wasserstoff-Entwicklung vermeiden. Als eine sehr einfache und oft hinlänglich genaue gewichtsanalytische Kohlensäure-Bestimmung kann ich folgende Methode empfehlen.

Man wägt in einem schmalen, etwa 100 CC. fassendem Becherglase annähernd 20 Grm. Salzsäure genau ab. Diese Salzsäure wird dargestellt durch Verdünnen der concentrirten (rauchenden) Säure mit dem halben Volumen Wasser. Hierauf trägt man die genau in einer Röhre gewogene Menge der kohlensäurehaltigen Substanz, jedoch mindestens 5 Grm., vorsichtig ein und bedeckt das Becher-Glas sofort mit einem Uhrglase, dessen Gewicht vorher festgestellt wurde. Nach einer Viertelstunde, sobald die Gas-Entwicklung beendet ist, fügt man annähernd 5 Grm. Weinsäure, welche ebenfalls genau abgewogen wird, hinzu und lässt, nachdem diese gelöst, wiederum eine Viertelstunde stehen. Alsdann wird das Ganze gewogen; der Gewichtsverlust ist die Kohlensäure. Statt des Becherglases kann man auch einen Glaskolben, den man bei der Gas-Entwicklung schief stellt, anwenden.

Bei dieser Ausführung, richtigem Wägen und Vermeidung des Spritzens, übersteigt der Fehler nicht $\frac{3}{4}\%$. Die Weinsäure dient dazu, um den grössten Theil der absorbirten Kohlensäure auszutreiben. Statt Salzsäure kann bei allen Basen, ausser den alkalischen Erden und den des Bleioxyds, auch 40% Schwefelsäure angewendet werden. Zu solchen kohlensauren Verbindungen jedoch, welche, wie Magnesit, von kalter Säure nicht vollkommen zersetzt werden, ist dieses Verfahren nicht geeignet.

§ 14.

Schwefelsäure-Bestimmung und indirecte Ermittlung von Kali und Natron als Sulfate.

Die directe Titrirung der freien Schwefelsäure durch $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon bedarf wohl nach Vorhergehendem keiner speciellen Beschreibung; dagegen sollen hier zwei indirecte Methoden, welche sich auf die alkalimetrischen stützen und sowohl die Bestimmung freier als auch gebundener Schwefelsäure selbst in Gegenwart vieler anderer Stoffe ermöglichen, besprochen werden.

Die eine Methode besteht darin, dass man die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit mit Salzsäure ansäuert und mit einer Chlor-Strontium-Lösung, welche ganz baryt- und kalkfrei sein muss, die Schwefelsäure ausfällt. Man setzt hierbei etwa die Hälfte soviel absoluten Alkohol hinzu, als das Flüssigkeits-Volumen beträgt. Der Niederschlag von schwefelsaurem Strontian wird abfiltrirt, mit mässig starkem Alkohol ausgewaschen und darauf vom Filter in ein Becher-Glas gespült. Dann fügt man kohlen saure Kali- (nicht Natron-) Lösung zu demselben im Ueberschuss hinzu und kocht ihn einige Zeit damit. Dadurch wird der schwefelsaure Strontian vollständig in kohlen saures Salz verwandelt, welches man abfiltrirt, auswäscht, in gemessener Normal-Salzsäure auflöst und mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon titrirt. Auf diese Weise erfährt man die Menge Strontian, welche zur Fällung der Schwefelsäure erforderlich war. Wenn man ferner erwägt, dass ein Aequivalent Strontian = 51,75 einem Aequivalent wasserfreier Schwefelsäure = 40 entspricht, so lässt sich aus der gefundenen Menge Strontian die der Schwefelsäure dadurch ganz einfach berechnen, dass man das

Gewicht der ersteren mit $\frac{40}{51,75} = 0,773$ multiplicirt. Einfacher kommt man zu demselben Resultate, wenn man die Hälfte der verbrauchten CC. $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon von den angewandten CC. Normal-Salzsäure abzieht und für den Rest pro CC. Salzsäure 40 Mgr. SO^3 in Rechnung bringt, also ihn mit 40 multiplicirt.

Die zweite Methode der Schwefelsäure-Bestimmung ist eine Rest-Methode. Sie empfiehlt sich vor der ersteren bei derselben Genauigkeit durch ihre grössere Einfachheit und wird folgendermaassen ausgeführt.

Man säuert die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit ebenfalls mit Salzsäure an und setzt darauf unter Erwärmen bis zum Sieden eine gemessene Chlor-Baryum-Lösung von bekanntem Gehalt, welche mehr als hinreicht, alle Schwefelsäure zu fällen, hinzu. Alsdann macht

man mit Ammon alkalisch und fällt durch Zusatz von kohlensaurem Ammon allen Baryt aus. Der Niederschlag besteht also aus schwefelsaurem und kohlensaurem Baryt. Nachdem er ausgewaschen, bestimmt man die Menge des darin enthaltenen kohlensauren Baryts durch Titrieren mit Normal-Salzsäure nach § 10 und berechnet daraus die entsprechende von Chlor-Baryum.

Zieht man dieselbe von der Gesamt-Menge des Salzes, welches man anwendet, ab, so erfährt man hieraus diejenige Quantität Chlor-Baryum, welche erforderlich war, alle Schwefelsäure zu fällen; und da jedes Aequivalent $\text{BaCl} = 104$ einem Aequivalent Schwefelsäure $= 40$ entspricht, so hat man dieselbe nur mit $\frac{40}{104} = 0,3847$ zu multiplizieren, um die Menge der Schwefelsäure (SO^3) zu finden. Dieses Verfahren ist nur zur Bestimmung der Schwefelsäure, wenn sie an Alkalien gebunden ist, respective andere Basen vorher entfernt wurden, geeignet, später werden wir eine weit allgemeinere Methode kennen lernen.

Der Umstand, dass alle Kali- und Natron-Salze mit flüchtigen Säuren beim Abdampfen mit Schwefelsäure in Sulfate übergehen, führt zur folgenden indirecten Bestimmung dieser beiden Alkalien. Vorausgesetzt ist dabei, dass die Lösung keine anderen Basen als Kali, Natron und höchstens noch Ammon enthält, ebenso müssen alle unflüchtigen Säuren, wie Phosphorsäure, Chromsäure, Arsensäure u. s. w., entfernt sein, was oft durch Ausfällung derselben mit Chlorbaryum, dessen Ueberschuss mit Schwefelsäure aus dem Filtrat beseitigt wird, zu erreichen ist. Die Säuren des Arsens, sowie die durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle können durch dieses Fällungsmittel abgetrennt werden. Hat man also eine Lösung von Alkali-Salzen mit flüchtigen Säuren, verdampft dieselbe unter Schwefelsäure-Zusatz in einer Platin-Schale zur Trockne und erhitzt zum Glühen, um die sich bildenden Bisulfate von Kali und Natron zu zersetzen, so erhält man einen Rückstand, welcher aus den neutralen Sulfaten dieser Basen besteht. Wägt man nun diesen Rückstand und bestimmt, wie vorher beschrieben, seinen Gehalt an Schwefelsäure, so ergibt sich daraus die Menge von Kali und Natron durch Rechnung, wovon ausführlicher bei der Trennung der Basen der ersten Gruppe § 58 die Rede sein wird.

§ 15.

Bestimmung der Essigsäure.

Die Löslichkeit aller essigsauren Salze gestattet leicht, diese Säure durch Zusatz von Aetz oder kohlensaurem Kali an Alkali zu binden.

Ferner ermöglicht die Flüchtigkeit dieser Säure, sie mit einer stärkeren auszutreiben und im Destillat direct mit Ammon zu titiren.

Man hat zunächst darauf zu sehen, dass die Lösung ausser Essigsäure nur minder oder ganz unflüchtige unorganische oder organische Säuren enthalte. Ist dies der Fall, so destillirt man durch Kochen mit Phosphorsäure (welche nur die Essigsäure, nicht aber Salpeter- oder Salzsäure verflüchtigt) die erstere in einer Retorte ab, und bestimmt sie im Destillat acidimetrisch. Sollten kleine Mengen von Salzsäure mit übergegangen sein, so hat man nur nöthig, in einem aliquoten Theile des Destillats den Chlor-Gehalt nach dem später beschriebenen kurzen Titrir-Verfahren zu ermitteln und von der Gesamt-Acidität in Abzug zu bringen. Das Verfahren ist ganz genau, nur muss man zu heftiges Kochen vermeiden und auch die Vorlage gehörig kühl halten. Am besten ist es, sich hierbei des bekannten Kühlers mit fließendem Wasser zu bedienen, welchen man einerseits mit der Retorte oder einem langhalsigen Kolben fest verbindet und an dessen anderes Rohr-Ende man einen Glas-Kolben, welcher das Destillat aufnimmt, frei einmünden lässt.

Bei denjenigen reinen essigsauren Salzen, welche solche Basen enthalten, die durch Schwefelsäure vollkommen niedergeschlagen werden können, lässt sich die Destillation umgehen.

So können im essigsauren Baryt, Strontian und Blei-Oxyd durch eine gemessene Menge Normal-Schwefelsäure diese Basen niedergeschlagen werden. Verdünnt man dann das Ganze auf ein bestimmtes Maas, z. B. 250 CC., und filtrirt zwei gleiche Portionen (z. B. 150 CC.) ab, so lässt sich, wenn man in dem einen Theile die Gesamt-Acidität ermittelt, in der zweiten die darin enthaltene Schwefelsäure nach vorigem Paragraph bestimmt, die Menge der Essigsäure berechnen. Fände man beispielsweise, die Aciditäts-Bestimmung entspräche 50 CC. $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon und die Schwefelsäure-Bestimmung ergäbe 0,280 Grm. SO^3 (für die gleiche Portion), so würde von der Gesamt-Acidität, also von 50 CC. Ammon, die der Schwefelsäure entsprechende, also $\frac{280}{20} = 14$ CC. abzuziehen sein und somit der Essigsäure-Gehalt der

Portion 36 CC. $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon sättigen, folglich $\frac{36 \cdot \text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3}{2} =$

$\frac{36 \cdot 51}{2} = 0,918$ Grm. entsprechen. Betrug endlich die Gesamt-

Flüssigkeit mit dem Niederschlage vor der Filtration 250 CC., die

zwei filtrirten Portionen je 100 CC., so beträgt der Essigsäure-Gehalt des untersuchten Salzes $\frac{250.0,918}{100} = 2,295$ Grm. Enthalten die essigsauren Salze noch andere Säuren oder Basen, so ist dieses abgekürzte Verfahren nicht geeignet.

Einige Worte über die Beseitigung der gewöhnlichsten flüchtigen Säuren mögen hier noch eine Stelle finden.

Von den unorganischen Säuren sind Schwefel-Wasserstoff, schweflige und unterschweflige Säure durch Zusatz von übermangansaurem oder chromsaurem Kali zu beseitigen. Freies Chlor, Brom, Iod, unterchlorige Säure können durch Zusatz von Zinn-Chlorür unschädlich gemacht werden, nur ist dann erforderlich, erst mit kohlensaurem Kali zu übersättigen und das Filtrat zu benutzen. Blausäure kann durch Zusatz von Eisen-Vitriol, Uebersättigen mit Kali, Ansäuern und Filtriren abgeschieden werden. Ferro-Cyanide sind unschädlich, ebenso auch Borsäure und Kohlensäure.

Dagegen sind viele Metall-Oxyde bei der Destillation darum unbequem, weil sie mit Phosphorsäure in essigsaurer Lösung Niederschläge bilden. Dahin gehören namentlich Eisen-Oxyd, Thonerde, Uran-Oxyd, Blei-Oxyd und Zinn-Oxyd. Alle diese Körper können indess durch Uebersättigen mit kohlensaurem Kali ganz oder wenigstens so vollständig entfernt werden, dass ihre Gegenwart nicht mehr lästig wird. Endlich ist die Anwesenheit von Sauerstoff-Salzen des Ammons (nicht die des Salmiaks) mehr oder weniger einflussreich auf die Genauigkeit der Resultate. Setzt man aber in solchen Fällen eine Lösung von Chlor-Calcium in solcher Menge zu, dass sie hinreicht, alle an Ammon gebundenen Sauerstoff-Säuren auf den Kalk zu übertragen, so wird diese Fehler-Quelle beseitigt.

Von den flüchtigen organischen Säuren kann Ameisensäure durch übermangansaures Kali zerstört, Benzoë- und Bernsteinsäure aus neutraler oder schwach alkalischer Lösung durch Eisen-Chlorid abgeschieden werden.

Man ersieht, dass das Verfahren in den meisten Fällen Anwendung finden kann; nur wenn flüchtige, nicht durch Oxydations-Mittel leicht zersetzbare oder abscheidbare Säuren vorliegen, wird dessen Verwendung in Frage gestellt. Da indess die meisten organischen Säuren durch Baryt oder Blei-Salze in wässriger oder alkoholischer Lösung fällbar, die essigsauren Salze aber alle in Wasser und zumeist auch in Alkohol löslich sind, so gehören solche erschwerende Umstände zu den Seltenheiten.

§ 16.

Bestimmung der Weinsteinsäure und Citronensäure.

Weinsteinsäure und Citronensäure lassen sich ebenso wie Oxalsäure in freiem Zustande mit Ammon scharf titriren und es entspricht jedes CC. $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon $\frac{1}{3}$ Aequivalent dieser Säure also $\frac{C_4H_2O_6, HO}{2} = 37,5$ Mgr. kryst. Weinsäure, und $\frac{C_4H_2O_4 + \frac{4}{3}HO}{2}$
 = 35 Mgr. krystallisirter Citronensäure.

Wir werden im zweiten Theile dieses Buches sehen, dass sich diese Säuren auch unter ziemlich complicirten Verhältnissen bestimmen lassen, und deshalb sei hier nur bezüglich der Weinsäure bemerkt, dass sie aus neutralen Alkali-Salzen durch Ansäuern mit Essigsäure und Zusatz von essigsauerm Kali und $1\frac{1}{2}$ Volumen Alkohol als Weinstein gefällt und als solcher, wie bereits in § 12 beschrieben, titirt werden kann.

Dieses Verhalten der Weinsäure dient auch dazu, wie später gezeigt wird, sie von vielen anderen Säuren und namentlich der ihr sonst ziemlich ähnlichen Citronensäure zu trennen.

§ 17.

Allgemeine Bestimmungsmethode gebundener Säuren.

Zwei Reagentien sind es, welche uns in den Stand setzen, alle acidimetrisch bestimmbaren Säuren, wenn diese an andere Oxyde als die Alkalien gebunden sind, quantitativ zu ermitteln.

Das eine Reagens ist der Schwefel-Wasserstoff, mit Hilfe dessen man, wie bekannt, aus einer ziemlich bedeutenden Anzahl von sauren Metallsalz-Lösungen das Metall als Schwefel-Verbindung abscheiden und im Filtrat nach Wegkochen des noch darin enthaltenen Schwefelwasserstoff-Gases die Säure direct mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon titriren kann.*)

Wollte man also beispielsweise die Menge der in einer Kupfer-Vitriol-Lösung enthaltenen Schwefelsäure ermitteln, so fällt man aus derselben durch Einleiten von gewaschenem Schwefelwasserstoff-Gas

*) Soll in Metall-Salzen Salpetersäure bestimmt werden, so ist vorher die Flüssigkeit mit Seignette-Salz ($NaOT\overline{KOT}$) zu übersättigen, weil freie Salpetersäure in der Hitze von Schwefel-Wasserstoff zersetzt wird. Man bestimmt also eigentlich Weinsäure, die aber der Salpetersäure äquivalent ist.

lles Kupfer als Sulfid aus, filtrirt, kocht aus dem Filtrat alles noch darin enthaltene Schwefelwasserstoff-Gas weg und titirt dann direct lessen Schwefelsäure mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon. Ebenso lassen sich in Quecksilber-, Blei-, Zinn-, Cadmium-, Wismuth-, Antimon- und Silber-Verbindungen der starken Mineralsäuren die letzteren ermitteln; oder auch in gemischten Salzen dieser Metalle, nach deren Ausfällung durch Schwefel-Wasserstoff, ein allgemeiner Ueberblick der Säure-Menge, welche in solchen Lösungen enthalten ist, gewinnen, was unter Umständen von Wichtigkeit sein kann.

Dieses Verfahren verliert aber sofort seine Brauchbarkeit, wenn in den erwähnten Lösungen noch andere, nicht durch Schwefelwasserstoff fällbare, aber sauer reagirende Salze vorhanden sind. Enthält also eine Kupfervitriol-Lösung gleichzeitig Eisen, so ist die vorher beschriebene acidimetrische Schwefelsäure-Bestimmung zu verwerfen, weil ja das gelöst bleibende Eisensalz ebenfalls sauer reagirt und somit keine genaue Bestimmung der an Kupfer gebundenen Säure auf diese Weise möglich ist.

Dasselbe gilt ausser von Eisen auch von allen übrigen, durch Schwefel-Ammonium fällbaren Metallen, wie Nickel, Cobalt, Zink, Mangan und Uran. Endlich gestatten auch die sämmtlich sauer reagirenden Verbindungen der Erden mit den Mineralsäuren keine Anwendung des beschriebenen Verfahrens.

Von weit grösserer Brauchbarkeit als der Schwefel-Wasserstoff ist das kohlen-saure Kali für die Bestimmung gebundener Säuren; weil nicht blos die alkalischen und eigentlichen Erden, sondern auch die meisten Metall-Oxyde aus ihren Lösungen dadurch vollständig ab-geschieden werden können, indem sie gleichzeitig ihren ganzen Säure-Gehalt an das Kali abgeben.

Man kann daher sagen, dass mit kohlen-saurem Kali der Säure-Gehalt aller mineral-sauren Salze, mit Ausnahme von Zinn, Quecksilber, Antimon und den übrigen in Schwefel-Ammonium löslichen Metall-Oxyden, mit mehr oder weniger grosser Genauigkeit festgestellt werden kann.

Das hierbei in Anwendung kommende Verfahren ist sehr einfach. Man bringt eine gemessene Menge Normal-Pottasche-Lösung, die mehr als doppelt so viel Pottasche enthalten muss als die Zer-setzung erfordert, in einem Becher-Glase zum Sieden, giesst hierauf die Metallsalz-Lösung langsam und unter Umrühren hinzu, kocht noch einige Zeit und giesst das Ganze in ein Mess-Gefäss, welches man mit destillirtem Wasser (womit auch das Becher-Glas nach-gespült wird) bis zur Marke (200 oder 300 CC.) füllt. Man schüttelt gut

um und filtrirt durch ein trockenes Filter in ein anderes Mess-Gefäss einen nicht zu kleinen aliquoten Theil ($\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$) vom Ganzen ab. Dieses Filtrat, welches nun ausser kohlen saurem Kali noch das durch die Zersetzung entstandene neutrale Kalisalz enthält, wird auf seinen Gehalt an Pottasche titirt, letzterer dann für die ganze gemessene Menge berechnet und von der angewandten Pottasche-Menge abgezogen. Der Rest giebt dann die Pottasche-Lösung, welche der gebundenen Säure entspricht.

Auf diese Weise lassen sich auch einige Säuren in schwer- oder unlöslichen Verbindungen bestimmen. So kann Gips oder ein gipshaltiger Mergel durch Kochen mit kohlen saurem Kali sehr leicht auf seinen Schwefelsäure-Gehalt geprüft werden. Auch das so unlösliche oxalsaure Blei-Oxyd giebt bei 5—10 Minuten langem Kochen mit Pottasche-Lösung alle Kleesäure an das Kali ab, wodurch letztere dann im Filtrat ebenfalls alkalimetrisch gefunden werden kann.

Einige Stoffe, namentlich Thonerde, Eisen-Oxyd und Zink-Oxyd halten gern etwas kohlen saures Kali im Niederschlage zurück. Die Menge desselben wird indess für die Analysen sehr bedeutungslos, wenn man nach der Zersetzung erst etwas absetzen lässt, dann das Klare in das Mess-Gefäss decantirt, hierauf den Niederschlag mit destillirtem Wasser, dem man zweckmässig etwas schwefelsaures Kali zusetzen kann, nochmals aufkocht und dann das Ganze in das Mess-Gefäss zu dem ersten Filtrat hinzufügt.

Ueberhaupt aber muss dafür Sorge getragen werden, dass die Flüssigkeit im Messgefässe mindestens 200mal mehr als der wasserfrei gedachte Niederschlag wiegt.

Die Gegenwart der Alkalien ist natürlich bei diesem Verfahren ganz ohne Einfluss. Bei Anwesenheit von Ammonsalzen muss die Fällung mit gemessener Pottasche bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen werden, damit sich kein kohlen saures Ammon verflüchtige.

In solchen Fällen hat es sich nach meinen Beobachtungen als zweckmässig herausgestellt, den Niederschlag erst 1—2 Stunden mit der Pottasche-Lösung in verschlossenem Gefässe stehen zu lassen, alsdann erst in das Mess-Gefäss das Klare, und hierauf den mit schwefelsaurer Kali-Lösung digerirten Niederschlag zu spülen. Diese Art der Manipulation ist namentlich für Eisen-Oxyd und Thonerde-Salze unbedingt erforderlich. Auch muss soviel kohlen saures Kali in Anwendung gebracht werden, dass dadurch auch alle oder doch der grössere Theil der Ammonsalze in die kohlen saure Verbindung übergehen.

Wendet man indess eine durch Kautschuk- oder Glas- Stöpsel

dicht verschlossene Flasche an, so kann die Zersetzung wesentlich dadurch beschleunigt werden, dass man das Ganze in siedendem Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde erhitzt, dann gut erkalten lässt und mit den genannten Cautelen in das Mess-Gefäss bringt.

Sind solche Metall-Salze zugegen, deren Oxyde in Ammon-Salzen mehr oder weniger leicht löslich sind, so ist das Verfahren nur bei Abwesenheit des Ammons ausführbar. Auch bei der Anwendung auf Magnesia-Salze ist dies zu berücksichtigen; überhaupt ist es für diese Base nicht besonders empfehlenswerth, da kohlen-saure Magnesia begierig kohlen-saure Alkalien zurückhält und über-dies im Wasser nicht unlöslich ist.

Dieses acidimetrische Verfahren zeichnet sich namentlich bei Gegenwart von Metall-Oxyden durch raschere Ausführbarkeit zur Bestimmung von Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure und Oxalsäure vor anderen Methoden aus und kann auch häufig als Controle von Analysen, in denen diese Säuren auf andere Weise bestimmt wurden, dienen. Auch lassen sich sonst schwieriger zu bestimmende Säuren dadurch indirect ermitteln, wie dies noch folgen-der Fall erläutern wird.

Man habe in einem käuflichen Eisen-Chlorid qualitativ Salpeter-säure nachgewiesen und beabsichtige, dieselbe auch quantitativ zu be-stimmen; folgender Weg führt dann sehr rasch und sicher zum Ziele.

Das Chlorid wird mit gemessenem kohlen-sauren Kali zer-setzt. Hierauf werden zwei gleiche aliquote Theile des Filtrats folgendermaassen geprüft. Die eine Portion wird mit chromsaurem Kali und essigsauerm Kalk versetzt und, wie später beschrieben, auf seinen Chlor-, resp. Salzsäure-Gehalt geprüft. Die zweite Por-tion wird mit Lackmus gefärbt, mit gemessener Salzsäure über-sättigt und nach dem Austreiben der Kohlensäure mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon zurücktitrirt. Nimmt man die so gefundene Säure-Menge als Salzsäure an und zieht davon die direct ermittelte ab, so bleibt als Rest eine Salzsäure-Menge, welche der in der Portion enthal-tenen Salpetersäure äquivalent ist. Man hat also jenen Rest nur

mit $\frac{54}{36,5}$ zu multipliciren, um den Salpetersäure-Gehalt zu erfahren,

Es ist klar, dass sich in diesem Falle die Salpetersäure kaum einfacher bestimmen lässt, und selbst wenn das Chlorid noch Schwefel-säure enthalten hätte, so würde man nach Ausfällung derselben mit Chlorbaryum zwar keine richtige Salzsäure-, wohl aber eine ganz genaue Salpetersäure-Bestimmung erhalten.

Dritter Abschnitt.

Oxydations- und Reductions-Analysen.

Die Methoden der Oxydations- und Reductions-Analysen beruhen sämmtlich darauf, dass der zu untersuchende Körper durch eine Probe-Flüssigkeit oxydirt oder reducirt und aus der dazu erforderlichen Menge der letzteren die Quantität des Körpers berechnet wird. Selbstverständlich dürfen bei Anwendung dieser Verfahren ausser der zu untersuchenden Substanz nicht noch andere oxydierend oder reducirend wirkende Körper in Lösung sein.

Als oxydierende Probe-Flüssigkeiten wendet man hauptsächlich übermangansaures Kali (Chamäleon) und eine Lösung von Iod in Iod-Kalium (Iod-Lösung); als reducirende: Oxalsäure und unterschwefligsaures Natron an. Darnach zerfallen die Methoden der Reductions- und Oxydations-Analysen in zwei Haupt-Abschnitte in die Oxydometrie und Iodometrie. Der Unterschied beider Methoden liegt hauptsächlich darin, dass man durch die Oxydometrie die Menge des durch Chamäleon an den zu untersuchenden Körper abgegebenen Sauerstoffs, durch die Iodometrie die Menge des durch den Körper gebundenen oder frei gemachten Iods ermittelt und danach indirect die Quantität der zu prüfenden Substanz durch Rechnung findet.

A. Oxydometrie.

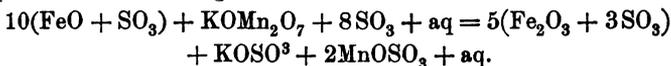
§ 18.

Darstellung und Normirung der Chamäleon-Flüssigkeit.

Seitdem das übermangansaure Kali in grossen Massen namentlich in England fabricirt wird, und das reine krystallisirte Salz

sehr leicht käuflich zu erlangen ist, ist die Darstellung einer haltbaren und reinen Chamäleon-Probe-Flüssigkeit wesentlich erleichtert worden.

Die hauptsächlichste Anwendung der Chamäleon-Flüssigkeit beruht auf ihrer oxydirenden Wirkung auf Eisen-Oxydul-Salze und Oxalsäure; und die allermeisten oxydimetrischen Methoden werden durch die Titrirung dieser Stoffe beendet. Der chemische Process bei der Oxydation des Eisenvitriols durch übermangansaures Kali entspricht der Gleichung



Es werden also von einem Aequivalent Mn_2O_7 , indem es 5 Atome Sauerstoff abgibt, zehn Aequivalente Eisen-Oxydul (FeO) in Oxyd verwandelt. Da nun zwei Aequivalente Eisen-Oxydul, um in Oxyd überzugehen, gerade so viel Sauerstoff bedürfen, als 1 Aequivalent Oxalsäure, um Kohlensäure zu bilden, so empfiehlt es sich sehr, die Chamäleon-Lösung nach $\frac{2}{10}$ -Aequivalenten Eisenoxydul-Salz zu normiren, so dass jedes CC. von ihr 0,2 Aequivalenten oder 5,6 Mgr. metallischem Eisen in Form von Oxydul entspricht, mithin 0,1 Aequivalent oder 0,8 Mgr. Sauerstoff abgibt. Die Flüssigkeit ist also in Bezug auf ihren Gehalt an oxydierend wirkendem Sauerstoff als $\frac{1}{10}$ -Normal-Lösung, dagegen in Bezug auf ihren Gehalt an übermangansaurem Kali als $\frac{1}{50}$ normal zu bezeichnen. Da aber der abzugebende Sauerstoff das integrirende dieser Flüssigkeit ist, so will ich sie $\frac{1}{10}$ -Normal-Chamäleon-Lösung nennen.

Mit einer solchen $\frac{1}{10}$ -Normal-Chamäleon-Lösung werden die Berechnungen der oxydimetrischen Analyse entschieden bedeutend vereinfacht; soll dagegen die Chamäleon-Lösung lediglich zu einer grossen Anzahl von Eisen-Bestimmungen dienen, wie etwa in einem hüttenmännischen Laboratorium, so wird man sie besser auf 10 Mgr. metallisches Eisen per CC. normiren, gerade so, wie in einer Kleesalz-Fabrik diese Titer-Flüssigkeit auf die Einheit von Oxalsäure oder Kleesalz zur grösseren Bequemlichkeit für diesen speciellen Zweck eingestellt werden kann.

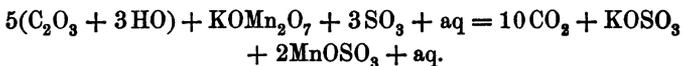
Bei der Darstellung einer $\frac{1}{10}$ -Normal-Chamäleon-Lösung, die also pro CC. 0,8 Mgr. O abgibt und daher 5,6 Mgr. Eisen als Oxydul anzeigt, löst man zunächst 3,2 Gramm krystallisirtes übermangansaures Kali in 1 Liter destillirtem Wasser auf. Diese Auflösung geht langsam von statten; will man sie beschleunigen, so löst man die Krystalle erst in 200 CC. recht heissem Wasser und giesst alsdann unter Nachspülen diese Flüssigkeit in die halb mit kaltem

destillirten Wasser gefüllte Liter-Flasche und füllt diese dann bis zur Marke.

Am besten ist es allerdings, die Lösung kalt zu bereiten und am folgenden Tage von etwa entstandenem Absatz abzugiessen, ehe man sie normirt. In der Regel entsteht jedoch hierbei gar kein oder ein so unerheblicher Bodensatz, dass man unbedenklich das Ganze für die Gewinnung der Probe-Chamäleon-Flüssigkeit verbrauchen kann.

Man beachte, dass die Krystalle, sowie auch die Lösung in Glas-Gefässen und vor Licht und Staub geschützt, aufbewahrt werden müssen, wenn sie keine Zersetzung erleiden sollen.

Die Normirung geschieht, wie gleich beschrieben werden wird, am sichersten durch eine frisch bereitete Lösung von blankem Eisendraht in verdünnter Schwefelsäure, oder auch mittels schwefelsaurem Eisen-oxydul-Ammon. Es sind zwar viele andere Körper, wie Ferrocyan-Kalium, oxalsaures Eisen-Oxydul und reine krystallisirte Oxalsäure, hierzu empfohlen worden; jedoch bietet keiner dieser Körper die Bedingung völliger Reinheit. Dagegen hat eine Oxalsäure-Lösung den Vortheil der Unveränderlichkeit und Bequemlichkeit zur Anwendung bei der Controle. Ich würde sie aber dennoch nur dann zur Normirung des Chamäleons empfehlen, wenn ihre Krystalle ohne Rückstand auf Platin-Blech verflüchtigt werden können, und eine damit dargestellte Lösung in destillirtem Wasser erst mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon genau auf den Säure-Gehalt geprüft worden war. Die Oxydation der Oxalsäure zu Kohlensäure mittels Chamäleon lässt sich folgendermaassen darstellen:



Bei der Normirung des Chamäleons durch Auflösung von gewogenem blanken Eisendraht in verdünnter Schwefelsäure hat man zu beachten, dass sich immer kleine Mengen von Oxyd dabei bilden, was möglicher Weise davon herrühren kann, dass auch die reine Säure nicht absolut frei von oxydirend wirkenden Stick-Oxyden ist. Das für diesen Zweck vorgeschlagene Einleiten von Kohlensäure (um die Luft abzuhalten), ist daher kein sicheres Schutzmittel, denn fast immer wird Rhodankalium so bereitete Eisen-Lösungen röthen.*)

*) Bei der Anwendung des Rhodan-Kaliums als Reagens auf Eisen-Oxyd verdient beachtet zu werden, dass nicht flüchtige organische Säuren die Reaction ganz verhindern können. Ferner giebt fast jedes Rhodan-Kalium beim Ansäuern mit reiner Schwefel- oder Salzsäure eine Röthung, welche

Dagegen ist es viel besser, die Eisen-Lösung in einem recht grossen schiefstehenden Reagens-Glase zu bereiten und, sobald völlige Auflösung erfolgt ist, durch Zufügung einiger Zink-Körnchen alles etwa gebildete Oxyd zu reduciren. Setzt man gleichzeitig während der Reduction einen mit enger Glas-Röhre versehenen Stopfen auf das Reagens-Glas, so ist man ganz sicher, nicht eine Spur Oxyd in Lösung zu behalten. Grössere Gefässe sind hierzu bei weitem nicht so geeignet, als Reagens-Gläser von etwa 15 Cmr. Länge und $1\frac{1}{2}$ Cmr. Weite; weil erstere den Luftzutritt leichter gestatten und das Abgiessen erschweren.

Nach erfolgter Reduction und sobald die Gas-Entwicklung sehr nachgelassen hat, füllt man das Reagens-Glas fast ganz voll mit destillirtem Wasser, lässt kurze Zeit stehen und giesst vom Zink die Flüssigkeit ab. In gleicher Weise decantirt man noch zweimal und kehrt vor dem letzten Uebergiessen das mit dem Finger verschlossene Glas um, damit die darin enthaltene Flüssigkeit gut durcheinander gemischt werde.

Auf diese Weise gelingt es leicht, alle Flüssigkeit ohne Zink-Theile in den für die Titirung bestimmten Koch-Kolben zu bringen. Sollten aber auch wenige Zink-Körnchen mitgezogen sein, so sind diese ohne Nachtheil; weil in nicht sehr saurer und stark verdünnter Lösung das Zink weder auf Eisen-Oxyd, noch Chamäleon eine während der Titirung erkennbare Zersetzung hervorbringt, was daraus hervorgeht, dass die einmal erlangte Teinte, auch wenn sie noch so schwach ist, beim Umschütteln ebenso langsam, als wenn kein Zink vorhanden wäre und unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat verschwindet.

Zur Titerstellung des Chamäleons in der besprochenen Weise ist es am besten, 100 Mgr. recht dünnen Eisendraht, den man mit Glas-Papier und hierauf mit einem Stückchen weichen Leder blank geputzt hat, abzuwägen und im Reagens-Glase in etwa 5 CC. einer zweifach verdünnter, englischen Schwefelsäure zu lösen. Man kann hierbei Wärme anwenden, achte aber darauf, dass nicht Draht-Theilchen sich oberhalb der Flüssigkeit an die Wände legen, was beim Kochen leicht eintritt. Auch die Reduction mittelst Zink kann in der Wärme vorgenommen werden.

auf Zusatz einiger Zink-Körnchen verschwindet. Erst die so reducirte Lösung ist zur Prüfung auf Eisen-Oxyd geeignet, während sie ohne diese Behandlung zu Täuschungen Veranlassung giebt.

Vor dem Titriren mit Chamäleon können der auf mindestens 60 CC. verdünnten Lösung noch zwei oder drei Tropfen Säure zugesetzt werden. Das Chamäleon kommt stets in Ausguss-Büretten, und wird bis zur bleibenden Rosafärbung der Flüssigkeit zugesetzt. Diese Färbung verschwindet zwar auch nach einigen Minuten, die Flüssigkeit wird aber dann trübe durch ausgeschiedenes Mangan-Superoxyd, so dass diese Entfärbung nicht auf Rechnung der Oxydation des Eisens, sondern auf Zersetzung der Uebermangansäure durch Schwefelsäure zu stellen ist.

Indem man so probirt, wie viel CC. Chamäleon 100 Mgr. Eisen entsprechen, kann jenes danach normirt, also auf 5,6 Mgr. Fe pro CC. eingestellt werden. Man hat dann aber nochmals zu prüfen.

Die Titerstellung der Chamäleon Probe-Flüssigkeit kann statt durch eine gewogene Menge metallischen Eisens, welches man durch Auflösen in Schwefelsäure in Oxydulsalz verwandelt, auch durch das Eisen-Doppelsalz (schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon), welches in schön klaren, nicht verwitternden Krystallen dargestellt und auch leicht bezogen werden kann, recht gut und bequem bewirkt werden. Dieses Salz, welches von Mohr in die Maass-Analyse eingeführt wurde, erhält sich jahrelang gut und bietet, ausser der Bequemlichkeit, sich leicht damit eine Lösung von bekanntem Eisen-Gehalt herzustellen, noch den arithmetischen Vorthail, dass letzterer genau $\frac{1}{7}$ des Salz-Gewichtes beträgt.

Allerdings giebt fast immer die Lösung dieses Salzes bei Zufügung eines Tropfens Rhodan-Kalium eine schwache Oxyd-Reaction; es haben mir jedoch vergleichende Versuche mit Eisendraht gezeigt, dass unbedenklich dieser kleine Fehler vernachlässigt werden kann, ja es scheint mir fast, dass er noch geringer ist, als der, welchen wir begehen, wenn wir Eisendraht als chemisch reines Eisen betrachten.

Beim Abwägen des Eisen-Doppelsalzes wähle man recht klare bläulichgrüne Krystalle und löse davon 1,960 Grm. in etwa 60 CC. mit etwas Schwefelsäure angesäuertem Wasser auf. Soll das Chamäleon normal sein, so müssen genau 50 CC. desselben erforderlich sein, um diese Menge Doppelsalz, welche 280 Mgr. Fe enthält, zu oxydiren. Die nicht mehr verschwindende Rosa-Färbung der Flüssigkeit muss also bei dem vollendeten fünfzigsten CC. eintreten. Ist dies nicht der Fall, so wird die Chamäleon-Lösung, wie bekannt, danach eingestellt und es entspricht dann jeder CC. von ihr, nicht nur $\frac{1}{10}$ (Doppel-) Atom Eisen, sondern auch $\frac{1}{10}$ Atom Oxalsäure, Kalk,

Braunstein, ferner $\frac{1}{20}$ Atom unterchloriger Säure und $\frac{1}{30}$ Atom Chromsäure, immerhin also einem bequemen Bruchtheil des Atom-Gewichts des zu bestimmenden Körpers.

Die in beschriebener Weise dargestellte Chamäleon-Flüssigkeit ist bei Aufbewahrung an dunklem Orte oft mehrere Monate titerbeständig.

Schliesslich will ich noch auf einige Stoffe aufmerksam machen, welche auf übermangansaures Kali in saurer Lösung mehr oder minder entfärbend wirken und daher bei den Titrirungen beachtet werden müssen. Von den häufigeren Metall-Verbindungen reduciren die Eisenoxydul-, Kupferoxydul- (resp. Chlorür), Quecksilberoxydul-Salze, ferner Zinnchlorür, antimonige und arsenige Säure, so wie die Suboxyde (z. B. BiO, MoO, Ag₂O etc.) und die meisten, besonders aber die in Salzsäure löslichen Schwefel-Metalle und Iodide, mehr oder minder energisch die Uebermangansäure. Unter den Säuren wirken namentlich Iod und Schwefel-Wasserstoff, salpetrige (arsenige), phosphorige und die Säuren des Schwefels ausser Schwefelsäure entfärbend auf Chamäleon. Endlich zersetzen dasselbe mehr oder weniger die meisten in der analytischen Chemie vorkommenden organischen Substanzen mit Ausnahme von Essigsäure und der Ammoniak-Salze mit nicht reducirender Säure. Das Verhalten des Wasserstoff-Superoxyds, welches unter Abgabe von ebensoviele Sauerstoff als es der Uebermangansäure entnimmt, diese reducirt und darum durch Chamäleon titrirt werden kann, verdient als ganz aussergewöhnliche Erscheinung, welche bekanntlich durch die immer noch nicht abgeschlossene Ozon- und Antozon-Theorie erklärt wird, bemerkt zu werden.

§ 19.

Eisen-Bestimmung.

Zur Bestimmung von Eisenoxydul-Verbindungen löst man dieselben im Wasser, oder, falls sie darin nicht löslich sind, in verdünnter Schwefelsäure auf. Alsdann bestimmt man mittelst Chamäleon-Titrirung die Menge des Eisen-Oxyduls, welche in der Flüssigkeit enthalten ist, indem man so lange die Probe-Flüssigkeit zu der verdünnten, angesäuerten, kalten Eisen-Lösung zusetzt, bis die Rosafärbung bleibend ist. Angenommen, man habe 50 CC. $\frac{2}{10}$ -Normal-Chamäleon-Lösung, von welcher 10 CC. 0,056 Grm. metallischem Eisen

entsprechen, zur Titrirung verbraucht, so würden diese $5.0,056 = 0,280$ Grm. metallisches Eisen anzeigen, und da immer 28 Gewichtstheile metallisches Eisen 36 Gewichtstheile Eisen-Oxydul geben, so entsprechen die gefundenen $0,280$ Grm. metallisches Eisen $\frac{36}{28}$ oder $\frac{9}{7} \cdot 0,28 = 0,36$ Grm. Eisen-Oxydul. Man hat also nur nöthig, die gefundene Menge metallisches Eisen mit $\frac{9}{7}$ zu multipliciren, um die entsprechende des Oxyduls zu ermitteln.

Soll ein Eisenoxyd-Salz auf seinen Gesamt-Eisengehalt geprüft werden, so ist dasselbe erst in Oxydul-Salz überzuführen, indem man reine, verdünnte Schwefelsäure zur Lösung hinzufügt, dann ein paar Gramme fein granulirtes Zink in das mit einer Glas-Platte bedeckte Gefäss bringt und erwärmt. Von Zeit zu Zeit bringt man einen Tropfen der Lösung mit einem Tropfen Rhodankalium-Lösung zusammen. Sobald hierbei nur eine sehr schwache hellrothe Färbung eintritt und die zu reducirende Flüssigkeit auch heiss farblos erscheint, wird sie von dem noch ungelösten Zink in einen Kolben abgegossen, letzterer hierauf gut mit destillirtem Wasser ausgewaschen und das Spülwasser zur Eisenflüssigkeit hinzugefügt. Darauf wird die Lösung stark verdünnt und mit Chamäleon auf ihren Eisen-Gehalt geprüft. Viele Chemiker setzen der Eisenoxydullösung vor dem Decantiren ein paar Tropfen doppeltkohlensaure Natron-Lösung zu, um durch die entwickelte Kohlensäure die Luft abzuhalten; ich glaube aber nicht, dass, wenn durch das Ausgiessen in ein anderes Gefäss wirklich eine Oxydation stattfindet, diese titrimetrisch nachweisbar ist. Will man recht vorsichtig in dieser Hinsicht verfahren, so halte ich es für besser, den für die Aufnahme der Lösung bestimmten leeren Glaskolben vorher mit Kohlensäure zu füllen, was am einfachsten durch Auflösen einiger Stückchen von Natron-Bicarbonat in schwacher Schwefelsäure zu bewerkstelligen ist.

Aus der gefundenen Menge metallischen Eisens lässt sich (für eine oxydulfreie Lösung) leicht die Menge des Oxyds oder Chlorids berechnen, indem je 56 Gewichtstheile Eisen ein Aequivalent Fe^2O^3 respective Fe^2Cl^3 zu bilden im Stande sind, mithin 80 Gewichtstheilen Oxyd und 162 Gewichtstheilen Chlorid entsprechen.

Liegt eine, sowohl Oxydul als auch Eisen-Oxyd (respective Chlorür und Chlorid) enthaltende Lösung vor, und es sollen beide Verbindungen bestimmt werden, so ermittelt man erst die Menge des in der Lösung enthaltenen Eisen-Oxyduls, wie vorher angegeben, darauf

reducirt man eine gleiche Portion der Eisen-Lösung mittelst Zink zu Oxydul, titrirt und ermittelt dadurch die Gesamt-Eisen-Menge. Zieht man von dieser die vorher gefundene Menge Eisen ab, so erhält man als Rest diejenige Quantität metallischen Eisens, welche als Oxyd oder Chlorür in der untersuchten Flüssigkeit enthalten war.

Ein Beispiel mag zur Erläuterung des Gesagten dienen. Man habe in einer Eisensalz-Lösung durch Chamäleon-Titrirung 0,56 Grm. Eisen gefunden, welches als Oxydul in der Flüssigkeit enthalten war; darauf habe man eine zweite gleiche Portion der zu untersuchenden Flüssigkeit durch Zink reducirt, und nun bei der neuen Titrirung 0,84 Grm. metallisches Eisen gefunden, so ist diese Eisen-Menge der Gesamt-Eisengehalt der Lösung. Zieht man nun die zuerst gefundene Quantität metallischen Eisens gleich 0,56 Grm. von der Gesamt-Menge desselben, 0,84 Grm., ab, so erhält man als Rest 0,28 Grm. metallisches Eisen, welche Menge, da man sie in der ersten Titrirung nicht ermitteln konnte, als Oxyd in der Lösung vorhanden war. Berechnet man die gefundenen Quantitäten metallischen Eisens auf die entsprechenden von Oxydul und Oxyd, so ergiebt diese Rechnung, dass die zu untersuchende Eisen-Lösung $\frac{10}{7} \cdot 0,28 = 0,40$ Grm. Eisenoxyd und $0,56 \cdot \frac{9}{7} = 0,71$ Grm. Eisenoxydul enthielt.

Es ist selbstverständlich, dass man ebenso die in einer Eisen-Lösung enthaltenen Mengen Eisen-Chlorür und Eisen-Chlorid bestimmen kann. Man hat dann nur die gefundenen Quantitäten metallischen Eisens beziehungsweise mit dem Factor

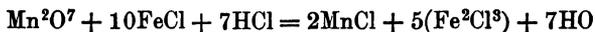
$$\frac{28 + 35,46}{28} = 2,266$$

um die Menge des Chlorürs, und mit

$$\frac{56 + 106,38}{56} = 2,898$$

zu multipliciren, um die des Chlorids zu berechnen.

Nach den Untersuchungen von Lenssen und Löwenthal geht jedoch die Oxydation von Eisen-Chlorür in salzsaurer Lösung durch Chamäleon nur unter gewissen Concentrations-Verhältnissen ohne Chlor-Entwicklung nach der normalen Formel:



vor sich. Ist die Lösung zu concentrirt, d. h. enthält sie im CC. mehr als 1 Mgr. Eisen, so tritt durch Freiwerden von Chlor eine

Nebenreaction ein, welche die Resultate unrichtig macht. Um dies Fehler zu begegnen, räth Fresenius, die Eisenoxydul- und salzsäurehaltige Flüssigkeit auf $\frac{1}{4}$ Liter zu verdünnen, dann 50 CC. der Lösung zu einer grösseren Menge mit Schwefelsäure angesäuerten Wasser hinzuzufügen und diese Flüssigkeit mit Chamäleon zu titriren; dann nochmals 50 CC. Eisen-Lösung hinzuzugiessen, diese neuerdings titriren und dasselbe noch ein drittes und viertes Mal auszuführen. Sobald zwei derartige Titrirungen übereinstimmende Zahlen gegeben wird auf Grund derselben die Eisen-Menge berechnet.

Die Bestimmung des Eisens durch Chamäleon kann bei Gegenwart aller Basen vorgenommen werden, welche nicht reducirend auf Chamäleon einwirken. Da aber ausser Zinn-Chlorür, Kupfer-Chlor und antimoniger und arseniger Säure alle häufigeren Metall-Oxyde indifferent gegen Uebermangansäure in saurer Lösung sind, so giebt es nur wenige maassanalytische Methoden, welche einer so vielseitigen Anwendbarkeit als diese Eisen-Bestimmung fähig sind, um so mehr als auch aus organischen Substanzen durch Schwefel-Ammonium Eisen sehr leicht als FeS gefällt, dann in Schwefelsäure gelöst und, da hier kein Oxyd entsteht, direct (nach Wegkochen des Schwefel-Wasserstoffs) mit Chamäleon titriert werden kann. Die Ausfällung des Eisens als Oxyd oder (was noch bequemer) als Schwefel-Eisen mit Ammonium und Schwefelammonium ist bei Gegenwart oxydirender oder reducirender Säuren, besonders Salpetersäure, Iod-Wasserstoffsäure, Oxalsäure geboten.

§ 20.

Oxalsäure-Bestimmung.

Die Oxalsäure und ihre Salze lassen sich durch Chamäleon leicht und genau bestimmen. Wie bereits erwähnt, bedürfen zwei Aequivalente FeO eben so viel Sauerstoff, um in Oxyd, als ein Aequivalent Oxalsäure (C^2O^3), um in Kohlensäure überzugehen. Es entsprechen also je zwei Aequivalente metallisches Eisen einem Aequivalent Oxalsäure mithin 56 Gewichts-Theile Fe , 36 Gewichts-Theilen C^2O^3 ; oder der Factor, mit welchem man die Menge metallischen Eisens, welche die zur Oxydation der Oxalsäure verbrauchte Menge Chamäleon angiebt, multipliciren hat, um die in der Lösung enthaltene Oxalsäure zu bestimmen, ist:

$$\frac{36}{56} \text{ oder } \frac{9}{41} = 0,642.$$

Will man die Menge der krystallisirten Oxalsäure (C^2O^33HO) berechnen, welche durch Chamäleon ermittelt wird, so hat man die Menge metallischen Eisens, welche dem zur Oxalsäure-Titrirung verbrauchten CC. Chamäleon entspricht, mit

$$\frac{63}{56} = \frac{9}{8} = 1,125$$

zu multipliciren, um die von C^2O^33HO zu erfahren. Diese Berechnungen werden wesentlich vereinfacht, wenn man $\frac{1}{10}$ -Normal-Chamäleon als Titer-Flüssigkeit benutzte; weil alsdann einfach jeder CC. 3,6 Mgr. C^2O^3 und 6,3 Mgr. $C^2O^3 + 3aq$ entspricht.

Bei der Ausführung der Oxalsäure-Bestimmung säure man die Flüssigkeit mit Salz- oder Schwefelsäure an und erwärme sie bis auf $50^{\circ} C.$, ehe man mit Chamäleon titirt.

Ich habe im vorigen Paragraph erwähnt, dass bei Gegenwart von Salzsäure, wenn die Flüssigkeit nicht so verdünnt ist, dass sie pro CC. höchstens 1 Mgr. Eisen enthält, gewisse Cautelen für die Eisen-Bestimmung zu beachten sind; dagegen haben mir eigene Versuche gezeigt, dass es bei der Oxalsäure-Bestimmung ohne Einfluss auf die Resultate ist, ob Salzsäure oder Schwefelsäure zum Ansäuern angewandt wird.

Es scheint demnach, dass die Schwankungen bei der Titrirung von Eisenchlorür darauf beruhen, dass dasselbe nicht direct, sondern indirect unter Chlor-Bildung von der Uebermangansäure oxydirt wird, während Oxalsäure einfach daraus Sauerstoff aufnimmt und in Kohlen-säure übergeht, ohne dass hierbei die Salzsäure (die überhaupt nur schwierig, und in verdünnter Lösung gar nicht, von Uebermangan-säure zersetzt wird) in die chemische Action mit eingreift.

Es ist dies darum von Wichtigkeit, weil die unlöslichen oxal-sauren Salze sich besser und unter totaler Auflösung durch Salzsäure als durch Schwefelsäure zersetzen lassen, somit also deren Bestimmung durch Chamäleon auch in salzsaurer Lösung ohne Weiteres vorgenommen werden kann. Die Titrirung der Oxalsäure zeigt die Eigenthümlichkeit, dass die Entfärbung der Chamäleon-Lösung zuerst sehr langsam, gegen das Ende hin aber immer schneller von Statten geht, so dass sich der Endpunkt, d. h. die bleibende Rosafärbung der Flüssigkeit, mit grosser Schärfe ermitteln lässt.

§ 21.

Bestimmung von Kalk, Essigsäure und oxal-sauren Salzen.

Die löslichen Kalk-Salze können leicht in Oxalate übergeführt werden und lassen sich dann ganz ähnlich wie die Oxalsäure bestimmen.

Man fällt aus der essigsäuren oder ammoniakalisch gemachten Lösung mittelst oxalsaurem Ammoniak im Ueberschuss unter Erwärmen allen Kalk als CaOC^2O^3 aus; filtrirt, wäscht den Niederschlag gut mit heissem destillirten Wasser aus und löst ihn darauf in verdünnter Salzsäure. In dieser Lösung titrirt man die Menge der Oxalsäure, wie vorher angegeben, und berechnet daraus die Menge des Kalkes. Da das Atom-Gewicht von $\text{CaO} = 28$ ebenso gross ist, als das von metallischem Eisen und einem Aequivalent oxalsaurer Kalk gerade so viel Chamäleon reducirt, als zwei Aequivalente Eisen-Oxydul, so kann man bei der Kalk-Bestimmung durch Chamäleon einfach die verbrauchten CC. auf metallisches Eisen berechnen und halbiren, um die Menge von CaO zu finden.

Das charakteristische Verhalten des Kalks zu Oxalsäure oder oxalsaurem Ammon, welches es gestattet, selbst schwerlösliche Kalksalze wie Gips, phosphorsäuren, weinsäuren und citronensäuren Kalk leicht in Oxalate überzuführen, und die grosse Widerstands-Fähigkeit des oxalsauren Kalks im Vergleich zu anderen schwerlöslichen Oxalaten ermöglichen es (wie wir im zweiten Theile dieses Buches sehen werden) von dieser Kalk-Bestimmung eine sehr allgemeine Anwendung zu machen. Enthält die Lösung eines Kalksalzes keine anderen auf Chamäleon reducirend wirkenden Stoffe, so kann man, um das Auswaschen zu vermeiden, mit einer gemessenen Menge titrirter Oxalsäure unter Zusatz von essigsäurem Natron heiss fällen; dann das Ganze auf 250 CC. verdünnen und in einem gemessenen Theile des Filtrats (100 CC.) die überschüssige Oxalsäure nach dem Ansäuern mit Salzsäure bestimmen. Dadurch findet man vom Theil aufs Ganze berechnet, den Gesamt-Ueberschuss von Oxalsäure und indem man diesen von der angewandten Menge abzieht, die an Kalk gebundene und somit auch die Quantität des letzteren.

Fresenius hat diese Methode mit Recht zur Bestimmung der Essigsäure in nicht zu unreinen essigsäuren Kalken empfohlen. Man fällt mit gemessener, acidimetrisch titrirter Oxalsäure den Kalk aus dem Acetat, verdünnt auf 250 CC., filtrirt durch ein trockenes Filter zwei Portionen zu 100 CC. ab, bestimmt in der einen die Gesamt-Säure acidimetrisch, in der andern den Gehalt an Oxalsäure durch Chamäleon und erfährt dadurch, wie leicht nach § 15 einzusehen, die Menge der Essigsäure. Für gefärbte Kalk-Acetate ist das Verfahren minder geeignet.

Dass die löslichen oxalsauren Salze, namentlich die der Alkalien (*Kleesalz, oxalsaures Ammon etc.*), in ihrer mit Salzsäure angesäuerten

und mässig erwärmten Lösung, sowie auch unlösliche (oxalsaurer Strontian, Baryt- und Blei-Oxalat) in dieser Weise mit Chamäleon auf ihren Oxalsäure-Gehalt geprüft werden können, versteht sich wohl von selbst. Will man im Kleesalz auch die Kali-Menge erfahren, so kann dies, wenn keine anderen Säuren darin enthalten sind, durch Glühen geschehen. Der Rückstand wird dann in heissem Wasser gelöst, von etwa unlöslichem kohlen-sauren Kalk abfiltrirt und in der klaren Lösung die entstandene Lösung alkalimetrisch bestimmt.

§ 22.

Kupfer-Bestimmung.

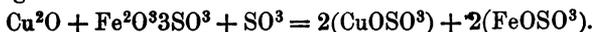
Das Kupfer lässt sich fast aus allen seinen Lösungen als Oxydul niederschlagen.

Man versetzt zu diesem Zwecke die kupferhaltige Flüssigkeit mit Weinsäure und fügt Aetzkali oder Natron im Ueberschuss hinzu. Es muss hierbei eine tiefblaue klare Lösung entstehen; schlägt sich dabei grünes Kupfer-Oxydhydrat nieder, so fehlte es an Weinsäure.

Zu dieser Flüssigkeit wird hierauf eine nicht zu geringe Menge einer Lösung von Trauben-Zucker hinzugefügt und zum Sieden erhitzt. Sobald der anfangs gelbrothe Niederschlag rein roth geworden ist, und die darüberstehende Lösung nicht mehr blau erscheint, wird der Niederschlag von Kupfer-Oxydul etwas absetzen gelassen und dann abfiltrirt. Man wäscht nun auf dem Filter so lange mit heissem destillirten Wasser aus, bis das Filtrat ganz wasserhell abläuft.

Dann bringt man den Niederschlag in eine chlor- und salpetersäurefreie Lösung von schwefelsaurem Eisen-Oxyd (durch Auflösen von gefälltem Eisen-Oxyd in Schwefelsäure dargestellt) und erwärmt.

Indem sich dadurch das Kupfer-Oxydul löst, geht folgende Zersetzung vor sich:

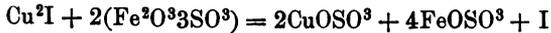


Es werden mithin durch je zwei Aequivalente $\text{Cu} = 63,4$ auch zwei Aequivalente Eisen-Oxydul gebildet. Bestimmt man daher durch Chamäleon die Menge des in der Flüssigkeit entstandenen Eisen-Oxyduls, so lässt sich daraus die entsprechende des Kupfers berechnen. Titrirte man mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Chamäleon, so giebt jedes verbrauchte Cc. 6,34 Mgr. Cu an.

Ausser der Reduction mit Trauben-Zucker in alkalischer Lösung giebt es noch andere Wege, das Kupfer als Oxydul abzuscheiden, welche namentlich in saurer Lösung und bei Gegenwart anderer

Metalle von besonderem Vortheil für eine rasche Kupfer-Bestimmung sind.

Man kann, wie später noch genauer beschrieben werden wird, das Kupfer aus salzsaurer Lösung durch Zusatz von Zinn-Chlorür und Iod-Kalium, als ganz unlösliches Kupfer-Iodür abscheiden. Dieses kann nun entweder durch Kochen mit Aetz-Kali in Oxydul übergeführt, oder direct in schwefelsaurem Eisen-Oxyd aufgelöst, das freie Iod weggekocht und dann als Eisen-Oxydul, welches nach der Gleichung



entsteht, durch Chamäleon bestimmt werden. Hierbei entstehen aber durch jedes Aequivalent Kupfer zwei Aequivalente Eisen-Oxydul, so dass jedes verbrauchte CC. Chamäleon 3,17 Mgr. Cu bestimmt. Da bei diesem Verfahren eine vollständige Fällung des Kupfers, sowie eine Scheidung von vielen Metallen und eine sehr gute Titrirung erreicht wird, so ist es einer allgemeineren Anwendbarkeit fähig, als die Abscheidung des Kupfer-Oxyduls mit Trauben-Zucker. Unter dem Abschnitt Iodometrie wird davon ausführlicher die Rede sein.

Auch aus salzsaurer Lösung, welcher man viel schweflige Säure oder schwefligsaures Natron als Reductions-Mittel zusetzt, kann Kupfer durch Rhodan-Kalium vollständig als Kupfer-Rhodanür abgeschieden und von einer grossen Zahl anderer Metalle getrennt werden. Kocht man den Niederschlag von Kupfer-Rhodanür mit Aetzkali, filtrirt und wäscht ihn so lange aus, bis das Durchlaufende angesäuerte Eisenchlorid-Lösung nicht mehr röthet, so besteht der Rückstand auf dem Filter nur noch aus Kupfer-Oxydul, welches in schwefelsaurem Eisen-Oxyd gelöst und, wie beschrieben, als Eisen-Oxydul bestimmt wird.

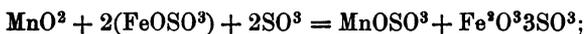
Die zu den Kupfer- und einigen anderen oxydimetrischen Bestimmungen erforderliche schwefelsaure Eisen-Oxyd-Lösung kann ausser durch Auflösen in Eisen-Oxyd die Schwefelsäure auch durch Uebergiessen von reinem, zerriebenen Eisen-Vitriol mit einer zur Oxydation genügenden Menge Salpetersäure und Verdampfen zur Trockne unter Zusatz von Schwefelsäure dargestellt werden. Es muss dabei so lange verdampft werden, bis der Schwefelsäure-Ueberschuss zum grossen Theile verraucht und sicher alle Salpetersäure verjagt ist. Uebrigens kann das so dargestellte Salz in trockener Form käuflich bezogen werden, so dass man nur nöthig hat, es mit etwas starker Schwefelsäure zu befeuchten und im 20- oder 30-fachen Gewichte Wasser aufzulösen, um die erforderliche salpetersäurefreie schwefelsaure Eisen-

Oxyd-Lösung zu erhalten. Immerhin ist es nöthig, das Präparat auf Salpetersäure und Eisen-Oxydul, welche nicht darin enthalten sein dürfen, zu prüfen.

§ 23.

Braunstein- und Mangan-Bestimmung.

Die maassanalytische Bestimmung des Braunsteins ist eine indirekte. Man ermittelt nämlich nicht die Menge des darin enthaltenen Mangans, sondern vielmehr die Quantität des auf Eisen-Oxydul-Salze oxydirend wirkenden Sauerstoffs dieser Substanz; weil es sich bei der Prüfung des Braunsteins für technische Zwecke lediglich darum handelt, sein Oxydations-Vermögen zu bestimmen. Daher ist die hier anzuführende Methode als vollkommen ausreichend zu bezeichnen. Man verfährt dabei folgendermaassen. Eine gewogene, fein zerriebene Menge Braunstein wird in ein Gefäss gebracht, in welches man verdünnte Schwefelsäure und eine grössere, gemessene Quantität schwefelsaure Eisen-Oxydul-Lösung von ermitteltem Eisen-Gehalt gegossen hat, und gelinde erwärmt. Dabei geht folgender Process vor sich:



es wird also das Eisen-Oxydul auf Kosten des oxydirend wirkenden Sauerstoffs im Braunstein in Oxyd verwandelt.

Bestimmt man hierauf die Menge des in der Lösung noch enthaltenen Eisen-Oxyduls durch Chamäleon, so erfährt man durch Abzug desselben von der Gesamt-Menge des angewandten Eisenvitriols diejenige Eisenmenge, welche durch Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure in Oxyd übergeführt wurde, und kann aus derselben die Quantität des im Braunstein oxydirend wirkenden Sauerstoffs berechnen.

Hätte man eine Eisenvitriol-Lösung angewandt, welche 2,78 Grm. metallisches Eisen als Oxydul enthielt, und zu dieser Lösung die gewogene Braunstein-Menge zugesetzt, darauf durch Chamäleon-Titrirung gefunden, dass noch 0,63 Grm. metallisches Eisen als Oxydul-Salz in Lösung sind, so wären 2,78

$$\begin{array}{r} - 0,63 \\ \hline \text{gleich } 2,15 \text{ Grm.} \end{array}$$

Eisen in Oxyd verwandelt worden. Da nun nach voriger Formel je zwei Aequivalente metallisches Eisen einem Aequivalent oxydirenden Sauerstoffs im Braunstein entsprechen, also 56 Grm. Fe 8 Grm. Sauerstoff bestimmen, so würde die gefundene, höher oxydirte Eisen-

Menge mit $\frac{1}{7}$ zu multipliciren sein, um die des oxydirenden Sauerstoffs zu finden. Für unsern Fall würde demnach der disponibler Sauerstoff des Braunsteins $2,15 \cdot \frac{1}{7} = 0,307$ Grm. betragen.

Hätte reines Mangansuperoxyd vorgelegen, so liesse sich auch an der gefundenen Menge disponiblen Sauerstoffs die des Superoxyds respective des Mangans berechnen, da je 8 Gewichts-Theile O 43, Gewichts-Theilen MnO^2 und 27,5 Gewichts-Theilen Mn entsprechen. Bei den natürlichen Braunsteinen geht dies aber darum nicht aus, weil sie in der Regel auch niedere Oxydations Stufen des Mangans enthalten. Ueberhaupt aber wird die Braunstein Analyse genauer in dritten Theile besprochen werden; hier dagegen habe ich nur noch zu zeigen, wie die Mangan-Verbindungen im Allgemeinen in reine Superoxyd übergeführt und als solches bestimmt werden können.

Es ist eine charakteristische Eigenthümlichkeit der löslichen Mangansalze, auch in schwach sauren Lösungen unter Zusatz von Oxydations-Mitteln alles Mangan als Superoxyd vollkommen abzuscheiden. Führt man eine salz- oder schwefelsaure Manganoxydul-Lösung durch Uebersättigung mit essigsauerm Natron in essigsaurer Lösung über, erhitzt diese zum Kochen und fügt etwas unterchlorigsaures Natron hinzu, so fällt sogleich alles Mangan als MnO^2 nieder. Filtrirt man diesen Niederschlag ab und wäscht ihn aus, so kann man ihn alsdann, wie vorher beschrieben, titriren; und da in diesem Falle keine andere Oxydations Stufe des Mangans zugegen ist als MnO^2 , die Eisen-Menge, welche in Oxyd übergegangen, ist einfach mit $\frac{35,5}{56} = 0,63393$ multipliciren, um die von Mn zu finden.

Wir werden diese allgemeine Manganbestimmungs-Methode im zweiten Theile auch mit Vortheil zu Trennungen benutzen.

Hinsichtlich der Titrirung ist noch zu bemerken, dass man statt einer Eisenvitriol Lösung auch eine titrirte Auflösung von Oxalsäure zur Reduction des Mangansuperoxyds benutzen kann, welche dadurch in Kohlensäure übergeht. Titrirt man dann den Oxalsäure-Ueberschuss mit Chamäleon, so ergibt sich daraus die vom Superoxyde zerstörte Menge und da letztere dem Mangan äquivalent ist, auch die des Mangans respective Mangan-Oxyduls. Gleichzeitige Gegenwart von Eisenoxyd kann (da es ja nicht reducirend auf Chamäleon wirkt) weder bei dieser, noch bei der vorigen Ausführung das Resultat beeinflussen.

§ 24.

Trennung und Bestimmung von Kobalt und Nickel.

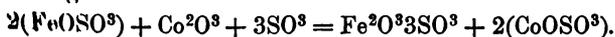
Auf die vollständige Ausfällbarkeit von Kobalt und Nickel als Sesquioxyde, so wie auf das verschiedene Verhalten dieser Verbindungen gegen Ammoniak habe ich folgende Bestimmungs- und Trennungs-Methode beider Metalle basirt.

Die saure Lösung, welche beide Metalle enthält, wird mit Bleich-Natron und Aetz-Kali im Ueberschuss versetzt, hierauf noch etwas Bleich-Natron zugefügt und dann zum Sieden erhitzt. Sobald der Niederschlag vollständig schwarz geworden ist, hört man auf zu kochen, lässt kurze Zeit absetzen und filtrirt. Auf diese Weise wedren Kobalt und Nickel so vollständig als Sesquioxyde abgeschieden, dass im Filtrat durch Schwefel-Ammonium keine Spur derselben nachweisbar ist. Diese Abscheidung geht um so besser von statten, je alkalischer die Lösung ist; man spare daher weder Kali, noch Bleich-Natron. Bemerkenswerth ist auch, dass ätzende Alkalien weit besser wirken, als kohlen-saure. Statt Bleich-Natron kann auch sehr gut ein Zusatz von Brom angewandt werden, welches noch energischer wirkt.

Die unter diesen Umständen gefällten Sesqui-Oxyde haben stets die allgemeine Formel R^2O^3 ; nur wenn die Fällung in Folge von ungenügendem Zusatz von Bleich-Natron unvollständig war und deshalb der Niederschlag nicht dunkel gefärbt ist, können auch die Oxyde (NiO und CoO) mitgefällt worden sein; wenn aber die Flüssigkeit nach der Fällung deutlich nach Chlor riecht und der Niederschlag körnig braunschwarz geworden ist, so hat man dies nicht zu befürchten.

Das Kobaltesqui-Oxyd hat im Allgemeinen mit dem Nickel-Sesquioxyd sehr viel Aehnliches; jedoch ist letzteres etwas leichter reducirbar. So lässt sich die Lösung des Kobaltesesquioxyds in Essigsäure zum Sieden erhitzen, ohne bemerkenswerth (bei Licht-Abschluss) zersetzt zu werden, wogegen auch die schwächste Säure eine energische Reduction auf Nickelsesquioxyd ausübt. Noch viel auffallender unterscheiden sich aber die beiden Sesquioxyde hinsichtlich ihres Verhaltens zu Aetzammoniak. Das Nickelsesquioxyd wird hiervon schon in der Kälte in einigen Minuten vollständig reducirt, die Kobalt-Verbindung hingegen kann damit anhaltend gekocht werden, ohne sich zu verändern, so dass im Filtrat keine

... Nickel-Ammonium oder Ferrid-Cyankalium zu
 ... Anwendung von warmem Ammoniak auf Nickelsesqui-
 ... Nick-Cas und NiO, welches letztere zum Theil sich
 ... Ammoniak mit grüner Farbe löst. Wenn
 ... und Nickelsesqui-Oxyd mit verdünnter Ammoniak-
 ... erhitzt und filtrirt, so enthält der Rückstand
 ... als Co^2O^3 , mit mehr oder weniger Nickeloxyd, aber
 ... von Ni^2O^3 gemengt. Die Trennung mit Ammoniak
 ... durchaus unvollständig, die Reduction des Nickelsesqui-
 ... aber total. Der erstere Umstand ist für die weitere Be-
 ... gleichgiltig; übrigens werde ich zeigen, wie das Princip
 ... zur factischen Trennung sich benutzen lässt. Die Hauptsache
 ... dass der mit Ammoniak behandelte Niederschlag der beiden
 ... Oxyde keine Spur Ni^2O^3 mehr enthält. In Folge dessen
 ... sich darin das Kobalt mittels gemessenem Eisenvitriol und
 ... des Ueberschusses mit Chamäleon genau bestimmen nach
 der Gleichung



Es entsprechen also 56 Gewichts-Theile Eisen, welche als Oxydul
 in Oxyd verwandelt wurden, zwei Aequivalenten oder 58,8 Gewichts-
 Theilen metallischem Kobalt.

Fällt man nun in einer zweiten gleichen Portion der sauren
 Lösung von Kobalt und Nickel beide wiederum als Sesqui-Oxyde,
 bringt diese, ohne mit Ammoniak zu kochen, in gemessene Eisen-
 salz-Lösung und titirt mit Chamäleon, so erfährt man, wie leicht
 zu begreifen, aus der Differenz auch die Menge des Nickels.

Die in dieser Weise von mir ausgeführten Analysen gaben,
 wie vorausszusehen war, gut übereinstimmende Zahlen, da die Me-
 thode keine Fehlerquellen enthält. Der Schwerpunkt derselben liegt
 in der vollständigen Fällung und richtigen Behandlung mit Ammoniak.
 Hierzu wende ich reines (von Emypreuma freies) Ammoniak (sp. G.
 0,960) mit 3 Theilen destillirtem Wasser verdünnt, zu 30 bis 50 CC.
 an und erwärme zum Sieden, worauf gleich filtrirt wird. Das Aus-
 waschen sowohl der Sesqui-Oxyde als des mit Ammoniak behandelten
 Niederschlags geschieht mit heissem Wasser. Die weitere Bestimmung
 mit Eisenvitriol und Chamäleon erfolgt nach Art der in § 23 be-
 schriebenen Braunstein-Untersuchung.

Es versteht sich von selbst, dass man nicht unnöthig viel Eisen-
 salz anwende, so wie auch, dass man die Sesquioxyde, nachdem sie

vom Filter gespült, nicht eher mit Schwefelsäure übergiesse, als bis das Eisen-Salz zugefügt worden.

Die Methode ist bei Gegenwart vieler anderer Metall-Oxyde anwendbar, insbesondere bei Anwesenheit von Zink, Eisen, Chrom, Cadmium, Zinn, Aluminium und den Erd-Alkalien. Die übrigen Metalle geben in alkalischer Lösung mit Bleich-Natron entweder höhere Oxyde, oder sind, wie Kupfer, der Oxydation von Kobalt und Nickel mehr oder weniger hinderlich, weshalb diese vorher zu trennen sind. Mangan lässt sich nach der bekannten Methode durch Fällung mit Bleich-Natron aus essigsaurer Lösung vorher entfernen und von Nickel, nicht aber von Kobalt trennen. Von letzterem wird es auf andere im zweiten Theile beschriebene Weise geschieden.

Endlich will ich noch beschreiben, wie sich nach dem Verfahren auch Kobalt und Nickel ganz direct bestimmen lassen.

Man übersättigt mit Aetz-Kali und fügt zur Wiederauflösung der gefällten Oxyde Cyankalium hinzu. Hierauf digerirt man kalt mit Brom, wodurch nur Ni^2O^3 und zwar ganz vollständig und kobaltfrei gefällt wird, welches man, wie beschrieben, mit Eisenvitriol und Chamäleon bestimmt.

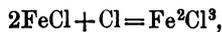
Fällt man dann in einer zweiten Portion beide Sesquioxyde (also ohne Zusatz von Cyankalium) und zersetzt das Ni^2O^3 mit Ammoniak, so lässt sich dadurch auch das Kobalt direct bestimmen. Dieses directe Verfahren ist ganz besonders für eine genaue Nickel-Bestimmung zu empfehlen.

§ 25.

Chlorwasser- und Chlorkalk-Bestimmung.

Freies Chlor, so wie die unterchlorigsuren Salze, welche bekanntlich durch Ansäuern mit Salzsäure Chlor entwickeln, können durch ihre Oxydations-Fähigkeit auf Eisen-Chlorür oder -Vitriol, gerade so wie Braunstein bestimmt werden, indem man sie auf die angesäuerte Reductions-Flüssigkeit von bekanntem Eisen-Gehalt einwirken lässt und den Eisenoxydul- oder Chlorür-Ueberschuss durch Titiren mit Chamäleon feststellt.

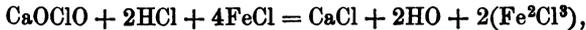
Hätte man Chlorwasser zu bestimmen, so erklärt sich der Vorgang des Oxydations Processes des Eisen-Chlorürs nach folgender Gleichung:



Es bestimmen demnach zwei Aequivalente Eisen-Chlorür, welche oxy-

dirt wurden, ein Aequivalent Chlor, oder die Menge metallischen Eisens, welche von Chlorür in Chlorid übergang, ist mit $\frac{35,46}{56} = 0,633$ zu multipliciren, um die des freien Chlors zu berechnen.

Hat man dagegen Chlorkalk auf die darin enthaltene unterchlorige Säure zu prüfen, so gilt für den Zersetzungs-Process mit Eisen-Chlorür folgende Gleichung:



woraus hervorgeht, dass ein Aequivalent der im Chlorkalk enthaltenen unterchlorigen Säure vier Aequivalenten Eisen-Chlorür oder metallischem Eisen entspricht. Man hat deshalb nur nöthig, diejenige Menge metallischen Eisens, welche durch den Chlorkalk zu Chlorid oxydirt wurde, mit $\frac{43,46}{112} = 0,388$ zu multipliciren, um die der unterchlorigen

Säure zu finden. Jedoch berechnet man in der Regel die Wirkung des Chlorkalks nach dem aus ihm durch Säuren frei werdenden Chlors, so dass die vorhin erörterte Berechnungsweise für Chlorwasser auch hier gelten kann.

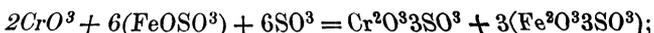
Dieses oxydimetrische Verfahren, welches in saurer Lösung ausgeführt wird, läuft demnach stets auf die Bestimmung freien Chlors hinaus und ist deshalb auch für die chlorsauren Salze anwendbar. Die chlorsauren Salze aber wirken nicht wie die unterchlorigsäuren bleichend auf Farbstoffe; und wenn es sich daher darum handelt, das Bleich-Vermögen der unterchlorigsäuren Salze bei Gegenwart chlorsaurer zu ermitteln, so können wir von dieser Methode für genaue Arbeiten keinen Gebrauch machen, sondern werden ein Verfahren anwenden müssen, welches in alkalischer Lösung ausführbar und für welches die Chlorsäure ohne Einfluss ist. Im dritten Theil wird hierüber bei den Bleich-Salzen ausführlicher die Rede sein.

Schliesslich sei bemerkt, dass für das hier beschriebene Verfahren Eisen-Doppelsalz wegen seines auf Chlor einwirkenden Ammoniak-Gehaltes nicht anwendbar ist.

§ 26.

Bestimmung der Chromsäure und ihrer Salze.

Wird Chromsäure oder ein chromsaures Salz mit Eisenvitriol im Ueberschuss in schwefelsaurer Lösung zusammengebracht, so geht folgender Process vor sich:



es werden also sechs Aequivalente Eisen-Oxydul von zwei Aequivalenten Chromsäure in Oxyd verwandelt, oder es entsprechen drei Aequivalente Eisenoxydul einem Aequivalent Chromsäure.

Um nun die Chromsäure in freiem Zustande oder in Salzen zu bestimmen, verfährt man wieder gerade so wie bei den vorigen Methoden; bemerkenswerth ist nur, dass die Endreaction bei der Titrirung um so deutlicher auftritt, je stärker man mit Schwefelsäure (welche die grüne Farbe des Chromoxyds verblasst) ansäuert. Multiplicirt man die durch die Chromsäure höher oxydirte Menge metallischen Eisens mit 0,596, so ergiebt das Product die Menge der Chromsäure. *) Aus der Bestimmung der Chromsäure kann man die Menge des in ihr enthaltenen Chromoxyds oder metallischen Chroms ebenfalls berechnen, indem man die durch die Chromsäure oxydirte Menge metallischen Eisens mit 0,453, um die des Chrom-Oxyds, und mit 0,3107 multiplicirt, um die des metallischen Chroms zu finden.

Es eignet sich somit die Bestimmung der Chromsäure zu der aller Chrom-Verbindungen, sobald diese in Chromsäure übergeführt worden sind, was durch Kochen der kalischen Chromoxyd-Lösung mit etwas Brom leicht geschehen kann.

§ 27.

Baryt-, Blei- und Wismuth-Bestimmung.

Diese drei Basen können durch chromsaures Kali vollständig als chromsaure Salze von constanter Zusammensetzung abgeschieden werden. Bei der Fällung des Bleisalzes kann die Lösung neutral, oder besser noch essigsauer sein, was durch Zusatz von essigsaurem Natron zu einer salpetersauren Blei-Lösung leicht zu erreichen ist. Auch kann besser saures, (doppelt-) chromsaures Kali als das gelbe, einfache Salz als Fällungs-Mittel benutzt werden, da ersteres leichter rein zu beschaffen ist. **)

*) Es ist bemerkenswerth, dass Chromsäure aus saurer Lösung am besten durch essigsaares Bleioxyd, aus alkalischer durch Chlor-Baryum vollständig abgeschieden werden kann, und beide Chromate zur Bestimmung der Chromsäure nach dem in Rede stehenden Verfahren sehr geeignet sind. Im nächsten Paragraph wird dies ausführlicher beschrieben werden.

**) Nebenbei zeigen die modernen Formeln der beiden Kali-Chromate recht deutlich, wohin die Hypothese vom extra radikalen Sauerstoff führt. Danach hat dieselbe Chromsäure zweierlei Zusammensetzung! nämlich $\text{Cr}\Theta_4$ und $\text{Cr}_2\Theta_7$, entsprechend den Salzen: $\text{K}_2\text{Cr}\Theta_4$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\Theta_7$.

Der Niederschlag hat dann die Formel PbOCrO^3 . Zersetzt man denselben mit stark angesäuertem gemessener Eisenvitriol- oder noch besser Eisenchlorür-Lösung von bekanntem Gehalt, und bestimmt den Oxydul-Ueberschuss durch Chamäleon, so erfährt man die Menge des höher oxydirten Eisens, und durch Multiplication derselben mit 1,238 die des Bleies.

In ganz ähnlicher Weise kann Wismuth bestimmt werden. Man versetzt die saure Lösung erst ganz allmählich mit so viel kohlen-saurem Natron, bis sie eben anfängt sich zu trüben, giebt dann noch ein paar Tropfen Salpetersäure hinzu, so dass sie wieder klar wird, und übersättigt sie darauf mit doppelt chromsaurem Kali. Man kocht nun so lange, bis der Niederschlag orangeroth und dicht geworden ist. Alsdann hat er die Formel $\text{BiO}^3\text{2CrO}^3$ und kann nach dem Auswaschen ebenso wie das Blei-Chromat mit Eisenchlorür zersetzt und in gleicher Weise bestimmt werden. Je ein Gewichts-Theil höher oxydirten Eisens entspricht dann (merkwürdiger Weise wie beim Blei) 1,238 Gewichts-Theilen metallischen Wismuths.

Der chromsaure Baryt ist in ammoniakalischem Wasser ebenso unlöslich, wie der schwefelsaure; wenigstens giebt Schwefelsäure, zum Filtrat eines mit chromsaurem Kali gefällten Baryt-Sälzes hinzugefügt, keine Trübung. Die Fällung muss aber in ammoniakalischer Lösung stattfinden. Ammon-Salze, auch in ziemlich bedeutenden Mengen, beeinträchtigen die vollständige Fällung nicht im Mindesten. Zur Fällung des chromsauren Baryts muss man daher folgendermaassen verfahren.

Zunächst übersättigt man die Barytsalz-Lösung mit Aetzammon, wobei kein Niederschlag entstehen darf, wenn das Ammon kohlen-säurefrei war. Darauf wird eine Lösung von saurem chromsauren Kali (welches angesäuert mit Chlor-Baryum keinen Niederschlag geben, also keine Schwefelsäure enthalten darf) mit Aetzammon übersättigt, so dass die Flüssigkeit nach Ammon riecht und zu der heissen ammoniakalischen Baryt Lösung hinzugefügt. Der Niederschlag von chromsaurem Baryt wird nach dem Absetzen abfiltrirt und mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende essigsäure Blei-Lösung nicht mehr trübt. Der chromsaure Baryt wird dann wie die anderen beschriebenen Chromate mit Eisenvitriol zersetzt (wobei der sich bildende schwefelsaure Baryt nicht erst abfiltrirt zu werden braucht) und analog bestimmt. Da er die Formel BaOCrO^3 hat, so entspricht ein Gewichts-Theil höher oxydirten metallischen Eisens 0,9107 Gewichts-Theilen BaO .

Diese Baryt-Bstimmung kann auch mit Vortheil zu seiner Trennung von Strontian und Kalk benutzt werden, indem diese Basen, namentlich bei Gegenwart von Salmiak und bei gewöhnlicher Temperatur, mit chromsaurem Kali auch nach langem Stehen keine Spur von Niederschlag erzeugen.

§ 28.

Bestimmung der Ferro- und Ferridcyan-Verbindungen.

Auf die Thatsache, dass Chamäleon die löslichen Ferrocyan-Metalle in Ferridcyan-Verbindungen in saurer Lösung umwandelt, hat de Haen die Bestimmung dieser Körper gegründet. Die zu untersuchende Ferrocyan-Verbindung, beispielsweise Ferrocyan-Kalium, wird gewogen und in destillirtem Wasser gelöst, so dass etwa 0,1 Grm. des Salzes auf 100 CC. Wasser kommt. Darauf wird mit Salzsäure stark angesäuert und mit Chamäleon titirt. Da die Farben-Erscheinung, welche bei Beendigung der Titrirung eintritt, hier nur schwierig zu erkennen ist, so ist es besser, dieselbe unberücksichtigt zu lassen, hingegen zeitweise eine Probe mit einem Glasstabe aus der Flüssigkeit herauszunehmen und diese mit einem Tropfen einer Eisenchlorid-Lösung auf einer weissen Porzellan-Platte zusammenzubringen. Sobald hierdurch keine Blaufärbung mehr stattfindet, wird die Titrirung als beendigt angesehen. Was die Berechnung der titrirten Menge Ferrocyan betrifft, so ist es hier am besten, die Chamäleon-Lösung mit einer Auflösung von gewogenem reinen krystallisirten Ferrocyan-Kalium ($2\text{KCy, FeCy} + 3\text{aq}$) zu vergleichen und nach dem so gefundenen Titer die Bestimmung von Ferrocyan-Verbindungen vorzunehmen.

Um Ferridcyan in Lösungen zu bestimmen, muss dasselbe erst zu Ferrocyan reducirt werden. Dies geschieht am besten durch Kochen der mit überschüssigem Kali und Eisenvitriol versetzten Lösung. Der hierbei entstehende Niederschlag wird abfiltrirt und im angesäuerten Filtrat, wie angegeben, die Menge des Ferrocyan-Kaliums (2KCyFeCy) bestimmt. Multiplicirt man letztere mit 0,893, so erhält man die entsprechende Quantität Ferridcyan-Kalium ($3\text{KCy} + \text{Fe}^2\text{Cy}^3$).*)

*) Der Uebergang des Ferrocyan-Kaliums in Ferridcyan-Kalium oder richtiger, der Ferrocyan-Wasserstoffsäure in Ferridcyan-Wasserstoffsäure durch den Sauerstoff der Uebermangansäure ist einfach so zu denken: $\text{Fe}^2\text{Cy}^6\text{H}^4 + \text{O} = \text{Fe}^3\text{Cy}^6\text{H}^3 + \text{HO}$. Da nun die Verbindung $\text{Fe}^2\text{Cy}^6\text{H}^4$ zwei Aequivalenten Ferrocyan-Kalium ($2(2\text{KCyFeCy})$) entspricht, so bestimmen auch je zwei Aequivalente Ferrocyan-Kalium ein Aequivalent Ferridcyan-Kalium.

Sind in einer Lösung sowohl Ferrocyan- als Ferridcyan-Kalium enthalten, so bestimmt man zuerst alles Ferrocyan-Kalium in einer Portion, reducirt dann in einer zweiten das Ferridcyan, wie vorher angegeben, und ermittelt die Gesamtmenge des so erhaltenen Ferrocyan-Kaliums. Durch Abzug des ersteren Resultates von dem letzteren erhält man diejenige Menge Ferrocyan-Kalium, welche als Ferridcyan-Verbindung in Lösung war, und kann aus dieser die Quantität des letzteren berechnen.

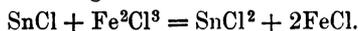
Enthält die Lösung Rhodan (wie dies beim käuflichen Blutlaugen-Salz zuweilen der Fall ist), so fällt man aus derselben nach Erlenmeyer zuerst mittelst Eisen-Chlorid alles Ferrocyan aus, filtrirt und kocht den gut ausgewaschenen Niederschlag mit Kalilauge. Darauf wird das dadurch abgeschiedene Eisen-Oxyd abfiltrirt und im Filtrat die Menge des Ferrocyan, wie angegeben, bestimmt.

Soll unter solchen Umständen die in der Lösung enthaltene Menge Ferridcyan-Kaliums bestimmt werden, so müssen zwei Analysen vorgenommen werden. In der einen bestimmt man das Ferrocyan wie vorher; mit der anderen verfährt man folgendermaassen: Man kocht die zu untersuchende Lösung mit Kali-Lauge und Quecksilber-Oxyd, auf diese Weise wird sämtliches Eisen aus der Cyan-Verbindung als Eisen-Oxyd gefällt. Dieses wird abfiltrirt und in Salzsäure gelöst, das Quecksilber aus der Lösung mit Schwefel-Wasserstoff gefällt und hierauf nach dem Abfiltriren des Schwefel-Quecksilbers die Flüssigkeit so lange gekocht, bis aller Schwefel-Wasserstoff verjagt ist. Man reducirt dadurch zugleich das in der Lösung enthaltene Eisenoxyd zu Oxydul und bestimmt durch Chamäleon-Titrirung die Menge des metallischen Eisens. Zieht man von dieser diejenige Quantität metallischen Eisens ab, welche als Ferrocyan-Verbindung gefunden wurde, so ergiebt der Rest die als Ferridcyan in der Lösung gewesene Eisen-Menge.

§ 29.

Zinn-Bestimmung.

Das Zinn kann ebenfalls durch Chamäleon-Titrirung bestimmt werden, wenn man dasselbe in Chlorür überführt, dieses mit Eisenchlorid-Lösung digerirt und die Menge des dadurch entstandenen Eisen-Chlorürs ermittelt. Der Process der Zersetzung von Eisen-Chlorid durch Zinn-Chlorür ist folgender:



Hiernach berechnet sich die Menge des metallischen Zinns aus der durch Chamäleon-Titrirung bestimmten Eisen-Quantität nach der Gleichung:

$$\text{Zinn} = 1,05357 \times \text{metallischem Eisen,}$$

oder jeder CC. $\frac{2}{10}$ Chamäleon entspricht 5,9 Mgr. metallischem Zinn.

Um Zinnoxid-Verbindungen zu bestimmen, reducirt man dieselben durch metallisches, eisenfreies Zink in salzsaurer Lösung unter Kohlen-säure-Strom zu Oxydul. Sobald alles Zink und Zinn gelöst sind, fügt man Eisen-Chlorid hinzu und verfährt dann wie vorher.

Bei Gemengen von Zinnoxidul- und Zinnoxid-Salzen bestimmt man die Quantität beider analog den Eisen-Verbindungen (vgl. § 19).

§ 30.

Bestimmung von Zink, Cadmium, Zinn und den Schwefel-Alkalien.

Einige durch Einleiten von Schwefel-Wasserstoff oder durch Fällung mit Schwefel-Ammonium erhaltene Niederschläge von Schwefel-Metallen besitzen die Eigenthümlichkeit, sich mit schwefelsaurem Eisen-Oxyd oder -Chlorid so zu zersetzen, dass ein dem Schwefel-Gehalt entsprechendes Aequivalent Eisen-Oxyd oder -Chlorid in Oxydul oder Chlorür übergeht, und das Metall selbst hierbei unter gänzlicher Abscheidung seines Schwefels in Lösung kommt. Da nun von der so vollständigen Fällung der Metalle als Sulfide bei vielen Trennungen und Bestimmungen Gebrauch gemacht wird, so ist diese Methode einer ziemlich bedeutenden Anwendbarkeit fähig, und ersetzt zum Theil auch die weit ungenaueren Fällungs-Analysen mit Schwefelnatrium-Titrirung.

Das Verfahren lässt sich nach meinen Beobachtungen am besten auf Zink, Cadmium, Zinn, Mangan und Eisen anwenden. Da jedoch für die beiden letztgenannten Metalle andere sehr bequeme Methoden zu Gebote stehen, so empfehle ich es nur für die in der Ueberschrift bezeichneten Metalle und die Schwefel-Alkalien.

Zur Bestimmung des Zinks scheidet man dasselbe durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die essigsäure Lösung durch Sulfid ab, bringt dasselbe in eine Lösung von schwefelsaurem Eisen-Oxyd und bestimmt, sobald alles Zink gelöst, aller Schwefel abgeschieden, die Menge des gebildeten Eisen-Oxyduls durch Chamäleon.

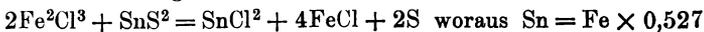
Da die Zersetzung nach der Gleichung



vor sich geht, so bestimmen je 56 Theile Eisen, welche durch Chamaëleon nachgewiesen werden, 32 Theile metallisches Zink.

Ebenso kann das Cadmium abgeschieden und durch Eisenchlorid bestimmt werden, wobei dann je 56 Theile Eisen 56 Theilen Cadmium, also jeder Theil Eisen 1 Gewichts-Theil Cadmium entsprechen. In dieser Beziehung muss ich jedoch auf eine vorzügliche Arbeit von Follenius (Beiträge zur Kenntniss des Cadmiums, Zeitschrift für analytische Chemie 13. Jahrg. Heft 3 und 4) aufmerksam machen, welcher die Bedingungen bei der Fällung des Schwefel-Cadmiums sehr genau studirt hat. Es geht daraus das Resultat hervor, dass Schwefel-Cadmium aus saurer Lösung gefällt, stets kleine Antheile von Cadmium-Salz (etwa 2—4⁰/₁₀ von der gesammten Cadmium-Menge) niederreisst, die dem Niederschlage auf keine Weise entzogen werden können. In alkalischer Lösung gefälltes Schwefel-Cadmium theilt diese Eigenschaft nicht; jedoch ist es sehr schwierig zu filtriren. Am besten gelingt die Fällung des Schwefel-Cadmiums aus schwefelsaurer heisser Lösung und ist selbst dann vollständig, wenn die Flüssigkeit 30 Volumen Procente freier Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1,19 enthielt. Dagegen ist die Grenze der vollständigen Fällung des Schwefel-Cadmiums aus salzsaurer Lösung schon bei 5⁰/₁₀ einer Salzsäure von 1,11 specifischem Gewicht in der Wärme, und bei 14⁰/₁₀ Gehalt in der Kälte eingetreten.

Das Zinn muss als Sulfid SnS² abgeschieden werden. Zu diesem Zweck versetzt man, wenn Zinn-Chlorür vorhanden ist, die saure Lösung mit etwas Chlor-Wasser oder ein paar Körnchen chloresaurem Kali, so dass alles Zinn in Chlorid übergeht. Hierauf kann man durch etwas Oxalsäure erst alles freie Chlor in Chlor-Wasserstoff überführen und dann durch Einleiten von Schwefel-Wasserstoff alles Zinn als Sulfid ausfällen. Das gefällte Schwefel-Zinn wird darauf in Eisenchlorür-Lösung gebracht und durch Kochen aufgelöst. Man kann hierbei noch mit Salzsäure ziemlich stark ansäuern. Die gebildete Eisenchlorür-Lösung wird dann unter den in § 19 angegebenen Cautelen titrirt und dadurch die Zinn-Menge nach der Gleichung



berechnet.

Die Schwefel-Alkalien liessen sich eigentlich auch direct in saurer Lösung mit Eisen-Oxyd-Sulfat bestimmen; da sie jedoch fast immer kleine Mengen von den niederen Oxydations-Stufen des Schwefels enthalten, welche von Eisenoxyd-Salzen mehr oder weniger

oxydirt werden, so würde diese Methode zu Fehlern Veranlassung geben. Man fällt daher den Schwefel aus den Schwefel-Alkalien erst durch Zusatz von Zink-Vitriol (oder noch besser mit Cadmium-Vitriol) aus. Der Niederschlag von Schwefel-Zink oder -Cadmium ist noch mit freiem Schwefel gemengt, wenn mehrfach Schwefel Alkalien (Schwefel-Lebern) zur Untersuchung vorlagen. Löst man ihn dann in Eisen-Chlorid und titirt das entstandene Eisen-Chlorür, so bestimmt man damit bei einfach Schwefel-Alkalien oder Schwefel-Wasserstoff Schwefel-Alkalien, nicht aber bei Poly-Sulfureten sämtlichen Schwefel.

Hierauf kommen wir im dritten Theile bei den Schwefel-Lebern noch näher zurück.

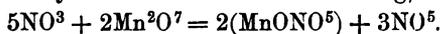
Die bei diesen Methoden erforderliche schwefelsaure Eisen-oxyd, als auch Chlorid-Lösung muss ziemlich concentrirt (etwa 1:10) und angesäuert sein. Auch darf sie weder Salpetersäure, noch freies Chlor enthalten.

§ 31.

Oxydimetrische Bestimmung einiger seltener Stoffe.

Salpetrige Säure, Titansäure, Molybdänsäure, Wasserstoff-Superoxyd.

Die salpetrige Säure lässt sich in sehr verdünnter, angesäuert Lösung durch Chamäleon direct titiren*), wobei sie von letzterem zu Salpetersäure oxydirt wird nach der Gleichung;



Es nimmt daher ein Aequivalent NO^3 doppelt so viel Sauerstoff von der Uebermangansäure auf, als ein Aequivalent Oxalsäure oder zwei Aequivalente Eisen-Oxydul; mithin entsprechen vier Aequivalente oder 112 Gewichts-Theile Eisen einem Aequivalent oder 38 Gewichts-Theilen NO^3 . Titirte man daher mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Chamäleon, so entspricht

jeder CC. $\frac{38 + 5,6}{112} = 1,9$ Mgr. oder $\frac{2}{10}$ Aequivalent NO^3 .

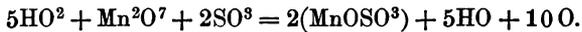
Titansäure und Molybdänsäure lassen sich in salzsaurer Lösung ohne Fällung durch Zink reduciren, wobei TiCl und MoCl gebildet werden. Behandelt man dann diese gefärbten Lösungen mit Chamäleon, so werden sie allmählich farblos und endlich tritt die Farbe des Chamäleons auf.

*) Bei Gegenwart anderer Chamäleon entfärbender Substanzen kann die salpetrige Säure unter Zusatz von Schwefelsäure abdestillirt werden. Dieses Verfahren ist besonders bei der Salpeter Bestimmung in Trinkwässern gebräuchlich.

Die Methoden sind nicht ganz genau, weil man bei der bei Luft-Abschluss erfolgenden Reduction kein genaues Erkennungs-Zeichen besitzt, ob diese Reduction vollendet ist oder nicht. Ueberdies ist man leicht im Stande, wenn einmal eine von den anderen Schwer-Metallen freie Lösung dieser Körper (z. B. als Alkali-Salze) vorliegt, sie mit essigsauerm Bleioxyd auszufällen und in dem Blei-Niederschlage, nachdem er geglüht und gewogen ist, den Blei-Gehalt festzustellen und durch Abzug desselben vom Gesamt-Gewicht den der Titan- oder Molybdänsäure zu erfahren. Molybdänsaures Ammon kann direct mit Bleioxyd geglüht und die Säure aus der Gewichts Zunahme berechnet werden.

Schliesslich sei auch noch die eigenthümliche, ja beinahe einzige Bestimmungsweise des Wasserstoff-Superoxyds (nicht zu verwechseln mit Ozon-Wasser, welches beiläufig noch nicht $\frac{1}{10000}$ Ozon enthält) hier beschrieben.

Dieser Körper giebt in saurer Lösung mit Chamäleon sein zweites Atom Sauerstoff ab, entreisst aber ebensoviel Sauerstoff auch der Uebermangansäure nach der Gleichung



Es entspricht also jedes Aequivalent Uebermangansäure fünf Aequivalenten HO^2 oder 1 CC. $\frac{1}{10}$ -Normal-Chamäleon, welcher 5,6 Mgr. Eisen von Oxydul in Oxyd verwandelt, zersetzt $\frac{1}{10}$ Aequivalent oder 1,7 Mgr. HO^2 . Die Titrirung muss in mässig mit Schwefelsäure angesäuertes Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen und ist ganz genau.

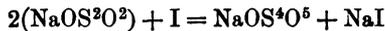
B. Iodometrie.

Die iodometrischen Methoden, welche ebenfalls zu den Oxydations- und Reductions-Analysen gehören, beruhen auf der oxydirenden Wirkung, welche freies Iod auf manche Stoffe ausübt. Dieses Oxydations-Vermögen ist bei weitem geringer, als das von Uebermangansäure oder freiem Chlor. So wird z. B. eine Eisenvitriol-Lösung durch Iod nicht höher oxydirt, ja im Gegentheile Eisen-Chlorid scheidet aus Iod-Kalium freies Iod ab und wird zu *Chlorür reducirt*. Ich will jedoch beiläufig erwähnen, dass diese

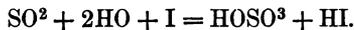
Reactionen nur für die Eisensalze der starken Mineralsäuren gelten, wogegen z. B. essigsäures Eisen-Oxydul durch Iod höher oxydirt wird, ein Umstand, der bisher weniger beachtet wurde, als er es vielleicht verdient.

Da nun freies Iod maassanalytisch sehr genau bestimmt werden kann, und eine grosse Anzahl Substanzen, wie Bunsen zuerst nachwies, Iod binden oder gebundenes ausscheiden, so sind die iodometrischen Methoden für die Maassanalyse von der grössten Bedeutung; um so mehr, als es durch dieselben gelungen ist, auch solche Körper quantitativ zu bestimmen, deren Ermittlung auf gewichtsanalytischem Wege nicht nur mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden ist, sondern bei denen auch durch die Anwendung der Iodometrie bei Weitem genauere Resultate als durch Gewichts-Analyse erreicht werden. Dies gilt besonders für Schwefel-Wasserstoff, schweflige und unterschweflige Säure.

Kommt freies Iod in einer Lösung mit unterschwefligsaurem Salz in Berührung, so bildet sich tetrathionsaures Salz und Iod-Metall nach der Gleichung:



Unter denselben Umständen oxydirt Iod schweflige Säure zu Schwefelsäure; ist aber die Lösung der schwefligen Säure concentrirt, so bleibt diese grösstentheils unverändert. Erstere Reaction tritt dagegen immer ein, wenn die wässrige Lösung nicht mehr als 0,04 bis 0,05 Gewichts-Procente an schwefliger Säure enthält. (Bunsen.) Der Vorgang hierbei ist folgender:



Wie Mohr nachgewiesen hat, kann jedoch schweflige Säure auch in concentrirten Lösungen iodometrisch genau ermittelt werden, wenn man dieselben mit kohlensaurem Natron übersättigt. Noch geeigneter hierzu fand ich Borax, bei welchem das Aufbrausen (wobei leicht ein Verlust an schwefliger Säure eintritt) vermieden wird.

Die Wirkung des freien Iods auf Schwefel-Wasserstoff geht nach folgender Gleichung vor sich



Es wird also unter Iodwasserstoff-Bildung in der Flüssigkeit Schwefel abgeschieden. Auch hierbei gelingt die Titrirung besser, wenn die entstehende Iod-Wasserstoffsäure gleich gebunden wird, was man dadurch erzielt, dass man dem Schwefel-Wasserstoff-Wasser ein wenig essigsäure Natron-Lösung zusetzt.

Da alle diejenigen Substanzen, welche in saurer Flüssigkeit

Eisen-Oxydul-Nitrat oxydiren (MnO_2 , CrO_3 , ClO etc.) auch unter solchen Umständen mit Iod-Kalium Iod frei machen, so lassen sich an Stelle der herkömmlichen oxydimetrischen Methoden auch iodometrische verwenden.

Die Genauigkeit aber, mit welcher die Chamäleon-Titrirungen auszuführen sind, geben ihnen entschieden überall da, wo sie ebenso genaue Resultate als die parallelen iodometrischen Methoden liefern, den Vorzug; und deshalb will ich in Folgendem die gewöhnlichen iodometrischen Verfahren beschreiben, für welche letztere aber doch unter den betreffenden Umständen minder zuverlässige iodometrische vorhanden sind.

§ 32.

Herstellung und Normirung der für die Iodometrie erforderlichen Flüssigkeiten.

Für die Ausführung der iodometrischen Methoden bedarf man folgender Titer-Flüssigkeiten:

- 1) einer Iodlösung von bekanntem Iod-Gehalt (am besten Zehntel-Normallösung). Man bereitet diese durch Auflösen von 12,7 Gramm reinen, trockenem*) Iods und Zusatz von 20—30 Gramm Iod-Kalium in 1000 CC. destillirten Wassers. Das Iod-Kalium muss frei von iodsauerm Kali sein, was dadurch ermittelt wird, dass man eine Probe desselben mit etwas Stärke-Lösung und einigen Tropfen Salzsäure versetzt, wobei keine Blaufärbung von Iodstärke eintreten darf.
- 2) einer titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron.***) Zur Darstellung derselben werden 24,8 Grm. reines, gut krystallisirtes unterschwefligsaureres Natron in einem Liter destillirten Wasser unter Zusatz von zwei Grm. kohlen-saurem Ammon gelöst.
- 3) einer Stärke-Lösung. Man rühre zur Bereitung derselben reines Stärkemehl allmählich mit seinem hundertfachen Gewichte destillirten Wassers an und erhitze bei fortwährendem Umrühren zum Kochen. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit, welche fast klar, und frei von Klümpchen sein muss,

*) Das durch wiederholte Sublimation mit Iod-Kalium gereinigte Iod wird hierzu über Schwefelsäure im Exsiccator 1—2 Stunden lang getrocknet.

**) Statt dieser kann man auch eine wässrige Lösung von schwefliger Säure benutzen, jedoch darf letztere nicht mehr als 0,04 Gewichts-Procente SO_2 enthalten, und muss täglich auf ihren Titer geprüft werden.

abgegossen. Diese Stärke-Lösung ist an sich nicht lange haltbar, wird es aber, wenn man ihr ein paar Tropfen alkoholische Salicylsäure-Lösung zusetzt. Uebrigens ist sie stets sehr schnell herzustellen, so dass ich diese einfache Bereitungsweise der unbequem darzustellenden löslichen Stärke-Pasta stets vorziehe, wenn es sich nicht um viele tägliche iodometrische Untersuchungen handelt.

Soll die Iod-Lösung als Urflüssigkeit für die Iodometrie dienen, so ist es nöthig, dieselbe möglichst genau anzufertigen, um danach die unterschweflige saure Natron-Lösung richtig einstellen zu können. Zur Normirung der unterschwefligsauren Natron-Lösung bringe man 10 CC. derselben in ein Becherglas, setze ein wenig Stärke-Lösung und dann aus einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Ausguss-Bürette so lange Zehntel-Iodlösung hinzu, bis die Bläuung nicht mehr verschwindet; man liest hierauf den Flüssigkeitsstand in der Bürette ab, und berechnet aus der verbrauchten Iod-Menge die in 10 CC. der angewandten unterschwefligsauren Natron-Lösung enthaltene unterschweflige Säure. Dann stellt man die bereitete unterschwefligsaure Flüssigkeit so nach der $\frac{1}{10}$ -Normal-Iodlösung ein, dass genau jeder Cubikcentimeter der ersteren einem Cubikcentimeter der letzteren entspricht.

Die Reaction des freien Iods auf Stärke, d. h. die Bildung intensiv blauer Iodstärke, ist eine der empfindlichsten, welche die analytische Chemie aufzuweisen hat. Dieselbe tritt sowohl in sauren als auch in mit kohleensauren Alkalien übersättigten Lösungen auf, und ist in sauren Flüssigkeiten um so empfindlicher, je weniger concentrirt die Säure und je niedriger die Temperatur ist, bei welcher sie entstehen soll. Alle diejenigen Stoffe, welche freies Iod binden, besonders die schwefligsauren und unterschwefligsauren Salze, entfärben augenblicklich die Iodstärke, respective verhindern ihre Bildung so lange, bis ein, wenn auch äusserst geringer Ueberschuss an freiem Iod in der Flüssigkeit enthalten ist. Ein bedeutender Ueberschuss an Iod verändert ebenfalls die Iodstärke und ertheilt ihr ein violettrothes Ansehen, welches aber wieder in das charakteristische intensive Blau übergeht, sobald man den grössten Theil des Iod-Ueberschusses durch unterschwefligsaures Natron oder andere Reductions-Mittel gebunden hat.

Man ersieht, dass bei dieser Art, die Titer-Flüssigkeiten zu normiren, Alles von der Reinheit des abzuwägenden Iods abhängt. Nun ist aber Iod nicht bloß hyroskopisch, sondern auch bei

gewöhnlicher Temperatur nicht unflüchtig und selten ganz chlor- oder bromfrei. Alle diese Uebelstände vereinigen sich, um ein genaues Abwägen des Iods zu erschweren.

Seitdem aber die Darstellung von unterschwefligsaurem Natron in grossen Massen für photographische und andere Zwecke begonnen hat, ist es nicht schwer, dieses Salz in einer Reinheit zu erlangen, welche nichts zu wünschen übrig lässt und es zur Titer-Substanz vollständig geeignet macht. Ich habe wiederholt unterschwefliges Natron erlangt, welches keine Spur schwefliger Säure enthielt und so rein und unverwittert war, dass genau 2,48 Grm. desselben 1,27 Grm. Iod entsprachen. Es giebt in der That nur wenige mit Krystallwasser krystallisirende Salze, die so rein als das Natronhyposulfit dargestellt werden können. Da dasselbe nicht verwittert, unflüchtig ist und bei gleicher Reinheit ein fast doppelt so hohes Atomgewicht als Iod besitzt, so ist es zur Titer-Substanz für die Iodometrie in hohem Grade geeignet.

Enthielte ein unterschwefligsaures Natron auch Spuren von schwefliger Säure, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass die mit Chlorbaryum versetzte Lösung desselben nach Zusatz von Iod-Lösung getrübt wird, so werden dadurch die analytischen Resultate, welche durch Anwendung solcher Hyposulfit-Lösung gewonnen werden, kaum merklich verändert. Nichtsdestoweniger ist es unschwer, ein von schwefliger Säure fast absolut freies Salz zu erlangen.

Das unterschwefligsaure Natron hat bekanntlich als krystallisirtes Salz die Formel $\text{NaOS}^2\text{O}^2 + 5\text{aq}$. Sein doppeltes Atomgewicht ist also 248. Man hat daher 24,8 Grm. dieses Salzes zur Darstellung eines Liters $\frac{2}{10}$ -Normal-Hyposulfitlösung nöthig und jeder CC. dieser Lösung bindet $\frac{1}{10}$ Atom Iod in Milligrammen, also 12,7 Milligramm freies Iod.

Die Lösung von unterschwefligsaurem Natron hält sich sehr gut, wenn sie bei Licht-Abschluss aufbewahrt wird. Man stellt sie daher am besten unter ein Pappfutteral oder wähle eine Flasche von dunklem Glase zur Aufbewahrung der Lösung. Auch das zur Titerstellung dienende krystallisirte Salz kann man zweckmässig in einer Porzellankrause mit verschliessbarem Korkdeckel aufbewahren.

Die Iod-Lösung wird selbstverständlich nach der Hyposulfitlösung so eingestellt, dass sich gleiche Maasse entsprechen.

Etwa alle Monate thut man gut, beide Flüssigkeiten zu controliren. Man löst zu diesem Zwecke 1,240 Grm. Hyposulfit in 50 oder 100 CC. destillirten Wassers auf, setzt etwas Stärke-Lösung

hinzu und titirt mit der in einer Ausguss-Bürette befindlichen Iod-Lösung bis zur Blaufärbung. War die Iod-Lösung richtig, so müssen dazu genau 50 CC. verbraucht werden. Indem man andererseits die alte unterschwefligsaure Natron-Lösung mit der geprüften Iod-Lösung vergleicht, kann auch ihr Titer festgestellt werden. Es ist bemerkenswerth, dass die Hyposulfit-Lösungen aus allen Büretten titirt werden können, wogegen zur Aufnahme von Iod-Lösung nur die Ausguss-Büretten geeignet sind, wie überhaupt Iod-Lösung nur in Gefäßen mit Glasstöpseln aufbewahrt werden darf.

Für manche Zwecke, namentlich bei der Untersuchung des Gehaltes von Schwefelwasserstoff, schwefliger Säure etc. in Mineralwässern, bei denen sehr kleine Mengen dieser Körper zu bestimmen sind, bedient man sich der Hundertstel Iod- und $\frac{1}{50}$ -Hyposulfit-Lösung, welche selbstverständlich durch Verdünnung mit dem neunfachen Volumen Wasser aus den $\frac{1}{10}$ - resp. $\frac{1}{10}$ -Normal-Lösungen dargestellt werden.

§ 33.

Die iodometrischen Verfahren im Allgemeinen.

Bei den maassanalytischen Bestimmungen durch Iodometrie kommt es darauf an, die Iod-Menge, welche durch den zu bestimmenden Körper in Freiheit gesetzt oder gebunden wird, festzustellen. Zu diesem Zweck wird die zu untersuchende Flüssigkeit, welche freies Iod enthält, mit Stärke versetzt und so lange $\frac{2}{10}$ -normal-unterschwefligsaures Natron hinzutitirt, bis die Flüssigkeit ganz farblos ist. Die verbrauchte Menge desselben giebt dann die des freien Iods, respective des zu bestimmenden Körpers an.

Man kann jedoch auch hier analog den Rest-Methoden der Alkalimetrie verfahren, indem man einen Ueberschuss an unterschwefligsaurem Alkali zusetzt und diesen durch eine zweite Titirung mittelst Iod-Lösung bestimmt. Sobald alles überschüssige unterschwefligsaure Salz durch Iod-Lösung oxydirt ist, wird durch einen neuen Tropfen derselben die Blaufärbung der stärkehaltigen Flüssigkeit wieder hervorgerufen. Das Erscheinen einer Farbe ist aber in der Regel besser als das vollständige Verschwinden derselben zu erkennen, und darum diese Rest-Bestimmung meist vorzuziehen.

Da ätzende und einfach kohlen saure Alkalien ebenfalls freies Iod binden, so muss bei solchen iodometrischen Bestimmungen, welche in alkalischer Lösung zu erfolgen haben, stets das doppelt kohlen saure Natron zur Herstellung der Alkalität benutzt werden.

§ 34.

Bestimmung der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffes.

Beide Körper werden von Iod-Lösung angegriffen. Die schweflige Säure geht dabei, wie schon früher erwähnt wurde, in Schwefelsäure über, während aus Schwefelwasserstoff durch freies Iod Schwefel abgeschieden wird, nach der Formel:



Sowohl bei der Bestimmung der schwefligen Säure, als auch des Schwefelwasserstoffes ist es nöthig, dass die zu bestimmende Flüssigkeit nicht mehr als 0,04 bis 0,05 Gewichts-Procente dieser Substanzen enthalte; weil Iod mit concentrirten Lösungen von schwefliger Säure dieselbe nicht vollständig in Schwefelsäure verwandelt, dagegen mit concentrirten schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeiten Schwefelsäure bildet (Bunsen). Bei der Bestimmung dieser Körper durch Iod-Lösung verfährt man wie folgt:

Die zu titirende Flüssigkeit, welche mit ausgekochtem und in verschlossenen Gefässen erkaltetem destillirten Wasser gehörig verdünnt wurde, wird in ein Becherglas oder besser in einen Kolben gegossen; darauf setzt man etwas Stärke-Lösung hinzu, lässt Iod-Lösung aus einer Ausguss-Bürette zufließen und setzt dies so lange fort, bis die bei jedem Zusatz eintretende Bläuung nicht mehr verschwindet. Aus der verbrauchten Iod-Menge berechnet man die der schwefligen Säure, respective des Schwefelwasserstoffes nach folgenden Gleichungen:

$$\text{Iod} \times 0,25196 = \text{SO}^2 \text{ und}$$

$$\text{Iod} \times 0,13385 = \text{HS, oder}$$

$$\text{Iod} \times 0,12598 = \text{S.}$$

Bei $\frac{1}{10}$ -Normal-Iodlösung entspricht einfach jeder CC. einem $\frac{1}{10}$ Atom der betreffenden Substanzen.

Ob man gehörig verdünnt habe, ersieht man aus der Analyse selbst. 100 CC. einer schwefligen Säure enthaltenden Flüssigkeit dürfen bis zur Blaufärbung der zugesetzten Stärke-Lösung nicht mehr als 12,5 CC. Zehntel-Iodlösung erfordern.

Ebenso dürfen zur Titrirung von 100 CC. einer schwefelwasserstoffhaltigen Flüssigkeit nicht mehr als 30 CC. einer Zehntel-Normal-Iodlösung verbraucht werden.

Statt aber diese Cautelen bei concentrirteren Flüssigkeiten ängstlich inne halten zu müssen, empfehle ich in solchem Falle die

ösungen von schwefliger Säure mit Borax und die von Schwefelwasserstoff mit essigsauerm Natron zu übersättigen, worauf man, ohne zu verdünnen, mit ein paar Tropfen Stärke-Lösung versetzen und mit Iod-Lösung titrieren kann. Die Resultate stimmen, wie ich mich überzeugt habe, mit den nach der vorigen Methode erhaltenen ganz überein.

Sollten äusserst verdünnte Lösungen von schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff z. B. derartige Mineralwässer titriert werden, so kann man sich dazu einer $\frac{1}{100}$ -Normal-Lösung bedienen.

Wir werden später (am Schlusse der iodometrischen Methoden) sehen, wie die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs zu der von kleinen Mengen der Schwermetalle dienen kann.

§ 35.

Antimon-Bestimmung.

Die antimonige Säure (SbO^3) kann in alkalischer Lösung durch Iod in Antimonsäure (SbO^5) übergeführt und darnach das Antimon quantitativ ermittelt werden. Man verfährt dabei wie folgt:

10 CC. einer nicht zu verdünnten, antimonige Säure enthaltenden Flüssigkeit werden mit Weinsäure versetzt, dann mit kohlen-sauerm Natron eben neutralisirt und mindestens 20 CC. einer kalt gesättigten Lösung von doppelt-kohlen-sauerm Natron nebst etwas Stärke-Lösung hinzugefügt, dann wird mit Iod-Lösung bis zur eben eintretenden Blaufärbung titriert, und nach der Zersetzungsgleichung:



der Antimon-Gehalt berechnet. Für $\frac{1}{10}$ -Normal-Iodlösung entsprechen mithin je 2 CC. $\frac{1}{10}$ Atom, daher 1 CC. $\frac{1}{20}$ Atom oder 7,3 Mgr. SbO^3 entsprechend 6,1 Mgr. Sb.

Da alle Antimon-Verbindungen aus ihren Auflösungen durch Schwefelwasserstoff als Schwefelantimon abgeschieden werden können und dieses, nachdem es in Salzsäure gelöst und der Schwefelwasserstoff weggekocht wurde, stets durch Zusatz von Weinsäure und kohlen-sauren Alkalien als SbO^3 in die alkalische Flüssigkeit übergeht, so ist diese Methode für alle Antimon-Bestimmungen anwendbar und jedenfalls weit mehr als eine vorgeschlagene, aber entschieden ungenauere oxydimetrische zu empfehlen. Man achte nur darauf, das doppelt-kohlen-saure Natron in ziemlich bedeutendem Ueberschuss bei der Titrierung anzuwenden, weil dieses Salz die Empfindlichkeit der antimonigen Säure gegen Iod erhöht.

§ 36.

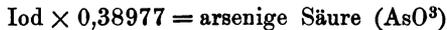
Arsen- und Zinn-Bestimmung.

Arsenige Säure (AsO^3) wird ebenfalls in alkalischer Lösung durch freies Iod zu Arsensäure (AsO^5) oxydirt nach der Gleichung:



und lässt sich deshalb wie antimonige Säure iodometrisch bestimmen.

Ist die arsenige Säure enthaltende Lösung alkalisch, so säuert man sie an, und fügt doppelt-kohlensaure Natron-Lösung im Ueberschuss hinzu. Darauf wird, nachdem etwas Stärke-Lösung zugesetzt, mit Iod-Lösung bis zur Blaufärbung titirt, und aus der verbrauchten Iod-Nenge die der arsenigen Säure nach der Gleichung:



berechnet. 1 CC $\frac{1}{10}$ -Normal-Iodlösung entspricht daher 4,95 Mgr. AsO^3 oder 3,75 Mgr. As.

Um auf dieselbe Weise Arsensäure quantitativ zu bestimmen, reducirt man sie durch Einleiten von schwefliger Säure oder durch schwefligsaure Salze heiss in saurer Lösung zu arseniger Säure. Darauf wird die Flüssigkeit so lange gekocht, bis jeder Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, oder bis die Dämpfe ein mit einer Mischung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium befeuchtetes Blatt Filtrirpapier nicht mehr blau färben, und dann deren Arsen-Gehalt wie angegeben ermittelt.

Sind Arsensäure und arsenige Säure in einer Flüssigkeit enthalten, so bestimmt man zuerst alle arsenige Säure in einer Portion, reducirt in einer zweiten gleichen Portion die Arsensäure wie angegeben und bestimmt darin sämmtliche arsenige Säure. Zieht man die Menge der arsenigen Säure, welche in der ersten Portion gefunden wurde, von der zweiten Portion ab, so ergiebt der Rest diejenige Quantität arseniger Säure, welche als Arsensäure vorhanden war. Das eigenthümliche Verhalten des Schwefelarsens zu kohlensaurem Ammoniak, worin es löslich ist, während alle anderen Schwefel-Verbindungen der Schwermetalle davon nicht gelöst werden, giebt eine sehr gute und rasche Trennungs-Methode des Arsens ab. Da ferner aus dieser ammoniakalischen Lösung durch salpetersaures Silberoxyd aller Schwefel abgeschieden werden kann, so erhält man im Filtrat leicht eine zur Titrirung geeignete alkalische Lösung von arseniger Säure. Enthält dieselbe auch Arsensäure, so kann man letztere durch Magnesia-Mixtur ausfällen oder aber in einer zweiten Portion be-

stimmen, wie vorher beschrieben. Bemerkenswerth ist die Beobachtung Mohrs, dass die iodometrische Arsen-Bestimmung in mit doppelt-kohlensaurem Kali übersättigten Lösungen besser als in denen des Natron-Salzes, am besten aber in kohlensaurem Ammon vor sich geht. Bei der Bestimmung der Bleich-Salze werden wir von einer Lösung von arseniger Säure in doppelt-kohlensaurem Kali Gebrauch machen.

Auch das Zinn lässt sich ganz ähnlich wie das Arsen bestimmen; man löst das Oxydulsalz respective Chlorür (welches ganz frei von Oxyd sein muss) unter Zusatz von Weinsäure in doppelt-kohlensaurem Natron auf, setzt Stärke-Lösung hinzu, und titirt mit Iod-Flüssigkeit bis zur Blaufärbung. Wenn man sich die Iod-Lösung empirisch nach einer Zinnchlorür-Lösung von bekanntem Zinn-Gehalt einstellt, so umgeht man alle Fehler, welche durch das Schwanken der Atom-Gewichte hervorgebracht werden könnten. Zur Feststellung des Wirkungswerthes der Iod-Lösung auf Zinnchlorür wird eine gewogene Menge reines metallisches Zinn (Stanniol) in Salzsäure aufgelöst; die Lösung nach Zusatz von Weinsäure mit doppelt-kohlensaurem Natron übersättigt, mit Stärke-Lösung versetzt; und durch Titrirung mit Iod-Lösung ermittelt, welche Quantität freien Iods erforderlich ist, die abgewogene Menge Zinn in Oxyd zu verwandeln.

Hat man so den Wirkungswerth der Iod-Lösung für Zinnoxidul-Verbindungen ermittelt, so lassen sich damit alle Zinn-Bestimmungen ausführen.

Sollen Zinnoxidsalze ebenfalls iodometrisch auf ihren Zinn-Gehalt geprüft werden, so reducirt man sie nach § 29 zu Oxydul und bestimmt die Menge desselben wie angegeben.

Diese iodometrische Methode ist bei kleinen Zinn-Mengen der oxydimetrischen vorzuziehen.

§ 37.

Kupfer- und Iod-Bestimmung.

Schon vor mehreren Jahren ist eine iodometrische Kupfer-Bestimmung von de Haen angegeben worden. Sie bestand darin, dass das Kupfer in schwach saurer Lösung mit einem Ueberschuss von Jodkalium versetzt und das dadurch ausgeschiedene Iod mit unterschweflig-saurem Natron ermittelt wurde. Die Methode leidet jedoch daran, dass die Zersetzung nicht vollständig vor sich geht, weil das freiwerdende Iod der Neubildung des unlöslichen Kupferiodürs entgegenwirkt. Daher kommt es denn, dass das Ende der Titrirung schwer

zu bestimmen ist, weil die schon entfärbte Flüssigkeit häufig nachbläut, indem nachträglich noch freies Iod ausgeschieden wird.

Dagegen lässt sich Kupfer, wie schon früher bemerkt, als Iodür aus saurer Lösung so vollständig ausfällen, dass im Filtrat selbst mit Ferrocyankalium keine Reaction mehr hervorgerufen werden kann.

Es ist indess nicht gleichgiltig, welches Reductionsmittel hierbei zur Aufnahme des sich beim Vermischen von Kupfersalz-Lösung mit Iodkalium ausscheidenden Iods in Anwendung gebracht wird.

In einigen Fabriken, worin aus Tang-Aschen das Iod durch schwefelsaures Kupferoxyd abgeschieden wird, wendet man als Reductionsmittel den allerdings billigen Eisenvitriol an. Indess ist alsdann die Abscheidung keine vollständige, weil das sich bildende Eisenoxysalz stark lösend auf Kupferiodür einwirkt. Schon viel besser ist es, schweflige Säure für diesen Zweck zu benutzen, jedoch ist Kupferiodür auch hierin, sowie auch in unterschwefligsauren Salzen (ähnlich wie Iodsilber) merklich löslich. Dieser Umstand hat vielleicht dazu beigetragen, dass einige Chemiker, selbst Heinrich Rose, angegeben haben, dass Kupfer durch Iodkalium nicht vollständig abgeschieden werden könne. Dies ist aber nicht der Fall.

Wendet man nämlich statt dieser sonst sehr üblichen Reductionsmittel das Zinnchlorür an, so ist die Fällung mit Iodkalium ebenso vollständig, als durch Schwefelwasserstoff. Es liegt dies darin, dass Zinnchlorür factisch Kupfersalze reducirt und Zinnchlorid nicht im mindesten lösend auf Kupferiodür wirkt.

Zur guten Abscheidung wirkt ein ziemlich starker Salmiakzusatz sehr günstig. Man kann die Zinnchlorür-Lösung auch mit Salmiak versetzen und Staniol-Streifen hineinlegen, wodurch es bei der Aufbewahrung vor Oxydation sehr geschützt wird.

Zur Fällung des Kupferiodürs wird erst eine ausreichende Menge Zinnchlorür-Lösung (war Eisenoxysalz oder Chlorid zugegen, so muss das Zinn auch zur Reduction desselben zu Oxydul oder Chlorür genügen), hierauf soviel Iodkalium mit viel Salmiak hinzugesetzt, dass dadurch alles Kupfer als gelbweisser Niederschlag sich ausscheidet. Darauf wird eine Viertelstunde gut absetzen gelassen und filtrirt. Man wäscht den Niederschlag mit Salmiak-Lösung aus und bringt ihn dann in eine Eisenoxysulfat- oder Chlorid-Lösung.

Das Iod kann entweder weggekocht und das gebildete Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmt werden, oder man leitet es in eine Iodkalium-Lösung, titrirt diese nachher mit unterschwefligsaurem Natron, und berechnet daraus die Menge des Kupfers.

Die Fällung des Iodürs muss kalt und nicht, wie Pisani angab, warm geschehen, weil Kupferiodür von heissem salzsauren Wasser merklich gelöst wird, in der Kälte dagegen ganz unlöslich ist.

Auf diese Weise kann das Kupfer auch bei Gegenwart vieler anderer Metalle ermittelt werden, weil die meisten in ihren Lösungen mit Iodkalium keine Fällung hervorbringen. Nur Quecksilber, Silber, Wismuth, Blei und Antimon sind mehr oder weniger störend bei dieser Bestimmung. Man kann davon das Silber erst durch Salzsäure (das Quecksilber unter Zusatz von Zinnchlorür ausfällen, Blei durch Schwefelsäure abscheiden und Wismuth und Antimon durch Neutralisation der salzsauren heissen Flüssigkeit mit Ammon genügend entfernen.

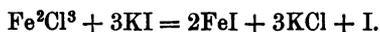
In gleicher Weise kann gebundenes Iod durch Kupfervitriol unter Zusatz von Salmiak und Zinnchlorür ausgefällt und bestimmt werden. Diese Iod-Bestimmung ist auch bei Gegenwart von Chlor und Brom anwendbar und erleichtert als directe Methode, wie später gezeigt werden wird, die gleichzeitige Ermittlung dieser drei Halogene sehr wesentlich.

§ 38.

Iod- und Eisen-Bestimmung.

Wiewohl die Bestimmung des Eisens als Oxydul auf oxydimetrischem Wege eine sehr genaue und zweckmässige Methode ist, so leidet dieselbe doch an dem Uebelstande, dass die Analysen bei Gegenwart von Salzsäure etwas unbequem und die Resultate auch weniger scharf werden. Diese Nachtheile werden durch die iodometrischen Bestimmungs-Methoden des Eisens als Oxyd beseitigt.

Die eine derselben beruht darauf, dass Eisenchlorid oder Eisenoxydsalze durch Iodkalium zu Chlorür respective Oxydul-Verbindungen reducirt werden; und zwar ist für Eisenchlorid der Zersetzungs-Process folgender:



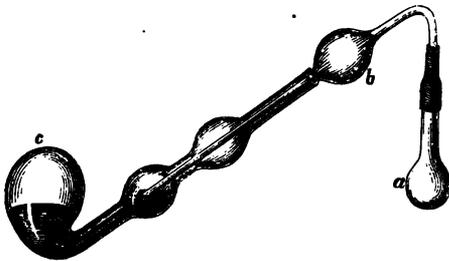
Es entspricht somit je ein Aequivalent in Freiheit gesetzten Iods zwei Aequivalenten Eisen.

Zur Ausführung dieser Methode bringt man das Eisenoxydsalz (welches frei von Salpetersäure und freiem Chlor sein muss) in das Kölbchen *a* (Fig. 13), setzt eine grössere Menge (iodsäurefreien) Iodkaliums nebst etwas Salzsäure hinzu, und verbindet es darauf mittelst eines schwefelfreien (schwarzen) Kautschukrohre mit dem mit einer

Kugel versehenen, in die Retorte *c* führenden Rohre *b*. Die Retorte ist mit einer Iodkalium-Lösung gefüllt, welche das freie Iod aufnimmt.*) Man erwärmt darauf das Kölbchen *a* über der Lampe so lange, bis die in die Röhre *b* übergehenden Dämpfe farblos sind.

Darauf wird die Retorte *c* in ein Becherglas entleert, und mittelst normirter unterschwefligsaurer Natron-Lösung die Menge des freien Iods gemessen. Multiplicirt man dieselbe mit 0,441, so ergibt das Product die des Eisens. In gleicher Weise dient dies Verfahren auch allgemein zur Austreibung und Bestimmung des gebundenen Iods auch bei Gegenwart von Chlor und Brom, wobei man in unlöslichen Iodiden das Iod durch Schmelzen mit Soda und etwas Kleesalz in die Alkali-Verbindung überführt. Will man dabei die Destillation umgehen, so kocht man das Iod mit schwefelsaurem Eisen-

Fig. 13.



Iod-Destillation.

oxyd weg und bestimmt die entstandene Eisenoxydul-Menge mit Chamäleon.

Die iodometrische Eisen-Bestimmung ist in seiner Zeit von Fr. Mohr noch dadurch vereinfacht worden, dass er die Chlorid-Lösung mit Iodkalium in einer mit Glasstöpsel gut verschlossenen Flasche im Wasserbade

etwa $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzt und alsdann nach dem Erkalten das frei gewordene Iod wie gewöhnlich titrirt. Letztere Modification ist ganz brauchbar und darum besonders empfehlenswerth, weil sie nur eine Maassflüssigkeit (das unterschwefligsaure Natron) erfordert.

Wer indess zwei iodometrische Flüssigkeiten besitzt, dem wird folgende genaue Methode gewiss ebenso bequem sein.

Schon Kremers und Landolt haben das Eisen in seinen Oxyd-Lösungen nach deren Ueberführung in essigsaures Salz durch Natron-acetat mittelst unterschwefligsaurem Natron reducirt und durch Bestimmung des angewandten Ueberschusses von Hyposulfit mit Iod die Eisenoxyd-Menge ermittelt.

Die Umwandlung in essigsaure Lösung hatte, wie die Autoren

*) Zur Vermeidung des Zurück- oder Uebersteigens der Flüssigkeit in der Retorte ist das Gasleitungsrohr und der Retortenhals, wie die Figur zeigt, mit aufgeblasenen Kugeln versehen.

selbst angeben, den Zweck, die Zersetzung des überschüssigen Hyposulfits durch freie Salzsäure oder Schwefelsäure zu vermeiden. Indess haben mich eigene Versuche belehrt, dass auch freie Essigsäure hinsichtlich der Einwirkung auf Hyposulfat der Salzsäure nicht viel nachsteht, sondern das Vorbeugen gegen diese Zersetzung lediglich Frage der Verdünnung ist. Andererseits aber zeigte sich, dass das essigsaure Eisenoxyd viel schwerer (und in der Regel nicht so vollständig) durch Hyposulfid reducirt wird, als das Chlorid. Endlich erschwert die Gegenwart der Essigsäure wesentlich die Prüfung auf noch vorhandenes Oxyd durch Rhodankalium, weil essigsaure Salze und auch freie Säure die Bildung des Eisenrhodanids sehr beeinträchtigen, was bei den Eisenoxydsalzen der starken Mineralsäuren nicht der Fall ist.

Aus diesen Gründen war mir eine Modification der Methode, welche gestattet, die Reduction in salzsaurer Lösung vorzunehmen, sehr wünschenswerth. Es kam hier vor Allem darauf an, die Cautelen festzustellen, welche zur Vermeidung der Zersetzung der unterschwefligen Säure erforderlich sind.

Meine Versuche ergaben, dass die Zersetzung sehr abhängig ist von der Temperatur und dem Verdünnungsgrade der Säure. Eine 30% reine Salzsäure, wie sie gewöhnlich verkauft wird, äussert in 10facher Verdünnung bei gewöhnlicher Temperatur nicht die mindeste Zersetzung auf unterschweflige Säure; wenigstens konnte nach einer halben Stunde keine Schwefel-Abscheidung oder Trübung beobachtet werden. Dasselbe ist der Fall, wenn man 10 CC. $\frac{2}{10}$ -Normal-Hyposulfidlösung mit 1 CC. jener Säure mischt. Erwärmt man aber solche Gemische über 40° C., so tritt früher oder später Schwefel-Abscheidung ein, wozu bei 40° schon wenige Minuten ausreichend sind.

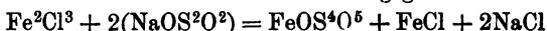
Man hat daher bei der Reduction des Eisenchlorids durch unterschwefligsaures Natron darauf zu achten, dass die Flüssigkeit höchstens $\frac{1}{10}$ Volumen freie Salzsäure von 30% enthalte und die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehe.

Dies erreicht man am besten in folgender Weise. Man versetzt die verdünnte Eisenchlorid-Lösung erst mit so viel kohlen-saurem Natron, dass die Flüssigkeit sich durch Ausscheidung von Eisenoxydchlorid eben trübt (wobei sie einen röthlich-gelben Stich annimmt) und fügt dann tropfenweise so viel Salzsäure hinzu, bis die Trübung wieder verschwindet. Man ist dann ganz sicher, dass bei der Zersetzung mit gemessenem unterschwefligsauren Natron keine Schwefel-Abscheidung stattfindet. Nach der Reduction muss die Flüssigkeit ganz farblos

erscheinen; hat sie einen gelben Stich, so setze man noch etwas Salzsäure hinzu. Man lasse der Reduction eine oder zwei Minuten Zeit, ehe man erforderlichen Falles mehr Hyposulfit zusetzt.

Zur Prüfung auf vollständige Reduction werden ein paar Tropfen Rhodankalium-Lösung zugefügt, welche keine Röthung hervorbringen dürfen, widrigenfalls noch mehr gemessene Hyposulfit-Lösung zuzusetzen ist. Das Rhodankalium äussert bei gewöhnlicher Temperatur nicht die mindeste Reduction auf Eisenoxyd-Salze und ist auch für die weitere Bestimmung durch Iod ohne Einfluss auf das Resultat. Alsdann fügt man ein paar Tropfen Stärke-Lösung hinzu und bestimmt durch Iod-Lösung den Ueberschuss an unterschwefligsaurem Natron, zieht diesen von der angewandten Menge ab und erfährt so die zur Reduction erforderlich gewesenen CC. der Hyposulfit-Lösung.

Der chemische Process bei der Zersetzung geht nach der Gleichung



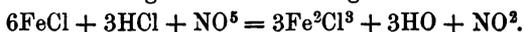
vor sich. Es geht also bei äquivalenten Mengen nur die Hälfte des Eisens in tetrathionsaures Salz, die andere in Chlorür über und es entspricht demnach jeder CC. des $\frac{2}{10}$ -Normal-Hyposulfits, welcher zur Reduction erforderlich war, 5,6 Mgr. metallischem Eisen. Ob das tetrathionsaure Salz von der freien Salzsäure bei der grossen Verdünnung in Eisenchlorür und freie Tetrathionsäure zersetzt wird, will ich dahingestellt sein lassen, möchte es aber fast bezweifeln. Die Reduction geht um so rascher vor sich, je grösser der Ueberschuss an unterschwefligsaurem Salz ist.

Diese iodometrische Eisenbestimmungs-Methode ist namentlich für verdünnte Eisenchlorid-Lösungen sehr brauchbar, nicht aber für salpetersaure Eisenoxyd-Lösungen oder salpetersäurehaltiges Eisenchlorid zu empfehlen. Ganz besonders aber ist dieses Verfahren geeignet, wo geringe Mengen Oxyd durch einen chemischen Process aus einer Oxydul-Lösung gebildet wurden, und das gebildete Oxyd das Maass zur Bestimmung des oxydirenden Körpers abgiebt, wie wir dies bei der im folgenden Paragraph beschriebenen Salpetersäure-Bestimmung kennen lernen werden.

§ 39.

Salpetersäure-Bestimmung.

Das Princip dieses Verfahrens beruht darauf, dass eine Eisenchlorür-Lösung, welche freie Salzsäure enthält, durch Salpetersäure nach folgender Gleichung in Chlorid übergeht:



Es bestimmen daher je drei Aequivalente durch die Salpetersäure gebildetes Eisenchlorid ein Aequivalent der letzteren, oder sechs äquivalente metallisches Eisen, welche als Chlorid nachgewiesen werden, bestimmen ein Aequivalent NO^6 .

Zur Ausführung dieser Methode bedarf man einer Eisenchlorur-Lösung von unbestimmtem Gehalt, welche aber kein Chlorid enthalten darf. Man kann dieselbe durch Auflösen eines Eisendrahtes von 2—3 Grm. Schwere in starker Salzsäure darstellen. Diese Lösung bringt man in einen Kochkolben, fügt dann 0,5 Grm. des abgewogenen salpetersauren Salzes hinzu und verschliesst das Gefäß mit einem Kautschuk-Pfropfen, durch welchen zwei Glasröhren gehen. Die eine dieser Röhren reicht etwa bis 2 Zoll über das Flüssigkeitsniveau; die andere mündet dicht unter dem Pfropfen.

Nach diesen Vorbereitungen wird in die tiefer hineinragende Röhre luftfreie Kohlensäure geleitet und dabei das Gefäß allmählich bis zum Sieden der Flüssigkeit erwärmt. Man unterhält dann das Kochen und Gas einleiten so lange, bis die dunkle Farbe der Flüssigkeit in die rein gelbe des Eisenchlorids übergegangen ist und das austretende Gas Iodkaliumstärke-Papier nicht mehr bläut. Darauf wird im Gasstrome erkalten gelassen, die Flüssigkeit in ein Maassgefäß gegossen und in einem aliquoten Theile derselben, nachdem die freie Säure durch kohlen-saures Natron etwas abgestumpft ist, nach einer der Methoden des vorigen Paragraphen die Menge des Eisenchlorids bestimmt und daraus die der Salpetersäure berechnet.

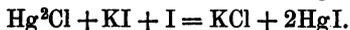
Man ersieht, dass dieses Verfahren der Salpetersäure Bestimmung sich bei bekanntem Eisen-Gehalt auch durch Ermittlung des Eisenchlorur-Restes mittelst Chamäleon ausführen lässt, jedoch ist die iodometrische Methode directer und auch genauer. Da ferner bei diesem Verfahren 54 Gewichts-Theile Salpetersäure 168 Gewichts-Theile, also mehr als die dreifache Menge Eisen von Chlorür in Chlorid überführen, so eignet sich dieselbe auch für sehr kleine Mengen von Salpetersäure, selbst so kleine wie sie in $\frac{1}{2}$ Liter Brunnenwasser enthalten sind, wovon im dritten Theile eingehender die Rede sein wird.

§ 40.

Quecksilber- und Chlor-Bestimmung.

Zur Bestimmung von Quecksilber hat Hempel folgende Methode angegeben. Man fällt das Quecksilber in seinen Oxydul-Verbindungen

durch Salzsäure oder Kochsalz-Lösung als Hg^2Cl . Der Niederschlag wird durch Decantiren ausgewaschen und in eine mit Glasstöpsel verschliessbare Flasche gebracht. Darauf setzt man eine gemessene Menge $\frac{1}{10}$ -Iodlösung nebst beliebig viel Iodkalium-Lösung hinzu, bis sich die Flüssigkeit nach längerem Schütteln vollständig klärt und die Farbe des aufgelösten Iods zeigt. Ist dies geschehen, so fügt man etwas Stärkelösung hinzu und bestimmt das in Lösung vorhandene freie Iod durch Titrirung mit unterschwefligsaurem Natron, zieht dieses von der Iodmenge der zugesetzten $\frac{1}{10}$ -Iodlösung ab und berechnet aus dieser Differenz die Menge des Quecksilbers nach folgender Gleichung:



Es entspricht demnach jedes Aequivalent verbrauchten freien Iods*) zwei Aequivalenten Quecksilber oder:

$$\text{I} \times 1,57480 = \text{Hg}.$$

Quecksilberoxyd-Lösungen müssen erst zu Oxydul durch Zusatz von Eisenchlorür in mit Kali oder Natron alkalisch gemachter Lösung reducirt werden, wobei sich neben Eisenoxyduloxyd Quecksilberchlorür niederschlägt. Letzteres wird nach dem Auflösen des Eisens durch verdünnte Schwefelsäure in dem abfiltrirten weissen Niederschlage, wie angegeben, bestimmt.

Um in Quecksilber-Lösungen, welche sowohl Oxydul als Oxyd enthalten, die Mengen beider zu bestimmen, fällt man in einer Portion alles Oxydulsalz durch Salzsäure und bestimmt dieses nach dem Abfiltriren. Zu einer zweiten Portion wird Eisenchlorür und Natronlauge im Ueberschuss zugesetzt und gelinde erwärmt. Die Flüssigkeit säuert man nach kurzem Digeriren mit Schwefelsäure an, rührt gehörig um und filtrirt nicht eher ab, als bis der Niederschlag rein weiss geworden ist. Das auf diese Weise gefällte Quecksilber-Chlorür wird dann, wie angegeben, bestimmt und aus der Menge desselben und der in der ersten Portion gefundenen Quecksilber-Menge die des Oxyds berechnet.

Man ersieht, dass in gleicher Weise die Bestimmung des gebundenen Chlors vorgenommen werden kann. Man hat nur nöthig, die zu untersuchende chlorhaltige Flüssigkeit mit Salpetersäure etwas sauer zu machen und darauf so viel salpetersaure Quecksilberoxydul-Lösung hinzusetzen, bis diese darin keinen Niederschlag mehr erzeugt, was wegen des schnellen Absetzens des Chlorürs

*) Quecksilberbromür (Hg^2Br) verhält sich ebenso wie das Chlorür, kann also auch zur Quecksilber-Bestimmung dienen.

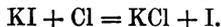
leicht erkennbar ist. Hierauf wird der Niederschlag durch Decantiren mit destillirtem Wasser ausgewaschen und dann weiter wie beschrieben behandelt. Bedenkt man, dass je 200 Gewichts-Theile des gefundenen Quecksilbers 35,5 Gewichts-Theilen Chlor entsprechen, oder auch je 127 Gewichts-Theile verbrauchten Iods 35,5 Gewichts-Theile Chlor bestimmen, so kann der Chlor-Gehalt der Verbindung leicht ermittelt werden. Die anzuwendende Quecksilber-Lösung muss möglichst oxydfrei sein und darf keine anderen durch Chlor fällbare Metalle (Blei, Silber) enthalten. Diese Chlorbestimmungs-Methode ist zu berücksichtigen, weil sie nicht nur scharfe Resultate liefert, sondern sich auch durch eine sehr deutliche Endreaction auszeichnet. Bei Gegenwart von viel Schwefelsäure ist es zweckmässig, diese vorher durch salpetersauren Baryt zu entfernen.

§ 41.

Bestimmung des freien Chlors und Broms.

Wie schon früher angegeben wurde, kann das Chlor im freien Zustande durch die Menge Eisenoxydul-Salz, welche durch dasselbe in Oxyd übergeführt wird, quantitativ bestimmt werden. In vielen Fällen jedoch, und namentlich bei sehr kleinen Chlor-Mengen, ist es genauer, dasselbe durch die von ihm ausgeschiedene äquivalente Iod-Menge folgendermaassen zu bestimmen.

Eine gemessene Menge des zu untersuchenden Chlor-Wassers wird in eine Iodkalium-Lösung gegossen, welche bedeutend mehr Iodkalium enthält, als zur Umsetzung mit Chlor erforderlich wäre. Alsdann wird zu der von freiem Iod gefärbten Flüssigkeit, nach Zusatz von ein paar Tropfen Stärke-Lösung, so lange $\frac{2}{10}$ normal unterschwefligsaure Natron-Lösung hinzutitrirt, bis die blaue Farbe der Iod-Stärke eben verschwindet. Auf diese Weise findet man die Menge des durch das Chlor freigewordenen Iods und somit die des Chlors selbst nach folgender Gleichung:



Da jedes Aequivalent ausgeschiedenen Iods einem Aequivalent Chlor entspricht, so ist die Menge des ersteren mit 0,2795 zu multipliciren, um die des freien Chlors zu bestimmen. Bei Anwendung von $\frac{2}{10}$ -Normal-Hyposulfit-Lösung aber entspricht einfach jeder verbrauchte CC. derselben $\frac{1}{10}$ Aequivalent oder 3,55 Mgr. Chlor. Ganz ebenso wie freies Chlor lässt sich auch die Menge freien Broms in Lösungen feststellen, indem die Zersetzung von

Iodkalium durch Brom ganz analog der durch Chlor vor sich geht. Es gilt dabei die Gleichung:

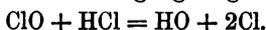


und jeder CC. des $\frac{2}{10}$ normal unterschwefligsauren Natrons bestimmt 8 Mgr. Brom.

§ 42.

Bestimmung der Säuren des Chlors, Iods und Broms.

Es ist bekannt, dass mit Ausnahme der Ueberchlorsäure alle Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff durch Salzsäure unter Bildung von freiem Chlor und Wasser zersetzt werden. Bei der unterchlorigen Säure (ClO) ist der Vorgang folgender:

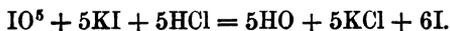


Die Chlorsäure (ClO⁵) giebt mit Salzsäure sechs Aequivalente Chlor und fünf Aequivalente Wasser. Es wird also durch jedes Sauerstoff-Atom der Säure des Chlors ein Wasserstoff-Atom der Salzsäure gebunden und dadurch andererseits so viel Chlor in Freiheit gesetzt, als der Chlor- und Sauerstoff-Menge der Säure entspricht.

Wenn man das auf diese Weise freie Chlor auf Iodkalium-Lösung wirken lässt, so wird durch dasselbe eine äquivalente Iod-Menge ausgeschieden. Misst man letztere durch Titrirung mittelst unterschwefligsaurem Natron, so lässt sich daraus die Menge der Säure des Chlors berechnen. Man verfährt dabei nach Bunsen folgendermaassen.

Enthält eine Flüssigkeit eine der Chlorsäuren, so fügt man zu derselben eine beliebige, aber nicht zu geringe Menge Iodkalium-Lösung hinzu, säuert darauf mit Salzsäure an und bestimmt das dadurch in Freiheit gesetzte Iod durch Titriren mit normirtem unterschwefligsaurem Natron. Bei Bleichsalzen würden je zwei Aequivalente ausgeschiedenen Iods ein Aequivalent unterchlorige Säure repräsentiren.

Ganz analog der Bestimmung der Chlorsäuren kann die der Iod- oder Bromsäuren ausgeführt werden. Versetzt man eine Lösung eines iodsäuren Salzes mit Iodkalium und Salzsäure, so geht folgender Process vor sich:



Mithin zeigen sechs Aequivalente ausgeschiedenen Iods ein Aequivalent Iodsäure an, oder im Allgemeinen: $n + 1$ Aequivalente ausgeschiedenen Iods bestimmen n Aequivalente Sauerstoff, welche in der betreffenden Säure des Chlors, Iods oder Broms enthalten sind.

Diese iodometrische Methode kann ebenso, wie die früher beschriebene oxydimetrische, nur in saurer Lösung ausgeführt werden

und daher wohl dazu dienen, um das durch Salzsäure disponibele Chlor, nicht aber um unterchlorige Säure (das bleichende Princip des Chlorkalks) neben gleichzeitig anwesender Chlorsäure besonders zu bestimmen. Aus diesem Grunde werden wir dieses Verfahren für die Bleichsalze nur dann mit Vortheil anwenden, wenn sie keine Chlorsäure (ClO^5) enthalten, was nicht immer der Fall ist.

Gegenüber der oxydimetrischen Methode hat die eben beschriebene den Vortheil rascherer und doch sehr genauer Ausführbarkeit. Besonders empfehlenswerth ist sie für kleine Mengen; weil sie ein directes Titriren ohne Rest-Analyse gestattet. Für die Iodsäuren endlich kann wegen der Indifferenz von Iod zu Eisenchlorür die oxydimetrische Methode gar nicht, wohl aber sehr gut diese iodo-metrische angewandt werden.

Betreffs der Untersuchung der Bleichsalze verweise ich auf den dritten Theil.

§ 43.

Bestimmung des gebundenen Iods.

Unter den vielen Methoden, das Iod in gebundenem Zustande, also in Iod-Metallen, in Lösungen quantitativ zu bestimmen, halte ich die von Pisani aufgestellte bei kleinen Iod-Mengen für die empfehlenswertheste und zwar deshalb, weil dieses Verfahren auch bei Gegenwart von Brom- und Chlor-Verbindungen anwendbar und genau ist.

Das Princip der Pisani'schen Methode ist folgendes. Bringt man eine Auflösung von Iodstärke zu einer neutralen Lösung von salpeteraurem Silberoxyd, so wird sie entfärbt, indem sich Iodsilber und wahrscheinlich etwas iodsaures Silberoxyd bildet. Die verbrauchte Menge der Iodstärke ist somit proportional der Quantität des salpetersauren Silberoxyds. Bestimmt man demnach den Wirkungswerth der Iodstärke auf Silber-Lösungen von bekanntem Gehalt, so kann man mit derselben unbekante Iodmengen mit grosser Leichtigkeit ermitteln.

Nach Field kann man ebenso gut die Iodstärke-Lösung, durch eine verdünnte Iod-Lösung, welcher man etwas Stärke-Lösung zusetzt, anwenden. Dies ist um so mehr vorzuziehen, als man bei ihrer Anwendung nicht, wie bei der Iodstärke-Lösung, nöthig hat, sie vor jeder Versuchsreihe besonders anzufertigen.

Bei der Bestimmung des Iods in Iod-Metallen verfährt man

folgendermaassen. Man fügt zur ganz neutralen Lösung etwa $\frac{1}{2}$ CC. der titrirten stärkehaltigen Iod-Lösung, lässt darauf titrirte Silber-Lösung (am besten $\frac{1}{10}$ -normal salpetersaures Silberoxyd) unter Umrühren eintropfen, bis die Iodstärke entfärbt ist. Die dazu angewendete Silber-Menge entspricht, nach Abzug der zur Entfärbung der zugesetzten Iodstärke-Lösung nöthigen Quantität, genau dem Iod-Gehalt der Verbindung.

Es ist selbstverständlich, dass alle Körper, welche das Silber aus seinen Lösungen fällen, wie: Schwefelmetalle, Cyan-Verbindungen etc., ausgeschlossen werden müssen: dagegen sind Chlor- und Brom-Verbindungen ohne Nachtheil, weil alles Iod so lange durch Silber gefällt wird, als die Iodstärke nicht entfärbt ist, alsdann erst werden diese Körper durch Zusatz von noch mehr Silber-Lösung niedergeschlagen.

Ein anderes Verfahren, welches sich mehr zur Bestimmung grösserer Mengen gebundenen Iods eignet, ist bereits in § 37 beschrieben worden. Auch lässt sich das Iod in den meisten Iodmetallen durch Austreiben desselben mittelst Eisenchlorid nach § 38 ermitteln.

§ 44.

Silber-Bestimmung.

Die Silber-Bestimmung, welche in dem umgekehrten Verfahren der soeben angegebenen Iod-Bestimmung besteht, ist lediglich zur quantitativen Ermittlung kleiner Silber-Mengen sehr geeignet. Sollen grössere Mengen Silber geprüft werden, so ist es zweckmässiger, einen Theil des Silbers (vielleicht 90%) mittelst titrirter Chlor-natrium-Lösung zu fällen, wie dies später ausführlicher bei den Fällungs-Analysen besprochen werden wird, dann das gefällte Chlor-silber abzufiltriren, und im Filtrat den Rest des Silbers iodometrisch festzustellen.

Zur Titrirung des Silbers mit Iodstärke versetzt man die zu untersuchende Silber-Lösung, deren Silber-Gehalt zweckmässig nicht 0,03 Grm. überschreite, mit gefälltem kohlen-sauren Kalk. Dieser neutralisirt nicht nur die überschüssige Säure, sondern lässt auch die eintretende Farbenercheinung deutlicher erkennen. Darauf wird eine titrirte stärkehaltige Iod-Lösung hinzugefügt, wobei anfangs die Farbe rasch verschwindet, später die Flüssigkeit gelblich wird, zuletzt aber deutlich blaugrün erscheint. Sobald dieser Punkt eingetreten ist,

aus die Titrirung für beendet angesehen werden. Man berechnet dann aus der verbrauchten Iod-Lösung die Menge des Silbers.

Die titrirte stärkehaltige Iod-Lösung, welche man anwendet, muss so verdünnt sein, dass 50 CC derselben zur Fällung von 10 Milligrammen metallischen Silbers erforderlich sind. Bei Anwendung dieser Methode dürfen weder diejenigen Stoffe, welche Iodstärke entfärben, noch solche, welche durch Iod-Lösung gefällt werden, zugegen sein; von letzteren also namentlich nicht die Salze des Bleies, Wismuths und Quecksilbers.

§ 45.

Bestimmung von Chlor, Iod und Brom in Salzen.

Sollen Chlor, Iod und Brom in Lösungen auf rein maassanalytischem Wege quantitativ ermittelt werden, so ist dies streng genommen nur dann möglich, wenn nicht alle drei dieser Körper in der zu untersuchenden Flüssigkeit gleichzeitig vorhanden sind. Dagegen lassen sich Iod- und Chlor- oder Iod- und Brommetalle bei weitem leichter bestimmen; weil Iod von Chlor und Brom auf eine sehr einfache Weise getrennt werden kann. Hätte man beispielsweise ein Chlormetall und ein Iodmetall in einer Lösung, so lässt sich die Iodmenge dadurch ermitteln, dass die Lösung mit Eisenchlorid oder schwefelsaurem Eisenoxyd, welches frei von Salpetersäure sein muss, versetzt, und dadurch alles Iod ausgetrieben und wie früher § 38 abgegeben, bestimmt wird. Oder man fällt das Iod als Kupferiodür nach § 37 und bestimmt letzteres dann mit Eisensulfat.

Auf diese Weise lässt sich auch Iod neben Brom in Metallverbindungen bestimmen, und die Methode liefert namentlich bei grösseren Mengen recht befriedigende Resultate. Man ersieht also, dass sich Iod von Chlor und Brom auf sehr einfache Weise trennen lässt; dagegen ist eine eigentliche Trennung des Chlors von Brom gar nicht oder doch nur sehr unvollständig zu bewerkstelligen. Aus diesem Grunde muss die Bestimmung der Substanzen, welche Chlor und Brom oder alle drei Halogene enthalten, auf indirectem Wege vorgenommen werden.

In Folgendem ist nun eine Methode beschrieben, nach welcher die drei Körper, wenn auch indirect und nicht ohne Anwendung einer Gewichts-Analyse, aber doch genau und einfach bestimmt werden können.

Man fällt in einer Portion der Lösung, welche Chlor, Iod und

Brom enthält, alles Chlor, Iod und Brom durch eine gemessen Silber-Lösung von bekanntem Silber-Gehalt; filtrirt, wäscht den Niederschlag gehörig aus, und bestimmt im Filtrat das überschüssig Silber nach § 44 (oder einer unter den Fällungs-Analysen angegebenen Methode), zieht dieses von der verbrauchten Silber-Menge ab, und erfährt dadurch den Silber-Gehalt des Niederschlages von Chlor-, Brom- und Iodsilber. Letzterer wird bei 100° C. getrocknet, dann vorsichtig gegläht und gewogen.

Man bestimmt darauf in einer zweiten gleichen Portion die Menge des Iods durch Probe-Silberlösung, wie § 43 angegeben. Aus der gefundenen Iod-Menge kann man die des daran gebundenen Silbers im Chlor-Iod-Bromsilber-Niederschlage berechnen und zieht man das Iodsilber von dem Gewicht des Chlor-Iod-Bromsilber-Niederschlages ab, so erhält man als Differenz das Gewicht von Chlor- und Bromsilber zusammen. Da endlich die Gesamt-Silbermenge im Chlor-Iod-Bromsilber und die dem gefundenen Iod entsprechende bekannt ist, so erfährt man durch Subtraction der letzteren von der ersteren die im Chlor- und Bromsilber-Niederschlage enthaltene Menge metallischen Silbers.

Wir haben somit Folgendes ermittelt:

Gesamt-Gewicht von AgCl, AgBr und AgI = G.

Gewicht des im Gesamt-Niederschlage enthaltenen Silbers = S.

Quantität des Iods = I (direct gefunden)

Quantität des Iodsilbers = g.

und daraus berechnet:

Gewicht des Chlor-Bromsilbers = G — g.

Gewicht des Silbers im Chlor-Bromsilber = S — (g — I).

Wir wollen der Kürze halber das Gewicht des Chlor-Bromsilbers G — g mit \mathcal{G} , das des darin enthaltenen Silbers also S — (g — I) mit \mathcal{S} bezeichnen.

Denkt man sich nun alles Chlor- und Bromsilber in Chlorsilber verwandelt, so würden 107,97 Gewichts-Theile Silber des Chlor-Bromsilbers 143,47 Gewichts-Theile Chlorsilber geben; mithin ist das Gewicht des entstandenen Chlorsilbers:

$$\text{AgCl} = \frac{\mathcal{S} \cdot 143,47}{107,97} \text{ oder } \mathcal{S} \cdot 1,329.$$

Multiplirt man demnach die als Chlor- und Brom-Verbindung vorhandene Silber-Menge mit dem Factor 1,329, so erhält man das Gewicht des Chlorsilbers, welches daraus gebildet werden könnte. Man

strahirt dieses von dem Gewichte des Chlor-Bromsilbers G und zieht den Rest.

Erwägt man ferner, dass die Differenz des Gewichtes von einem äquivalent Chlorsilber (143,47) und einem äquivalent Bromsilber (87,97), welche 44,50 beträgt, einem äquivalent Brom = 80 entspricht, welches in einer solchen Mischung enthalten wäre, so ist:

$$\frac{80}{44,50} = 1,798$$

er Factor, mit welchem die gefundene Differenz von Chlorsilber und Chlor-Bromsilber zu multipliciren ist, um die Menge des Broms zu finden. Zieht man die so gefundene Quantität Brom nebst dem Gewichte des Silbers in der Chlor-Brom-Verbindung (G) von dem Gewichte der letzteren ab, so erhält man schliesslich das Gewicht des Chlors.

Da diese Berechnung in der Regel für den Anfänger Schwierigkeiten bietet, so halte ich es für zweckmässig, ein Zahlenbeispiel anzuführen.

Man habe eine Mischung von Chlor-, Iod- und Bromkalium; man fällt diese mit einer überschüssigen, aber gemessenen Silberlösung von bekanntem Gehalt und bestimmt nach dem Abfiltriren den in Lösung befindlichen Silber-Ueberschuss durch Iod wie § 44 angegeben. Man findet, dass zur Fällung des Iods, Chlors und Broms 6478 Grm. metallisches Silber (S) verbraucht wurden. Das Gewicht des ausgewaschenen, getrockneten und geglühten Niederschlages von Chlor-, Iod- und Bromsilber betrage 1,041 Grm. (G).

In einer zweiten gleichen Portion habe man die Iod-Bestimmung nach § 38 ausgeführt und hierbei 0,127 Grm. Iod gefunden (I).

Da nun 0,127 Grm. Iod 0,235 Grm. Iodsilber (g) entsprechen, so ist das Gewicht des Chlor-Brom-Iodsilbers (G) 1,041 Grm. betrug, ist das des Chlor- oder Bromsilbers $1,041 - 0,235 = 0,806$ Grm. h-g oder G).

Ferner war die gesammte gefällte Silber-Menge (S) 0,6478 Grm., die des Iods 0,127 Grm. (I) und das Gewicht des Iodsilbers (g) 0,235 Grm., folglich beträgt die im Niederschlage als Chlor- und Bromsilber enthaltene Silber-Menge

$$S - (g - I) = 0,6478 - (0,235 - 0,127) = 0,5398 \text{ Grm. Silber } (\text{G}).$$

Multipliziert man dieses mit dem Factor 1,329, so erhält man das Gewicht des Chlorsilbers, welches aus der bekannten Silber-Menge an Chlor-Bromsilber (0,5398 Grm.) entstehen könnte. Das Product ergibt:

$$0,5398 \cdot 1,329 = 0,717 \text{ Grm. Chlorsilber.}$$

Dies ziehen wir vom Gewichte des Chlor-Bromsilbers (⊗) 0,806 Grm. ab und multipliciren den Rest $0,806 - 0,717 = 0,089$ mit dem Factor 1,798 und erhalten dadurch

$$0,089 \cdot 1,798 = 0,160 \text{ Grm. Brom.}$$

Wir haben nun nur noch das Gewicht des Chlors zu berechnen, was einfach auf folgende Weise geschieht:

Das Gewicht des Silbers im Chlor-Bromsilber (⊗)

betrug	0,5398 Grm.
das des Broms	0,1600 Grm.
daher Silber (⊗) + Brom	0,6998 Grm.

Ziehen wir dies nun vom Gewichte des Chlor-Bromsilbers (⊗) ab, so erhalten wir selbstverständlich als Rest

$$0,806 - 0,6998 = 0,1062 \text{ Grm. Chlor.}$$

Wir fanden also:

0,127	Grm. Iod
0,160	Grm. Brom
0,1062	Grm. Chlor.

was beiläufig einem Atom-Verhältniss von einem Aequiv. Iod: zwei Aequiv. Brom: drei Aequiv. Chlor entspricht.

Ehe ich dies Capitel verlasse, mache ich noch darauf aufmerksam, dass man bei Abwesenheit von Iod in dem Niederschlage von Chlor- und Bromsilber diese mittelst Ammon-Flüssigkeit vom specifischen Gewichte 0,980, welche man mit Bromsilber digerirt (und damit also gesättigt) hat, getrennt werden können.

Solches Bromsilberammon löst natürlich kein Bromsilber, wohl aber alles Chlorsilber auf, so dass nach dem Abfiltriren und Auswaschen (mit Bromsilberammon) reines Bromsilber auf dem Filter behält. Da Bromsilber kaum in tausend Theilen Ammon-Flüssigkeit von 0,980 löslich ist, so würde ein CC. Wasch-Flüssigkeit kaum 1 Mgr. Bromsilber zurücklassen, also keinen bemerkenswerthen Fehler verursachen.

Diese Trennung ist namentlich dann zweckmässig, wenn die Mengen von Chlor und Brom sehr ungleiche sind, und die Brombestimmung Hauptsache ist. Auch kann sie zur Bestimmung aller drei Halogene in folgender Weise benutzt werden.

Man destillirt mit schwefelsaurem Eisenoxyd alles Iod ab und bestimmt es im Destillat nach § 38. Aus dem Rückstande fällt man alles Eisen durch kohlen-saures Kali und fällt dann in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrat alles Chlor und Brom (womöglich bei Lampenlicht) durch Silbernitrat. Das Chlor- und Bromsilber wäscht

man mit Bromsilberammon aus und trocknet, glüht und wägt das zurückbleibende Bromsilber.

Wenn man dann in einer zweiten Portion Chlor, Iod und Brom mit gemessener $\frac{1}{10}$ -Silber-Lösung fällt und den Silber-Ueberschuss im Filtrat ermittelt, so ergibt sich aus der Differenz vom Gesamt-Silber minus Bromsilber plus Iodsilber die Menge des Chlorsilbers und daraus der Chlor-Gehalt.

Dieses Verfahren ist namentlich bei sehr prävalirendem Chlor-Gehalt dem indirecten vorzuziehen.

§ 46.

Spuren-Bestimmung von Schwermetallen.

Es ist häufig der Fall, dass eine Substanz, welche ihrer Natur nach in reinem Zustande kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Schwermetall enthalten soll, dennoch mit diesem Reagens eine den Metallsalzen entsprechende Reaction, d. h. eine gefärbte Trübung oder einen höchst unbedeutenden Niederschlag giebt, wodurch sich die Anwesenheit von Spuren eines Schwermetalles documentirt.

So zeigt die Weinstein säure und Citronensäure häufig einen sehr geringen Blei-Gehalt, wodurch die Verwendung dieser Stoffe zum innerlichen Gebrauch als Medicament oder Genussmittel unter solchen Umständen entschieden bedenklich ist.

Aber auch in technischen Chemikalien, welche keine Metallsalze enthalten sollen, z. B. im essigsäuren Natron, lassen sich zuweilen durch HS Spuren von Schwermetallen nachweisen und hierbei liegt oft daran, ungefähr zu wissen, wie hoch sich dieser Gehalt beziffert. Auf gewichtsanalytischem Wege ist nun eine solche Spuren-Bestimmung nicht bloß sehr schwierig, sondern auch zeitraubend und weit weniger genau, als das nachstehende rasch auszuführende iodometrische Titrir-Verfahren. Bei demselben wird die Substanz in Wasser gelöst, die Lösung mit etwas chemisuh reinem essigsäuren Natron versetzt und dann ein gemessenes Volumen klares, sehr schwaches Schwefelwasserstoff-Wasser zugefügt. Nach etwa einer Minute setzt man Stärke-Lösung hinzu und titirt den Schwefelwasserstoff-Ueberschuss mit Iod, bis die blaue Farbe eben stehen bleibt.

Darauf misst man nochmals eine gleiche Quantität des Schwefelwasserstoff-Wassers ab, fügt diese entweder der Flüssigkeit hinzu oder titirt sie besonders mit Iod.

Die Differenz beider Titrirungen entspricht der Iod-Menge, welche

dem Schwermetall äquivalent ist, woraus sich die Menge des leicht berechnen lässt. Betrüge z. B. diese Differenz 5 CC. $\frac{1}{10}$ -Iodlösung und Kupfer ist das qualitativ nachgewiesene Schwere so sind dadurch $0,5 + 32 = 16$ Mgr. Cu ermittelt.

Auf diese Weise lassen sich recht gut Blei, Kupfer, Zink (als AsO^3 zugegen), Antimon, Quecksilber und Wismuth in sehr Mengen annähernd bestimmen. Man achte nur darauf, dass gewandte Schwefelwasserstoff-Wasser nicht in gar zu starkem schuss zugesetzt werde. Eisenoxydsalze alteriren die Genauigkeit Eisenoxydul dagegen ist ohne Einfluss. Von den Säuren dürfen nur die oxydirenden mit Ausnahme der Salpetersäure nicht zugegen.

Die Methode liefert allerdings keine absolut genauen Resultate, doch kommt es in solchen Fällen auch nicht darauf an so genau zu erlangen, sondern eben nur annähernd den Metall-Gehalt kennen zu lernen. Besondere Aufmerksamkeit verdient sie aber seitens derjenigen, welche Chemikalien für Genussmittel oder Medikamente fertigen oder verkaufen; weil gerade für solche Zwecke es viel wichtiger ist, wenn das Chemikum ein giftiges Metallsalz, Blei oder Kupfer-Verbindungen enthält, als wenn es nur mit Spuren unedler Stoffe, wie z. B. Gips, verunreinigt ist.

Vierter Abschnitt.

Fällungs-Analysen.

Schon im § 1 habe ich ausgesprochen, dass es für die Genauigkeit einer Titrir-Methode von wesentlichem Einfluss ist, ob sie eine deutliche, womöglich farbige Endreaction gestattet oder nicht.

Dieser Punkt spielt namentlich bei den Fällungs-Analysen, welche die zur Abscheidung eines Körpers gerade nothwendige Menge Titerflüssigkeit zu bestimmen haben, eine grosse Rolle.

Das Princip der meisten Fällungs-Methoden, d. h. die Fällung selbst, ist ganz zufriedenstellend. So wird wohl Niemand daran zweifeln, dass Silber durch Kochsalz, Bleioxydsalze durch chromsaure Alkalien, Baryt durch Schwefelsäure ganz vollständig ausgefällt werden können. Welche Geduld gehört aber dazu, das jedesmalige Absetzen des Niederschlages abzuwarten, um zu prüfen, ob das Fällungsmittel noch eine Färbung erzeugt oder nicht? Ich habe vor einigen Jahren ein Filter beschrieben, welches allerdings gestattet, diese Prüfung jeden Augenblick vorzunehmen, wodurch freilich viel Zeit erspart werden kann; dass aber dieses kleine Instrument die Vortheile einer farbigen Endreaction, wie sie z. B. bei der vortrefflichen Chlor-Bestimmung von Mohr (mit Silber und chromsaurem Kali) eintritt, auch nur entfernt ersetzen könnte, habe ich niemals bezweifelt.

Aus diesem Grunde halte ich nur dann eine Fällungs-Methode für wirklich brauchbar, wenn sie ausser einer vollständigen Fällung auch eine bequeme, auf plötzliche Farbenercheinung gestützte Beobachtung der beendigten Titirung zulässt, oder mit einer Sättigungs- oder Oxydations-Methode (welche diese Bedingung erfüllen) leicht in Verbindung gebracht werden kann.

Viele Bestimmungen, welche durch Fällungs-Analyse ausgeführt werden könnten, bei denen aber die End-Bestimmung zeitraubend und

unsicher ist, lassen sich weit besser mit anderen Methoden bewerkstelligen. So ist es viel genauer, die Blei-Bestimmung durch Fällung als Chromat und Ermittlung der Chromsäure, als mit Hilfe einer titrirten Schwefelsäure auszuführen. Umgekehrt wird man die Chromsäure im Kalichromat weit leichter oxydimetrisch als durch Titrierung mit essigsaurer Bleioxyd-Probeflösung bestimmen. Eisenoxyd kann in essigsaurer Lösung durch phosphorsaures Natron vollkommen ausgefällt werden; eine derartig ausgeführte Titrierung ist aber entschieden weit umständlicher als die ebenso leichte als genaue iodometrische Bestimmung desselben.

So giebt es noch eine ganze Reihe von Fällungs-Methoden, die, weil sie durch einfachere und genauere oxydimetrische oder Sättigungs-Methoden ersetzt werden können, ganz überflüssig sind. Dies gilt namentlich von den Schwefelnatrium-Methoden; denn alle damit bestimmbaren Metalle, als Zink, Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Nickel, Kobalt, Silber, lassen sich, wie wir bereits gesehen haben, auf andere Weise nicht bloß für sich, sondern meist auch in Gegenwart anderer Metalle (was bei den Schwefelnatrium-Titrierungen ganz unzulässig ist) sehr genau quantitativ ermitteln. Ueberdies ist Schwefelnatrium die unhaltbarste Titer-Flüssigkeit und auch die Titrierungen damit lassen hinsichtlich der Bestimmung der Endreaction recht viel zu wünschen übrig. Am meisten sind diese sulfhydrometrischen Bestimmungen noch für Zink und Kupfer in den Hüttenwerken im Gebrauch; aber auch da werden sie immer mehr verdrängt, indem z. B. die Mansfelder Gewerkschaft die Kupfer-Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege mittelst Abscheidung des Metalles durch Electrolyse ausführt.

Bei der Zink-Bestimmung mit NaS in ammoniakalischer Lösung (wobei nebenbei nicht alles Zink in Lösung geht, wenn Eisenoxyd zugegen ist) wird natürlich Cadmium, welches doch sehr häufig in den Zinkerzen enthalten ist, sowie eventuell Arsen (wenn auch nicht gefällt) mitbestimmt, was natürlich nicht geschieht, wenn das Zink getrennt und als Schwefelzink aus essigsaurer Lösung abgeschieden wurde, in welcher Form es dann nach § 30 sehr bequem und genau ermittelt werden kann.

Aus diesen Gründen habe ich die Schwefelnatrium-Titrierungen hier nicht aufgenommen, sondern nur solche Fällungs-Analysen beschrieben, welche in oder ausserhalb der Flüssigkeit eine prägnante farbige Enderscheinung bieten.

§ 47.

Bestimmung von Chlor und Silber.

Wird eine neutrale oder schwach alkalische Silber-Lösung mit neutralem chromsauren Kali versetzt, so entsteht sogleich ein prachtvoll dunkelrother Niederschlag von chromsaurem Silberoxyd; mischt man aber eine Kochsalz-Lösung mit einfach chromsaurem Kali, so entsteht durch allmählich hinzugefügte Silber-Lösung nicht eher der dunkelrothe Niederschlag, als bis alles Chlor als Chlorsilber gefällt ist. Auf diese Thatsache gründet Fr. Mohr die Bestimmung des Chlors in löslichen Salzen, welche durch chromsaures Kali in neutraler Lösung nicht gefällt werden.

Zur Ausführung dieses ausgezeichneten Verfahrens wird die zu untersuchende Lösung durch Zusatz von kohlensaurem Kali vollständig neutralisirt, so dass sie eher einen unbedeutenden Ueberschuss an Alkali, als an freier Säure enthält*), darauf werden 4—5 Tropfen einer Lösung von krystallisirtem, einfach chromsaurem Kali (im Verhältniss von 1:10 dargestellt) hinzugefügt und so lange mit Normal- oder Zehntel-Silberlösung titrirt, bis die bei jedesmaligem Zusatz der letzteren entstehende dunkelrothe Fällung bleibend ist. Die verbrauchte Silber-Menge ist dann ein Maass für das durch sie gefällte Chlor, indem je 108 Gewichts-Theile metallisches Silber 35,5 Gewichts-Theilen Chlor entsprechen. Zur deutlichen Erkennung der rothen Nüance ist es zweckmässig, bei Lampenlicht zu arbeiten, oder wenigstens das Kochfläschchen, in dem die Fällung geschieht, in eine weisse Porcellanschale von doppeltem Durchmesser, als das Fläschchen hat, zu stellen.

Um das Chlor auf diese Weise in Chlor-Metallen bestimmen zu können, welche durch chromsaures Kali fällbar sind (wie Chlorblei, Chlorbaryum, Chlorwismuth u. s. w.), fällt man diese heiss mit kohlen-sauren Alkalien, filtrirt und bestimmt nun im Filtrat oder einem aliquoten Theile desselben das Chlor, wie angegeben. Ueberhaupt dürfen bei diesem Verfahren nur die Alkalien und alkalischen Erden ausser Baryt in Lösung sein.

*) Ich kann in dieser Beziehung, namentlich bei ammoniakhaltigen Lösungen es sehr empfehlen, dieselben durch kohlen-saures Kali (in kleinem Ueberschuss) etwas alkalisch zu machen und darauf durch zugesetzte essig-saure Kalk-Lösung die vollständige Neutralität herzustellen. Selbstredend müssen alle angewandten Reagentien chlorfrei sein.

Es ist selbstverständlich, dass man sich der Umkehrung dieser Methode (wenn keine anderen Metalle zugegen sind) auch bei der Silber-Bestimmung bedienen kann, indem man ermittelt, welche Quantität einer neutralen Silber-Lösung erforderlich ist, um eine gemessene Menge $\frac{1}{10}$ -Normal-Chlornatrium-Lösung zu sättigen. Die zu prüfende Silber-Lösung kommt also in die Bürette. Hatte man Silber als Chlorsilber abgeschieden, so wird dies durch Lösen in Ammon und Zusatz von Schwefelammonium in Schwefelsilber verwandelt, welches man dann in Salpetersäure löst und nach Abstumpfung der freien Säure (mit KOCO^2) misst, und in die Bürette bringt.

Die Titer-Flüssigkeiten können auf folgende Weise bereitet werden. Man wäge 5,850 Grm. ($\frac{1}{10}$ Aequivalent) reines, schwach geglühtes Chlornatrium ab, löse dieses in einem Liter destillirten Wassers auf und normire darnach eine salpetersaure Silber-Lösung, welche im Liter $\frac{1}{10}$ Aequivalent salpetersaures Silberoxyd oder 17 Grm. AgONO^5 enthält, nach der eben beschriebenen Chlor-Bestimmungsmethode. Viele ziehen es vor, statt Kochsalz als Titer-Substanz zu benutzen, chemisch reines Silber anzuwenden, davon eine gewogene Menge in Salpetersäure zu lösen und die Lösung zu einem Liter zu verdünnen. Dagegen lässt sich nichts einwenden, wenn man wirklich chemisch reines Silber erlangen kann, ja in diesem Falle erhält man noch sicherer eine richtige Titer-Flüssigkeit als mit Kochsalz, welches in chemischer Reinheit auch schwer zu haben ist. Neuere Erfahrungen haben mich aber gelehrt, dass die beste Titer-Substanz für die Chlor- und Silber-Bestimmungen reiner Salmiak ist. Das Chlorammonium kann durch Sublimation leicht in einer Reinheit erhalten werden, welche alle anderen Chloride übertrifft; ausserdem ist es wasserfrei und nicht hygroskopisch, so dass es als Titer-Substanz (nicht zu Titer-Flüssigkeiten) für diese Zwecke am passendsten ist. Salmiak von chemischer Reinheit, durch Sublimation gewonnen, ist käuflich unschwer zu beziehen. Seine Merkmale sind, dass er sich ohne Rückstand auf Platinblech erhitzt verflüchtigt und heisses Barytwasser nicht trübt. Die gewöhnlichste Verunreinigung des Salmiaks sind Spuren von Eisen, die man durch Auflösen desselben und Zusatz von etwas Schwefelammonium leicht erkennt.

Hat man sich reinen Salmiak verschafft, so wägt man davon 2,675 Grm. ab, giebt diese in einen 200 CC. Mess-Kolben und füllt denselben allmählich bis zur Marke mit chlorfreiem destillirten Wasser. Hierauf pipettirt man 20 CC. der gut gemischten Lösung in einen reinen Kolben von 150—200 CC. Inhalt, fügt ein paar Tropfen

Kalichromat und Pottasche-Lösung (Kali carb. e tartaro) hinzu, übersättigt schliesslich die entstandene Alkalität mit ein wenig essigsaurem oder salpetersaurem Kalk und titirt nun so viel von der durch Auflösen von reichlich 17 Grm. Höllenstein zu ein Liter bereiteten Silber-Lösung hinzu, bis die Flüssigkeit einen schwach röthlichen Stich zeigt. Hatte man dazu genau 50 CC. Silber-Lösung verbraucht, so ist dieselbe richtig $\frac{1}{10}$ normal, so dass also jeder CC. von ihr 3,55 Mgr. Chlor bestimmt; andernfalls stellt man sie auf Grund der Titration richtig ein und macht eine zweite eben solche Probe. Nachdem die Silber-Lösung in Ordnung ist, normirt man nach ihr die $\frac{1}{10}$ -Kochsalz-Lösung, was wohl ohne Weiteres aus dem Vorigen verständlich ist.

Der Salmiak dient also als Urtiter-Substanz und zur Controle der Kochsalz- und Silber-Lösung; wogegen er als Titer-Flüssigkeit wegen des Schimmeln seiner Lösung nicht geeignet ist.

Die hier beschriebene Chlor- und Silberbestimmungs-Methode gehört zu den besten, welche die Maass-Analyse aufzuweisen hat und ist auch der alten noch hier und da gebräuchlichen, sogenannten Schüttel-Methode (weil man bei ihr durch starkes Schütteln die mit Kochsalz-Lösung titrirte silberhaltige Flüssigkeit klärt und dann so lange titirt, bis keine Trübung mehr erfolgt) bei weitem vorzuziehen.

Soll Silber in Gegenwart von Kupfer bestimmt werden, so kann man die Methode in folgender Art benutzen. Man fällt aus der sauren Lösung durch eine gemessene Menge $\frac{1}{10}$ -Kochsalz-Lösung alles Silber aus, so dass noch ein kleiner Ueberschuss von Kochsalz in Lösung bleibt. Darauf übersättigt man entweder das Ganze oder, wenn man dieses misst, einen aliquoten Theil desselben, ohne das Chlorsilber abzufiltriren, mit Pottasche-Lösung (natürlich chlorfreier) kocht und filtrirt, und wäscht mit heissem Wasser aus. Das alkalische Filtrat versetzt man mit essigsaurer Kalk-Lösung bis zur Neutralität auf Curcuma, färbt dann mit etwas chromsaurem Kali und bestimmt durch Titriren mit $\frac{1}{10}$ Silber-Lösung den Chlor-Gehalt. Berechnet man diesen aufs Ganze und zieht ihn von der angewandten gemessenen Kochsalz-Lösung ab, so ergibt sich, wie leicht einzusehen, die dem Silber entsprechende Kochsalz-Menge.

Bei Gegenwart von Ammonsalzen ist jedoch diese Methode nicht zu empfehlen; man thut dann besser, das Chlorsilber abzufiltriren und entweder, nachdem es ausgewaschen, getrocknet und gelinde gegülht ist, zu wägen oder in Ammon zu lösen, durch Schwefelammonium als Schwefelsilber zu fällen und dieses nach dem Abfiltriren in Salpeter-

säure zu lösen, in welcher Form es dann, wie vorher beschrieben, leicht bestimmt werden kann.

Schliesslich bemerke ich noch, dass zu den Titirungen mit Silber-Lösung am besten Ausguss-Büretten angewandt werden, weil die Kautschuk-Verbindung der Quetschhahn-Büretten etwas reducirend auf Höllenstein wirkt. Ferner halten sich die Silber-Lösungen am besten in dunklen, mit Glasstöpseln versehenen Flaschen, welche man vor Licht geschützt aufbewahrt. Die grosse Zuverlässigkeit der Chlor-Bestimmung bietet ein vorzügliches Mittel zur indirecten Bestimmung von Kali und Natron, welche im § 58 ausführlich beschrieben werden soll.

§ 48.

Bestimmung des Chlors in den Chlorsäuren.

Wie man den oxydirenden Sauerstoff der Chlorsäuren bestimmen kann, ist bereits in den §§ 25 und 43 gezeigt worden. Soll aber ausserdem ihr Chlor-Gehalt ermittelt werden, so reducirt man dieselben mittelst chlorfreiem Eisenvitriol unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, fällt darauf durch Kochen mit kohlensaurem Kali (welches ganz chlorfrei sein muss) das Eisen aus, filtrirt und bestimmt im Filtrat den Chlor-Gehalt der Lösung, wie § 47 angegeben. Auf diese Weise findet man den Gesammt-Chlorgehalt, also bei Bleichsalzen auch den als Chlormetall vorhandenen.

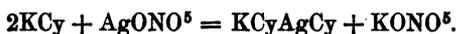
§ 49.

Cyan-Bestimmung.

Das Cyan bildet, ebenso wie Chlor, Iod und Brom, mit den Silber-Lösungen Niederschläge von Cyansilber, welche die Eigenthümlichkeit besitzen, nicht eher in Cyan-Alkalien hervorgerufen zu werden, bis ein ganz bestimmter Theil des Cyans an Silber gebunden wurde. Wird daher eine Probe-Silberlösung zu einer Cyankalium-Lösung titirt, so bildet sich anfangs kein Niederschlag, und zwar so lange nicht, bis die Hälfte des Cyans der Verbindung an Silber abgegeben ist. Sobald dies aber stattgefunden hat, entsteht durch einen neuen Tropfen der Silber-Lösung in der cyanhaltigen Flüssigkeit sofort eine Trübung. Dieselbe Erscheinung tritt auch bei Gegenwart von Chlor-, Iod- oder Brommetallen ein, indem die entsprechende Silber-Verbindung nicht eher gefällt wird, bis die Hälfte des Cyans an Silber gebunden ist.

Bei der Ausführung der Cyan-Bestimmung wird die Cyankalium-haltige Flüssigkeit mit etwas Chlornatrium versetzt und durch Zusatz von Kali alkalisch gemacht. Darauf titrirt man von einer $\frac{1}{100}$ -Normal-Silberlösung (welche aus salpetersaurem Silberoxyd bereitet werden kann*) so viel hinzu, bis sich beim Umrühren eine nicht verschwindende leichte Trübung der Flüssigkeit zeigt.

Man liest dann die verbrauchte Silber-Menge ab, und berechnet danach die Menge des in der Verbindung enthaltenen gewesenen Cyans nach der Formel:



Es entsprechen also zwei Aequivalente Cyan einem Aequivalent Silber; oder multiplicirt man die verbrauchte Menge metallischen Silbers mit 0,4816, so erhält man die in der untersuchten Lösung enthaltene Quantität Cyan.

Diese Methode ist auch bei der Cyan-Bestimmung in organischen Körpern, wie in Bittermandel- und Kirschchlorbeer-Wasser, anwendbar, nur dürfen nicht gleichzeitig Schwefelmetalle und Doppelcyan-Verbindungen vorhanden sein. Ist ersteres der Fall, so versetzt man die alkalische Lösung vor der Titrirung mit Zinkvitriol, filtrirt den Niederschlag, welcher aus Schwefelzink und überschüssigem kohlen-sauren Zinkoxyd besteht, ab und bestimmt im Filtrat das Cyan. Sind dagegen Doppelcyan-Verbindungen in Lösung, so müssen diese durch Kochen mit Quecksilberoxyd in kalischer Lösung zersetzt werden, worauf man abfiltrirt und nach Entfernung des im Filtrat befindlichen Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff nochmals filtrirt. Darauf wird der in der Lösung enthaltene Schwefelwasserstoff durch Zusatz von Zinkvitriol beseitigt, wieder filtrirt und in diesem Filtrat das gesammte Cyan bestimmt.

Bei den Cyan-Bestimmungen durch Silber ist noch zu bemerken, dass die Gegenwart der Metalle einen mehr oder weniger nach-theiligen Einfluss auf die Richtigkeit dieses Verfahrens ausübt. Dies gilt namentlich von Quecksilber-, Eisen- und Kobalt-Verbindungen, welche deshalb aus der cyanhaltigen Lösung vor der Bestimmung des Cyans entfernt werden müssen. Quecksilber kann zu diesem Ende

*) Diese Lösung kann durch Auflösen von 1,6997 oder 1,7 Grm. reinen geschmolzenen salpetersauren Silberoxyds in einem Liter destillirten Wasser angefertigt werden, was die Bequemlichkeit für sich hat, dass jeder Cubik-centimeter dieser Flüssigkeit $\frac{2}{100}$ Aequivalent oder 5,2 Mgr. Cyan entspricht. Statt dessen kann auch eine $\frac{1}{10}$ -Silber-Lösung mit dem 9fachen Volumen destillirten Wassers verdünnt werden.

durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden, Eisen-Verbindungen nach dem eben beschriebenen Verfahren der Zersetzung von Doppelcyan-Verbindungen entfernt werden; um aber in Kobalt-Doppelcyan-Verbindungen das Cyan bestimmen zu können, ist es am einfachsten, dass man die Verbindungen in einer Verbrennungs-Röhre mit Kupferoxyd glüht und die Menge der dadurch ausgetriebenen Kohlensäure und des Stickgases nach Art der organischen Elementar-Analysen feststellt und daraus die Menge des Cyans berechnet.

Da die Eisencyanid^e nicht giftig sind, so kann man beiläufig eine derartige Cyan-Verbindung nur dann für giftig halten, wenn sie bei der Destillation mit Borsäure Cyanwasserstoff liefert.

§ 50.

Phosphorsäure-Bestimmung.

Die beste maassanalytische Phosphorsäure-Bestimmung ist die mittelst titrirter essigsaurer Uranoxyd-Lösung.

Die Titrirungen werden in heissen essigsauren Lösungen vorgenommen; indem man so lange essigsäure Uranoxyd-Prob^elösung aus einer Quetschhahn-Bürette zu der phosphorsäurehaltigen essigsäuren Flüssigkeit titrirt, bis ein Tropfen der letzteren mit einer auf einem Porzellanteller etwas ausgebreiteten kleinen Menge Ferrocyankalium-Lösung eine dunkelrothbraune Färbung giebt. Die Menge der bis zu diesem Punkte verbrauchten Uran-Lösung ist das Maass für die zu ermittelnde Phosphorsäure.

Zur Darstellung der bei dieser Methode erforderlichen Probe-Uranoxydlösung geht man von einer leicht herstellbaren $\frac{1}{10}$ -Normal-Phosphorsalzlösung aus. Das essigsäure Uranoxyd selbst wird durch Auflösen von gelbem Uranoxyd in Essigsäure erhalten.

Das Phosphorsalz $(\text{NaONH}^4\text{OHO})\text{PO}^5 + 8\text{aq}$ ist leicht rein zu beschaffen. Die Krystalle ziehen weder Kohlensäure an, noch verwittern sie. Aus diesem Grunde ist es dem phosphorsauren Natron entschieden vorzuziehen und als Titer-Substanz in hohem Grade empfehlenswerth.

Löst man 20,900 Grm. reines Phosphorsalz in einem Liter destillirten Wasser, so enthält diese Lösung pro CC. 7,1 Mgrm. PO^5 , ist also $\frac{1}{10}$ -normal.

Nach dieser $\frac{1}{10}$ -Normal-Phosphorsalz- wird die Probe-Uranlösung genau in folgender Art eingestellt.

Man erwärmt 20 CC. der $\frac{1}{10}$ -Phosphorsalz-Lösung, welche man

aus einer Pipette in mit Essigsäure angesäuertes Wasser bringt, zum Sieden, nimmt vom Feuer und titirt allmählich, zuletzt 5 tropfenweise, so viel Uran-Lösung hinzu, bis ein Tropfen der Masse mit Ferrocyanium die vorhin erwähnte Reaction giebt. Hierauf setzt man noch 2 CC. $\frac{1}{10}$ -Normal-Phosphorsalzlösung hinzu, erhitzt nochmals zum Sieden und titirt dann mit der Uranlösung vorsichtig wieder bis zu der braunen Reaction. Die im Ganzen verbrauchte Uranlösung entspricht dann 22 CC. $\frac{1}{10}$ -Phosphorsalz-Lösung. Sie ist demnach so zu verdünnen, dass sie genau mit der Phosphorsalzlösung übereinstimmt, d. h. dass jeder CC. Uranlösung 7,1 Mgrm. PO^5 entspricht, die Lösung also $\frac{1}{10}$ -normal wird.

Bei den Titirungen der Phosphorsäure verfährt man in gleicher Weise, wie bei der Titerstellung, und kann auch überstürzte Analysen durch 2 CC. $\frac{1}{10}$ -Phosphorsalz, die natürlich dann abzuziehen sind, wie beschrieben, wieder in Ordnung bringen.

Ein unbedingtes Erforderniss bei allen Phosphorsäure-Titirungen mit Uran ist, dass die Lösung, welche die Phosphorsäure enthält, keine anderen Basen als die Alkalien, alkalische Erden und allenfalls Manganoxydul enthalten darf. Ferner dürfen keine unflüchtigen oder reducirend wirkenden organischen Säuren wie Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure und Ameisensäure, ebensowenig HS , SO^3 , HI , oder die Arsensäuren zugegen sein. Endlich wirkt auch eine zu grosse Menge essigsaurer Salze verzögernd auf die Endreaction. Wie die Phosphorsäure von anderen Säuren und Basen zu trennen und und dann in eine zu ihrer Titirung geeignete Form zu bringen ist, wird im zweiten Theile dieses Buches ausführlich beschrieben werden.

Um bei den Titirungen recht genaue Resultate zu erhalten, kann ich es sehr empfehlen, die Methode umzukehren und in folgender Art zu arbeiten.

Das zu untersuchende phosphorsaure Alkali oder Erdalkali wird in Essigsäure gelöst, die Lösung auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 200 CC., verdünnt und mit einem Theil derselben eine Quetschahn-Bürette gefüllt. Man bringt nun andererseits mit einer Pipette 20 CC. $\frac{1}{10}$ -Uranlösung in ein Becherglas, fügt ein paar CC. Essigsäure hinzu und erhitzt fast zum Sieden, wobei Alles klar bleiben muss, widrigenfalls Essigsäure fehlte.

Alsdann titirt man so lange die zu untersuchende Flüssigkeit hinzu, bis ein Tropfen des Gemisches mit Ferrocyanium-Lösung auf einer Porzellanplatte keine braunrothe Färbung mehr erzeugt und notirt die dazu verbrauchten CC. Untersuchungs-Flüssigkeit.

Man erhitzt nun wieder fast bis zum Sieden und titirt darauf ganz vorsichtig aus einer anderen Bürette so viel $\frac{1}{10}$ -Uranlösung hinzu, bis eine Probe mit Ferrocyankalium wieder die rothbraune Reaction zeigt und addirt die dazu verbrauchten CC. Uranlösung zu den vorgeschlagenen 20 hinzu. Daraus ergibt sich dann, wie viel CC. Uranlösung den verbrauchten Cubikcentimetern der phosphorsäurehaltigen Untersuchungs-Flüssigkeit entsprechen, wodurch, wie leicht einzusehen, deren Phosphorsäure-Gehalt ermittelt wird.

Dieses umgekehrte Verfahren, welches Fresenius besonders für phosphorsauren Kalk empfohlen hat, weil dieser in heisser essigsaurer Lösung gern etwas Phosphat abscheidet und damit das Resultat bei directer Titrirung verkleinert, bietet zwei wesentliche Vortheile.

Erstens kann man den Gang der Titrirung aus der abnehmenden Ferrocyan- Reaction gut verfolgen und dadurch deren Endpunkt ziemlich sicher treffen; dann aber wird die störende Einwirkung der essigsauren Alkalien durch die starke Verdünnung bedeutend abgeschwächt und durch das Zurücktitriren mit Uran fast ganz aufgehoben.

Dass man auch beim Titerstellen der beiden Probe-Flüssigkeiten dieses umgekehrte Verfahren benutzen kann, versteht sich von selbst doch habe ich wegen der geringen Mengen essigsaurer Alkalien, welche dabei anwesend sind, keine erheblichen Differenzen zwischen der directen und umgekehrten Titrirung gefunden.

Die in diesem Paragraph beschriebene Methode bezieht sich nur auf die dreibasische Phosphorsäure, die anderen Modificationen dieses Stoffes müssen daher stets (durch längeres Kochen mit starken Säuren in diese übergeführt werden, wenn sie in gleicher Weise bestimmt werden sollen.

§ 51.

Thonerde-Bestimmung.

Die Bestimmung der Thonerde auf gewichtsanalytischem Wege ist eine der zeitraubendsten Arbeiten der analytischen Chemie. Viel leichter und ebenso sicher gelingt dies auf maassanalytischem Wege. Man hat hierzu bisher nur ein alkalimetrisches Verfahren benutzt, welches jedoch sehr beschränkte Anwendbarkeit besitzt und überdies sich mehr dazu eignet, die freie Säure einer thonerdehaltigen Lösung als die Thonerde selbst zu bestimmen. Die von mir aufgefunden und in der Zeitschrift für analytische Chemie 1865 1. Heft beschriebene Thonerde-Bestimmung dagegen basirt auf der Thatsache, dass essig-

aure Thonerde von Phosphorsäure oder deren in Essigsäure löslichen Salzen ganz vollständig als $\text{Al}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ abgeschieden und mithin die Thonerde als solche bestimmt wird.

Diese ganz richtige Grundlage ist auch in der hier zu erläuterten Modification beibehalten worden, nur habe ich das ursprüngliche Verfahren durch eine bequemere und deutlichere Endreaction verbessert.

Schon längst war ich, wenn auch vergeblich, bemüht, einen Indicator, welcher die beendigte Titrirung durch eine deutliche Farbenerscheinung zu erkennen giebt, für die Thonerde-Bestimmung aufzufinden.

Das Beste, was ich in dieser Beziehung fand, war eine Brasilinlösung, welche Spuren freier Thonerde in einem filtrirten Tropfen durch deutliche Violettfärbung zu erkennen giebt. So fein und scharf die Reaction aber auch ist, so stellte sie mich doch nicht vollständig zufrieden; weil sie nur mit Hilfe der Filtration in Ausübung gebracht werden kann und darum natürlich viel mehr Geld und Zeit in Anspruch nehmen muss, als eine einfache Tüpfelmethode.

Da aber alle Versuche, einen bequemen Indicator auf freier Thonerde zu finden, nur negative Resultate gaben, so verzichtete ich auf die Erkennung der Thonerde und suchte vielmehr die Phosphorsäure als Ueberschuss zu bestimmen.

Dies gelang nun in der That mit essigsaurer Uran-Lösung vollkommen, dass dadurch die Thonerde-Bestimmung ebenso bequem und sicher, als die eben beschriebene Phosphorsäure-Bestimmung ausführbar ist.

Das Verfahren ist danach folgendes:

Die zu bestimmende Thonerde wird in saurer Lösung durch Uebersättigung mit essigsaurem Natron in essigsaurer Lösung überführt; darauf eine gemessene Menge $\frac{1}{10}$ -Phosphorsalz-Lösung im Ueberschuss zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Alsdann wird in der Hitze durch Uran-Lösung der Phosphorsäure-Ueberschuss (ohne abzufiltriren) in der im vorigen Paragraphen beschriebenen directen Weise ermittelt, von der angewandten Menge in Abzug gebracht und so die der Thonerde äquivalente Phosphorsäure gefunden. Jeder C. $\frac{1}{10}$ -Phosphorsalz-Lösung, welchen die Thonerde-Lösung bindet, entspricht 5,14 Mgrm. Al^2O^3 .

Enthält eine Thonerde-Lösung viel freie Mineralsäuren, so stumpft man dieselben erst so weit mit kohlen-saurem Natron ab, dass eben

ein Niederschlag entsteht, löst diesen durch Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure und übersättigt dann mit einer mit Essigsäure angesäuerten Auflösung von essigsaurem Natron. Ist viel Kalk zugegen, so kann man denselben durch Zusatz von schwefelsaurem Natron grösstentheils ausfällen, wobei man nicht zu filtriren braucht, weil saures phosphorsaures Natron in essigsaurer Lösung weder Gips als Substanz noch in Lösung zersetzt.

Ist Eisen in ganz geringer Menge als Oxyd zugegen, so beeinträchtigt dies die Bestimmung nicht und kann in besonderer Portion ermittelt und in Rechnung gebracht werden. Will man aber genauer verfahren, oder sind grössere Quantitäten von Eisen anwesend, so versetzt man die Flüssigkeit mit ein wenig schwefligsaurem Natron, kocht und übersättigt dann mit Aetzkali, wodurch alle Thonerde gelöst bleibt, Eisen aber als Oxyduloxyd sich abscheidet und abfiltrirt werden kann. Das Filtrat oder ein aliquoter Theil desselben wird alsdann mit Salzsäure so lange unter Umrühren versetzt, bis der sich abscheidende Niederschlag wieder gelöst hat und hierauf mit essigsaurem Natron übersättigt. War viel Magnesia zugegen, so ist es am besten, Thonerde und Eisen durch Schwefelammonium zu fällen und letztere durch Uebergiessen mit Kali aus dem abfiltrirten Niederschlage aufzulösen, wobei das Schwefeleisen zurückbleibt und abfiltrirt werden kann.

Die Thonerde-Bestimmung endet also mit einer Phosphorsäure-Bestimmung und lässt sich darum ebenso bequem wie diese ausführen. Die Resultate, welche ich damit erhielt, waren in hohem Maasse zufriedenstellend.

Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, dass bei der Thonerde-Titrirung alle die im vorigen Paragraph beschriebenen Körper, welche die PO^5 -Bestimmung benachtheiligen, ebenfalls auszuschliessen sind, somit also von den Basen ausser Thonerde nur die Alkalien und alkalischen Erden zugegen sein dürfen.

War Thonerde von Phosphorsäure getrennt worden, so kann sie in der vom phosphorsauren Baryt abfiltrirten, kalischen Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Uebersättigen mit essigsaurem Natron direct bestimmt werden.

Schliesslich sei erwähnt, dass phosphorsaure Thonerde in essigsaurer Thonerde, ebenso auch in Ammon merklich löslich ist; in einem Ueberschuss von Phosphorsalz (resp. freier Phosphorsäure in essigsaurer Lösung) ist sie dagegen unlöslich. Letzterer Fall tritt bei der Bestimmung ein. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist, sobald

derselbe in einer Lösung, welche Phosphorsäure im Ueberschuss enthalten war, stets $Al^2O^3PO^5$, gleichviel ob gekocht wurde oder nicht. Ist dagegen Thonerde im Ueberschuss, so hat namentlich in der Wärme der Niederschlag eine basischere Zusammensetzung. Dasselbe ist auch der Fall, wenn man mit Ammon übersättigt.

Bei den für die Bestimmung einzuhaltenden Umständen hat daher der Niederschlag stets die normale Zusammensetzung, welche eine zuverlässige Berechnung gestattet.

Dass essigsäures Uranoxyd phosphorsaure Thonerde nicht zersetzt, davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man phosphorsaure Thonerde in verdünnter Essigsäure kocht und ein paar Tropfen essigsäure Uran-Lösung zufügt. Selbst nach einer Viertelstunde wird man durch Zusatz von etwas Ferrocyankalium-Lösung die rothe Reaction beobachten, was natürlich nicht der Fall wäre, wenn das Uran das Thonerdesalz zersetzt, oder die Essigsäure dem Niederschlage Phosphorsäure entzogen hätte.

§ 52.

Magnesia- und Mangan-Bestimmung.

Beide Basen können aus ammoniakalischer, salmiakhaltiger Lösung durch phosphorsaures Natron in der Wärme sehr vollständig als $MgO, NH^4O, PO^5 + 12aq$ u. $2MnO, NH^4O, PO^5 + 2aq$ niedergeschlagen werden. Der Manganniederschlag wird erst durch Kochen gut krystallinisch, weshalb ein längeres Sieden bei der Fällung zweckmässig ist. Der Magnesianiederschlag muss mehrere Stunden absetzen gelassen werden. Wendet man jedoch als Fällungsmittel statt phosphorsäuren Natrons Phosphorsalz an, oder säuert nach Zusatz des Natronphosphats mit Salzsäure an, erwärmt und übersättigt dann mit viel Ammon, so entsteht die Ammonmagnesiaphosphat-Verbindung so leicht und so vollständig, dass das Filtrat auch nach langem Stehen sich nicht mehr trübt. Der Grund dieses verschiedenen Verhaltens liegt in der Aufnahme von Ammon, welche natürlich bei phosphorsäurem Natron dem sich bildenden Niederschlage zugewiesen und dadurch verlangsamt wird, während bei einem ammonhaltigen Phosphat (Phosphorsalz oder auch phosphorsaures Ammon) das Ammon gleichzeitig mit dem fällenden Princip, der Phosphorsäure, in den Niederschlag eingehen und so seine Bildung beschleunigen kann.*)

*) Mohr, Zeitschrift für anal. Chemie. XII. Jahrg. 1. Heft.

Löst man diese Niederschläge nach dem Auswaschen mit ammoniakalischem heissen Wasser in verdünnter Salzsäure, übersättigt mit essigsaurem Natron und titirt die Phosphorsäure durch Uran, so bestimmt jedes Atom Phosphorsäure zwei Atome Mangan oder Magnesia, also 1 CC. $\frac{1}{10}$ -Uranlösung, 7,1 Manganoxydul und 4 Mgrm. Magnesia.

Das Manganoxydul ist bei der Phosphorsäure-Bestimmung durch Uran, wie ich mich überzeugt habe und bereits früher bemerkte, ganz ohne Einfluss auf die Ferrocyankalium-Reaction; nur ist es wichtig, dass das dazu angewandte Ferrocyankalium möglichst frei von der Ferrid-Verbindung sei.

Da die Abscheidung der Magnesia als $2\text{MgO}, \text{NH}^4\text{O}, \text{PO}^5$ die geeignetste Form ist, in welcher sie bestimmt und von den Alkalien getrennt werden kann, so werden wir dieser Methode bei allen Magnesia-Bestimmungen den Vorzug geben, dagegen für Mangan in den meisten Fällen die in § 23 beschriebene oxydimetrische, welche sich auf die leichte und vollständige Abscheidung des Superoxyds gründet, in Anwendung bringen.

§ 53.

Schwefelsäure-Bestimmung.

Von den maassanalytischen Bestimmungsmethoden der gebundenen Schwefelsäure halte ich die von Mohr herrührende (§ 14 beschriebene), welche den Barytüberschuss als BaOCO^2 alkalimetrisch und die von Wildenstein, welche ihn durch Titiren mit Kalichromat-Lösung ermittelt, als die besten.

Der Umstand, dass der chromsaure Baryt in ammoniakalischer Lösung auch bei Gegenwart von Ammon- oder Metallsalzen so unlöslich ist, dass das Filtrat von Schwefelsäure nicht getrübt wird, während andererseits viele andere Metalloxyde darin löslich sind, schien mir geeignet, die Wildenstein'sche Methode, welche bisher nur für die Salze der Alkalien ausführbar war, auch einer allgemeineren Anwendung zugänglich zu machen.

Zu diesem Zwecke war es nöthig, ein Reagens zu finden, welches die kleinsten Mengen Chromsäure nachweist, ohne natürlich durch die Gegenwart des abgeschiedenen chromsauren Baryts oder anderer sich in Lösung befindender Salze benachtheiligt zu werden. In Folgendem wird davon weiter die Rede sein.

Darstellung der Titer-Flüssigkeiten.

Zur Ausführung der Wildenstein'schen Methode bedarf man zweier titrierter Flüssigkeiten; einer Kalichromat- und einer Chlorbaryum-Probeflösung. Ich halte es für am geeignetsten, dieselben gleichwirkend und viertel normal zu machen, so dass jeder CC. Chlorbaryum-Lösung 10 Mgrm. SO^3 entspricht und von einem gleichen Maass Chromat-Lösung ausgefällt wird.

Für die Darstellung der Chromat-Lösung löst man annähernd 20 Grm. doppelt-chromsaurer Kali in einem Liter destillirten Wassers auf. Das chromsaure Kali muss natürlich völlig schwefelsäurefrei sein, also in salzsaurer Lösung von Chlorbaryum nicht getrübt werden. Ein solches Salz ist aus dem rohen leicht zu erhalten, wenn man es in seinem vierfachen Gewicht destillirten Wassers im Sieden löst, dann etwa $\frac{1}{1000}$ festes Chlorbaryum (vom Gewicht des Chromats) aufgelöst hinzufügt und filtrirt. Das Filtrat liefert beim Erkalten ganz schwefelsäurefreie Krystalle, die wie üblich von Mutterlauge getrennt und mit kaltem destillirten Wasser oder reiner Chromat-Lösung ausgewaschen und erst auf dem Wasserbade, zuletzt im Sandbade bei etwa 200° getrocknet werden können.

Die in dem Literkolben befindliche gehörig umgeschüttelte Chromat-Lösung wird nun auf ihren Chromsäure-Gehalt geprüft. Dies geschieht sehr genau durch schwefelsaure Eisenoxydul-Lösung und Chamäleon, nach § 26.

Nachdem der Chromsäure-Gehalt der Chromat-Lösung*) genau ermittelt, wird sie auf $\frac{1}{4}$ -Normal eingestellt, so dass jeder CC. 12,5 Mgrm. CrO^3 enthält und danach die Chlorbaryum-Lösung justirt, welche man durch Auflösen von reichlich 32 Grm. gut krystallisirtem Chlorbaryum in 1 Liter destillirtem Wasser bereitet. Hierbei ist zu beachten, dass die Lösung oft unklar wird, weshalb es passend ist, das gewogene Salz in wenig heissem, mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuertem destillirten Wasser zu lösen und in den bereits mit etwas Wasser gefüllten Literkolben abzufiltriren und dann auf einen Liter zu verdünnen.

*) Wildenstein wendet eine ammoniakalische Kalibichromat-Lösung an, was ich aber für unnötig und bedenklich halte, insofern eine solche Lösung einerseits mit der Zeit bei nicht ganz reinem Ammon reducirt wird, andererseits aber Kohlensäure enthalten oder aufnehmen kann, wodurch leicht Fehler bei den Titirungen entstehen. Aus letzterem Grunde verwerfe ich auch neutrale Chromat-Lösungen als Titer-Flüssigkeiten.

Bei der Vergleichung der beiden Flüssigkeiten wird nun folgendermaassen verfahren.

Man bringt etwa 100 CC. destillirtes und mit (schwefelsäurefreiem) Ammon stark versetztes Wasser zum Kochen, fügt alsdann einige Tropfen Chlorcalcium-Lösung (die natürlich gipsfrei sein muss) hinzu, um alle Kohlensäure abzuscheiden und nimmt siedend vom Feuer. Darauf bringt man 20 CC. der Chlorbaryum- und eben so viel gleichfalls pipettirte Chromat-Lösung hinzu, rührt stark um und erwärmt nochmals zum Sieden. Hierauf wird vom Feuer genommen und aus einer Quetschhahn-Bürette so lange unter jedesmaligem Umrühren und (dem rasch erfolgenden) Absetzenlassen Chromat-Lösung zweitropfenweise hinzugefügt, bis die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit bei seitlich auffallendem Licht gelb gefärbt erscheint. Die hierzu (über 20) verbrauchten CC. Chromat-Lösung (nämlich die aus der Bürette) multiplicirt man mit 49 und erhält so die Anzahl CC. Wasser, welche den 980 CC. Chlorbaryum-Lösung hinzuzufügen sind.

Statt auf diese Weise kann man auch zwei empirische Lösungen von Kalichromat (welches aber ganz schwefelsäurefrei sein muss) und Chlorbaryum nach Art der alkalimetrischen Flüssigkeiten durch einen Urtiler vergleichen und normiren. Hierzu wendet man eine gewogene Menge chemisch reinen einfach schwefelsauren Kalis an, löst sie in heissem Wasser auf, welches mit Chlorcalcium und Ammon versetzt ist, fügt eine gemessene Menge Chlorbaryum (50 CC.) hinzu und titirt deren Ueberschuss mit Kalichromat. Indem man alsdann vergleicht, wie sich die Wirkungswerthe der beiden Probe-Lösungen verhalten, kann man, analog wie in § 6 beschrieben, die beiden Flüssigkeiten normiren. Diese Untersuchungsweise der Titer-Flüssigkeiten ist besonders auch als Controle sehr zu empfehlen.

Es soll nun die Ausführung der Schwefelsäure-Bestimmung unter verschiedenen Umständen beschrieben werden.

a. Bestimmung der Schwefelsäure in ihren Verbindungen mit Alkalien bei Abwesenheit aller übrigen Basen und fast aller derjenigen Säuren, welche durch BaCl aus alkalischer Lösung gefällt werden (Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Kieselsäure, schweflige Säure, Chromsäure und den Säuren des Arsens).

Der hier gedachte Fall ist derjenige, welchen die Wildenstein'sche Methode in ihrer bisherigen Form voraussetzt, weshalb bei ihm dieses Verfahren ohne jede Modification angewendet werden kann.

Man übersättigt also die etwas angesäuerte Lösung mit Aetzammon, erwärmt zum Sieden, lässt dann so viel Chlorbaryum-Lösung hinzulaufen, bis sicher alle Schwefelsäure gefällt ist und titirt den Ueberschuss mit Chromat-Lösung bis zur eintretenden Färbung der sich leicht klärenden Flüssigkeit. Das Verfahren liefert ganz vorzügliche Resultate, indem schon ein Tropfen Chromat-Lösung ausreicht, um 100—150 CC. Flüssigkeit nach Ausfällung des Baryts eine sichtbare Färbung zu verleihen, so dass man die Schwefelsäure auf 1 Milligramm genau bestimmen kann. Dass weder Ammonsalze noch die der Alkalien die Fällbarkeit des Barytchromats beeinträchtigen, habe ich bereits erwähnt, dagegen führe ich hier gleich eine stets zu beachtende Vorsichtsmaassregel an, um Fehler zu vermeiden.

Man ist fast nie sicher, ein absolut kohlenäurefreies Ammon zu besitzen. Obgleich sich nun dasselbe leicht durch Zusatz von Kalkwasser herstellen liesse, so halte ich es doch für besser, lieber *in medias res* die Kohlensäure abzuscheiden. Dies geschieht, indem man vor dem Zusatze von Chlorbaryum erst zu der ammoniakalischen Schwefelsäure haltigen Lösung ein paar Tropfen Chlorcalcium oder essigsäure Kalk-Lösung hinzufügt und kocht. Dann nimmt man vom Feuer und titirt mit Chlorbaryum und Chromat-Lösung die Schwefelsäure, wie ich dies bei der Titerstellung beschrieben habe. Versäumt man diese Vorsichtsmaassregel, so kann leicht etwas kohlenaurer Baryt niederschlagen und da sich dieser kaum oder nur sehr langsam mit dem zuletzt auftretenden geringen Chromat-Ueberschuss umsetzt, so erhält man zu hohe Resultate. Allerdings liesse sich dem Fehler auch durch starken Salmiakzusatz, welcher in der Wärme den kohlenauren Baryt auflöst, begegnen, doch ziehe ich die directe Abscheidung der Kohlensäure durch Kalksalze als sicherer vor.

Um das Ende der Titirung, d. h. die Gelbfärbung der klaren Flüssigkeit recht deutlich zu beobachten, gewöhne man sich daran, dieselbe stets bei seitlich auffallendem Lichte zu betrachten, und allenfalls das Becherglas auf einen Porzellanteller oder ein Blatt weisses Papier zu stellen. Das Absetzen des Niederschlages geht um so rascher von statten, je heisser die Flüssigkeit und je stärker nach jedem Chromatzusatz dieselbe umgerührt wird.*) Es ist empfehlens-

*) Hempel hat neuerdings als Indicator namentlich bei der Untersuchung der Trinkwässer das salpetersaure Silberoxyd vorgeschlagen, dasselbe hat jedoch mehrere Mängel, indem es einerseits nicht scharf genug anzeigt, andererseits aber bei Gegenwart grösserer Chlormengen kaum anwendbar ist und (was noch schlimmer ist) chromsauren Baryt zersetzt.

werth, nicht mehr als etwa 150 CC. Flüssigkeit zu titriren, damit die Verdünnung beim Auftreten der Endreaction bei den Bestimmungen und der Titerstellung nicht zu verschieden sind, somit also auch in beiden Fällen der nöthige Ueberschuss an Chromat zur Färbung der Flüssigkeit annähernd derselbe ist.

b. Bestimmung der Schwefelsäure im Bittersalz, Zinkvitriol, Cadmiumvitriol, Nickel-, Kobalt- und Kupfervitriol bei Abwesenheit anderer Basen (ausser den Alkalien) und den sub a. genannten Säuren.

Bittersalz, Zink- und Cadmiumvitriol können, da sie sämmtlich in salmiakhaltigem Ammon löslich sind, diese Lösung farblos ist und sich unwirksam gegen Kalichromat verhält, auf gleiche Weise wie die Alkalisulfate auf ihren Schwefelsäure-Gehalt geprüft werden. Man hat eben nur nöthig, sie durch Salmiakzusatz in Ammon zu lösen, etwas Chlorcalcium zuzusetzen, zum Sieden zu erwärmen und dann, wie beschrieben, mit Chlorbaryum und Chromat-Lösung zu titriren. Die Resultate fallen sehr übereinstimmend und genau aus, da der chromsaure Baryt 'ganz vollständig abgeschieden wird.')

Auch die schwefelsauren Salze von NiO, CoO und CuO können bekanntlich durch Salmiakzusatz in ammoniakalische Lösung gebracht werden; jedoch sind solche Lösungen gefärbt und gestatten daher nicht die bisherige Enderscheinung (die Gelbfärbung der Flüssigkeit) zu benutzen. Es handelte sich also darum, eine Reaction aufzufinden, mit welcher man einen kleinen Ueberschuss an Chromat mit Sicherheit und Schärfe nachweisen kann.

Eine solche Reaction fand ich in einer bisher nicht untersuchten Verbindung von chromsaurem Bleioxyd mit basischem Chlorblei. Ob diese Verbindung stets ein und dieselbe Menge basisches Chlorblei oder blos ein Gemenge von basischem Bleichromat mit Chlorblei enthält, bedarf, sowie ihre sonstigen Reactionen, weiterer Untersuchungen. Jetzt will ich nur die Art ihrer Bildung und deren für die Analyse wichtigste Eigenschaften beschreiben.

Es ist bekannt, dass, wenn eine Lösung von einfach oder doppelt-chromsaurem Kali mit einem löslichen Bleisalz im Ueberschuss versetzt wird, sich ein gelber Niederschlag von $PbOCrO_3$ bildet. Dasselbe geschieht, wenn eine ammoniakalische Chromat-Lösung durch Bleizucker oder Bleiessig gefällt wird. Der Niederschlag erscheint

*) In gleicher Weise kann auch das schwefelsaure Silberoxyd untersucht werden.

aber dann mehr orange als gelb. Fügt man nun zu dieser Flüssigkeit, welche noch Blei enthält, etwas Salmiak hinzu, so wird der Niederschlag verändert und nimmt eine fleischrothe, dem Schwefelmangan nicht unähnliche, nur bräunlichere Farbe an. Diese Veränderung ist um so merkwürdiger, als doch das Bleichromat so gut wie unlöslich, das basische Chlorblei wie es in ammoniakalischer Lösung entsteht, aber weiss mit einem kaum merklichen Stich ins Gelbliche ist. Enthielt die Lösung von vornherein Salmiak, Kalichromat und Ammon, so entsteht durch Bleiessig sogleich jener rothgelbe Niederschlag; enthielt sie aber andere Salze und keine Chloride, so bildet sich nur der bekannte gelbe Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd. Die Bildung des fleischrothen Chromats verlangt immer ammoniakalische Lösung; bringt man daher eine Lösung von Kalichromat, Salmiak und wenig Ammon in einen Ueberschuss von Bleizucker, so entsteht, wenn letztere stark prävalirt, nur die gelbe Verbindung. Es wäre also möglich, dass der rothgelbe Niederschlag auch Ammon enthielte.*)

Um nun diese Reaction für die Schwefelsäure-Bestimmung nutzbar zu machen, kam es einerseits darauf an, ihre Schärfe bei Gegenwart verschiedener Salze zu prüfen, andererseits aber sich eine ammoniakalische Blei-Lösung herzustellen. Letzteres durfte nicht mit Anwendung von Weinsäure geschehen (da der chromsaure Baryt in weinsauren Alkalien löslich ist) und hatte insofern seine Schwierigkeiten, als die meisten löslichen Blei-Salze durch Ammon gefällt werden. Glücklicherweise besitzt aber der Blei-Essig und der Bleizucker die angenehme Eigenschaft, sich ohne Fällung in ammoniakalische Lösung überführen zu lassen. Allerdings ist eine solche Lösung kaum eine halbe Stunde haltbar, jedoch genügt dies für eine Analyse. Ueberdies ist sie so einfach herzustellen, dass eine geronnene jeden Augenblick durch eine neue ersetzt werden kann. Ihre Bereitung geschieht am besten dadurch, dass man ein nicht zu kleines Reagensglas etwa zu $\frac{1}{5}$ mit recht kohlenstoffreiem Aetzammon füllt und dann mit Bleiessig-Lösung vollgiesst. Die Flüssigkeit bleibt klar und hat einen opalisirenden bläulichen Schein. Will man die Lösung haltbar machen, so hat man nur nöthig, dem Bleiessig etwas essigsaures Ammon zuzusetzen. Das sich dadurch bildende Doppelsalz wird weder kalt, noch im Sieden von Ammon zersetzt.

*) Die Farbe des Chlorbleichromats ist, wenn die Probe aus ungefärbter Flüssigkeit stammt, mehr oder weniger fleischroth; dagegen bei gefärbten Flüssigkeiten mehr schmutzig braungelb. In jedem Falle ist sie aber sehr leicht erkennbar, selbst bei Kupfer-Lösungen, die in 200 CC. ein Grm. CuCl enthalten.

Setzt man einen nicht zu kleinen Tropfen dieser Lösung (am besten mit einem Glasröhrchen von 2—3 Mm. Lumen) auf eine weisse Porzellanplatte und fügt ein oder zwei Tropfen einer Lösung von chromsaurem Kali, welche auch nur $\frac{1}{300000}$ ihres Gewichts Chromsäure und ausserdem nicht zu wenig Salmiak und Ammonenthält, hinzu, so entsteht sogleich jener charakteristische rothgelbe Niederschlag, welcher sogar noch bei 400000facher Verdünnung der Chromsäure, wenn auch minder deutlich, erscheint. Fügt man einer solchen stark verdünnten Chromat-Lösung ein paar Tropfen Chlorbarium-Lösung hinzu und erwärmt zum Sieden, so tritt die Reaction mit der Bleiprobe nicht ein, sondern es bildet sich nur ein fast weisser Niederschlag von Chlorblei. Ein Beweis, dass der chromsaure Baryt von 300000 Theilen dieser Flüssigkeit nicht gelöst wird.

Enthielt die Chromat-Flüssigkeit salpetersaure Salze, Kupferoxyd, Nickel-, Kobalt-, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Magnesia- oder Kalksalze, so wird auch bei ziemlich bedeutenden Mengen dieser Körper die Reaction nicht im Mindesten beeinträchtigt. Auch schwefelsaure, oxalsaure und phosphorsaure Salze (welche übrigens, wie später gezeigt wird, vor der Titrirung abgeschieden werden, oder wie die schwefelsauren, wegen des Chlorbaryum-Zusatzes nicht in Lösung sein können) in nicht zu grosser Menge, verhindern die Bildung des Chlorbleichromats eben so wenig, als sie chromsaurer Baryt, welchen der Probetropfen aufgeschlämmt enthält, hervorrufft.

Man ist somit in der Lage, mittels dieser Reaction sehr kleine Mengen Chromsäure nachzuweisen, ohne von der Färbung der zu titirenden Flüssigkeit beeinträchtigt zu werden. In Folge dessen lässt sich durch Anwendung derselben die Wildenstein'sche Methode, welche ursprünglich nur für farblose Lösung brauchbar war, auch für die Sulfate des Kupfers, Nickels und Kobalts, nachdem dieselben in ammoniakalische Lösung gebracht worden, auszuführen.

Hat man die genannten Sulfate in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, so fügt man etwas Salmiak und ein paar Tropfen Chlorcalcium-Lösung hinzu, übersättigt mit Ammon und erwärmt zum Sieden. Alsdann wird mit gemessenem Chlorbaryum erst alle Schwefelsäure ausgefällt und hierauf so lange (zuletzt zwei tropfenweise) Chromat-Lösung zutitirt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit der ammoniakalischen Blei-Lösung auf einer Porzellanplatte zusammengebracht, die charakteristische gelbrothe Färbung giebt. Man kann hierbei zwei oder drei Bleitropfen auf die Platte setzen und diese nach einander mit den Probetropfen prüfen. Da jedoch der chromsaure

Baryt sich, wenn auch rasch, so doch nicht augenblicklich bildet, so versäume man nicht, vor dem jedesmaligen Probenehmen stark umzurühren und ein paar Secunden zu warten. Hat man die Reaction einmal erhalten, so rührt man tüchtig um und versucht, ob dieselbe mit einem neuen Bleitropfen wieder auftritt. Ist dies der Fall, so ist die Titrirung beendigt. Man hat nicht nöthig, für jede Probe einen besonderen Bleitropfen zu verwenden, sondern kann drei bis vier Mal denselben benutzen.

Zum Umrühren der Flüssigkeit ist ein Glasrohr von zwei bis drei Mm. Weite am passendsten, da hiermit sehr bequem ein nicht zu kleiner Tropfen auf die Bleiprobe, ohne diese zu berühren, geblasen werden kann. Je näher man dem Ende ist, um so grössere Proben kann man nehmen; jedoch genügen stets 2—3 Tropfen, um die Endreaction zu zeigen. Ein etwaiges Nachdunkeln der Bleiprobe (was nur stattfindet, wenn die Probe-Bleilösung zu wenig Ammon enthielt) lässt man unberücksichtigt. Der erscheinende röthliche Fleck auf dem fast durchsichtigen bläulichen Bleitropfen muss sofort (namentlich bei einigem Bewegen der Probe) auftreten, wenn die Titrirung vollendet ist.

Es sei bemerkt, dass bei der Bestimmung des Kupfervitriols die ursprüngliche blaue ammoniakalische Lösung einen grünen Stich annimmt, ja sogar bei kleinen Mengen vollständig grün wird, sobald Chromat im Ueberschuss ist. Auch ziemlich grosse Mengen ammoniakalischer Kupfer-Lösung nehmen durch wenig chromsaures Kali einen grünen Stich an. Ich hoffte deshalb, ehe ich die Bleireaction fand, hierin ein Mittel anzutreffen, um kleine Chromat-Mengen nachzuweisen. Es zeigte sich aber, dass der Uebergang kein scharfer ist und um so schwieriger erkennbar wird, je mehr chromsauren Baryt die Flüssigkeit enthält; weil alsdann die gelbe Farbe des letzteren die blaue des Kupfers in ein schmutziges blaugrün verwandelt. Bei stark gefärbten Flüssigkeiten ist jedoch auch die Blei-Reaction unsicher und dann thut man am besten, die Basen durch Kochen mit kohlensaurem Kali, welches natürlich frei von Schwefelsäure sein muss, abzuscheiden. Sind Ammonsalze, welche die Fällung mit Kali-Carbonat hindern, zugegen, so kocht man so lange mit Ueberschuss von kohlensaurem Kali, bis alles Ammon verdampft und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Das kohlen saure Kali eignet sich zur Trennung der Schwefelsäure von sehr vielen Basen, namentlich der alkalischen Erden und den meisten Schwermetallen ganz vortrefflich. Auch wenn die Niederschläge Neigung haben, basische Sulfate zu bilden, wie besonders

die Thonerde, gelingt es leicht, eine vollkommene Trennung zu erzielen, wenn man den ersten Niederschlag abfiltrirt, ohne ihn aber auszuwaschen, dann ihn wieder in Salzsäure oder Salpetersäure löst und nochmals mit kohlen-saurem Kali im Sieden fällt. Filtrirt man wieder, so enthält dieses Filtrat die letzten Reste an Schwefelsäure und zwar in so verdünnter Form, dass man den Niederschlag auf dem Filter nur sehr wenig zu waschen braucht, um ihn völlig frei von Schwefelsäure zu erhalten.

c. Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart der vorigen Basen, der Thonerde, des Chromoxyds, Eisenoxyduls, Manganoxyduls, der Oxyde des Zinns, Quecksilbers, Wismuths und Antimons; ferner bei Gegenwart der Säuren des Arsens, Phosphors, der Kieselsäure, Oxalsäure und Chromsäure und in schwerlöslichen Sulfaten.

Wenn keine organischen Säuren, welche im Glühen verkohlende Rückstände geben, zugegen sind, so lassen sich alle Sesquioxyde, sowie auch Zinnoxid, Wismuth- und Antimonoxyd durch Zusatz von essigsäurem Natron im Sieden aus ihren Lösungen abscheiden. *) Bei Eisenoxydul- oder Manganoxydulsalzen gelingt dies ebenfalls, wenn hierbei noch etwas Bleichatron hinzugefügt wird. Durch dasselbe Mittel kann auch Oxalsäure in salzsaurer Lösung in Kohlensäure verwandelt und entfernt werden. Waren Phosphor- oder Arsensäure zugegen, so fallen diese mit den Sesquioxyden nieder; fehlte es an letzteren, so hat man nur nöthig, etwas Eisenchlorid zuzusetzen. War Chromsäure zugegen, so verwandelt man sie in Oxyd durch etwas Eisenchlorür oder directes Auflösen von ein wenig Eisendraht. Das Chromoxyd wird bekanntlich in essigsaurer Lösung durch Bleichatron nicht verändert.

Da nun der gebildete Niederschlag aller dieser Substanzen keine Schwefelsäure enthält, so lässt sich dieselbe leicht im Filtrat, welches nur die Salze der sub a und b genannten Basen und des Kalks**) enthalten kann, bestimmen. Man hat aber, wie immer bei maassanalytischen Bestimmungen eines gelösten Körpers, so auch

*) Kieselsäure würde hierdurch auch möglicherweise niedergeschlagen werden. Enthält aber auch die zu titirende Flüssigkeit etwas davon, so würde dies zwar das rasche Absetzen, nicht aber die Endreaction mit Blei beeinträchtigen.

**) War viel Kalk und Schwefelsäure zugegen, so dass Gipsausscheidung hätte erfolgen können, so kann man nach der Fällung mit kohlen-saurem Ammon übersättigen und etwas stehen lassen, ehe man filtrirt. Auch bei

hier nicht nöthig, den oft bedeutenden Niederschlag auszuwaschen, sondern verfährt einfach so, dass man die Zersetzung mit etwa 100 CC. Flüssigkeit vornimmt und das Ganze dann in einen Viertel-literkolben bringt, den man bis zur Marke mit destillirtem Wasser füllt. Nachdem tüchtig umgeschüttelt, werden 100 CC. in einen Messkolben abfiltrirt, dieses Filtrat dann weiter auf Schwefelsäure nach a oder b titrirt und die gefundene SO_3 Menge mit $2\frac{1}{2}$ multiplicirt.

Es ist zu berücksichtigen, dass sowohl Eisenoxydul- als auch Manganoxydulsalze Chromsäure in ammoniakalischer Lösung reduciren, weshalb ersteres stets als Oxyd, letzteres als Superoxyd vorher, wie beschrieben, abzuscheiden ist. Ferner ist Zinnchlorür immer erst in Chlorid überzuführen, ehe man die Fällung mit essigsauerm Natron in der Siedehitze vornimmt.

Auch bei Gegenwart von Quecksilber ist die Methode anwendbar. Schwefelsaures Quecksilberoxyd löst man in Salzsäure und fällt durch Ammon oder kohlen-saures Ammon alles Quecksilber aus; im Filtrat bestimmt man die Schwefelsäure nach a. War daher Quecksilberchlorid mit anderen Metallen in Lösung, so fällt man mit essigsauerm Natron und übersättigt mit ätzendem und kohlen-sauerm Ammoniak, wobei auch alles etwa vorhandene Mangan als Superoxyd abgeschieden wird.

Auf diese Weise gelingt es also, das Wildenstein'sche Verfahren in sehr vielen Fällen anzuwenden. Dass man, ausser den Basen der Erdmetalle und der Zinkgruppe, auch die schwer löslichen Sulfate durch Kochen mit kohlen-sauerm Kali (schwefelsaures Bleioxyd durch Digeriren mit doppelt-kohlen-sauerm Natron oder kohlen-sauerm Ammon) zersetzen und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmen kann, versteht sich von selbst. Gips bedarf der Zersetzung nicht, sondern kann gerade so, wie schwefelsaure Alkalien bestimmt werden; ebenso frisch gefällter, schwefelsaurer Strontian. Ich beschreibe deshalb jetzt:

d. Bestimmung der Schwefelsäure in den Schwefelalkalien, schweflig- und unterschweflig-sauren Salzen, sowie in den Cyanverbindungen der Alkalien.

Obwohl nur die Schwefelalkalien, nicht die schweflig- oder unterschweflig-sauren Verbindungen derselben, die ammonikalische Chromat-

Gegenwart von Thonerde und Chromoxyd ist dies zu empfehlen, wenn nicht gleichzeitig viel Eisenoxyd zugegen war. Uranoxyd fällt man ebenfalls nachträglich mit Ammon oder auch durch phosphorsaures Natron, dessen Ueberschuss man durch essigsaueres Eisenoxyd beseitigt.

Lösung im Sieden reduciren, so halte ich es doch für bedenklich, die Schwefelsäure bei Gegenwart von schwefliger Säure in alkalischer Lösung durch Chlorbaryum zu bestimmen, indem eine solche Lösung immerhin beim Kochen etwas Sauerstoff aufnehmen und dadurch die Menge der Schwefelsäure vermehren würde.

Ich halte es für viel richtiger, derartige Flüssigkeiten mit Salzsäure anzusäuern und alsdann ein paar Körnchen Zink in der Wärme darin aufzulösen. Auf diese Weise gelingt es leicht, alle schweflige Säure zu zerstören; auch lässt sich das sich bildende Schwefelwasserstoffgas sehr gut weg kochen, und man ist so gut wie absolut sicher, dass keine Schwefelsäure gebildet werden kann. Man kocht einige Zeit, damit sich der Schwefel zusammenballe, fügt dann Ammon hinzu und filtrirt. Das alkalische Filtrat enthält nun ausser Spuren von Pentathionsäure keine andere Schwefel-Verbindung als Schwefelsäure. Dass das darin enthaltene Zink unschädlich ist, habe ich bereits beschrieben; man titrirt also die Schwefelsäure nach a.

Ganz ähnlich wie mit den vorigen Salzen verfährt man auch mit den Ferridcyan-Verbindungen der Alkalien. Das Cyankalium als solches ist ebenso wie die Ferro- und Ferridcyanalkalien auf ammoniakalische Chromat-Lösung wirkungslos, und da das Cyankalium sowohl als das reine Ferrocyanalium farblose Lösungen geben, so kann in ihnen die Schwefelsäure nach a bestimmt werden. Das Ferridcyanalium dagegen, welches die Lösungen stark färbt, und ausserdem bei der Bleireaction etwas hinderlich ist, ziehe ich vor zu entfernen.

Zu diesem Zwecke wird die Lösung mit Salzsäure angesäuert, dann etwas Zink hinzugefügt und die Reduction in der Wärme so lange fortgesetzt, bis die Flüssigkeit fast ganz farblos erscheint. Man übersättigt nun mit Ammon, wodurch alles Ferrocyan als Zinksalz abgeschieden wird, und filtrirt. Das Filtrat behandelt man dann wieder nach a.

e. Bestimmung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Weinstein-, Trauben- oder Citronensäure.

Das Verhalten dieser Säuren zu Chlorbaryum-Lösungen bei Gegenwart von Chromsäure ist ein anderes als das der unorganischen Säuren. Während die meisten schwerlöslichen Barytsalze der unorganischen Säuren durch Kalichromat zersetzt werden, findet bei den oben genannten organischen Säuren der umgekehrte Fall statt. Bringt man

nämlich in eine Lösung von alkalischem wein- oder citronensaurem Ammon etwas Chlorbaryum, so bleibt dies gelöst; fügt man nun Kalichromat hinzu, so ändert dies auch nichts, setzt man aber hierauf so viel Chlorbaryum-Lösung hinzu, dass der grösste Theil der organischen Säuren davon gebunden wird, so entsteht eine voluminöse Fällung; die Flüssigkeit bleibt aber gelb von der Chromsäure und enthält auch Baryt, der mit Schwefelsäure daraus niedergeschlagen werden kann.

Es beweist dies, dass der chromsaure Baryt auch in vergleichsweise kleinen Mengen wein- oder citronensaurer Alkalien löslich ist. Aus diesem Grunde ist die Wildenstein'sche Methode bei Gegenwart dieser Substanzen nicht direct ausführbar. Wir können aber durch einen Zusatz von Chlorcalcium und doppelt so viel, 95% Alkohol, als das Gesamt-Volumen der Flüssigkeit beträgt, die Schwefelsäure aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung so vollständig niederschlagen, dass im Filtrat Chlorbaryum keine Reaction giebt. Filtrirt man daher nach einiger Zeit den Gips (am besten durch das Saugfilter) ab und wäscht ihn mit Alkohol aus, so kann man ihn dann (wie in a) titriren und dadurch die Schwefelsäure ganz genau bestimmen. Enthielt die Auflösung Weinstein, so hat man dessen Abscheidung bei genügendem Salzsäure-Zusatz nicht zu fürchten und will man noch sicherer darin sein, so kann man den Gips mit Alkohol, welchem man etwas Salzsäure zusetzt, auswaschen. Auf diese Weise lassen sich auch kleine Gipsmengen neben freier Schwefelsäure abscheiden und beide bestimmen. Statt die Schwefelsäure als Gips, kann man sie auch in derselben Weise als Strontian-Sulfat mittels Chlorstrontium abscheiden und bestimmen.

§ 54.

Baryt-Bestimmung.

Auf die im vorigen Paragraph beschriebene Schwefelsäure-Bestimmung lässt sich auch eine gute Barytbestimmungs-Methode gründen. Fällt man nämlich mit gemessener Normal-Schwefelsäure allen in einer Lösung befindlichen Baryt aus und bestimmt alsdann, aber ohne zu filtriren, den Schwefelsäure-Ueberschuss, wie im vorigen Paragraph angegeben, so ergiebt sich als Rest die dem Baryt äquivalente Menge Schwefelsäure.

Besonders zweckmässig ist die Methode, wenn nur Alkalien und alkalische Erden zugegen sind; da man aber Baryt, wie wir

später sehen werden, leicht durch Schwefelammonium von anderen Basen trennen kann, so ist dieses Verfahren immerhin leicht auszuführen.

Ist Strontian und Kalk zugegen, so werden diese allerdings als schwefelsaure Salze mitgefällt, stören aber nicht im Mindesten da man ja zur Schwefelsäure-Bestimmung einen Ueberschuss von Chlorbaryum anwenden muss, welcher mit Leichtigkeit in der Wärme diese Sulfate zersetzt. Ist Phosphorsäure oder Oxalsäure zugegen so setzt man nach Abscheidung des Baryts durch Schwefelsäure etwas Chlorcalcium hinzu, übersättigt mit Ammon und bestimmt dann den Schwefelsäure-Ueberschuss. Man führt also stets die Schwefelsäure-Bestimmung auf den Fall a des vorigen Paragraph zurück, wenn man mit Hilfe derselben Baryt ermitteln will; und diese Methode wird dadurch, dass sie auch bei Gegenwart der alkalischen Erden ausführbar ist, eine sehr allgemein anwendbare.

Zweiter Theil.

Trennungs - Methoden

für

maassanalytische Bestimmungen.

Einleitung.

Wir haben im vorigen Theile gesehen, wie man die einzelnen Körper auf maassanalytischem Wege bestimmen kann, wenn sie von anderen Substanzen, welche diese Bestimmung beeinflussen, bereits getrennt sind. Wie solche Trennungen vorgenommen werden können, sollen die in diesem Theile beschriebenen Methoden auseinandersetzen.

Da die Anzahl der analytischen Trennungs-Methoden im Allgemeinen eine überaus grosse ist, so sind in Folgendem nur die wichtigsten Verfahren angegeben, welche ich für speciell maassanalytische Zwecke am geeignetsten fand und die sich durch Genauigkeit und Einfachheit auszeichnen.

Bei der Beschreibung der Trennungs-Methoden habe ich die Metallsalze nach ihrem Verhalten zu Schwefelwasserstoff und Schwefelkalien; die Säuren nach ihren Aehnlichkeiten in der Zusammensetzung in gewisse Gruppen gebracht, und zuerst besprochen, wie die einzelnen Gruppen, und dann, wie die Körper jeder Gruppe voneinander geschieden werden können. Der erste Abschnitt dieses Theiles umfasst die Trennung der metallischen, der zweite die der nicht-metallischen Verbindungen.

Für die maassanalytische Bestimmung ist es aber nicht immer nöthwendig, den betreffenden Stoff von Körpern anderer Gruppen zu scheiden, sondern in vielen Fällen lässt sich derselbe ohne vorherige Trennung quantitativ ermitteln. So sahen wir im vorigen Theile, dass sich Eisenoxydul-Verbindungen bei Gegenwart aller leicht oxydirend oder reducirend wirkenden Körper durch Chamäleonfärbung bestimmen lassen; dass man die schweflige Säure eben so gut für sich als bei Anwesenheit von Essigsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure iodometrisch ermitteln, und dass man die Menge des Chlors in einem löslichen Chlormetall auch bei Gegenwart von Schwefelsäuren, salpetersäuren, essigsäuren Verbindungen durch Silber-

Titrirung feststellen kann. Es geht daraus hervor, dass Trennungen nur dann vorzunehmen sind, wenn solche Substanzen mit dem zu bestimmenden Körper in Lösung gebracht sind, welche seine Bestimmung beeinträchtigen oder verhindern.

Die Gruppentrennung, namentlich der Basen, kann daher als die systematische Behandlung einer vollständig durchzuführenden Analyse gelten; dagegen wird der praktische Chemiker gewiss mit Vorliebe jenen freieren Weg einschlagen, der ihm, namentlich auf die specielle Frage über die Quantität eines bestimmten Stoffes in einer Mischung, die schnellste und zuverlässigste Antwort giebt. Diesen bisher noch kaum betretenen Weg der „Basen-Bestimmung ohne Gruppen- und Einzel-Trennung“ zu ebenen, war meine Haupt-Aufgabe und wenn ich aus eigener Erfahrung ihn für gangbar halten muss, so will ich die grosse Verkürzung und die wesentlichen Vortheile, die er an Zeit und Arbeit bietet, nicht mir, sondern der Maassanalyse, durch welche er allein erschlossen werden konnte, als eine neue Errungenschaft anrechnen. Mögen aber recht Viele den neuen Pfad betreten und seinem weiteren Ausbau förderlich sein.

Ehe ich nun zu den einzelnen Trennungs-Verfahren übergehe, muss ich hier noch besonders und wiederholt daran erinnern, dass jeder quantitativen Analyse eine qualitative Voruntersuchung vorausgehen muss. Wie häufig kommt es bei Titrirungen vor, dass man nur darum falsche Resultate erhält, weil man übersieht, dass ein die Titrirung beeinflussender Stoff zugegen ist. Gerade bei der Maassanalyse, welche nicht wie die Gewichtsanalyse den zu bestimmenden Stoff in eine sichtbare Form bringt, sondern ihn einfach in einer meist farblosen Flüssigkeit titrirt, ist es durchaus nothwendig, dass man wisse, mit welchen Stoffen man zu thun habe. Dies lehrt die qualitative Vorprüfung.

Ohne hierauf näher einzugehen, will ich nur kurz bemerken, dass für uns diejenigen qualitativ analytischen Reactionen die geeignetsten und zweifellosesten sind, welche den gesuchten Stoff sichtbar abscheiden; also namentlich die sogenannten „Methoden auf nassem Wege“. Sie gewähren ausserdem den Neben-Vortheil, dass sie eine ungefähre quantitative Schätzung gestatten und passen recht eigentlich zu unseren quantitativen Analysen auf nassem Wege — den Titrir-Methoden.

Erster Abschnitt.

Trennung der Verbindungen der Basen von einander.

§ 55.

Ueberführung der zu trennenden unorganischen Körper in lösliche Form.

Bei allen maassanalytischen Bestimmungen kommt es zuvörderst darauf an, dass die zu untersuchende Substanz in Lösung sei. Da aber nicht alle Substanzen in Wasser löslich sind, so muss man sich häufig verschiedener Hilfsmittel bedienen, um den Körper in Lösung zu bringen.

Viele in Wasser schwerlösliche oder unlösliche Körper werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch verdünnte oder concentrirte Salzsäure vollständig aufgelöst; so namentlich die phosphorsauren, arsensauren und kohlsauren Salze und fast alle basischen Silicate (unter Abscheidung von Kieselsäure), ferner viele Metalle und deren Schwefelverbindungen, so wie Metalloxyde, basische Verbindungen u. dgl. m.

Andere Substanzen werden besser durch Salpetersäure gelöst, so namentlich fast alle Schwefelmetalle und einige Metalle, welche durch Salzsäure nicht oder nur unvollständig gelöst werden können, wie Silber, Blei, Quecksilber etc. Noch andere werden weder durch Salzsäure, noch durch Salpetersäure, dagegen vollständig durch eine Mischung beider Säuren (Königswasser) gelöst. Dies gilt beispielsweise von metallischem Platin, Gold, Schwefelquecksilber und einigen anderen Sulfiden. Statt Königswasser kann man häufig Salzsäure unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali mit demselben Erfolge

anwenden. Noch energischer wirkt Salpetersäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali.

Eine nicht unbedeutende Anzahl Stoffe wird jedoch durch keines dieser Mittel in Lösung gebracht. Dahin gehören viele Silicate und Aluminate; ferner Thonerde, Chromoxyd, Eisenoxyd, Zinnsäure (wenn letztere stark geglüht worden oder krystallisirt sind), schwefelsaures Baryt, die Haloid-Verbindungen des Silbers etc. Um auch diese Körper in lösliche Form zu bringen, wendet man die Methode des Aufschliessens auf trockenem Wege an, welche folgendermaassen ausgeführt wird.

Man mengt die sehr fein geriebene oder gebeutelte Substanz mit ihrem drei- bis vierfachen Gewichte kohlsaurem Natron oder besser einer Mischung von gleichen Theilen kohlsaurem Natron und kohlsaurem Kali, trägt die Masse in einen Platintiegel, oder, falls dieselbe solche Körper enthält, welche Platin angreifen (leicht schmelzbare Metalle, Schwefel, Arsen etc.), in einen Porzellantiegel ein, und schmilzt dieselbe so lange über einem Bunsen'schen Gasbrenner oder über einer Berzeliuslampe mit doppeltem Luftzug, bis die Masse ruhig fliesst.

Nach dem Erkalten bringt man das Ganze nebst dem Tiegel in eine mit wenig heissem destillirten Wasser gefüllte Porzellanschale; erwärmt, nimmt, sobald sich die Schmelze erweicht hat, den Tiegel heraus, spritzt die noch anhaftenden Theilchen mit destillirtem Wasser von demselben ab, und filtrirt die in der Schale befindliche Flüssigkeit. Das Filtrat wird mit Salzsäure, der ausgewaschene Niederschlag, nachdem er in ein Becherglas gebracht wurde, mit Salpetersäure angesäuert. Wenn im Niederschlage regulinische Metalle zugegen waren, so können letztere mechanisch von der Schmelze getrennt und weiter untersucht werden.

In vielen Fällen ist es nicht nöthig, den unlöslichen Theil der Schmelze abzufiltriren, sondern man kann die ganze in der Schale befindliche Masse in Salzsäure lösen. Das Abfiltriren ist dagegen unerlässlich, wenn der ungelöste Theil der Schmelze mit dem gelösten bei Zusatz von Salzsäure sich derartig zersetzt, dass eine in Säuren unlösliche Verbindung gebildet wird (wie bei Aufschliessung von schwefelsaurem Baryt durch kohlsaures Natron).

Es wurde vorhin erwähnt, dass alle durch Salzsäure direct unaufschliessbaren Silicate durch Schmelzen mit ihrem 3—4fachen Gewichte wasserfreien kohlsauren Natrons oder noch besser mit einer Mischung gleicher Aequivalente von NaOCO^2 und KOCO^2

aufgeschlossen werden können. Enthalten aber solche Silicate Alkalien, so müsste zu deren Bestimmung das Aufschliessen durch Schmelzen mit Baryt oder Kalk oder, was noch besser geht, mit 3 Theilen Chlorcalcium und $\frac{1}{2}$ —1 Theil Aetzkalk erfolgen. Nun sind aber, wie bekannt, sowohl freie als auch die Chloralkalien, welche bei diesen Methoden gebildet werden, in hoher Hitze merklich flüchtig, und da bei den Aufschliessungen mit alkalischen Erden ein starkes und anhaltendes Glühen nothwendig wird, so können dadurch leicht Verluste entstehen. Es müssen deshalb, namentlich bei geringem Alkali-Gehalt solcher Silicate, Aufschliessungs-Methoden, welche geringere Hitzegrade erfordern, in Anwendung kommen.

Die Silicate sind im Allgemeinen nur dann mit Säuren aufschliessbar, wenn das Verhältniss der Atome SiO^2 zu den Basen sich wie 1:1 verhält, das heisst, wenn es Monosilicaté sind. Bei einer grossen Anzahl Silicaten, den Zeolithen, welche chemisch gebundenes Wasser enthalten, spielt dieses ebenfalls die Rolle einer Base. So ist z. B. Analcim, welcher die Zusammensetzung NaO , Al^2O^3 , 2HO 4SiO^2 hat, ein Monosilicat, denn er erhält auf vier Aequivalente SiO^2 : 1 Aequivalent NaO + 1 Aequivalent Al^2O^3 + 2 Aequivalente HO ; zusammen also vier Aequivalente Basen. In Folge dessen ist auch fein geriebener Analcim durch Salzsäure leicht aufschliessbar. Glüht man ihn aber, so gehen zwei Aequivalente HO weg und aus dem Monosilicat wird ein $\frac{2}{1}$ oder Bissilicat, welches, wie alle Bissilicate, von Säuren nicht oder nur unerheblich angegriffen wird. Ebenso wird der durch Salzsäure leicht zersetzbare Chabasit (KO , NaO , CaO) Al^2O^3 , 6HO , 4SiO^2 nach dem Glühen von dieser Säure nicht aufgeschlossen; weil er durch die Hitze von einem $\frac{1}{2}$ -Silicat in ein Bissilicat verwandelt wurde.

So kann man allgemein sagen, dass alle diejenigen Mineralien, welche, wie die meisten Zeolithe, durch Glühen in saure Silicate verwandelt, dadurch auch von Säuren unangreifbar werden; dagegen solche basische Silicate (wie die Granatgruppe), welche grosse Härte besitzen und darum nicht durch Säuren aufschliessbar sind, in der Hitze aber basisch bleiben, durch blosses Glühen leichter aufschliessbar gemacht werden können. Dies berücksichtigend, können viele an Alkalien arme Gesteine der Aufschliessung durch alkalische Erden überhoben werden.

Hätte man irgend ein basisches und von Salzsäure nicht zersetzbares Silicat, z. B. den Lepidolith (das Hauptmaterial für die Lithion-Gewinnung), auf seinen Alkali-Gehalt zu prüfen, so braucht

derselbe nur stark und anhaltend geglüht zu werden, um sich dann mit Leichtigkeit durch Salzsäure aufschliessen zu lassen. Auf diese Weise erhält man ohne Verlust alle im Lepidolith enthaltener Alkalien in Salzsäure gelöst, was deren weitere Bestimmung wesentlich erleichtert. Ebenso kann den granatartigen Mineralien, wie Epidot, Wernerit, Glaucolith, Idokras, Axinit, Granat, Turmalin etc., so wie den meisten Glimmern nach dem Glühen ihr Alkali-Gehalt durch Säuren entzogen werden. Diese einfache Aufschliessungsweise durch blosses Glühen der fein gepulverten Substanz ist daher zur Bestimmung der Alkalien in allen Silicaten, welche nicht mehr SiO^2 enthalten, als dem Monosilicat entspricht, ganz besonders empfehlenswerth.

Der Hauptgrund dieses Verhaltens liegt darin, dass die Kieselsäure in allen nicht im Feuer entstandenen Silicaten durch Glühen in einen specifisch leichteren und wenig dichten Zustand übergeht. Wird also ein basisches Silicat, welches nur vermöge seiner Cohäsion dem Angriff der Säuren Widerstand leistet, durch das Glühen in einen minder festen Zustand gebracht, so wird es von den Säuren mit Leichtigkeit zersetzt.

Aber auch die sauren Silicate verlieren, wenn (wie die allermeisten natürlichen Mineralien) nicht im Feuer entstanden, durch Glühen an Dichtigkeit; trotzdem widerstehen sie auch dann noch wie alle Bissilicate sehr energisch der Zersetzung durch Salzsäure. Dagegen wirkt concentrirte Schwefelsäure in der Siedehitze auf geglühte Bissilicate in der Regel weit mächtiger ein, als vor dem Glühen, so dass nachher oft ein völliges Aufschliessen gelingt. So wird auch der Kaolin, dessen Zusammensetzung durch die allgemeine Formel $\text{Al}^2\text{O}^32\text{SiO}^2$ dargestellt werden kann, nach mässigem Glühen schon von mittelstarker Schwefelsäure vollständig zersetzt. Nach heftigem Glühen dagegen wird derselbe noch viel schwerer als das ungeglühte Mineral von der Säure angegriffen. Diese letztere Eigenschaft beruht darauf, dass Thonerde, sowie alle übrigen Sesquioxyde (Eisenoxyd, Chromoxyd, Ceroxyd etc.) durch heftige Hitze sich zusammenziehen, also dichter werden, und darum der Auflösung durch Säuren einen sehr bedeutenden Widerstand entgegenstellen, während Kieselsäure, wie schon erwähnt, durch Glühen an Dichtigkeit verliert, mithin also auch ihre Verbindungen aufgelockert und dadurch leichter zersetzt werden können. Wird daher Kaolin schwach geglüht, so tritt nur jene, die Aufschliessung begünstigende Auflockerung ein, wogegen bei starkem Glühen die

Thonerde sich bedeutend zusammenzieht und dadurch die Zersetzbarkeit durch Säuren erschwert.

Alle diese Hilfsmittel sind bei der Bestimmung der Alkalien in basischen Silicaten zu berücksichtigen.

Für die alkalihaltigen Bis- und Trissilicaten, welche sich auch nach dem Glühen durch Salzsäure nicht vollständig zersetzen lassen, wie Feldspath, Basalt, etc. werden folgende beiden Wege zur Bestimmung der Alkalien angewandt.

Man übergiesst das Mineral in einer Platinschale mit Flusssäure und Schwefelsäure und verdunstet im Wasserbade zur Trockne, wobei man natürlich die der Gesundheit höchst nachtheiligen Flusssäure-Dämpfe durch Einsetzen der Schale in einen mit Asphalt bestrichenen Holzkasten, welcher mit einem bleiernen Abzugsrohre zur Ableitung der Dämpfe versehen ist, beseitigen muss.

Durch diese sehr lästige Operation erhält man schliesslich die Alkalien als schwefelsaure Salze in Lösung, während alle Kieselsäure als $\text{HF}|\text{SiF}|^2$ verflüchtigt wird. Eine andere, minder gefährliche, aber ebenfalls unbequeme Methode besteht darin, das fein geriebene, am besten gebeutelte Silicat mit ganz concentrirter Schwefelsäure in einer zugeschmolzenen, in ein Metallrohr eingelegten Glasröhre auf etwa 200 Grad zu erhitzen. Dieses Verfahren, welches auch zur Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten Anwendung findet (das aber durch das bequemere Aufschmelzen mit Borax ersetzt werden kann), ist wegen der Anwendung von Glas nicht besonders empfehlenswerth, weil letzteres fast immer an die Schwefelsäure etwas Alkali abgiebt, es sei denn, man könnte sich ein kali- und natronarmes Glas, welches hier und da gefertigt wird, verschaffen.

Ausser diesen beiden Methoden ist dann noch die bereits erwähnte Aufschliessungs-Methode mit Baryt oder Kalk in Gebrauch. Dieselbe bewirkt aber bei der erforderlichen sehr hohen Temperatur fast immer eine Verflüchtigung der Alkalien und ist darum nicht zu empfehlen.

Alle diese Uebelstände lassen sich aber leicht durch eine doppelte Aufschliessung umgehen. Schmilzt man ein Silicat, welches Kali und Natron enthält, einmal mit seinem 3—4fachen Gewicht kohlen-sauren Natrons (welches ganz kalifrei sein muss und am besten aus dem doppelkohlen-sauren Salz dargestellt wird), so kann man bei der Analyse alles Kali bestimmen. Schmilzt man dann eine gleiche Menge mit dem 4fachen Gewicht aus Weinstein bereitetem (natron-

freien) kohlensauren Kali, so lässt sich beim Verlauf der Analyse dann alles Natron ermitteln.

Es sei hierbei bemerkt, dass, um grosse Mengen von Kali von kleinen von Natron zu trennen, man die beiden Alkalien am besten mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft, dann die Salzmasse in wenig heissem Wasser löst und nachdem man so viel natronfreien essigsauren Kalk*) zugesetzt hat, als die Mineral-Probe wog, dem Ganzen das 3—4fache Volumen 95%igen Alkohol hinzufügt. Es wird dadurch fast alles Kali nebst dem Kalk als schwefelsaures Salz niedergeschlagen, während alles Natron mit sehr wenig Kali als essigsaures Salz in Lösung bleibt.

Um grosse Mengen von Natron von wenig Kali zu trennen, verwandelt man in Chloride und fällt das Kali als Weinstein nach § 12.

Man ersieht, dass bei dieser Aufschliessungs-Methode auch gleichzeitig die Ermittlung der anderen Basen vorgenommen werden kann; doch ist im Allgemeinen für letztere die Aufschliessung mit kohlensaurem Kalinatron die empfehlenswertheste, weil sie am leichtesten von Statten geht. Enthält ein Silicat nur eines der beiden Alkalien, so ist natürlich blos eine Aufschliessung mit dem kohlensauren Salz des anderen Alkalis erforderlich.

Bei den Aufschliessungen der Silicate ist die Regel, Platintiegel zu benutzen; enthält aber das Silicat solche Körper, welche eine Durchlöcherung des Tiegels befürchten lassen (Arsen und leicht schmelzbare Metalle), so muss ein Porzellantiegel angewandt werden. Sollte dieser von den kohlensauren Alkalien (namentlich dem schwerer schmelzbaren Kali) merklich angegriffen werden, so bleibt nichts übrig, als einen Silbertiegel oder, was bei der blossen Bestimmung der Alkalien ebenso gut ist, einen leichten eisernen Tiegel zu benutzen. Aus letzterem muss dann die Masse blos durch kochendes Wasser, nicht aber durch Säuren entfernt werden, was am besten gelingt, wenn man den Tiegel sammt Inhalt in kochendem Wasser längere Zeit verweilen lässt und dann mit einer Zange unter Abspritzen herausnimmt.

In dieser Weise können alle Silicate, welche nicht durch Säuren

*) Man prüft dies durch Glühen des Salzes im offenen Platintiegel. Nachdem so alle Essigsäure verbrannt, wird der Rückstand mit kohlensaurem Ammon befeuchtet und nochmals gelinde geglüht. Mit destillirtem Wasser angefeuchtet, darf er dann, auf rothes Lackmuspapier gelegt, keine bemerkenswerthe Bläuung hervorbringen.

leicht zersetzbar sind, aufgeschlossen werden. Ebenso lassen sich auch fluorhaltige Silicate zersetzen; dagegen muss Flussspath mit dem 4fachen Gewicht kohlen-sauren Natrons unter Zusatz von ebenso viel Kieselsäure, als die Substanz wog, geschmolzen werden, um dann alles Fluor in Lösung zu erhalten. Kryolith lässt sich schon im feingeriebenen Zustande durch längeres Kochen mit Kalkmilch so zersetzen, dass alles Fluor an Kalk gebunden wird und nach dem Ansäuern des ausgewaschenen Niederschlags mit Essigsäure als Fluorcalcium zurückbleibt und gewogen werden kann.

Die Spinelle, der Gahnit, der Korund, sowie geglühte Sesquioxide, wie Al^2O^3 , Fe^2O^3 etc., werden von kohlen-sauren Alkalien nur sehr wenig angegriffen. Besser gelingt die Aufschliessung mit Aetzkali im Silbertiegel, welche Methode namentlich auch für Titansäure und Zinnerz empfehlenswerth ist. Am leichtesten werden die vorgenannten Stoffe aber durch Schmelzen mit dem 4fachen Gewicht wasserfreiem Borax aufgeschlossen. Derselbe wirkt noch energischer als das für gleichen Zweck empfohlene, aber in der Anwendung unangenehme doppelt-schwefelsaure Kali.

Aus der in Salzsäure gelösten Schmelze kann die Borsäure durch Abdampfen mit Alkohol und Salzsäure vollständig genügend entfernt werden. Statt Borax kann auch ebensoviel entwässerte Borsäure angewandt werden.*)

Um Nichtmetalle, welche sich durch Säuren nicht auflösen lassen, sich aber beim Erhitzen verflüchtigen, wie Schwefel, Arsen und einige ihrer Verbindungen, in Lösung zu bringen, werden dieselben in einem Porzellantiegel mit 3 Theilen Kalisalpeter und 2 Theilen wasserfreiem kohlen-sauren Natron zusammengeschmolzen, wodurch sie zu den als Alkalisalze unflüchtigen Säuren oxydirt werden.

Dasselbe Verfahren ist auch zur Aufschliessung des Chromeisens, dessen Chromoxyd dadurch in Chromsäure übergeht, zu empfehlen.

*) Das Aufschliessen mit Borax ist für saure Silicate wenig zu empfehlen; dagegen eignet es sich zur Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten, alsdann muss aber der Schmelzprocess im Platintiegel unter Ueber-sitzen von Kohlensäure durch den Porzellandeckel geschehen. Ferner ist die Anwendung des Borax für Chromeisenstein sehr zu empfehlen, wobei man erst eine Mischung von 1 Theil Substanz mit 7 Theilen wasserfreiem Borax schmilzt, alsdann allmählich der Schmelze so viel kohlen-saures Natron zusetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet und schliesslich durch Zusatz von Alpeter alles Chrom in Chromsäure überführt, welche dann mit Wasser abgezogen wird.

Zur Aufschliessung sehr schwer durch Säuren oxydirbarer Schwefel- und Arsenmetalle, wie Kupferkies, Schwefelkies, Speiskobalt etc., hat sich mir folgende Mischung sehr gut bewährt. Auf 1 Gewichtstheil Mineral wägt man 4 Gewichtstheile KOCIO^5 , 3 Theile NaOCO^2 und 2 Theile NaCl ab, mischt alles gut durcheinander und erhitzt das Gemenge in einem Porzellantiegel langsam zum Glühen. Sobald die Masse ohne Schäumen fiesst, lässt man erkalten und behandelt dann entweder die ganze Schmelze mit Salzsäure oder kocht die Alkalisalze erst mit Wasser aus.

Die Methode hat den Vortheil, dass man in der späteren Lösung keine Salze der Stickstoffsäuren, sondern nur Chloride und Sulfate behält, welche nicht wie jene bei einigen Manipulationen, wie Einleiten von HS , Fällungen durch chromsaure oder oxalsaure Salze, Titirungen mit Iod etc., hinderlich sind. Ausserdem wird aber der Schwefel selbst in mässig fein geriebenem Mineral sehr rasch und auf das Vollständigste oxydirt, während bei der sonst üblichen Oxydation mit rauchender Salpetersäure oder Königswasser, welche sehr lästig ist, dies häufig nur durch öfteres Verdampfen zur Trockne zu bewerkstelligen ist. Auch wird durch Salpetersäure in der Regel nur ein Theil des Schwefels oxydirt, während der übrige als zusammengeballte Flocken zurückbleibt und dadurch seine Bestimmung sehr erschwert.

Liegt ein arsen- oder antimonreiches Mineral vor, so thut man gut, die Menge des im Schmelz-Gemisch enthaltenen kohlen-sauren Natrons zu verdoppeln, so dass auf 1 Theil Mineral 6 Theile NaOCO^1 4 Theile KOCIO^5 und 2 Theile NaCl kommen. Statt des kohlen-sauren Natrons kann auch ein nach gleichen Aequivalenten zusammengesetztes Gemisch von kohlen-saurem Kali und kohlen-saurem Natron in entsprechender Menge angewandt werden (geglühtes Seignette-Salz).

Bemerkenswerth ist, dass in vielen, namentlich negativen Schwefelmetallen auch durch Kochen mit Aetzkalilauge unter Einleiten von Chlor oder allmählichem Zusatz von Brom der Schwefel vollständig zu SO^3 oxydirt werden kann. Für das Schwefelarsen, Schwefelantimon und namentlich für das flüchtige Schwefelquecksilber ist dieser Weg ganz besonders zu empfehlen, weil diese Körper beim Schmelzen mit Oxydations-Mischungen sehr zum Detoniren geneigt sind und diese Methode auf nassem Wege nicht die Unannehmlichkeiten, wie die Oxydationen mit Salpetersäure, Königswasser oder Salzsäure mit chloresurem Kali besitzt.

Ist in Arsen- oder Antimonmetallen die Bestimmung des Schwefels Nebensache und handelt es sich vielmehr darum, das Arsen oder

Antimon von anderen Metallen zu scheiden, so thut man am besten, das Mineral mit 3 Theilen kohlen-sauren Natrons und 3 Theilen Schwefelblumen zu schmelzen.

Längt man die Schmelze dann mit Wasser aus, so geht alles Arsen, Antimon oder auch Zinn als Sulfosalz in Lösung, während die übrigen Metalle als Schwefel-Verbindungen ungelöst zurückbleiben und dann durch Salpetersäure unter Zusatz von chloresurem Kali oder besser durch Schmelzen mit der vorgenannten Oxydations-Mischung oxydirt werden können.

Durch Ansäuern der alkalischen Lösung können daraus Arsen, Zinn und Antimon als Schwefel-Verbindungen gefällt und, wie später beschrieben wird, bestimmt werden.

Dieses Verfahren hat die Annehmlichkeit, dass der Porzellantiegel von der Schmelze nicht im Mindesten angegriffen und durch die Schwefelsalze eine sehr genaue Trennung der genannten drei Körper von den übrigen Metallen bewirkt wird.

Dies sind etwa die Wege, welche zur Aufschliessung unlöslicher Körper eingeschlagen werden können; über die Wahl der anzuwendenden Methode für den speciellen Fall wird die qualitative Voruntersuchung das richtigste Urtheil abgeben.

§ 56.

Eintheilung der Metalle in Gruppen und Trennung der letzteren von einander.

Nachdem im vorigen Paragraph erörtert wurde, auf welche Weise unlösliche Stoffe durch Aufschliessung in Lösung gebracht werden können, handelt es sich nun darum, die Basen, welche in einer Lösung enthalten sind, zu trennen. Diese Trennung erfolgt, wie wir gleich sehen werden, gruppenweise; d. h. es werden durch ein und dasselbe Reagens mehrere Basen, welche zu einer charakteristischen Gruppe (wie z. B. alkalische Erden, eigentliche Erden etc.) gehören, gleichzeitig niedergeschlagen. Ehe ich aber diese Gruppen-Trennung bespreche, will ich noch eine kurze Bemerkung über die allgemeine Ausführung der Fällungen machen, weil gerade in dieser Beziehung oft recht fehlerhaft gearbeitet wird.

Bei allen Fällungen, sei es durch Einleiten eines Gases (HS, CO² etc.) oder Zusatz eines aufgelösten Reagens zu einer Flüssigkeit, kommt es vor allen Dingen darauf an, zu wissen, ob die Menge des zugesetzten Fällungsmittels zur vollkommenen Abscheidung ausreichend, respective im Ueberschuss vorhanden ist. Bei Einleitung von Schwefelwasserstoff kann man dies daran merken, dass die in einem Kolben

befindliche Flüssigkeit nach starkem Schütteln, unter Verschluss des Kolbenhalses, beim Wiederöffnen des Verschlusses deutlich nach dem Gase riechen muss, wenn genügend davon eingeleitet wurde.

Bei der ziemlich geruchlosen Kohlensäure und besonders bei dem flüssigen Reagentien ist dieses Mittel dagegen ungeeignet, und man hat vielmehr zu prüfen, ob ein paar Tropfen, welche vom Ganzen nach Zusatz des Fällungsmittels abfiltrirt werden, durch das letztere noch getrübt werden, was bei vollkommener Fällung nicht stattfinden darf. Die Probe giebt man dann wieder zum Ganzen zurück. Häufig, besonders bei sich leicht absetzenden Niederschlägen, kann man die Filtrations-Probe entbehren, wenn man ein paar Tropfen des Fällungsmittels an der Gefässwand herabrinnen lässt und beobachtet, ob sie eine Trübung der oberen klaren Flüssigkeitsschicht hervorbringen. In jedem Falle aber muss man sich davon überzeugen, dass man die genügende Menge Fällungsmittel angewandt und somit eine vollständige Fällung bewirkt hat. Allerdings giebt es einige Niederschläge, welche sich nicht sogleich nach Zusatz des Fällungsmittels trotz ihrer Unlöslichkeit bilden.

Immerhin aber genügen bei den in diesem Buche angegebenen Reagentien wenige Minuten, um die beabsichtigte Fällung zu bewirken und wo dies nicht der Fall (Weinstein), habe ich ausdrücklich längeres Absetzen anempfohlen.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass eine Fällung um so sicherer vollendet und die Filtration um so schneller ausführbar ist, je besser sich der Niederschlag abgesetzt hat. Ganz besonders aber gilt dies für feinkörnige Niederschläge (oxalsaurer Kalk, schwefelsaurer Baryt), welche, wenn sie vor dem Absetzen filtrirt werden, oft trübe durch das Filter gehen oder nachträglich im Filtrat Trübungen bewirken.

Das gute Absetzen wird meist durch Wärme oder Gegenwart anderer löslicher Salze (wie Salmiak bei Schwefelmetallen) erleichtert. Oft aber tritt es auch bei Ueberschuss des Fällungsmittels von selbst ein. Es ist deshalb das ängstliche Princip vieler Chemiker, nur gerade genügend viel Fällungsmittel anzuwenden, ebenso wenig als das verschwenderische Umgehen damit, welches besonders den Anfängern eigen ist, zu loben. Vielmehr gebe man als Regel stets so viel Fällungsmittel zu einer Flüssigkeit, dass ein Ueberschuss desselben in einer Filtrat-Probe leicht nachweisbar ist, ohne dass es zu stark prävalire. Fertigt man die Auflösungen der festen Reagentien in destillirtem Wasser im Verhältniss von 1:10 an, so erreicht man dies meist durch Anwendung von 10—20 CC. derselben; während von flüssigen Reagentien (Ammon, Salzsäure), wegen deren stärkerer

Man ersieht, dass dieses Verhalten gegen Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Umständen auch eine gewisse Gruppierung nach chemischen Aehnlichkeiten bewirkt und die Eintheilung der Metalloxyde in Alkalien, alkalische Erden, eigentliche Erden, Schwermetalle (welche Wasser bei Gegenwart verdünnter Säuren zersetzen), Ermetalle und gediegene Metalle (respective Sulfosäure-Bilder) ziemlich innehält. Doch erkennen wir schon in der ersten Gruppe das Magnesium als nicht zu den Alkalien gehörig, in der vierten das Uran, welches weit eher zu den Erden, als zu den Schwermetallen zu rechnen ist, als Ausnahmen. In der sechsten Gruppe finden wir gar das Quecksilber, welches eigentlich gar kein Sulfosäure-Bilder ist, sondern vielmehr zur fünften Gruppe gehört, da sein Sulfid ebenfalls in Schwefelammonium, ja streng genommen, auch in anderen Schwefelalkalien unlöslich ist.

Hierzu kommt noch, dass thatsächlich bisher in den analytischen Lehrbüchern das Quecksilber stets als Metall der fünften Gruppe (wegen der Unlöslichkeit seines Sulfids in Schwefelammonium) fungirt, so dass ich meine scheinbar ungerechtfertigte Einrechnung dieses Metalls in die sechste Gruppe kurz motiviren muss.

Das Quecksilber hat zwei Schwefelungsstufen, Hg^2S und HgS , wovon jedoch für analytische Zwecke stets die höhere HgS (durch Fällen einer verdünnten Quecksilberoxyd- oder Chlorid-Lösung mit Schwefelwasserstoff) die passendste ist. Das Quecksilbersulfid HgS ist, chemisch genommen, allerdings keine Sulfosäure, auch löst es sich nicht in Schwefelammonium oder reinen Schwefelalkalien. Der Analytiker aber muss gerade darauf bedacht sein, recht charakteristische Reactionen der Stoffe zu verwerthen; weil dadurch deren Scheidung ungemein erleichtert wird.

Das Quecksilbersulfid hat nun die eigenthümliche Eigenschaft, sich in Schwefelalkalien bei Gegenwart von Aetzkali leicht zu lösen, eine Eigenschaft, welche auch die Sulfosäuren der sechsten Gruppe besitzen. Gelangt nun das Quecksilber auf diesem Wege zur sechsten Gruppe, so wäre damit noch nichts gewonnen, wenn nicht seine sonstige Aehnlichkeit mit den Metallen der fünften Gruppe das Mittel böte, es mit grösster Leichtigkeit von den Metallen der sechsten Gruppe in einer bequem zu bestimmenden Form abzuscheiden. Dieses Mittel besteht darin, dass Quecksilbersulfid aus einer Schwefelkalium- und Aetzkali haltigen Lösung sofort durch Salmiakzusatz als reines HgS (welches nach dem Trocknen gewogen werden kann) abgeschieden wird, während die anderen Schwefelmetalle der sechsten Gruppe in

dem entstehenden Schwefelammonium natürlich gelöst bleiben. Der damit verknüpfte Vortheil für die Vereinfachung der Quecksilber-Bestimmung, welcher es ermöglicht, dasselbe sowohl von den Metallen der fünften als auch der sechsten Gruppe leicht zu scheiden, möchte wohl hinreichen, meine Einreihung des Quecksilbers in die sechste Gruppe zu rechtfertigen.

Denkt man sich nun eine Lösung, welche sämtliche der angeführten Metalle enthielte, so könnte man die einzelnen Gruppen derselben im Allgemeinen folgendermaassen trennen:

Zuerst leitet man in die saure Lösung unter Erwärmen einen Strom Schwefelwasserstoff ein; es werden dadurch die Metalle der fünften und sechsten Gruppe als Schwefel-Verbindungen gefällt. Man filtrirt den Niederschlag ab und digerirt ihn mit Schwefelkalium, dem man eine nicht zu geringe Menge Aetzkali zufügt, wodurch sämtliche Schwefelmetalle der sechsten Gruppe in Lösung kommen.

Das Filtrat, welches nach der Fällung durch Schwefelwasserstoff erhalten wurde, wird mit Ammoniak neutralisirt und Schwefelammonium zugesetzt, wodurch die Metalle der dritten und vierten Gruppe als Oxyde oder Schwefel-Verbindungen niedergeschlagen werden. Man filtrirt und digerirt den Niederschlag bei gelinder Erwärmung mit Kali. Es lösen sich darin nur die Metalloxyde der dritten Gruppe.

Das Filtrat, welches nach der Fällung mit Schwefelammonium erhalten wurde, enthält die Metalle der ersten und zweiten Gruppe. Kocht man dasselbe mit kohlensaurem Ammoniak, so werden nur die Metalle der zweiten Gruppe als kohlensaure Salze abgeschieden, während die der ersten Gruppe in Lösung bleiben.

Damit aber diese Trennungen der einzelnen Gruppen von einander möglichst genau ausfallen, sind noch einige Vorsichtsmaassregeln zu berücksichtigen, welche ich hier angebe.

Bei der Fällung der Körper durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung Sorge man dafür, dass die Lösung nicht zu stark sauer sei.

Was das Einleiten des Schwefelwasserstoffgases betrifft, so muss dies so lange in der kalten Flüssigkeit vorgenommen werden, bis dieselbe stark nach Schwefelwasserstoff riecht; darauf erwärmt man bis zum Kochen, und setzt das Einleiten des Gases dabei so lange fort, bis sich kein Niederschlag mehr bildet, und sich der Ueberschuss des zur Fällung nöthigen Schwefelwasserstoffgases durch den Geruch zu erkennen giebt. Unterliesse man das Erwärmen, so würden die Metalle der sechsten Gruppe nicht vollständig als Schwefelmetalle abgeschieden werden.

Bei der Fällung von Arsensäure-, Gold- und Platin-Verbindungen ist es zweckmässig, anstatt Schwefelwasserstoff einzuleiten, die Lösung mit mehrfach Schwefelammonium zu übersättigen. Dadurch werden alle Metalle der sechsten Gruppe, ausser Quecksilber, nebst denen der ersten und zweiten gelöst. Versetzt man darauf die Lösung nach dem Abfiltriren mit Salzsäure im Ueberschuss, so werden nur die betreffenden Schwefel-Verbindungen der sechsten Gruppe gefällt. Der durch Schwefelammonium erzeugte Niederschlag, welcher die Metalle der fünften, vierten und dritten Gruppe enthält, wird dann in Königswasser gelöst*) und die einzelnen Gruppen, wie beschrieben, getrennt.

War Phosphorsäure zugegen, so muss diese nach dem Ausfällen der Metalle der fünften Gruppe entfernt werden. In diesem Falle ist es nothwendig, die von den (durch Ansäuern) niedergeschlagenen Schwefel-Verbindungen der sechsten Gruppe abfiltrirte Lösung zu derjenigen Flüssigkeit, welche durch Auflösen des durch Schwefelammonium entstandenen Niederschlags in Königswasser erhalten wurde, hinzuzufügen.

In Betreff der Fällung der Metalle der vierten und dritten Gruppe durch Schwefelammonium ist zu bemerken, dass das Schwefelnickel nicht ganz unlöslich in dem Fällungsmittel ist. Man thut deshalb gut, nach vollendeter Fällung das Filtrat mit Essigsäure anzusäuern, wodurch sich alles Schwefelnickel in demselben nebst etwas freiem Schwefel ausscheidet. Der Niederschlag wird abfiltrirt und zu dem vorher erhaltenen hinzugefügt.**)

*) Bei Gegenwart von Silber wendet man Salpetersäure an.

**) Bei Gegenwart von Chromoxyd ist es besser, die Lösung, welche die Metall-Verbindungen der ersten vier Gruppen enthält, mit Aetzkali zu übersättigen, darauf etwas Brom-Wasser hinzuzufügen und zu erwärmen. Es geht dadurch alles Chromoxyd in Chromsäure über. Nachdem die Flüssigkeit rein gelb geworden ist, übersättigt man mit Salpetersäure und erwärmt, bis Alles gelöst ist. Darauf fügt man nach dem Erkalten Bleizucker-Lösung hinzu und fällt dadurch sämmtliche Chromsäure aus. Nach dem Abfiltriren des Niederschlags fällt man das im Filtrat befindliche Blei durch Schwefelwasserstoff aus, filtrirt dieses ab und behandelt das Filtrat, wie vorher angegeben. Selbstverständlich müssen bei diesem Verfahren die Alkalien in einer besonderen Portion bestimmt werden. Die Menge der Chromsäure wird in dem (zuerst mit salpetersaurem, dann mit reinem Wasser auszuwaschenden) Bleiniederschlage nach § 27 ermittelt. Andere Oxydations-Methoden des Chromoxyds in kalischer Lösung, wie die mittelst Bleisuperoxyd, fand ich ungenauer, weil selbst bei anhaltendem Kochen nie eine vollständige Ueberführung in Chromsäure erfolgt.

Das anzuwendende Schwefelammonium muss eine gelbe Farbe haben und kohlenstofffrei sein; auch ist bei der Trennung der Metalle der dritten und vierten Gruppe von denen der ersten beiden Gruppen beim Filtriren der Luftzutritt durch Verdecken des Trichters mit einer Glasplatte möglichst zu vermeiden. Beachtenswerth ist, dass Salmiak die Fällung der Schwefelmetalle wesentlich beschleunigt und bei Anwendung von Schwefelammonium die Mitfällung alkalischer Erden verhindert.

Endlich bemerke ich noch, dass die Fällung der Metall-Lösungen der zweiten Gruppe durch kohlenstoffsaures Ammoniak bei Gegenwart von Salmiak in der Siedehitze geschehen muss, und dass man zweckmässig das Fällungsmittel mit etwas Ammoniak versetzen kann. Bei Gegenwart von viel Magnesia muss der Niederschlag nochmals in Salzsäure gelöst und gefällt werden. Sollen die Alkalien nicht bestimmt werden, so thut man gut, so viel essigsäures Natron zuzusetzen, dass dadurch alle Ammonsalze (ausser AmOCO^2) in essigsäure übergehen. Es werden dann Baryt, Strontian und Kalk, deren Carbonate in AmCl etwas löslich sind, durch kohlenstoffsaures Ammon bei Gegenwart von essigsäurem Ammon ganz vollständig gefällt.

§ 57.

Entfernung und Bestimmung derjenigen Stoffe, welche die Trennung der Basen erschweren.

Ehe wir zu den einzelnen Trennungs-Methoden der Basen übergehen, will ich diejenigen Stoffe angeben, welche, weil sie diese Trennungen beeinflussen oder erschweren, theils vor Beginn der einzelnen Gruppen-Trennungen, theils *in medias res*, d. h. im Laufe der Untersuchung entfernt werden müssen.

Diese Körper sind vorzugsweise: die Kieselsäure, Titansäure, Phosphorsäure, Oxalsäure, Cyan-Verbindungen und einige nicht unzersetzt flüchtige organische Substanzen.

Zur Entfernung der Kieselsäure und Titansäure aus Lösungen werden letztere mit Salzsäure angesäuert, darauf bis zur körnigen Trockne im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Wasser und Salzsäure behandelt, und nochmals zur Trockne verdampft. Behandelt man diesen Rückstand wieder mit Salzsäure und Wasser, so bleiben Kieselsäure und Titansäure ungelöst. Man kann diese abfiltriren, trocknen und glühen und ihrem Gewichte nach

bestimmen. *) Sind beide Körper gleichzeitig zugegen, so kann man erst das Gesamtgewicht beider feststellen, dann aus dem Glührückstande die Titansäure durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure ausziehen und die ungelöst gebliebene Kieselsäure, wie vorher, ihrem Gewichte nach bestimmen. Die Gewichts-differenz beider Glühungen giebt dann die Menge der Titansäure**) an. Vgl. auch § 31.

Die Entfernung der Blausäure und Oxalsäure wird erst dann nöthig, wenn solche Metalloxyde, welche durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung fällbar sind, bereits durch dieses Fällungsmittel niedergeschlagen wurden. Blausäure und Cyanide zerstört man durch Erhitzen der trocknen Substanz mit concentrirter Schwefelsäure oder Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali. Oxalsäure beseitigt man ebenso, oder durch Kochen mit Chlorwasser. Nichtflüchtige organische Substanzen werden durch Schmelzen mit Salpeter und Soda zerstört.

Die Entfernung der Phosphorsäure, welche ebenfalls erst nöthig wird, wenn die aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle bereits abgeschieden sind, ist unter Umständen, namentlich bei Gegenwart von Sesquioxiden (Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd) etwas schwieriger. Es ist eine charakteristische Reaction der Sesquioxide aus heisser, essigsaurer Lösung, vollständig niedergeschlagen zu werden und diese Fällbarkeit ist um so vollständiger, je neutraler und verdünnter die Flüssigkeit ist und je länger man kocht. Auf diese Weise gelingt es, aus einer Flüssigkeit, welche sämtliche Metalle der ersten vier Gruppen (Alkalien, alkalische Erden, eigentliche Erden und Erzmalle), welche durch HS in saurer Lösung nicht fällbar sind, alle Sesquioxide (namentlich Thonerde, Eisenoxyd und Chromoxyd) durch Uebersättigen ihrer möglichst neutralen Lösung mit essigsauerm Natron im Sieden abzuscheiden, während die Monoxyde der übrigen Metalle, so wie auch Eisenoxydulsalze ungelöst bleiben.

Enthielt nun eine solche Flüssigkeit gleichzeitig Phosphorsäure, so wird auch diese mit den Sesquioxiden niedergeschlagen und zwar vollständig, wenn die Menge der letzteren zur Bildung des Phosphates der allgemeinen Formel $R^2O^3PO^5$ ausreichend ist.

*) Wegen der starken Wasseranziehung der geglühten Kieselsäure ist es zweckmässig, dieselbe im Exsicator erkalten zu lassen.

**) Die titansäurehaltigen Mineralien schliesst man am besten mit Kalihydrat im Silbertiegel auf. Die Entfernung derselben, sowie der Kieselsäure wird am besten immer gleich nach erfolgter Aufschliessung vorgenommen.

Benutzen wir nun diese Verhältnisse, so fällt uns einerseits die Aufgabe zu, die Phosphorsäure vollständig abzuscheiden, andererseits aber sie auch von den mitfallenden Sesquioxiden zu trennen.

Hinsichtlich der Abscheidung der Phosphorsäure ist zu bemerken, dass sie am besten bei Anwesenheit von Eisenoxydsalzen in der vorher beschriebenen Weise (Uebersättigen der kochendheissen, möglichst neutralen und nicht zu concentrirten Lösung mit essigsauerm Natron) gelingt. Es sind aber hierbei zwei Fälle denkbar: entweder reicht das in der Flüssigkeit vorhandene Eisenoxyd zur vollständigen Fällung aus oder nicht. Welcher Fall vorliegt, sieht man an der Fällung selbst, insofern sie bei unzureichendem Eisengehalt weiss, bei genügendem dagegen rothbraun ausfällt. Fehlt, danach beurtheilt (also bei weissem Niederschlage) Eisenoxyd, so hat man nur nöthig, während des Kochens tropfenweise so viel Eisenchlorid-Lösung zuzufügen, bis die Farbe des Niederschlags deutlich röthlich oder braun geworden ist.

Andererseits kann man aber, um zu grosse Niederschläge zu vermeiden, auch bei (im Vergleich zur Phosphorsäure) sehr überwiegendem Eisenoxyd-Gehalt, erst das in Lösung befindliche Eisenoxyd (am besten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff oder Zusatz von HS Wasser) grösstentheils reduciren und dann die Fällung der Phosphorsäure durch Uebersättigen der heissen Flüssigkeit mit essigsauerm Natron vornehmen. Fällt alsdann in Folge zu starker Reduction der Niederschlag weiss aus, so fügt man einige Tropfen Chlorwasser hinzu, bis er die röthliche Farbe zeigt.

Auf diese Weise fällt, wie bereits bemerkt, sowohl sämtliche Phosphorsäure, als auch alles Eisenoxyd und die Thonerde nieder; letztere um so vollständiger, je neutraler die Flüssigkeit war. Man thut deshalb gut, die ursprüngliche Lösung so weit mit Ammon zu versetzen, bis eine kleine bleibende Trübung entsteht; alsdann diese mit ein paar Tropfen Salzsäure zu beseitigen, hierauf mit essigsauerm Natron, oder falls die Alkalien bestimmt werden sollen, mit essigsauerm Ammon zu übersättigen und zum Sieden zu erhitzen. Der Niederschlag wird heiss abfiltrirt (am besten durch das Saugfilter) und alsdann mit heissem Wasser, dem man einige Tropfen essigsaueres Ammon zusetzt, so lange ausgewaschen, bis das Durchlaufende, auf Platina verdampft, keinen Rückstand mehr hinterlässt.

Um nun die in dem Niederschlage enthaltenen Sesquioxide zu bestimmen, müssen wir sie von der Phosphorsäure trennen. Hierbei handelt es sich aber (wenn wir die Gegenwart von Chrom und Uran als den weit selteneren Fall zunächst ausschliessen) eigentlich nur

um die Trennung und Bestimmung der Thonerde und Phosphorsäure, nicht aber um eine Eisen-Bestimmung; weil letztere in Folge des gemachten Zusatzes von Eisenchlorid oder theilweiser Fällung des Eisens zwecklos wäre; andererseits aber auch, wie wir früher § 19 gesehen, der Eisengehalt leicht in besonderer Probe auch bei Anwesenheit von Phosphorsäure ermittelt werden kann.

Zu diesem Zwecke löst man den Niederschlag in etwas Salzsäure, fügt etwas Schwefelkalium oder auch schwefligsaures Natron zur Reduction des Eisenoxyds hinzu und übersättigt stark mit Kali. Dadurch wird alles Eisen abgeschieden, während alle Phosphorsäure nebst Thonerde gelöst bleiben. Will man nun bloß die Phosphorsäure abscheiden, ohne sie zu bestimmen, so fügt man gleich zu dieser Fällung etwas Barytwasser hinzu und filtrirt die nun frei von Phosphorsäure in Lösung gebliebene Thonerde ab. Man wäscht den Rückstand mit kalihaltigem Wasser heiss aus und bestimmt im Filtrat die Thonerde nach § 51. Will man dagegen auch die Phosphorsäure bestimmen, so filtrirt man das Eisen zunächst ab, fällt im Filtrat die Phosphorsäure durch Baryt und bestimmt den abfiltrirten phosphorsauren Baryt nach § 50. Das Filtrat enthält dann die Thonerde frei von Phosphorsäure und wird zur Bestimmung der letzteren nach § 51 behandelt.

Enthielt der Niederschlag auch Chromoxyd, so verfährt man mit ihm ganz ähnlich, nur dass man keinen Baryt-Zusatz macht, sondern das kalische Filtrat mit unterchlorigsaurem Natron oder Bromwasser kocht, um alles Chrom in Chromsäure überzuführen. Ist dies geschehen und es handelt sich lediglich um die Chrom-Bestimmung, so fällt man die Chromsäure daraus nebst Phosphorsäure durch Chlorbaryum und bestimmt sie, unbeschadet der letzteren, im Niederschlage nach § 26 resp. 27.

Soll dagegen die Phosphorsäure bestimmt werden und ist noch Thonerde zugegen, so ist es am einfachsten, die kalische Lösung, welche bereits mit Brom behandelt, alles Chrom als Chromsäure enthält, mit etwas Wasserglas-Lösung zu versetzen und dadurch sämtliche Thonerde als Silicat frei von Phosphorsäure zu fällen. Man filtrirt sie ab, löst in wenig Salzsäure, verdampft die Lösung zur Trockne, um die Kieselsäure abzuscheiden und bestimmt nach Wiederauflösung des Rückstandes in verdünnter Salzsäure die Thonerde nach § 51.

Die Phosphorsäure, welche nach Abscheidung der Thonerde mit der Chromsäure in der kalischen Lösung blieb, wird nun in folgender

Weise abgetrennt. Man neutralisirt mit Salzsäure, fügt eine Auflösung von Chlormagnesium in Salmiak und Ammoniak (Magnesia-mixtur) hinzu, macht mit Ammon noch stärker alkalisch, erwärmt zum Sieden und fällt so alle Phosphorsäure als Magnesia-Doppelsalz aus. In dem abfiltrirten und mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschenen Niederschlage bestimmt man sie dann nach § 50.

Die im Filtrat enthaltene Chromsäure kann man zwar ohne Fällung nach § 26 titriren, besser ist es jedoch, dieselbe durch Chlorbaryum abzuscheiden und alsdann nach § 27 zu bestimmen.

Von Uranoxyd trennt man die Phosphorsäure wie von Eisenoxyd und zwar durch Reduction der salzsauren Lösung mit Kupferspähen. Spült man die Flüssigkeit nebst etwa sich ausscheidendem phosphorsauren Uranoxydul von den Spähen ab und übersättigt mit Kali, so bleibt alles Uran als Oxydul zurück, während Phosphorsäure in Lösung übergeht und dann, wie angegeben, bestimmt wird.

Nachdem wir im Vorigen gesehen, auf welche Weise die Phosphorsäure von den Sesquioxiden und durch Fällung mit Eisenoxydsalzen in essigsaurer Lösung von allen monoxydischen Basen der ersten vier Gruppen getrennt werden kann, bleibt nur noch zu bemerken, dass sie von den mit HS in saurer Lösung fällbaren Metallen der fünften und sechsten Gruppe durch dieses Fällungsmittel zu trennen ist und deshalb ihre Entfernung erst dann nöthig wird, wenn solche Metalle bereits abgetrennt sind.

Sind endlich nur solche Metalle mit Phosphorsäure in Lösung, welche durch Schwefelammonium als Sulfide abgetrennt werden (also die Gruppen 4 und 5), so kann man dieses Reagens dazu benutzen, dieselben auszufällen und im Filtrat durch Magnesiainmixtur die Phosphorsäure abscheiden. Auch bei Gegenwart der Alkalien, nicht aber bei Anwesenheit von Magnesia, so wie der Metalle der zweiten und dritten Gruppe ist diese Trennung anwendbar.

Schliesslich sei bemerkt, dass es zumeist für die Bestimmung der Basen der ersten bis fünften Gruppe sehr zweckmässig ist, alles Chrom schon durch die Aufschliessung in chromsaures Kali überzuführen und als solches von den Basen zu trennen. Oft lässt sich die Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure auch auf nassem Wege und zwar in saurer Lösung erreichen, wenn man die Substanz mit starker Salpetersäure in einer Porzellanschale gelinde erwärmt und zeitweise etwas chlorsaures Kali hinzufügt, wobei man zweckmässig das Ganze mit einem Trichter bedeckt. Uebersättigt man dann mit Kali, so geht alles Chrom in Lösung. Filtrirt man dieses ab

und fügt Salmiak hinzu, so fällt etwa mitgelöste Thonerde aus. W Blei zugegen, so kann man es gleich durch Ansäuern mit Salpetersäure und übersättigen mit essigsäurem Natron als Chromat abscheiden eventuell auch alle Chromsäure auf diese Weise (durch Bleizuckerlösung) ausfällen.

§ 58.

Trennung und Bestimmung der Basen der ersten Gruppe (Kali, Natron, Ammoniak, Magnesia.)

Sind alle vier Basen der ersten Gruppe in einer Lösung vorhanden, so kann folgendermaassen gearbeitet werden. Man versetzt die Flüssigkeit mit einer ziemlich concentrirten Auflösung von Aetzbaryt*) in Wasser und kocht längere Zeit; es wird dadurch einerseits alles Ammoniak verjagt, welches auf die in § 11 beschriebene Weise bestimmt werden kann, andererseits alle Magnesia ausgefällt. Man filtrirt und wäscht mit heissem Wasser aus, löst die im Niederschlage enthaltene Magnesia in Schwefelsäure und bestimmt sie nach § 52.

Das Filtrat, welches ausser Kali und Natron lösliche Barytsalze enthalten kann, wird zum Sieden erwärmt und der Baryt durch Schwefelsäure ausgefällt. Nach dem Abfiltriren fügt man zur Lösung noch etwas Schwefelsäure hinzu und verdampft in einer gewogenen Platinschale zur Trockene, glüht den Rückstand gelinde, wobei man von Zeit zu Zeit ein Stückchen kohlen-saures Ammoniak zusetzt und wägt nach dem Erkalten die Schale nebst ihrem Inhalt. Nach Abzug des Gewichtes der Schale erfährt man das der schwefelsauren Salze, von Kali und Natron. Man löst dieselben in Wasser auf, spült die Lösung aus der Schale in ein Becherglas und bestimmt durch Titriren mit Chlorbaryum-Lösung nach § 53 die Menge der in den Salzen enthaltenen Schwefelsäure.

Man hat sonach zwei Angaben:

- 1) das Gewicht der schwefelsauren Salze von Kali und Natron, und
- 2) das Gewicht der darin enthaltenen Schwefelsäure.

Daraus lässt sich die Menge des Kalis und Natrons berechnen wie folgt:

*) Der Aetzbaryt muss frei von Alkalien sein, was leicht daran zu erkennen ist, dass das Filtrat einer mit reiner Schwefelsäure gefüllten Probe auf Platina beim Verdampfen und Glühen keinen bemerkenswerthen Rückstand hinterlassen darf.

Zieht man das Gewicht der Schwefelsäure von dem Gesamtgewicht der beiden schwefelsauren Salze ab, so bleibt als Rest das Gesamtgewicht des Kalis und Natrons in der Verbindung. Es mag dies durch die Gleichung:



worin G das Gesamtgewicht der Salze, SO^3 das der darin enthaltenen Schwefelsäure bezeichnet, ausgedrückt werden.

Wenn man bedenkt, dass je 47,11 Gewichtstheile KO 40 Gewichtstheile SO^3 bedürfen, um schwefelsaures Kali zu bilden, und ebenso 31 Gewichtstheile NaO sich mit 40 Gewichtstheilen SO^3 zu schwefelsaurem Natron verbinden; so muss die unbekannte

Menge Kali (x) sich mit $\frac{40}{47,11} \cdot x$ und die unbekannte Menge Natron (y) mit $\frac{40}{31} \cdot y$ Gewichtstheilen Schwefelsäure verbunden haben. Mithin

lässt sich das Gesamtgewicht der schwefelsauren Salze durch die Gleichung:

$$G = x + y + \frac{40}{47,11} \cdot x + \frac{40}{31} \cdot y$$

ausdrücken, oder wenn man die constanten Factoren in Decimalbrüche verwandelt, so ist:

$$G = x + y + 0,85x + 1,29y \cdot \text{(I)}$$

Da nun das Gesamtgewicht des Kalis und Natrons:

$$x + y = G - \text{SO}^3 \text{ war (II),}$$

so lässt sich aus Gleichung I und II, x und y oder die unbekannte Menge Kali und Natron berechnen.

Führt man diese Berechnung aus, so erhält man

$$\text{für Natron: } y = \frac{1,85 \cdot \text{SO}^3 - 0,85 \cdot G}{0,4387}, \text{ und}$$

$$\text{für Kali: } x = G - (\text{SO}^3 + y).$$

Ein Zahlenbeispiel mag dies erläutern:

Angenommen das Gewicht des schwefelsauren Kalis und Natrons (G) betrage 1,581 Grm.

Die durch Chlorbaryum-Titrirung ermittelte Menge der Schwefelsäure sei $\text{SO}^3 = 0,80$ Grm.,

so ist das Gewicht des in der Verbindung enthaltenen Natrons:

$$y = \frac{1,85 \cdot 0,80 - 0,85 \cdot 1,581}{0,4387} = 0,310 \text{ Grm.}$$

und das des Kalis:

$$x = 1,581 - (0,80 + 0,310) = 0,471 \text{ Grm.}$$

Addirt man die gefundene Menge Schwefelsäure, welche 0,8 Grm.

betrug, zur berechneten Menge Kali und Natron hinzu, so ist die Summe:

0,80
0,31
0,471

1,581

also genau wieder das Gewicht der schwefelsauren Salze.

Bestimmt man blos Kali, Natron und Magnesia, so kann man auch folgendermaassen verfahren:

Die Lösung, welche Kali, Natron, Ammon und Magnesia enthält, wird mit Schwefelsäure zur Trockne abgedampft; der Rückstand gelinde geglüht und gewogen. Er besteht aus KOSO^3 , NaOSO^3 und MgOSO^3 . Man löst ihn hierauf in Wasser und rührt durch klare Aetzbarytlauge siedend alle Schwefelsäure und Magnesia aus. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser ausgewaschen und in gemessener Normal-Salzsäure die darin enthaltene Magnesia gelöst und alkalimetrisch durch Zurücktitriren mit Ammon nach § 8 bestimmt. Hierauf fügt man etwas Schwefelsäure hinzu, um etwa in der Flüssigkeit enthaltene Barytspuren zu beseitigen. Entsteht dadurch ein bemerkenswerther Niederschlag, so ist dieser abzufiltriren und der schwefelsaure Baryt als solcher zu glühen und zu wägen. Der dadurch gefundene Baryt ist dann als äquivalente Magnesiamege von der gefundenen abzuziehen.

In das Filtrat, welches Kali, Natron und Aetzbaryt enthält, wird zunächst Kohlensäure zur Entfernung des Baryts eingeleitet, und nach dem Abfiltriren desselben Kali und Natron alkalimetrisch mit Salzsäure bestimmt. Die Salzsäuremenge ist äquivalent der an KO und NaO gebundenen SO^3 .

Man hat sonach folgende Angaben:

- 1) Gewicht der schwefelsauren Salze von Kali, Natron und Magnesia (direct gewogen).
- 2) Gewicht der Magnesia, respective von MgOSO^3 (berechnet).
- 3) Gewicht von KOSO^3 und NaOSO^3 (berechnet).
- 4) Gewicht der an KO und NaO gebundenen SO^3 (berechnet).

Aus den Angaben 3 und 4 kann man mithin, wie vorher gezeigt wurde, die Menge von Kali und Natron berechnen.

Bei den beiden beschriebenen Methoden wird die Magnesia als Hydrat abgeschieden; da aber gefälltes Magnesiahydrat wegen seiner gelatinösen Beschaffenheit ziemlich schlecht wasch- und filtrirbar ist, so empfehle ich dieselbe nur in solchen Fällen, in denen die zu

bestimmende Magnesia voraussichtlich $\frac{1}{4}$ Grm. nicht übersteigt. Ist die Magnesiamege bedeutender, so ist es geeigneter, dieselbe aus der mit Salmiak und Ammon versetzten Lösung mit phosphorsaurem Ammon zu fällen und nach § 52 zu bestimmen.

Hatte man Magnesia durch phosphorsaures Ammon beseitigt und will im Filtrat Kali und Natron bestimmen, so muss daraus erst die Phosphorsäure durch Ansäuern mit Essigsäure und Kochen mit etwas Eisenchlorid entfernt werden.

Die von dem Eisenniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit kann dann direct mit Schwefelsäure, oder falls sie keine Schwefelsäure enthält, mit Salzsäure zur Trockne verdampft werden.

Es leuchtet ein, dass ein Gemisch von Chlorkalium und Natrium, wenn es durch Glühen frei von allen flüchtigen Substanzen gemacht worden, sich ebenfalls wie das der Sulfate indirect bestimmen lässt; sobald man einerseits das Gewicht von KCl und NaCl , andererseits durch Titriren mit Silber nach § 47 den Gesamt-Chlorgehalt der beiden Salze ermittelt.

Die Bestimmung der Alkalien als Chloride hat sogar viele Vortheile gegenüber der als Sulfate. Man ist leicht im Stande, neutrale Chloride durch Abdampfen und schwaches Glühen zu erhalten; wogegen die beim Abdampfen mit Schwefelsäure sich bildenden sauren schwefelsauren Salze viel schwieriger in neutrale Sulfate zerlegbar sind. Ferner verursacht schwefelsaures Ammon beim Abdampfen ein Spritzen, welches eine Quelle von Verlusten werden kann. Endlich ist die Bestimmung des Chlors durch Silber eine der schönsten und genauesten maassanalytischen Methoden und kann ohne alle Filtrationen direct mit dem Salzgemisch vorgenommen werden.

Aus diesen Gründen ist die Bestimmung als Chloride sehr empfehlenswerth, um so mehr, als auch vorhandene SO^3 oder PO^5 durch Chlorbaryum und kohlensaures Ammon, welches den Barytüberschuss entfernt, leicht mit einer einzigen Filtration beseitigt werden können. Sollen Kali, Natron und Magnesia als feste Salze gewogen werden, so ist nur die Form der Sulfate dazu geeignet; weil, wie bekannt, Chormagnesium beim Trocknen nicht ohne bedeutenden Chlorverlust wasserfrei gemacht werden kann. Ist aber Magnesia nicht zugegen oder durch phosphorsaures Ammon getrennt worden, und man beabsichtigt Kali und Natron indirect zu bestimmen, so ist die Form der Chloride (Abdampfen mit Salzsäure nach Entfernung aller Phosphorsäure und Schwefelsäure) die geeignetste.

Es sei hier gleich erwähnt, dass die indirecte Bestimmung

von Kali und Natron, so wie überhaupt alle indirecten Analysen nur dann anzuwenden zweckmässig sind, wenn die Mengen der beiden Körper ziemlich gleiche sind; oder doch wenigstens die Quantität der einen die der anderen nicht um mehr als das fünffache übertrifft. Ferner verlangen alle mit Wägung verknüpften indirecten Analysen, dass die beiden Körper in reinem Zustande gewogen werden. Sind alle diese Bedingungen gegeben, so zeichnen sich die indirecten Analysen durch grosse Einfachheit und scharfe Resultate aus.

Die Berechnung indirecter Analysen habe ich etwas vereinfacht und verweise deshalb auf die im Anhang dieses Buches darüber befindliche Tabelle der constanten Factoren.

In den meisten Fällen ist es erforderlich, Kali und Natron nicht indirect als Chloride oder Sulfate zu bestimmen, sondern sie factisch von einander zu trennen. Dies gelingt am besten durch Fällung des Kalis als Weinstein, wobei man nach § 12 verfährt. Das Natron kann im Filtrat entweder durch Kieselflussssäure niedergeschlagen oder durch Abdampfen mit Salzsäure als NaCl gewogen werden.

Die Magnesia muss jedoch stets vorher durch Aetzbaryt oder phosphorsaures Ammon beseitigt werden; auch dürfen keine andere Säuren, als HCl, NO^5 und AcO^3 in der Flüssigkeit vorhanden sein.

Es braucht wohl nicht erwähnt zu werden, dass bei allen diesen Methoden das Ammon durch Austreiben mittelst Baryt oder Kali in besonderer Portion nach § 11 bestimmt wird. Jedoch will ich daran erinnern, dass man in einer Flüssigkeit, welche grössere Mengen von Ammoniaksalzen enthält, das Ammon durch blosses Auskochen mit einer gemessenen Menge Probekali bestimmen kann, ohne die Ammondämpfe besonders aufzufangen, wie dies ausführlich am Schluss des § 11 beschrieben ist. Natürlich dürfen alsdann nur die Alkalien und die in § 11 genannten Säuren zugegen sein.

§ 59.

Trennung der Basen der zweiten Gruppe.

(Baryt, Strontian und Kalk.)

Die Trennung des Baryts von Strontian und Kalk ist mit keinen besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Man kann die Lösung der drei Salze mit einer Mischung von 1 Theil schwefelsaurem und 2 Theilen kohlensaurem Kali kochen, wodurch aller Baryt als schwefelsaure, also in Salzsäure unlösliche Verbindung, Strontian und Kalk dagegen als kohlensaure, mithin in Salzsäure leicht lösliche Salze

abgeschieden und so von dem Baryt getrennt werden können. Der schwefelsaure Baryt ist dann zu trocknen, zu glühen und zu wägen. Um diese Gewichts-Analyse zu vermeiden, könnte man auch erst alle drei Basen als kohlen saure Salze fällen, was am besten heiss mit kohlen saurem und freiem Ammoniak und bei Gegenwart von viel Salmiak unter Zusatz von essigsäurem Natron geschieht, den ausgewaschenen Niederschlag alsdann in gemessener Normal-Salzsäure lösen, die Kohlensäure wegkochen und diese Lösung halbiren. Die eine Hälfte wird mit Lackmus gefärbt und mit $\frac{1}{2}$ -Ammon auf Blau zurücktitirt, wodurch die Menge der zur Sättigung der drei Carbonate erforderlichen Salzsäure gefunden wird. Wenn man nun die andere Hälfte der salzsauren Lösung mit 2 Theilen kohlen saurem und 1 Theil schwefelsäurem Kali kocht und den Niederschlag, welcher nun allen Baryt als BaOSO^3 enthält, wiederum mit gemessener Normal-Salzsäure übergiesst und die zur Sättigung erforderliche Säuremenge wie vorher bestimmt, so ist die Differenz beider Säuremengen dem kohlen sauren Baryt äquivalent, also die Menge des Baryts gefunden.

Es ist wohl einleuchtend, dass wenn nur Baryt und Kalk oder Baryt und Strontian, nicht aber alle drei Basen gleichzeitig vorhanden waren, bei dem eben erwähnten Verfahren durch die zweite Titirung auch Kalk respective Strontian ermittelt wird.

Man kann aber auch, und dies ist für die Maassanalyse meist das geeignetste, den Baryt direct bestimmen und von Kalk und Strontian trennen. Dies geschieht durch Fällung als Chromat in ammoniakalischer, salmiakhaltiger Lösung. Die Einzelheiten dieser Bestimmung habe ich im § 27 bereits beschrieben; weshalb ich hier darüber hinweggehe. Eine andere Methode habe ich § 54 beschrieben.

Auch durch Kieselflussssäure kann Baryt von Strontian und Kalk getrennt werden, diese Trennung ist aber zur Barytbestimmung auf maassanalytischem Wege nicht geeignet.

Die Trennung und Bestimmung des Baryts ist also, wie aus dem Gesagten hervorgeht, bei Gegenwart von Strontian und Kalk nicht besonderen Schwierigkeiten unterworfen.

Anders verhält es sich mit der Trennung von Strontian und Kalk. Diese beiden Körper konnten bisher nur nach zwei ziemlich umständlichen Methoden getrennt werden.

Nach dem einen Verfahren, welches von Stromeyer herrührt, werden beide mit Salpetersäure zur Trockne verdampft; war Chlor zugegen, so muss der Rückstand nochmals in wenig Wasser gelöst und mit Salpetersäure wiederum zur Trockne verdampft werden,

und dies so oft bis alles Chlor ausgetrieben ist. Die salpetersauren Salze werden dann mit absolutem, mit Aether versetztem Alkohol übergossen, wodurch nur der salpetersaure Kalk, nicht aber der Strontian gelöst wird. Diese Trennung ist aber nicht ganz zuverlässig und wie leicht einzusehen, sehr, umständlich.

Die andere, entschieden bessere, aber ebenfalls unbequeme Methode rührt von H. Rose her. Sie beruht darauf, dass schwefelsaurer Strontian in einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammon unlöslich; Gips dagegen löslicher als in Wasser, aber immerhin ziemlich schwerlöslich ist. Aus diesem letzteren Grunde verlangt die Methode immer eine grosse Flüssigkeitsmenge, sehr viel Ammonsalze, welche die nachherige Fällung des Kalks erschweren, und ist bei grossen Mengen Kalk, welche von wenig Strontian zu scheiden sind, sehr unbequem.

Bei der Ausführung dieser Methode, welche nur dann einigermaassen empfehlenswerth ist, wenn wenig Kalk von viel Strontian zu scheiden, der Kalk aber nicht bestimmt werden soll, wird die concentrirte Lösung beider in eine Auflösung von 1 Theil schwefelsaurem Ammon in 4 Theilen Wasser gegossen. Die Ammonsalzlösung muss mindestens 50mal so viel schwefelsaures Ammon enthalten, als der Kalkgehalt, als Gips gerechnet, beträgt. Nach gutem Absetzen wird filtrirt, mit concentrirter schwefelsaurer Ammonlösung der Niederschlag ausgewaschen und entweder getrocknet, geglüht und gewogen, oder durch Kochen mit kohlensaurem Kali zersetzt und der dadurch gebildete kohlensaure Strontian alkalimetrisch bestimmt.

Nach meinen Versuchen gelingt die Trennung von Strontian und Kalk am besten auf folgende Weise.

Man fällt aus ammoniakalischer Lösung mittelst oxalsaurem Ammoniak beide Basen als oxalsaure Salze. Der oxalsaure Strontian ist ebenso unlöslich, als der kohlensaure Strontian, wenn auch ein wenig löslicher als der oxalsaure Kalk. Ammonsalze wirken nur in grossen Mengen und bei Abwesenheit von überschüssigem oxalsaurem Ammon etwas lösend auf den oxalsauren Strontian. Dasselbe ist mit Magnesia-salzen der Fall.

Man ist also in der Lage, durch Ueberschuss von oxalsaurem Ammon in ammoniakalischer Lösung allen Strontian und Kalk abzuscheiden. Diese Fällung kann heiss oder kalt geschehen; letzteres verdient bei Gegenwart von Magnesia den Vorzug. War Baryt zugegen, so kann dieser vorher durch chromsaures Kali entfernt werden.

Der oxalsaure Strontian unterscheidet sich in seinem Verhalten gegen kohlen-saures Kali von dem betreffenden Kalksalz ebenso, als ich in dieser Beziehung die Sulfate dieser beiden Basen vom schwefel-sauren Baryt unterscheiden. Während nämlich oxalsaurer Kalk durch kohlen-saures Kali nur bei Abwesenheit von oxalsaurem Kali theilweise zersetzt wird, lässt sich der oxalsaure Strontian auch bei Gegenwart von viel oxalsaurem Kali mit Leichtigkeit durch kohlen-saures Kali total in kohlen-sauren überführen.

Um dieses verschiedene Verhalten der beiden oxalsauren Salze analytisch nutzbar zu machen, kam es darauf an, ein Mischungsverhältniss von kohlen-saurem und oxalsaurem Kali zu finden, welches die Kalkverbindung gar nicht, die Strontianverbindung dagegen vollständig zersetzt. Es zeigte sich hierbei, dass eine Mischung von nahezu gleichen Aequivalenten KOC^2O^3 und KOCO^2 diese Bedingung erfüllt. Eine solche Lösung von vier Aequivalenten oxalsaurem und fünf Aequivalenten kohlen-saurem Kali, welche auf oxalsauren Kalk ganz wirkungslos ist, oxalsauren Strontian aber völlig in SrOCO^3 verwandelt, mithin unserem Zweck entspricht, bereitet man auf folgende Weise:

Man wägt gleiche Gewichtstheile krystallisirte Oxalsäure und kohlen-saures Kali ab, mischt, und löst beides gleichzeitig in wenig heissem Wasser auf. Es bildet sich dadurch beinahe neutrales oxalsaures Kali, indem nur ein kleiner Rest Oxalsäure überschüssig bleibt. Alle in dem Kali enthaltene Kohlensäure wird daher ausgetrieben, was durch Kochen noch beschleunigt werden kann. Sobald dies geschehen, fügt man noch $1\frac{1}{2}$ mal so viel kohlen-saures Kali, als man vorher abwog, hinzu, verdünnt und erhält mithin eine Lösung, welche aus 1 Theil Oxalsäure und $2\frac{1}{2}$ Theilen kohlen-saurem Kali gebildet wurde. Dieses Verhältniss entspricht sehr annähernd vier Aequivalenten KOC^2O^3 auf fünf Aequivalente KOCO^2 , ist also das gewünschte. Würde man die Mischung gleich im Ganzen vornehmen, so kann man der Bildung von anderthalb oder doppelt-kohlen-saurem Kali, welche zu vermeiden ist, nicht vorbeugen. Es sei bemerkt, dass man hinsichtlich des Abwägens von kohlen-saurem Kali nicht zu ängstlich zu sein braucht, insofern auch eine Mischung von 1 Theil Oxalsäure mit 3 Theilen (statt $2\frac{1}{2}$ Theil) kohlen-saurem Kali den oxalsauren Kalk nicht angreift; bei etwas grösserem Pottaschegehalt dagegen werden, wenn auch nur Spuren des Kalksalzes zerlegt. Ein kleiner Zusatz von Aetzammon ist nicht bloß ohne Nachtheil, sondern günstig.

Von dieser Zersetzungsflüssigkeit hat man natürlich weit mehr als die theoretische Menge anzuwenden. Man wäge also mindestens 5 mal so viel Oxalsäure ab, als man Kalk und Strontian zusammen zu finden erwartet. Die Zersetzung selbst wird durch 5 Minuten langes Kochen vollständig bewirkt. Man lässt dann etwas absetzen, filtrirt und wäscht heiss so lange aus, bis das Durchlaufende eine Lösung von essigsaurem Kalk nicht mehr trübt.

Der Niederschlag enthält nun allen Strontian als SrOCO^2 , allen Kalk als oxalsaures Salz. Man spült ihn in ein Becherglas und übergiesst mit verdünnter Essigsäure, wodurch aller Strontian, nicht aber der Kalk gelöst wird. Nachdem letzterer abfiltrirt, wird im Filtrat der Strontian nach § 8, der Kalk im Rückstande als Oxalsäure nach § 21 bestimmt.

Diese Trennung von Strontian und Kalk ist nicht besonders umständlich und sehr genau; sie verlangt, dass die Oxalate, nicht aber etwa Lösungen von Kalk oder Strontiansalzen mit der Zersetzungsflüssigkeit behandelt werden. Fällt man eine Kalksalz-Lösung damit, so bildet sich viel kohlenaurer Kalk, was sehr begreiflich ist, wenn man bedenkt, dass CaOCO^2 nicht von oxalsaurem Kali zerlegt wird. Es sei bemerkt, dass sich auch oxalsaurer Baryt und oxalsaures Bleioxyd gegen kohlensaures Kali ebenso als die Strontianverbindung verhalten; somit der oxalsaurer Kalk eins von den am schwierigsten durch kohlen-saure Alkalien zersetzbaren Oxalaten ist.

In neuerer Zeit habe ich jedoch das Verfahren noch etwas vereinfacht und fand es ganz besonders geeignet, in folgender Weise auszuführen:

Man fällt wiederum (nach Entfernung des Baryts) Kalk und Strontian als Oxalate, filtrirt sie ab und wäscht sie mit heissem Wasser aus bis das Durchlaufende essigsaure Kalklösung nicht mehr trübt.

Alsdann bringt man den Niederschlag in ein Becherglas und übergiesst ihn mit einer gesättigten Lösung von neutralem schwefelsauren Kali, auch kann man noch einige Körnchen dieses Salzes hinzufügen. Hierauf kocht man das Ganze 5 Minuten lang unter Umrühren und filtrirt. Den Rückstand wäscht man mit heissem Wasser aus wie vorher und bestimmt zunächst im Filtrat, das man mit Schwefelsäure ansäuert, die Oxalsäure nach § 20. Ihre Menge ist der des Strontians äquivalent.

Hierauf löst man den oxalsaurer Kalk im Rückstand in gelinder Wärme in verdünnter Salzsäure und titrirt unbeschadet des ungelöst

bleibenden Strontiansulfats wiederum die Oxalsäure, deren Menge dem Kalk entspricht.

Man ersieht, dass die Methode auf dem verschiedenen Verhalten der beiden Oxalate zu neutralem schwefelsauren Natron beruht, wodurch Strontianoxalat ganz vollständig in Sulfat übergeht und seine Oxalsäure mithin als Kalisalz in Lösung tritt, während Kalkoxalat intact bleibt. Es ist dies sehr erklärlich, wenn man bedenkt, dass Gips in schwefelsauren Alkalien leichter als für sich in Wasser löslich ist, dagegen schwefelsaurer Strontian in einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Kali so unlöslich ist, dass weder kohlen-saures, noch oxalsaures Ammon das Filtrat trübt. Diesen Umstand kann man auch zur qualitativen Nachweisung des Kalks sehr gut benutzen. Man hat nur nöthig, die salzsaure Lösung beider mit viel schwefelsaurem Kali (in Substanz) zu versetzen und zu kochen. Filtrirt man dann ab, so enthält das Filtrat keine Spur Strontian, ist aber mit Gips (besonders wenn sich welcher ausgeschieden hat) so gesättigt, dass auf Zusatz von oxalsaurem Ammon und Aetzammon sofort ein Niederschlag entsteht.

Man kann deshalb auch (wenn es sich blos um eine Kalkbestimmung handelt) die saure Lösung mit viel schwefelsaurem Kali in Substanz versetzen, alsdann etwas oxalsaures Ammon hinzufügen, mit Ammon alkalisch machen und ein paar Minuten kochen. Uebergiesst man dann den abfiltrirten Niederschlag mit Salzsäure, so geht nur oxalsaurer Kalk (und Spuren von schwefelsaurem Strontian) in Lösung, den man ohne zu filtriren direct mit Chamäleon nach § 21 titriren kann. Hatte man die ursprüngliche Lösung vorher halbirt, so kann in der einen Hälfte auf diese Weise der Kalkgehalt festgestellt werden. Die andere Hälfte versetzt man mit oxalsaurem oder kohlen-saurem Ammon und fällt Kalk und Strontian als derartige Verbindungen, die man gemeinschaftlich mit Chamäleon resp. alkalimetrisch bestimmt. Aus der Differenz der beiden Titrirungen ergibt sich der Strontian. War Baryt zugegen, so hat man nur nöthig, die zweite Hälfte der Lösung statt mit kohlen-saurem Ammon mit der vorher beschriebenen Mischung von kohlen-saurem und schwefelsaurem Kali zu kochen, um Kalk und Strontian als Carbonate zu fällen und zu bestimmen. Der dabei mit fallende schwefelsaure Baryt hat auf die Titrirung der andern beiden Basen keinen Einfluss. Dieses Verfahren ist daher zur Strontian- und Kalk-Bestimmung das einfachste, wenn das Mengen-Verhältniss beider Stoffe nicht allzu verschieden ist, so dass der eine mindestens zehn Procent vom Gewicht des anderen beträgt.

Baryt, Strontian und Kalk können endlich auch auf indirecte Weise bestimmt werden, und zwar sämmtlich als kohlen saure Salze. Hat man sie als solche gefällt, so kann, wie am Anfange bereits erwähnt, der Baryt durch zwei Titirungen bestimmt und gleichzeitig als Sulfat getrennt werden. Fällt man nun aus der barytfreien Lösung Strontian und Kalk wiederum als kohlen saure Salze, trocknet diese, glüht und wägt sie, so lässt sich aus ihrem Gesamtgewichte und der zu ihrer Sättigung erforderlichen Säure nach der im Anhang enthaltenen Tabelle die Menge beider Basen berechnen.

Die indirecte Methode ist namentlich zur Bestimmung von Strontian und Kalk geeignet; verlangt aber, dass die Menge des einen die des anderen Körpers nicht mehr als höchstens um das fünffache übertreffe und die beiden kohlen sauren Salze chemisch rein und wasserfrei seien.

§ 60.

Die Basen der dritten Gruppe.

(Thonerde, Chromoxyd.)

Zur Bestimmung dieser beiden Körper in einer Lösung ist es am zweckmässigsten, dieselbe mit Kalilauge im Ueberschuss zu versetzen, so dass der dadurch entstehende Niederschlag wieder vollständig verschwindet, dann Bromwasser zuzufügen und zu kochen. Es wird dadurch alles Chromoxyd in Chromsäure verwandelt.

Aus der kalischen Lösung wird mit Chlorbaryum die Chromsäure gefällt und nach § 26 bestimmt. Etwa vorhandene Phosphorsäure wird dadurch gleichzeitig niedergeschlagen. Aus dem Filtrat braucht der Baryt zum Zweck der Thonerde-Bestimmung nicht entfernt zu werden, sondern man titirt die Thonerde nach dem Ansäuern direct nach § 51.

Um Chromsäure von Chromoxyd zu scheiden, fällt man erstere in kalter essigsaurer Lösung durch Bleisalze und bestimmt im Filtrat das Chromoxyd, wie angegeben.

Die Trennung der Chromsäure von anderen (Eisenoxydulsalze oxydirenden) Säuren geschieht ebenfalls in essigsaurer Lösung durch Bleisalze oder in alkalischer durch Chlorbarium. Chromhaltige Mineralien schliesst man am besten mit Borax und successivem Zusatz von Soda und Salpeter auf. Der Wasser-Auszug der Schmelze enthält dann alles Chrom als Chromsäure nebst etwas Thonerde, welche durch Salmiak entfernt wird, wonach die Chromsäure durch Chlorbaryum leicht ausgefällt und bestimmt werden kann.

§ 61.

Die Basen der vierten Gruppe.

(Uran, Eisen, Zink, Mangan, Kobalt und Nickel.)

Die löslichen Salze dieser Metalle unterscheiden sich von denen der vorigen Gruppe dadurch, dass sie durch Schwefelammonium nicht als Oxyde (wie die Metalle der dritten Gruppe), sondern als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden. Behandelt man den Niederschlag, welcher durch Zusatz von Schwefelammonium zu einer Lösung, welche die Metalle der dritten und vierten Gruppe enthält, entsteht, mit Aetzkalisolution, so bleiben die Schwefel-Verbindungen ungelöst, während die Oxyde vollständig von der Kali-Flüssigkeit aufgenommen werden.

Wie schon in der in § 55 aufgestellten tabellarischen Gruppeneintheilung bemerkt wurde, macht das Uran bei der Fällung der Metalle der vierten Gruppe durch Schwefelammonium bei Gegenwart von kohlenstoffsaurem Ammoniak eine Ausnahme. Diese Eigenschaft des Uranoxyds kann zur Trennung desselben von den Metallen der zweiten, dritten und vierten Gruppe benutzt werden. Man versetzt zu diesem Zwecke die Lösung, welche das Uran nebst den Metallen der zweiten, dritten und vierten Gruppe enthält, mit einer Mischung von kohlenstoffsaurem Ammoniak und Schwefelammonium. Der dadurch erzeugte Niederschlag wird abfiltrirt und in dem mit Salpetersäure stark angesäuerten und längere Zeit gekochten Filtrat, nach Abscheidung des Schwefels, das Uran nach der umgekehrten Methode der im § 50 angegebenen Phosphorsäure-Bestimmung quantitativ ermittelt.

Für die Trennung des Urans ist zu beachten, dass bei der Fällung durch Schwefelammonium und kohlenstoffsaures Ammoniak keine Wärme angewendet werden darf; auch ist es gut, den Niederschlag vor dem Abfiltriren gehörig absetzen zu lassen, und ihn auf dem Filter mit dem Fällungsmittel längere Zeit auszuwaschen.

Soll das Uranoxyd gleichzeitig mit den Metallen der vierten Gruppe als Schwefeluran gefällt werden, so hat man nur nöthig, dafür Sorge zu tragen, dass das angewandte Schwefelammonium nicht gelb (also nicht mehrfach Schwefelammonium) und kein kohlenstoffsaures Ammoniak in Lösung sei. Ein Zusatz von Salmiak ist auch hier, wie bei der Abscheidung der meisten Schwefelmetalle, günstig.

In Betreff der Bestimmung und Trennung der Körper der vierten Gruppe, bei Abwesenheit von Uran, bemerke ich Folgendes.

Hat man die Metalle der vierten Gruppe als Schwefel-Verbindungen niedergeschlagen und bereits von denen der vierten Gruppe getrennt, so löst man den Niederschlag unter gelindem Erwärmen bei Gegenwart von Nickel und Kobalt in Königswasser, bei Abwesenheit der letzteren in Salzsäure. Nach erfolgter Lösung wird die Flüssigkeit verdünnt und gemessen. Man bestimmt dann in einem aliquoten Theile derselben, worin durch Zusatz von eisenfreiem Zink das darin enthaltene Eisenoxydsalz vollständig zu Oxydul reducirt wird, den Eisengehalt durch Chamäleontitration nach § 19.

Den übrigen Theil der Lösung (worin das Eisen durch Salpetersäure in Oxyd zu verwandeln ist) kocht man nach Zusatz von etwas Ammoniak zur Abstumpfung der freien Säure mit essigsauerm Ammoniak im Ueberschuss so lange, bis die von niedergeschlagenem Eisenoxyd erzeugte Fällung beim plötzlichen Aufhören des Kochens sich klar absetzt. Man filtrirt darauf, wäscht den Niederschlag heiss aus, und leitet in das Filtrat, welches man mit ein paar Tropfen Essigsäure ansäuert, so lange einen Strom Schwefelwasserstoffgas ein, bis die Flüssigkeit stark danach riecht. Die dadurch erzeugte Fällung von Schwefelzink muss eine reine, weisse Farbe haben; ist der Niederschlag grau (Beimengung von Schwefelnickel), so muss er nach dem Abfiltriren in Salzsäure gelöst, die Lösung mit essigsauerm Natron übersättigt, dann abermals durch Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat zur vorigen Lösung hinzugefügt werden. *)

Das gefällte Schwefelzink bestimmt man nach § 30.

Die vom Schwefelzinkniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit, welche noch Nickel, Kobalt und Mangan enthalten kann, wird nach vorherigem Uebersättigen mit Ammoniak (wobei alles klar bleiben muss, widrigenfalls Salmiak zuzusetzen ist) mit einer Phosphorsalz-Lösung versetzt und gelinde erwärmt. Es wird dadurch alles Mangan als phosphorsaures Manganoxydulammoniak niedergeschlagen. Bei grösseren Mengen von Kobalt ist es zweckmässig, diesen Niederschlag nach dem Abfiltriren nochmals in Salzsäure zu lösen, durch

*) Will man die gleichzeitige Fällung von Schwefelnickel oder Schwefelkobalt vermeiden, so hat man nach Delffs nur nöthig, statt Essigsäure Ameisensäure anzuwenden. Es wird dann in der sauren Lösung nur Schwefelzink durch Schwefelwasserstoff gefällt. Man hat auch angegeben, dass durch Einleiten von HS in eine ganz schwach salzsaure Lösung erst ein grosser Theil Zink nickelfrei abgeschieden werden und man den Zinkrest durch Uebersättigen mit essigsauerm Natron und Einleiten von HS ebenfalls nickelfrei erhalten kann.

Ammoniak wieder zu fällen und das Filtrat zum vorigen hinzuzufügen (Henry).

Zur Bestimmung des Mangans in diesem Niederschlage, welcher die Formel hat: $2\text{MnONH}^4\text{OPO}^5 + 2\text{HO}$, kann man nach § 52 verfahren.

Bei Gegenwart von Kobalt ist bei der zweiten Fällung ebenfalls Phosphorsäure dem Ammon zuzufügen.

Anstatt das Mangan als phosphorsaures Salz von Kobalt und Nickel zu trennen, kann man auch die Lösung mit Ammon übersättigen und durch Schwefelammonium die drei Metalle ausfällen. Den abfiltrirten Niederschlag digerirt man mit verdünnter Essigsäure, wodurch nur das Mangan gelöst wird. Aus dieser Lösung fällt man es mit unterchlorigsaurem Natron als Superoxyd, welches man nach § 23 bestimmt. Die Schwefel-Verbindungen von Kobalt und Nickel löst man in Königswasser und bestimmt sie nach § 24.

Noch bequemer ist es, die Lösung der drei Metalle etwas mit kohlensaurem Ammon zu übersättigen und Schwefelwasserstoff einzuleiten. Es fallen dadurch CoS und NiS . Säuert man darauf schwach mit Salzsäure oder Essigsäure an, so kann das Mangan abfiltrirt und dann als Phosphat oder Superoxyd gefällt werden.

Auch durch Kochen der essigsauren Lösung der drei Salze unter Zusatz von Brom lässt sich das Mangan als Superoxyd abscheiden und von Nickel (nicht aber von Kobalt) sehr gut trennen.

Zur Trennung des Kobalts vom Nickel ist für maassanalytische Zwecke die Methode, welche ich in § 24 beschrieben, die geeignetste. Es sei jedoch hier bemerkt, dass auch die so häufig angewandte Stromeyer-Fischer'sche Methode, welche allerdings 24stündiges Absetzen erfordert, zur Bestimmung des Kobalts als Sesquioxyd ganz brauchbar ist.

Bei dem in Rede stehenden Verfahren wird das Kobalt aus essigsaurer Lösung durch einen starken Zusatz von salpetrigsaurem Kali als salpetrigsaures Kobaltoxydkali niedergeschlagen. Nach 24 Stunden wird filtrirt und mit essigsaurem Kali ausgewaschen. Durch Kochen des Niederschlages mit Aetznatron oder Baryt (nicht Kali) wird daraus alles Kobalt als Co^2O^3 abgeschieden, und kann in dieser Form bekanntlich auch oxydimetrisch bestimmt werden. Aus dem Filtrat wird Nickel durch Brom und Kali als Ni^2O^3 gefällt und ebenfalls oxydimetrisch bestimmt. Diese Trennung von Kobalt und Nickel ist, wie auch Versuche von Gauhe gezeigt haben, die beste. Dieselbe kann

auch zur Trennung des Kobalts von Mangan und Zink sehr gut benutzt werden.

Aei Abwesenheit von Kobalt und Nickel lassen sich die Trennungen etwas vereinfachen. Nachdem man in einem Theile der Lösung das Eisen wie vorher bestimmt hat, kocht man dieselbe mit essigsauerm Natron, wodurch alles Eisen als Oxyd gefällt wird, Mangan und Zink aber gelöst bleiben. Den Niederschlag filtrirt man ab, versetzt das Filtrat mit viel Ammoniak und Phosphorsalz, wodurch alles Zink gelöst, alles Mangan gefällt wird, welches letztere man nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Ammoniak, wie vorher, titirt.

Das vom Manganniederschlage abfiltrirte Zink wird als ZnS bestimmt. Auch kann man in der essigsauen Lösung von Mangan und Zink ersteres durch Zusatz von unterchlorigsauerm Natron und Erwärmen bis auf etwa $50^{\circ} C.$ als MnO^2 ausfällen und nach dem Abfiltriren als solches bestimmen. Es ist hierbei aber unbedingt nothwendig, dass stets Essigsäure im Ueberschuss vorhanden sei, weshalb es vorzuziehen ist, die Oxydation des Manganoxyduls durch Einleiten von Chlor oder Zusatz von Brom in die essigsauere Lösung zu bewirken.

Kommt es darauf an, in einer Substanz, welche Eisenoxydul und Eisenoxyd enthält, die Mengen beider zu bestimmen, so darf selbstverständlich das Eisen nicht als Schwefelmetall gefällt werden, sondern man löst die Substanz in verdünnter Schwefelsäure, ermittelt ihren Gehalt an Eisenoxydul durch Chamäleontitrirung, bestimmt in einer zweiten Portion, in welcher (falls eine Trennung des Eisens von Metallen anderer Gruppen erforderlich ist) letzteres als Schwefel-Verbindung gefällt werden kann, die Gesamtmenge des Eisens, wie früher angegeben, und berechnet daraus nach Abzug der gefundenen Oxydulmenge die des Eisenoxyds.

Dieses Verfahren lässt sich auch bei der Bestimmung des Eisenoxydul- und Eisenoxyd-Gehaltes in Silicaten anwenden. Man muss jedoch dieselben dann nicht durch Schmelzen mit kohlenauerm Kalinatron, sondern nach der von A. Mitscherlich angegebenen Methode oder mit Borax aufschliessen.

Zu diesem Zwecke wird das fein geriebene oder gebeutelte Silicat in eine, an einem Ende zugeschmolzene, starke Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase gebracht, darauf eine Mischung von 3 Gewichtstheilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Gewichtstheil Wasser hinzugegossen, die Röhre gelinde erwärmt und ihr offenes Ende vor der Gebläselampe zugeschmolzen. Hierauf schiebt man

sie in eine schmiedeeiserne Röhre ein und erhitzt letztere zwei Stunden lang auf 200° C. Nach dem Erkalten öffnet man die Glasröhre durch Abbrechen der ausgezogenen Spitze und spült ihren Inhalt in ein Becherglas. Es kommt dadurch alles Eisenoxydul und Eisenoxyd als schwefelsaure Salze in Lösung, in denen man die Menge beider, wie angegeben, bestimmen kann. Neuere Versuche haben gezeigt, dass durch Aufschliessen mit Borax im Platintiegel (durch dessen durchbohrten Deckel fortwährend Kohlensäure geleitet wird) und Auflösen der Schmelze in Schwefelsäure dasselbe erreicht wird.

Bei der Analyse der Manganerze kann es ebenfalls darauf ankommen, die Menge des Manganoxyduls und die seiner höheren Oxydations-Stufen zu bestimmen. In Betreff der letzteren ist es jedoch in der Regel nur von Wichtigkeit, die Quantität des disponiblen Sauerstoffs des Erzes zu bestimmen. Um diese zu finden, verfährt man folgendermaassen. Die fein geriebene Substanz wird in eine gemessene Eisenvitriol-Lösung von bekanntem Eisengehalt gebracht und die Flüssigkeit unter Zusatz verdünnter Schwefelsäure gelinde erwärmt. Die Menge des dadurch gebildeten Eisenoxyds giebt die Quantität des zu findenden Sauerstoffs an.

Ich mache hierbei noch darauf aufmerksam, dass die Menge des Sauerstoffs, welche die Manganoxyde beim Erhitzen bis zur Rothgluth abgeben, etwas geringer ist, als die auf Eisenoxydulsalze oxydierend wirkende, indem die höheren Oxydationsstufen des Mangans durch Glühen sämmtlich in Mn^2O^3 übergehen, während sie von Eisenvitriol zu Oxydul (MnO) reducirt worden. Vgl. § 23.

§ 62.

Trennung und Bestimmung der Metalle der fünften Gruppe.

(Cadmium, Blei, Kupfer, Silber und Wismuth.)

Liegen die Schwefel-Verbindungen sämmtlicher Metalle dieser Gruppe vor, so erwärmt man dieselben mit chlorfreier Salpetersäure, deren specifisches Gewicht 1,20 nicht übersteigen darf.*) Es gehen dadurch alle Schwefelmetalle ausser einem Theil von Blei, welches

*) Wollte man stärkere Säure anwenden, so würde der grösste Theil des Schwefelbleies zu schwerlöslichem schwefelsauren Bleioxyd oxydirt werden, was für die weiteren Trennungen dieser Körper unbequem wäre.

als schwefelsaures Salz zurückbleibt, in Lösung. Man wäscht darauf den Niederschlag durch Decantiren aus und dirigirt ihn, um alles noch darin enthaltene schwefelsaure Bleioxyd zu lösen, nachher mit essigsauerm Ammoniak. Diese Lösung wird alsdann der ersten hinzugefügt.

Die salpetersaure Lösung wird mit Schwefelsäure stark angesäuert. Es entsteht dadurch ein Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, welchen man nach dem Absetzen abfiltrirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser auswäscht. Zur Bestimmung des darin enthaltenen Bleies kann man auf folgende Weise verfahren.

Man kocht entweder den Niederschlag mit kohlen-saurem Kali, wodurch alles Blei in kohlen-saures Salz verwandelt wird, welches man nach dem Abfiltriren in gemessener Normal-Salzsäure lösen, dann mit schwefelsaurem Natron versetzen und durch $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon nach § 8 bestimmen kann, oder man ermittelt die Menge der im schwefelsauren Bleioxyd enthaltenen Schwefelsäure, indem man das mit Alkohol gut ausgewaschene Salz mit normal-kohlen-saurem Kali kocht und in der vom kohlen-sauren Bleioxyd abfiltrirten Lösung die Schwefelsäure nach § 8 oder 53 bestimmt. Aus der Menge derselben kann ebenfalls die Menge des Bleies nach der Formel:

$$\text{Pb} = 2,6 \times \text{SO}^3$$

gefunden werden. Man kann auch, um alles Blei zu vereinigen und eine Filtration zu sparen, den Niederschlag der Schwefel-metalle in Salpetersäure lösen, wobei aber kein schwarzer Rückstand (Schwefel-metalle), sondern nur ein gelblichweisses Pulver (schwefelsaures Bleioxyd mit Schwefel) ungelöst bleiben darf. Ist dies erreicht, so setzt man, ohne zu filtriren, eine nicht zu kleine Menge Schwefelsäure hinzu, um alles Blei als Sulfat zu fällen. Darauf filtrirt man dasselbe ab und wäscht es mit schwefelsaurem Wasser aus. Man hat nun eine Mischung von Schwefel und Blei-Sulfat auf dem Filter. Zersetzt man den Niederschlag darauf durch längeres Digeriren mit doppelt-kohlen-saurem Natron bei gelinder Wärme, so geht das Bleisalz in Carbonat über, welches nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit heissem Wasser nach § 8 bestimmt wird. Der mit dem Bleicarbonat gemischte Schwefel hat keinen Nachtheil. Man könnte sogar anstatt durch Digeriren mit Natron-Bicarbonat das Bleisalz durch Kochen mit kohlen-saurem Kali zersetzen, ohne dass sich dabei erhebliche Mengen von Schwefelblei bilden, sofern man nur ein paar Tropfen Chlorwasser beim Kochen zusetzt; doch ist das Digeriren mit Bicarbonat in dieser Beziehung sicherer.

Aus der bleifreien Lösung, welche noch Kupfer, Cadmium Silber und Wismuth enthalten kann, fällt man zunächst das Silber durch Salzsäure. Das Chlorsilber löst man in Ammon und fällt daraus wieder durch Schwefelammonium das Silber als AgS . Letzteres löst man in chlorfreier Salpetersäure und bestimmt in dieser Lösung das Silber nach § 47. Handelt es sich lediglich um die Silber-Bestimmung oder will man dasselbe in einem aliquoten Theile der vom Blei-Niederschlage abfiltrirten Lösung ermitteln, so kann man noch kürzer die am Schlusse von § 47 beschriebene Rest-Methode anwenden. Bei Gegenwart grosser Wismuthmengen und Ammonsalzen dagegen ist sie wegen der Bildung von basischen Chlorwismuth, welches von Pottasche schwierig zersetzt wird, nicht zu empfehlen; es sei denn, dass man Wismuth vorher durch Neutralisation mit etwas Pottasche bei starker Verdünnung grösstentheils abscheide.

Die Lösung von Wismuth, Cadmium und Kupfer übersättigt man mit Ammon, wodurch alles Wismuth abgeschieden wird. War viel Kupfer zugegen, so löst man den abfiltrirten Niederschlag nochmals in Salpetersäure und fällt wiederum mit Ammon, um dadurch dem Wismuth alles Kupfer zu entziehen. Die Filtrate sind dann selbstverständlich zu vereinigen.

Zur Bestimmung des Wismuths löst man den Niederschlag in wenig Salpetersäure, fällt durch chromsaures Kali daraus das Wismuth nach § 27 und verfährt dann weiter wie dort angegeben.

Kupfer und Cadmium endlich fällt man durch Schwefelwasserstoff, wobei es zweckmässig ist, die saure Lösung mit essigsaurem Natron zu übersättigen oder doch die freie Säure möglichst abzustumpfen.

Die beiden Schwefelmetalle werden dann mit einer Mischung von 1 Volumtheil concentrirter englischer Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser, oder auch von 1 Theil starker Salzsäure und 4 Theilen Wasser gekocht, wodurch alles Cadmium, aber keine Spur Kupfer gelöst wird. Aus der Cadmium-Lösung wird nach Abstumpfung der freien Säure durch Ammon und Uebersättigung mit essigsaurem Natron durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, Schwefelcadmium gefällt und nach § 30 bestimmt.

Das rückständige Schwefelkupfer wird in Salpetersäure gelöst und nach einer der in § 22 und § 37 beschriebenen Methode (am raschesten durch Fällung als Oxydul oder Iodür) bestimmt.

Noch besser können Kupfer und Cadmium durch Fällung des Kupfers als *Rhodanür* geschieden werden.

Zu diesem Zwecke wird die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure angesäuert, hierauf schwefligsaures Natron oder schweflige Säure zugesetzt und dann mit Rhodankalium das Kupfer ausgefällt. Der Niederschlag wird dann zur Bestimmung des darin enthaltenen Kupfers nach § 22 weiter behandelt.

Aus dem cadmiumhaltigen Filtrat entfernt man erst die schweflige Säure durch Chlorwasser oder unterchlorigsaures Natron, übersättigt dann mit essigsaurem Natron, dem man zur Entfernung freien Chlors etwas Ammon oder Salmiak zusetzen kann, und fällt das Cadmium durch Schwefelwasserstoff.

Bei Abwesenheit von Wismuth kann ich folgenden Gang für die Trennung der gefällten Schwefel-Verbindungen dieser Gruppe empfehlen.

Kocht man CuS , AgS , PbS und CdS mit einer Mischung von 1 Volumen starker (schwefelsäurefreier) Salzsäure und 3—4 Volumen Wasser, so werden Blei und Cadmium in Chloride umgewandelt, während die übrigen Schwefel-Verbindungen unzersetzt bleiben. Da Chlorblei etwas schwerlöslich ist, so ist darauf zu achten, dass die Mischung mindestens 100 mal so viel wiege, als man Schwefelblei im Niederschlage erwartet; für 1 Grm. Schwefelblei hätte also die Zersetzungsfüssigkeit mindestens 100 CC. zu betragen.

Den Niederschlag wäscht man mit heissem salzsaurem Wasser aus, bis das Durchlaufende nicht mehr durch chromsaures Kali getrübt wird.

Das Filtrat übersättigt man (nach Abstumpfung der Säure durch Ammon) mit essigsaurem Natron und fällt dann durch chromsaures Kali alles Blei aus, welches nach § 27 bestimmt wird. Das Cadmium im Filtrat wird nach Entfernung der Chromsäure (durch Zusatz von Chlorbaryum und Ammon) mittelst Schwefelwasserstoff als Schwefelcadmium abgeschieden und nach § 30 bestimmt.

Die Niederschläge von Schwefelsilber und Schwefelkupfer löst man in chlorfreier Salpetersäure und fällt daraus heiss durch Salzsäure alles Silber. Das Chlorsilber, sowie die Kupfer-Lösung werden dann, wie vorher beschrieben, weiter behandelt und so beide Metalle bestimmt.

Bei Anwesenheit von Wismuth ist das eben beschriebene Trennungs-Verfahren der Metalle dieser Gruppe darum nicht empfehlenswerth, weil durch Salzsäure von der beschriebenen Concentration das Schwefelwismuth nur theilweise zersetzt wird; stärkere Säure aber Schwefelkupfer angreift, ohne eine sichere totale Lösung des

Wismuths herbeizuführen. Ausserdem wäre man bei Gegenwart von Wismuth genöthigt, das Blei als Sulfat zu fällen, so dass man keine besonderen Vortheile dem zuerst beschriebenen Verfahren gegenüber besitzt.

Die Trennung der Schwefelmetalle mit Salzsäure ist namentlich bei Gegenwart von viel Blei sehr bequem, weil dadurch die bei der Oxydation mit Salpetersäure stets eintretende Bildung von schwefelsaurem Bleioxyd umgangen wird.

§ 63.

Trennung und Bestimmung der Körper der sechsten Gruppe.

(Quecksilber, Zinn, Arsen, Antimon, Platin und Gold.)

Ehe ich zu den einzelnen Trennungen dieser Metalle übergehe, will ich vorher noch einige Bemerkungen über die Abscheidung dieser Gruppe von der vorigen vorausschicken.

Bei Gegenwart von Arsensäure, Gold oder Platin ist es nicht weckmässig, diese Körper durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung zu fällen, sondern man verfährt besser auf folgende Weise. Nachdem man die Lösung mit Ammoniak möglichst neutralisirt hat, fügt man zu derselben eine Mischung von kohlensaurem Ammoniak und elbem Schwefelammonium hinzu, erwärmt dann gelinde und filtrirt. Den Niederschlag auf dem Filter wäscht man mit dem Fällungsmittel aus und löst ihn darauf zu seiner weiteren Bestimmung in mässig starker Salpetersäure.*)

Das Filtrat, welches nur die Metalle der ersten und sechsten Gruppe ausser Quecksilber und möglicherweise Uranoxyd enthalten kann, wird mit Salzsäure angesäuert und die dadurch gefällten Schwefelmetalle der sechsten Gruppe abfiltrirt. Nachdem man den Niederschlag mit destillirtem Wasser gehörig ausgewaschen, wird er, falls Gold und Platina zugegen sind, bei 100° C. getrocknet und in einer Kugelhöhre, in welche man Chlorgas einleitet, mässig erglüht. Es entweichen dadurch die Chloride von Zinn, Antimon und Arsen, während metallisches Gold und Platin zurückbleibt. Hat man das Gewicht der Kugelhöhre vorher festgestellt, so kann

*) Bei Gegenwart von Quecksilber bleibt dasselbe als Schwefel-Verbindung bei den Metallen der fünften Gruppe, wird aber nicht von Salpetersäure gelöst wie alle übrigen.

man das Gesamtgewicht des zurückgebliebenen Goldes und Platins finden. Ist dies geschehen, so löst man beide Metalle durch Erwärmen mit Königswasser und fällt aus dieser Lösung, welche man mit kohlensaurem Natron möglichst neutralisirt, das Platin durch Zusatz von Chlorkalium und 4 Volumen Weingeist als Kalium-Platinchlorid aus. Nachdem man den Niederschlag gehörig absetzen gelassen, wird er filtrirt, mit starkem Alkohol ausgewaschen, darauf getrocknet, geglüht und aus der Masse das Chlorkalium mit heissem Wasser ausgezogen. Der Rückstand von metallischem Platin wird dann nochmals geglüht und gewogen.

Aus der platinfreien Lösung wird das Gold durch Kochen mit Oxalsäure metallisch niedergeschlagen, geglüht und gewogen.

Um die als Chloride verflüchtigten Metalle von Arsen, Zinn und Antimon zu bestimmen, wird das Gas in eine mit Weinsäure und verdünnter Salzsäure gefüllte Kugelhöhre geleitet und dieses Destillat dann zur weiteren Untersuchung in ein Becherglas gespült.

Dieses Verfahren der Gold- und Platina-Bestimmung ist bei Gegenwart von Arsen und Antimon das beste; ist dagegen neben den beiden Edelmetallen nur Zinn zugegen, so kann man die, wie vorher erhaltenen, Schwefel-Verbindungen von Zinn, Gold und Platin in Königswasser lösen, alsdann aus dieser Lösung mittelst Kupferblech alles Gold und Platin abscheiden und die zinnhaltige Flüssigkeit abdecanthiren. Den Metallschwamm von Gold und Platin entfernt man hierauf möglichst von dem Kupfer und löst letzteres in Salpetersäure, wodurch etwa noch anhaftendes Gold und Platin zurückbleiben, welches man der Hauptmasse zufügt. Zur Trennung beider Edelmetalle löst man sie alsdann in Königswasser und verfährt wie vorher beschrieben. Dasselbe Verfahren ist auch zur Trennung derselben von den Metallen der fünften Gruppe geeignet. Wir betrachten nun den ungleich häufigeren Fall, dass Gold und Platina nicht zugegen und die Metalle der sechsten Gruppe Zinn, Antimon, Arsen und Quecksilber zu bestimmen sind. Ehe wir aber an diese Gruppe herantreten, muss ich noch auf einige Cautelen, für deren Trennung von der fünften Gruppe aufmerksam machen.

Bekanntlich werden die Metalle der fünften und sechsten Gruppe aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gleichzeitig niedergeschlagen. Um nun die Trennung beider Gruppen in diesem Niederschlage vorzunehmen, ist erforderlich, dass Zinn und Quecksilber als oxydische, respective chloridische Verbindungen bei ihrer Fällung durch HS in Lösung waren, weil weder SnS, noch Hg²S in Schwefel-

kalium löslich sind, während SnS^2 und HgS (bei Anwesenheit von Kali) leicht davon aufgenommen werden. Um dieser Anforderung zu genügen, bedarf es, besonders für Zinn, nur eines Zusatzes von Salpetersäure. Ob Quecksilber als salpetersaures Oxydul in Lösung ist, sieht man daran, dass es in diesem Falle von Salzsäure gefällt wird, ist dies der Fall, so kann man erst abfiltriren und das Quecksilberchlorür, welches eventuell auch Chlorsilber und Chlorblei enthält, durch Chlorwasser auflösen und alsdann für sich bestimmen; oder man fügt (bei Abwesenheit von Silber) gleich zur Hauptlösung etwas Chlorwasser hinzu, um alles Quecksilber in Chlorid überzuführen.

Man vertreibt nun den grössten Theil des freien Chlors durch Erwärmen zum Sieden oder durch Zusatz von etwas Ammon, stumpft die freie Säure auch damit etwas ab und leitet nun heiss so lange Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit auch nach starkem Umschütteln stark danach riecht. Es werden dadurch alle Metalle der fünften und sechsten Gruppe als Schwefel-Verbindungen niedergeschlagen; nur mit dem Arsen ist es zweifelhaft, ob vollständige Fällung erfolgt ist, weil etwa vorhandene Arsensäure nur schwierig von Schwefelwasserstoff reducirt wird, während arsenige Säure dadurch leicht in sich abscheidendes AsS^3 übergeht. Jedoch gelingt auch die Abscheidung des Arsens als AsS^3 aus Arsensäure leicht durch HS , wenn man während derselben die Flüssigkeit heiss (etwa 70°C .) erhält und allenfalls zuletzt ein paar Körnchen schwefligsaures Natron zufügt, wobei man das Einleiten von Schwefelwasserstoff unterbricht.

Hat man auf diese Weise die Metalle der fünften und sechsten Gruppe als Schwefel-Verbindungen abgeschieden und durch Filtriren und Auswaschen von denen der anderen Gruppen getrennt, so übergiesst man sie mit etwas Schwefelkalium oder auch Schwefelleberlösung, fügt eine grössere Menge Aetzkali-Lösung hinzu und erwärmt einige Minuten. Es gehen dadurch Quecksilber, Arsen, Zinn und Antimon, also die Metalle der sechsten Gruppe, vollständig in Lösung, während die der fünften Gruppe zurückbleiben. Man filtrirt, wäscht mit schwefelkaliumhaltiger Kali-Lösung heiss aus und erhitzt das Filtrat unter Zusatz von viel Salmiak zum Kochen.

Es scheidet sich dadurch alles Quecksilber als reines HgS ab, welches entweder getrocknet und gewogen oder durch Salzsäure und chloresaurer Kali gelöst und dann nach § 40 bestimmt wird.

Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Lösung enthält alles Zinn, Arsen und Antimon als Schwefel-Verbindungen. Man fällt

sie als solche durch schwaches Ansäuern der Lösung mit Salzsäure und filtrirt. Uebergiesst man hierauf den Niederschlag mit dreifach verdünnter Salzsäure und erwärmt, so wird alles Zinn und Antimon gelöst, während Schwefelarsen zurückbleibt. Letzteres wird abfiltrirt, dann kalt in kohlensaurem Ammon gelöst, hierauf durch Silber-Lösung aller Schwefel als AgS abgeschieden und durch Ansäuern mit Salzsäure (ohne zu filtriren) auch der Silber-Ueberschuss entfernt. Im Filtrat bestimmt man dann das Arsen iodometrisch nach § 36.

Statt zuerst Zinn und Antimon durch Salzsäure ausziehen, kann man auch Arsen durch $1\frac{1}{2}$ -fach kohlensaures Ammon zunächst in Lösung bringen und nach dem Abfiltriren den Rückstand von Schwefelzinn und -Antimon in Salzsäure lösen. Die Lösung dieser beiden Metalle wird, nachdem der Schwefelwasserstoff weggekocht ist, gemessen und die eine Hälfte derselben zur Bestimmung des Zinns, die andere zu der des Antimons verwendet.

Zur Zinn-Bestimmung fällt man mittelst granulirtem Zink alles Zinn metallisch aus, giesst die Flüssigkeit von dem Metallschwamm ab und löst diesen in einem Kochkölbchen, dessen Stopfen ein zu enger Spitze ausgezogenes offenes Röhrchen enthält, in mässig concentrirter Salzsäure auf. Hierbei entweicht viel Antimon als SbH_3 , ein anderer Theil bleibt metallisch ungelöst zurück, alles Zinn dagegen wird als SnCl_2 , ebenso auch das Zink gelöst. Sobald selbst in der Wärme keine Gasentwicklung mehr stattfindet, wird von den Antimonkörnchen abgossen und mit ausgekochtem Wasser nachgespült. Die Lösung versetzt man dann mit Seignettesalz, übersättigt mit doppelt-kohlensaurem Natron und titrirt das Zinn mit Iod-Lösung nach § 36.

Noch einfacher und mindestens ebenso genau ist es, zur Flüssigkeit (ohne sie von Antimon abzugiessen) Eisenchlorid zuzusetzen, so dass dadurch alles Zinnchlorür in Chlorid übergeht; alsdann mit Wasser zu verdünnen und das gebildete Eisenchlorid mit Chamäleon nach § 29 zu bestimmen, die Antimonkörnchen sind dabei ohne Nachtheil. Ob genug Eisenchlorid vorhanden ist, sieht man schon an der Farbe, welche deutlich grünlichgelb sein muss.

Die andere Hälfte der zinn- und antimonhaltigen Lösung, welche zur Antimon-Bestimmung dient, wird einfach mit Seignettesalz versetzt, mit doppelt-kohlensaurem Natron übersättigt und durch Iod-Lösung nach § 35 der Antimongehalt ermittelt.

Die Trennung des Antimons vom Zinn, oder richtiger die gleich-

zeitige Bestimmung beider, welche hier beschrieben wurde, beruht darauf, dass SnS^2 durch Salzsäure in Zinnchlorid, welches indifferent gegen freies Iod ist, SbS^3 dagegen in SbCl^3 übergeht welches in alkalischer Lösung in antimonige Säure verwandelt wird und als solche Iod bindet. Es ist deshalb, wie vorher schon erwähnt, durchaus nöthig, dass Zinn stets als Oxydsalz, respective Chlorid, bei der ersten Fällung durch Schwefelwasserstoff zugegen sei, damit stets die Verbindung SnS^2 abgeschieden werde.

Wir umgehen also auf diese Weise die ebenso umständliche als schwierige gewichtsanalytische Trennungs-Methode von Zinn und Antimon von H. Rose. Auch Cl. Winkler hat eine Trennungs-Methode von Zinn und Antimon angegeben, welche allerdings etwas einfacher als die Rose'sche ist, aber doch das beschriebene maassanalytische Verfahren an Bequemlichkeit und Genauigkeit nicht übertrifft, weil letzteres eben gar keine Trennung erfordert.

Zu beachten ist, dass die Auflösung von AsS^3 durch kohlen-saures Ammon auch sehr passend zur Trennung anderer Metalle von Schwefelarsen benutzt werden kann. Die Methode hat das Angenehme, dass man durch sie leicht alles Arsen in Form von leicht zu bestimmender arseniger Säure enthält, wogegen die vor-treffliche Bunsen'sche Scheidung mit saurem schwefligsauren Natron dies erschwert.

Um Arsensäure neben arseniger Säure als solche zu bestimmen, kann man bei arsensauren Alkalien ohne weiteres nach § 36 ver-fahren. Sind alkalische Erden zugegen, so löst man die Verbindung mit verdünnter Salpetersäure, fügt essigsäures Natron hinzu und titrirt die Arsensäure mit Uran gerade so wie Phosphorsäure nach § 50. Bei Gegenwart anderer Metalle löst man ebenfalls das arsen-saure Salz in Salpetersäure, fügt Ammon bis zur Neutralität hinzu und übersättigt mit Schwefelammonium. Aus der Lösung fällt man dann alles Arsen durch Salzsäure, löst es in $1\frac{1}{2}$ fach kohlen-saurem Ammon, befreit die Lösung durch Silbersalpeter von Schwefel und theilt sie in zwei Theile. Den einen titrirt man auf arsenige Säure und verfährt dann ebenfalls nach § 36.

Das anderthalbfach kohlen-saure Ammon, wovon hier wiederholt die Rede war, bereitet man durch Auflösen des käuflichen kohlen-sauren Ammons. Dasselbe enthält meist viel doppelt-kohlen-saures Salz. Erwärmt man aber die Lösung auf etwa 50°C ., so entweicht wesentlich Kohlen-säure und anderthalbfach kohlen-saures Ammon bleibt zurück. Da nun sowohl zu langes als auch zu starkes Erhitzen zu

viel Kohlensäure nebst Ammon austreibt, so thut man am besten das käufliche Salz direct in 10 Theilen 50—60° heissem destillirtem Wasser zu lösen und gar nicht zu erwärmen. Auf diese Weise gelangt man sicherer die gewünschte Lösung von anderthalbfach kohlen-saurem Ammon, als wenn man der Lösung des käuflichen Salzes etwas Aetzammon hinzufügt.

Zweiter Abschnitt.

Bestimmung der Basen ohne Gruppen- und Einzel- Trennung.

Schon in der Einleitung zum vorigen Abschnitt habe ich kurz erwähnt, dass man mit Hilfe der Maassanalyse im Stande ist, ohne Gruppen- und Einzel-Trennungen die Basen quantitativ zu bestimmen. Wenn es an und für sich schon erwiesen ist, dass die Titrimethode eine weit schnellere und doch auch ebenso genaue Ausführung der Untersuchung als die Gewichtsanalyse bietet, so ist dies nur ein geringer Vorzug gegenüber dem eminenten Vortheil, welchen sie durch die unbeschadet der Genauigkeit erlaubte Vereinfachung der Scheidungen gewährt. Trotzdem hat man bisher das Capitel der maassanalytisch geeigneten Trennungs-Methoden nur sehr wenig behandelt; und anstatt hier, wie in der Gewichtsanalyse sich zu bestreben, eine systematische Behandlung diesem Gegenstande angedeihen zu lassen, hat man sich zumeist damit begnügt, den Titrir-Verfahren gewisse Recepte für specielle Fälle beizufügen.

Andere haben geglaubt, alle Trennungen der Gewichtsanalyse verlassen zu müssen und danach erst die chemisch reine Substanz als das Endproduct einer langen, Zeit raubenden Arbeit dargestellt und titrirt. Mit Recht sagt deshalb Fresenius, dass es dann viel leichter und bequemer ist, gleich zu wägen, anstatt nochmals aufzulösen und zu titriren. Unter solchen Bewandnissen konnte es nicht auffallen, dass die Titrir-Methode gleichsam wie der Pegasus im Joche gehandelt und nur da angewandt wurde, wo voraussichtlich keine besonderen Schwierigkeiten oder mehrere Scheidungen zu überwinden waren. Viel seltener dachte man daran, eine ganze Analyse mit

ihr auszuführen; weil dazu eben — die maassanalytischen Trennungs-Methoden fehlten. Doch nun zur Sache.

Denken wir uns alle Metalle in einer Auflösung, so liegt das Princip der gewöhnlichen Trennungs-Methoden darin, erst gewisse Gruppen derselben abzuscheiden und die Stoffe jeder Gruppe wiederum von einander zu trennen.

Die Gewichtsanalyse muss hierbei noch viel mehr in die Einzelheiten gehen als die Maassanalyse, weil sie jeden Stoff in eine bestimmte Verbindung von chemisch reiner Form zu bringen hat, während die Maassanalyse davon absehen kann. Aber auch das im vorigen Abschnitt beschriebene maassanalytische Verfahren basirt auf der Gruppen-Trennung. Hierauf wollen wir nun jetzt mit wenigen Ausnahmen vollständig verzichten und nur die Resultate der chemischen Vorgänge bei den vorher beschriebenen Trennungen benutzen, um auch bei dieser freien Behandlung durchaus sicher zu gehen.

Wir müssen uns vorstellen, die Basen in ihrer gemeinschaftlichen Lösung werden etwa so, wie die Bücher aus einem Schrank, einzeln oder mehrere zugleich, herausgenommen und geprüft. Wir arbeiten also, mit wenigen Ausnahmen, stets mit der ursprünglichen Lösung aller vorhandenen Basen und theilen dieselbe in so viele Theile, als wir einzelne Stoffe oder ganze Kategorien zu bestimmen haben.

Die Ausführung der Analyse wird dadurch ungemein vereinfacht; denn nicht blos, dass die wegfallende Gruppen-Trennung die Arbeit erleichtert, so ist auch der Umstand, dass man für die meisten Bestimmungen nur zweier, für viele sogar nur einer oder gar keiner Filtration bedarf und in den meisten Fällen den Niederschlag nicht sorgfältig auszuwaschen braucht, im hohen Grade geeignet, die Analyse bedeutend abzukürzen. Zwei Vortheile sind aber noch ganz besonders hervorzuheben. Einmal kann man jede Untersuchung leicht mit einer anderen Portion der ursprünglichen Flüssigkeit wiederholen und damit sein Resultat controliren, andererseits aber wird man gerade bei praktischen Arbeiten, wo es sich zumeist nur um die quantitative Bestimmung einer oder mehrerer, aber nicht aller in der zu untersuchenden Substanz befindlichen Basen handelt, viel rascher und ebenso sicher, als mit den systematischen Gruppen-Trennungen zum Ziele gelangen.

§ 64.

Vorbedingungen des allgemeinen Basentrennungs-Verfahrens.

Zum leichteren Verständniss halte ich es für zweckmässig, durch eine tabellarische Uebersicht erst das allgemeine Basentrennungs-Verfahren möglichst anschaulich zu machen und daran die besonderen Erläuterungen zu knüpfen.

Zunächst aber bemerke ich gleich hier, dass die in § 57 beschriebenen Stoffe, welche die Basen-Trennung erschweren, im Allgemeinen nach den dortigen Angaben zu entfernen sind, und dass man überhaupt schon durch die Aufschliessung bemüht sein muss, keine anderen Säuren als Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure oder allenfalls Oxalsäure (die leicht durch Chlorwasser entfernt werden kann) in Lösung zu haben.

Jedoch ist die Anwesenheit von Phosphorsäure den meisten Basenbestimmungen nicht nachtheilig; und wo deren Entfernung erforderlich ist, habe ich die betreffende Angabe gemacht.

Die Abscheidung der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalle, ist zur speciellen Bestimmung von Zink, Kobalt und Nickel erforderlich; unumgänglich aber, wenn Metalle der sechsten Gruppe zugegen sind.

Es bezieht sich deshalb das allgemeine Verfahren lediglich auf die Metalle der ersten fünf Gruppen, also die eigentlichen Basenbilder, nicht aber auf die der sechsten, weil diese stets gleichzeitig mit der fünften Gruppe durch HS gefällt und von ihr durch Kali und Schwefelammonium getrennt und überhaupt nach § 63 behandelt werden. Dass man in ganz speciellen Fällen, z. B. bei den arsenig- und antimonic-säuren Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden, davon abweichen und die arsenige oder antimonige Säure direct mit Iod titriren kann, ist eine Ausnahme, die ich aber nur ganz nebensächlich erwähne.

Denken wir uns nun eine so vorbereitete Lösung, welche sämtliche Basen der ersten bis fünften Gruppe enthält und die wir in verschiedene Portionen getheilt haben. Jede Rubrik der folgenden Tabelle entspricht einem solchen Theil, welcher nach deren Beschreibung zu behandeln ist, um die am Kopfe angegebenen Metalle zu bestimmen.

§ 65.

Erläuterungen zu nachstehender Tabelle.

Nachstehende Tabelle erstreckt sich, wie man sieht, auf die Bestimmung von zwanzig Basen; und da sie acht Rubriken enthält, so geht daraus hervor, dass man eine Lösung, welche sämtliche dieser Basen, oder auch nur ein Metall jeder Rubrik enthielt, in acht Theile theilen müsste, wenn es sich um die Bestimmung derselben handelt.

Dass eine Lösung gleichzeitig alle 20 Basen enthält, möchte wohl ein sehr abnormer Fall sein; eher ist es schon denkbar, dass sie von jeder Rubrik folgender Tabelle ein Metall besässe, so dass z. B. gleichzeitig Kupfer, Blei, Zink, Kalk, Eisen, Thonerde, Uran und Kali darin enthalten und zu bestimmen wären. Da nun aber Uran als seltener Stoff weniger häufig analysirt wird, und die Alkalien recht bequem in besonderer Probe untersucht werden können so würde es in den allermeisten Fällen genügen, wenn wir die ursprüngliche Lösung in sechs Theile theilen und in diesen sechs Portionen die betreffenden Basen bestimmen. Dabei rechnen wir nun freilich stark darauf, dass keine unvorhergesehenen Zufälle oder Unfälle die Untersuchung begleiten. Ohne solchen Zufällen die Hand zu bieten, wollen wir aber doch vorsichtig sein, und schon um einer etwaigen Controle willen, die ursprüngliche Flüssigkeit stets in mehr Theile theilen, als wir Basen verschiedener Rubriken zu bestimmen haben. Um nun hierin einen complicirten Fall anzunehmen, denken wir uns alle Basen vorhanden und die Flüssigkeit in 10 Theile getheilt. Diese 10-Theilung ist, wie wir gleich sehen werden, sehr bequem, so dass sie sich auch für minder complicirte Fälle empfiehlt.

Wir nehmen an, von der ursprünglichen Substanz seien 5 Gramme durch Salpetersäure in Lösung gebracht worden. Diese Lösung verdünnen wir unter Zusatz von etwas Salpetersäure auf 500 CC. und benutzen nun zur Untersuchung für jede Metallgruppe einer Rubrik 50 CC., die wir mit einer Pipette daraus entnehmen. Jede solche Portion entspricht deshalb 0,5 Grm. der ursprünglichen Substanz. Auch wenn man andere Mengen abwägt und auflöst, so ist es doch aus praktischen Gründen immer sehr zu empfehlen, dass die Untersuchungsportion stets 0,5 oder bei geringem Gehalte dieser oder jener Base 1,00 Grm. der ursprünglichen Substanz enthalte. Man hat dann weder zu bedeutende Niederschläge zu überwinden, noch

zu grosse Ungenauigkeiten in den Titirungen (durch zu wenig Substanz) zu fürchten. Dass man bei ganz geringen Mengen eines Stoffes in einer Substanz, von dieser noch weit mehr in Lösung bringen wird, versteht sich von selbst; und darin lassen sich keine allgemeinen Vorschriften machen, wohl aber ist das angegebene Verhältniss für sehr viele Fälle geeignet und darum werth als Norm zu gelten.

Wir wollen nun auf die Untersuchung näher eingehen und namentlich die begleitenden Stoffe, welche bei den einzelnen Fällungen auftreten, aber in der Tabelle weggelassen sind, weil sie auf das Princip, welches bei jeder Scheidung durchgeführt wird, ohne allen Einfluss sind, mit in die Betrachtung ziehen.

Wir haben also 500 CC. einer Flüssigkeit vor uns, welche alle 20 Basen enthält, und pipettiren davon jedesmal 50 CC. heraus, um die in einer Rubrik stehenden Metalle quantitativ zu bestimmen. Natürlich können wir, und darin liegt ein Hauptvortheil der Methode, mit jeder beliebigen Rubrik anfangen, also z. B. zuerst eine Eisen-Bestimmung, dann eine Kalk-, hierauf eine Kupfer-Bestimmung machen; für die folgende Beschreibung dagegen wollen wir, wie in der Tabelle, mit den negativsten Metallen beginnen und mit den positivsten aufhören. Wir wenden uns daher zunächst zur ersten Rubrik und betrachten die Bestimmung von Wismuth, Silber, Kupfer und Cadmium, welche also mit 50 CC. der ursprünglichen Lösung ausgeführt wird.

Es heisst da kurz: „Abstumpfen mit Soda“; und da dieses Gebot auch noch öfter wiederkehrt, so will ich gleich hier das, was damit gemeint ist, erörtern. Abstumpfen soll ausdrücken, dass man die freie Säure möglichst an ein Alkali binde, damit ihre Wirkung auf die nachfolgenden Reactionen paralsirt werde. Abstumpfen ist aber durchaus nicht gleichbedeutend mit Neutralisiren; wenigstens nicht für unseren Zweck. Eine freie Säure nenne ich abgestumpft, wenn ihr nur so viel von einem Alkali oder Alkalicarbonat zugesetzt wurde, dass sich eben eine Trübung durch Ausscheidung eines basischen Salzes oder Carbonates zeigt. Diese Trübung muss sogar wieder durch einen Tropfen Salpetersäure weggenommen werden, so dass also die Lösung noch deutlich sauer bleibt, aber doch im Vergleich zu ihrer vorherigen Acidität abgestumpft zu nennen ist.

Neutralisirt dagegen nenne ich eine saure Flüssigkeit (natürlich nur im Sinne unserer analytischen Manipulationen), wenn ihr so

Tabelle zur allg

Bi, Ag, Cu, Cd.	Pb.	Zn.	Co, Ni, Mn, Ba, Sr, (
<p>Abstumpfen mit Soda. Zusatz von etwas NaCl und viel heissem Wasser. Niederschlag von AgCl und basischem Chlorwismuth, nachdem Auswaschen mit NO⁵ behandeln, Chlorsilber abfiltriren. Wismuth - Lösung mit KO₂CrO³ fällen und nach § 27 bestimmen. Chlorsilber wägen oder durch Ammon und Schwefelammon in AgS verwandeln, welches nach Auflösung in NO⁵ nach § 47 zu titriren. Bei Gegenwart von viel Blei ist dieses vor allen andern durch Schwefelsäure abzuscheiden und abzufiltriren.</p> <p>Silber- und wismuth-freies Filtrat mit NaOSO² und Rhodankalium versetzen, bei Gegenwart von Blei auch noch mitschwefelsaurem Natron. Abfiltrirten Kupfer- und Blei-Niederschlag mit Aetzkali kochen und zurückbleibendes Kupferoxydul nach § 22 bestimmen.</p> <p>Kupfer- und bleifreies Filtrat mit Ammon abstumpfen u. HS einleiten (in saurer Lösung). Fallendes CdS nach § 30 bestimmen.</p> <p>Bei Abwesenheit von Cadmium kann Kupfer auch, nach Entfernung des Bleies durch schwefelsaures Natron, mittelst Zinnchlorür und Iodkalium gefällt und als Iodür nach §§ 22 oder 37 bestimmt werden.</p>	<p>Ausfällen mit viel SO³. Ausgewaschenen Niederschlag übergiesen mit essigsau-rem Ammon; gelinde erwärmen und doppelt-chromsaureres Kali zusetzen. Nach einigen Minuten den Niederschlag abfiltriren und nach § 27 bestimmen. Das bleifreie Filtrat, welches die übrigen Metalle enthält, kann zur Bestimmung von Bi, Ag, Cu, und Cd dienen, nachdem die freie Säure durch Soda abgestumpft ist.</p>	<p>Bei Gegenwart der Metalle der fünften Gruppe müssen dieselben erst aus saurer Lösung durch HS Einleiten abgeschieden werden. Uebersättigen der sauren Lösung mit essigsau-rem Ammon. Einleiten von HS und bestimmen des abfiltrirten ZnS nach § 30. Ist letzteres nicht weiss, sondern durch NiS grau, so ist es nochmals in Salzsäure zu lösen und wiederum nach Uebersättigung mit essig-saurem Ammon durch HS zu fällen.</p>	<p>NB. Sollen Co und Ni best den, so sind erst durch H² Lösung die Metalle der Gruppe abzuscheiden, ist dies nicht nöthig.</p> <p>Neutralisiren mit Amm von Schwefelammonium. Gen Minuten stark ans Essigsäure und zum Siede filtriren und mit essigsa mon heiss auswaschen. Ni zur Co- und Ni-Bestimm säure unter Zusatz von cl Kali lösen. Lösung m theilen. Jeder Theil wi mit Chlor oder Bromwass mit Kali übersättigt un und die gefällten Sesqui Co und Ni nach § 24 bestl Ca, Ba, Sr, Mg enthalte saures Filtrat wird in d getheilt. Der eine wird natron versetzt, gelinde er das abgeschiedene MnO² und nach § 23 bestimmt. trat versetzt man mit viel saurem Kali in Substanz, etwas oxalsaures Ammon Phosphorsalz-Lösung und mon hinzu. Man erwärmt nach einigem Kochen. und die Magnesia im Nie werden mit Salzsäure ge Lösung halbirt. Eine H² man auf Oxalsäure und Kalk nach § 21. Die a PO⁵ und findet Magnesia Ungelöste Sulfate bleiben sichtigt.</p> <p>Den zweiten Theil der e Lösung versetzt man mit g Normal-Schwefelsäure, r moniakalisch und besti Schwefelsäure-Rest nach durch Baryt bestimmt dritten Theil fällt man dur saures Ammon BaOCO², CaOCO², titirt sie nach findet Sr aus der Differ ist vorher mit Eisenchkl scheiden, ebenso auch Mar Zusatz von Chlorwasser z sauren Lösung.</p>

Bestimmung.

	Al und Cr.	U.	K, Na, NH ³ .
tets it fel- an- rter ng viel Zink re- so Zink nge- leibt. wird sung den ill- hen roch- nach- t und § 19 Selen rt. viel ber- zu- so nan fel- ium, das fel- in ater fel- 3, HS nd mit li-	<p>Abstumpfen der freien Säure mit Soda-Lösung. Zusatz von saurer oxalsaurer Kali- (Kleesalz-) Lösung, ferner zusetzen einer Mischung von Schwefelkalium und kohlen-saurem Kali bis alkalisch, endlich viel Aetzkali zufügen (frei von Kieselsäure) und unter Umrühren bei 50 — 60° einige Minuten digeriren. Messen, aliquoten Theil abfiltriren.</p> <p>Filtrat mit Bromwasser oder Bleichnatron kochen, bis aller Schwefel, die Oxalsäure und das Chromoxyd oxydirt sind. Darauf Ansäuern mit Salpetersäure (um CO² auszutreiben). Uebersättigen mit Aetzkali bis Alles gelöst und Zusatz von Chlorbaryum, wodurch alle Chromsäure und (falls zugegen) Phosphorsäure gefällt wird. Messen. CrO³ im Niederschlag nach dem Abfiltriren nach § 27 bestimmen.</p> <p>Aliquoten Theil des Filtrats mit Salpetersäure ansäuern, gemessene Phosphorsalz-Lösung und zur Beseitigung von Baryt etwas schwefel-saures Kali zusetzen. Uebersättigen mit essigsaurem Natron und Titriren des PO⁵ Ueberschusses durch Uran nach § 50 und 51, wodurch Al²O³ bestimmt ist. Bei Abwesenheit von Chrom und PO⁵ kann die Thonerde im angesäuerten kalischen Filtrat nach Zusatz von CaCl und essigsaurem Natron direct bestimmt werden. Ebenso auch in saurer Lösung, wenn nur Alkalien und alkalische Erden zugegen sind.</p>	<p>Ueber-sättigen mit viel kohlen-saurem Ammon. Zusatz von etwas Schwefel-ammoni-um. Filtrat oder aliquoten Theil kochen, mit NO³ ansäuern und mit essig-saurem Natron über-sättigen. Darauf mit Phosphor-salz bis zum Verschwinden der Ferro-cyan-Re-action nach § 50 titriren. War PO⁵ zugegen, so kann dieselbe nach § 52 mit Magnesia-Mixtur ab-geschieden werden.</p>	<p>Ammon wird in be-sonderer Probe nach § 11 bestimmt. Zur Kali- und Natron-Bestimmung wird Alles mit Schwefelsäure zur völligen Trockne ver-dampft, dann in Was-ser unter Erwärmen gelöst und unbeschadet des Unlöslichen, Aetz-baryt und etwas Schwe-felbaryum-Lösung (frisch bereitete) zu-gesetzt, zum Sieden erhitzt und heiss Koh-lensäure eingeleitet. Dann wird nochmals aufgeköcht und das Ganze gemessen und filtrirt. Ein aliquoter Theil des Filtrats wird halbt. Eine Hälfte alkalimetrisch nach § 8 titirt, die andere mit Weinsäure über-sättigt und mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt. Der abfiltrirte Nieder-schlag wird mit kalt gesättigter Weinstein-Lösung ausgewaschen und das zurück-bleibende weinsaure Kali direct mit Probe-Natron titirt, wodurch Kali nach § 12 be-stimmt ist und Natron durch Berechnung ge-funden wird.</p> <p>War Silber zugegen, so ist etwa gebildetes Chlorsilber, welches beim Auflösen der schwefelsaure Salze zurückbleibt, abzufil-tiren.</p>

viel Alkali oder -Carbonat zugesetzt worden, dass sie zwar nicht stark alkalisch, aber doch auch nicht mehr sauer auf Lackmus reagirt. Bei der Neutralisation scheiden sich deshalb im Gegensatz zur Abstumpfung oft Basen ganz oder theilweise ab und diese dürfen alsdann durch Säuren nicht wieder gelöst werden, wie es bei der Abstumpfung geschehen muss.

Welches Alkali bei der Abstumpfung und der Neutralisation verwendet wird, ist in so fern nicht ganz gleichgiltig, als fixe Alkalien zumeist hinsichtlich der Fällbarkeit von Metalloxyden durch ein Reagens eine andere Wirkung als Ammon ausüben. Es ist daher wohl gleichgiltig, ob statt Soda Pottasche-Lösung (natürlich chemisch reine), nicht aber, ob statt dessen Ammon oder kohlen-saures Ammon angewendet wird. Man hat daher stets auf die motivirte Angabe der Tabelle in dieser Beziehung zu achten.

Selbstverständlich werden alle Reagentien als Lösung der chemisch reinen Substanz angewandt, und nur der Kürze halber ist in der Tabelle (z. B. gleich hier: „Abstumpfen mit Soda“) das Wort Lösung weggelassen worden.

Nur wenn ausdrücklich angegeben ist, dass ein Reagens in Substanz zugesetzt werden soll, muss davon eine Ausnahme gemacht werden.

Wir kehren nun zur ersten Rubrik zurück. Nachdem mit Soda-Lösung die freie Säure abgestumpft ist, wird etwas Kochsalz-Lösung und viel heisses Wasser zugefügt. Da es sich hierbei um die Abscheidung des Chlorsilbers und Wismuths (als basisches Chlorwismuth) handelt, so nehme man nicht zu viel Kochsalz, weil Chlorsilber darin etwas löslich ist. Auch thut man gut, das Ganze in ein grösseres Glas mit recht heissem Wasser zu giessen, weil dadurch Wismuth leichter sich abscheidet, als wenn man das heisse Wasser der Lösung zufügt.

War nun Blei zugegen, so kann sich allerdings Chlorblei bilden, dieses ist aber in „viel heissem Wasser“ löslich, gelangt deshalb nicht in den Niederschlag. Hätte man also 50 CC. ursprüngliche und abgestumpfte Lösung in 50 CC. heisses Wasser gegossen, so dürften diese 50 CC. schon über 0,5 Grm. Blei enthalten, ohne als Chlorblei gefällt zu werden. Wäre aber mehr zugegen, so muss die Bemerkung der Rubrik, dass bei viel Blei dieses vor allem andern mit SO_3 abzuschneiden ist, befolgt werden. In jedem Falle erhalten wir also einen bleifreien Niederschlag, doch besteht er unter Umständen nicht blos aus Chlorsilber und basischem Chlorwismuth,

sondern enthält möglicherweise auch etwas Eisenoxyd, Thonerde oder ein wenig Phosphorsäure, dagegen nichts von anderen Basen. Hier zeigt sich nun gleich der Vortheil des allgemeinen Verfahrens gegenüber den Gruppen-Trennungen; denn während wir bei letzteren sorgfältig bedacht sein müssen, dass sogenannte Nebenfällungen vermieden werden, damit uns im Filtrat nicht Substanzen fehlen, haben wir hier, wo stets mit ursprünglicher Lösung gearbeitet wird, nur darauf zu achten, dass die beabsichtigte Fällung vollständig sei; aber auf Nebenfällungen fast gar keine Rücksicht zu nehmen.

Den Niederschlag von Wismuth und Silber waschen wir heiss aus und behandeln ihn mit Salpetersäure. Alles Wismuth löst sich auf; Spuren von Thonerde, Eisen und Phosphorsäure auch, aber nicht das Chlorsilber. Dieses bleibt so rein zurück, dass es direct getrocknet und gewogen werden kann. Wir können es aber auch in Schwefelsilber und salpetersaures Silberoxyd nach der Angabe darüber verwandeln und titriren. Die Auflösung des Wismuths in Salpetersäure und Fällung in der Hitze mit doppelt chromsaurem Kali verläuft ganz normal, auch kommen dabei die kleinen Mengen von Thonerde und Eisen ganz oder grösstentheils in Lösung, in keinem Falle aber gehen sie in unlösliches Chromat über, so dass wirklich nur Wismuth als chromsaures Salz nach § 27 bestimmt wird.

Bei der Fällung des Kupfers in silber- und wismuthfreiem Filtrat durch Rhodankalium liegt die Absicht vor, alles Kupfer (aber zur leichten Bestimmung des Cadmiums auch nebenbei alles Blei) abzuscheiden. Es wird deshalb nach der Reduction der Lösung mit schwefliger Säure oder schwefligsaurem Natron auch noch etwas schwefelsaures Natron zugesetzt, wodurch alles Blei fällt (eventuell auch Baryt, Strontian und Kalk), ohne aber diese zu filtriren, wird das Kupfer als Rhodanür niedergeschlagen und dann der Gesamt-Niederschlag nach dem Abfiltriren (minutiöses Auswaschen ist nur bei Gegenwart von Eisen erforderlich) mit Kalilauge gekocht. Dadurch geht nun Blei fast vollkommen in Lösung, während Kupfer als Oxydul (gemengt mit etwaigen Sulfaten der alkalischen Erden) zurückbleibt. Bliebe aber auch etwas Blei ungelöst, so ist dies ganz gleichgültig, weil ja keine dieser Substanzen wie Kupferoxydul die Eigenschaft besitzt, Eisenchlorid oder schwefelsaures Eisenoxyd zu reduciren. Diese Eigenschaft wird aber gerade zur Kupfer-Bestimmung benutzt und muss also in diesem Falle trotz der anderen Beimengungen richtige Resultate liefern.

Dasselbe ist der Fall, wenn man das Kupfer als Iodür nach der

in der Tabelle bezeichneten Weise fällt. Der Zusatz von schwefelsaurem Natron verhindert die Fällung von Iod-Blei, Zinnchlorür ist Reductions-, Iodkalium Fällungs-Mittel. Das einzige Iodür welches also ausgeschieden wird, ist nur Cu^2I und deshalb kann seine weitere Bestimmung nach § 22 oxydimetrisch oder § 37 iodo-metrisch, ungeachtet etwa mit ihm vermengter Sulfate, richtig ausgeführt werden.

Die Bemerkung, dass die Iodür-Fällung des Kupfers bei Abwesenheit von Cadmium ausgeführt werden könne, ist insofern nicht ganz richtig, als sie auch bei Gegenwart desselben eine ausgezeichnete Kupfer-Bestimmung bietet. Da man aber dazu Zinnchlorür einführen muss, so wird damit die Cadmium-Bestimmung, welche so einfach durch Fällen des Filtrats mit HS ausführbar wäre, erschwert weil alsdann natürlich neben Cadmium auch Zinnsulfid niedergefällt und damit eine neue Trennung erforderlich machte. Aus diesem Grunde ist es, wenn Cadmium bestimmt werden soll, einfacher Kupfer als Rhodanür, statt als Iodür zu fällen. Dass factisch nur Cadmium aus der blei-, wismuth-, silber- und kupferfreien Lösung durch HS in salzsaure Lösung gefällt wird, ist einleuchtend, weil es ja das einzig übrigbleibende Metall der fünften Gruppe ist. Man hat höchstens zu fürchten, dass, wenn die Flüssigkeit zu sehr abgestumpft ist, etwas Schwefelzink mitniedergefällt. Dies geschieht aber nicht, wenn die Fällung heiss vorgenommen wird, weil alsdann selbst aus wenig freier Säure enthaltender Lösung Zink nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, wogegen sich Schwefelcadmium vollkommen ausscheidet. Damit wäre die Bestimmung dieser Metalle dieser ersten Rubrik erledigt und wir verwenden nun eine zweite Probe von 50 CC der ursprünglichen Lösung zur Blei-Bestimmung.

Die Blei-Bestimmung, wie sie in der zweiten Rubrik angegeben ist, basirt zunächst auf der Abscheidung des Bleies als Sulfat. Diese Abscheidung ist eine sehr leichte und vollständige wenn die Flüssigkeit nicht zu wenig freie Schwefelsäure noch übrig behält, deshalb „ausfällen mit viel SO^3 “. Mit dem Bleisulfat können aber auch die schwefelsauren Verbindungen von Baryt, Strontian und Kalk mehr oder minder vollständig niedergefallen sein. Würden wir nun die sonst übliche Zersetzung mit kohlen-saurem Ammoniak an diesem Niederschlag vornehmen, so liesse sich allerdings Blei nachher durch Salpetersäure wieder in Lösung bringen und könnte auch als Chromat aus dieser Lösung unbeschadet etwaiger Anwesen-

heit von Kalk und Strontian abgeschieden werden. Wir können aber dasselbe kürzer erreichen. Uebergiesst man nämlich schwefelsaures Bleioxyd mit viel essigsauerm Ammon, so wird es davon ganz oder theilweise aufgelöst; fügt man nun chromsaures Kali hinzu, so genügt kurzes Digeriren in der Wärme, um alles Bleisulfat in Chromat überzuführen. Es ist dies leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass schwefelsaures Bleioxyd in essigsauerm Ammon nicht schwer löslich, chromsaures dagegen darin ganz unlöslich ist, so dass der doppelten Wahlverwandtschaft damit Thüren und Thore geöffnet werden. Die andern Sulfate können diese Umwandlung nicht erfahren, weil einestheils ihre Chromate leicht löslicher als die Sulfate sind, andernteils aber schwefelsaurer Baryt, welcher wegen der Unlöslichkeit seines Chromats noch dazu am geeignetsten erscheinen könnte, in essigsauerm Ammon ganz unlöslich ist, sodass gar keine Vermittlung stattfindet. Er bleibt deshalb wie die anderen ganz intact. Filtrirt man nun nach dieser Behandlung den Niederschlag ab und wäscht so lange aus, bis das Durchlaufende farblos erscheint, so sind natürlich im Rückstande, trotz der beigemengten Sulfate, alle Bedingungen gegeben, auf welche sich die Blei-Bestimmung nach § 27 stützt.

Die Zink-Bestimmung, welche nach der dritten Rubrik mit einer neuen Probe vorgenommen wird, läuft darauf hinaus das Zink als Schwefelzink frei von anderen Schwefelmetallen abzuscheiden. Dies gelingt vollkommen in essigsaurer Lösung, die jedesmal entsteht, wenn eine saure Flüssigkeit mit essigsauerm Ammon oder Natron übersättigt wird. Die Methode setzt aber voraus, dass keine anderen in saurer Lösung durch HS fällbaren Metalle zugegen sind, weshalb diese vorher in salzsaurer, schwefel- oder salpetersaurer Lösung erst abzuscheiden und zu filtriren wären. Wie schon § 61 angegeben, muss man bei der Schwefelzink-Fällung bei Gegenwart von Nickel gewisse Vorsichtsmaassregeln anwenden. Die bequemste ist wohl die, dass man erst in möglichst abgestumpfte mineralisaure Lösung HS einleitet und zwar kalt, wodurch schon viel Schwefelzink gefällt wird; übersättigt man dann unter fortgesetztem Einleiten mit essigsauerm Ammon und erwärmt gelinde, so fällt auch der Rest des Zinks ganz weiss (also nickelfrei) nieder. Die Bestimmung des Schwefelzinks nach § 30 kann dann mit grosser Genauigkeit ausgeführt werden. Da die Abscheidung der meisten Schwefelmetalle in Gegenwart von Ammonsalz besser gelingt, so ist hier auch zur Uebersättigung das essigsauere Ammon statt des Natron-

salzes empfohlen. Sollte sich mit dem Schwefelzink etwas Thonerde (verursacht durch das gelinde Erwärmen der essigsäuren Lösung) abscheiden, so ist diese natürlich für die Zinkbestimmung nach § 30 ohne Einfluss.

Bei der Bestimmung von Kobalt, Nickel, Mangan und den alkalischen Erden in der vierten Rubrik steht das NB: „Sollen Co und Ni bestimmt werden, so sind erst die durch HS aus saurer Lösung fällbaren Metalle abzuscheiden, andernfalls ist dies nicht nöthig.“ Der Grund dieser Maassregel liegt darin, dass die Bestimmung von Kobalt und Nickel durch Fällung als Superoxyde stattfinden soll. Sind nun Metalle der fünften Gruppe zugegen, so benachtheiligen sie entweder (wie Kupfer) diese Bildung oder fallen (wie Blei) ebenfalls als höhere Oxyde nieder.

Das Verfahren selbst geht davon aus, dass die aus schwach ammoniakalischer Lösung gefällten Schwefelmetalle nach dem Ansäuern mit Essigsäure fast sämmtlich auch beim Erwärmen ungelöst bleiben, nur Mangan und kleine Mengen von Eisen kommen in Lösung. Ausserdem werden alle, selbst phosphorsaure Salze, der etwa niedergefallenen Erdalkalien gelöst (besonders wegen der Ammonsalze), dagegen bleiben die PO^5 haltigen Erden (Thonerde und Chromoxyd) beim Kochen der essigsäuren Lösung eventuell zurück. Wir haben also im Niederschlage alle Schwefelmetalle ausser Mangan und die Thonerde nebst Chromoxyd; dagegen im Filtrat alles Mangan, Spuren von Eisen, die Erdalkalien und eventuell auch Phosphorsäure. Im Niederschlage sollen nur Nickel und Kobalt bestimmt werden, wobei die mitgefällten anderen Substanzen ohne Einfluss auf die Methode des § 24 sind, weil keine von ihnen bei der Oxydation ein unlösliches Oxyd liefert, welches oxydirend auf Eisenoxydulsalze wirkt, wie Ni^2O^3 und Co^2O^3 . Uebrigens kann man auch mit verdünnter kalter Salzsäure erst einen grossen Theil der beigemengten Substanzen in Lösung bringen und von den Schwefel-Verbindungen von Kobalt und Nickel abfiltriren.

Im essigsäuren Filtrat sollen Mangan und die alkalischen Erden ermittelt werden. Dazu wird es in drei Theile getheilt. In dem einen wird successive Mangan, Magnesia und Kalk bestimmt, wie in der Tabelle angegeben. Wegen der Magnesia ist an und für sich die vorhergehende Mangan-Abscheidung erforderlich; weil Mangan bekanntlich ein ähnliches Phosphorsäure-Doppelsalz als die Magnesia bildet. Auch muss dazu das Eisen abgeschieden werden, welches für die Superoxyd-Bestimmung des Mangans ohne Einfluss

ist. Man kann auch durch Zusatz von etwas Eisenchlorid alle Phosphorsäure mit Eisen und Mangan gleichzeitig abscheiden und das darauf erhaltene Filtrat zur Bestimmung der alkalischen Erden in drei Theile theilen.

Bei der Fällung mit viel schwefelsaurem Kali, oxalsaurem und phosphorsaurem Ammon des mangan- und eisenfreien Filtrats bildet sich zunächst schwefelsaurer Baryt, -Strontian und -Kalk. Letzterer allein wird durch den Zusatz von oxalsaurem Ammon in Oxalat verwandelt. Die Magnesia aber als Phosphorsäure-Doppelsalz durch den weiteren Zusatz von Phosphorsalz und Ammon niedergeschlagen, so dass in der That in dem ausgewaschenen und mit Salzsäure behandelten Niederschlage die PO^5 -Bestimmung der Magnesia, die Oxalsäure-Titrirung dem Kalk entspricht. Die ungelöst bleibenden Sulfate abzufiltriren, ist bei den Titrirungen nicht nöthig.

Die mit dem zweiten Theil der Lösung ausgeführte Baryt-Bestimmung und die Gesamt-Titrirung der kohlen sauren Salze von Kalk, Strontian und Baryt bedürfen wohl keines Commentars.

Ebenso ist die mit einer neuen Probe der ursprünglichen Lösung auszuführende Eisen-Bestimmung ohne weiteres verständlich, weshalb wir uns jetzt zur Thonerde und Chrom-Bestimmung wenden.

Die Bestimmung von Chrom und Aluminium in neuer Probe beruht auf der Scheidung, deren Sesquioxyde von anderen Basen durch Aetzkali oder -Natron. Indem man erst mit Soda abgestumpft (Ammon und sein Carbonat sind ungeeignet, wegen der im Weiteren lästig werdenden Ammonsalze), dann mit Kleesalz-Lösung gewissermaassen übersättigt, fallen bereits einige Basen als Oxalate aus saurer Lösung, während die Erden noch gelöst bleiben. Macht man nun mit einer Mischung von Schwefelkalium und Soda-Lösung schwach alkalisch, so fallen alle Erzmehalle als Sulfide und auch die Magnesia als Carbonat, während die Erden in Folge der Gegenwart von oxalsaurem Alkali grösstentheils nicht gefällt werden. Kommt endlich viel Aetzkali oder Natron hinzu, so werden auch die etwa gefällten kleineren Antheile der Erden vollkommen gelöst, so dass das Filtrat der bei $50-60^{\circ}$ digerirten Flüssigkeit nur Thonerde und Chromoxyd nebst den Alkalien enthält. Das Uebrige ist an sich verständlich. Hinsichtlich der PO^5 -Abscheidung sei auf § 57 verwiesen.

Die Trennung des Uranoxyds, welche auf dessen Löslichkeit in kohlen saurem Ammon bei Gegenwart von Schwefelammonium beruht,

ist wohl ohne Erläuterung verständlich. Hinsichtlich seiner Trennung von PO^5 sei ausserdem auch auf § 57 verwiesen.

Die Bestimmung der Alkalien endlich nimmt man am beste mit einer gewogenen besonderen Probe der zu untersuchenden Substanz vor, wenn nicht gerade eine Lösung vorliegt. Im erstere Falle übergiesst man sie mit Schwefelsäure und verdampft zur Trockne bis auch die Schwefelsäure grösstentheils verrauchet ist und Ammonsalze völlig zerstört sind. Liegt eine Lösung vor, so verfährt man ebenso; sind viel Ammonsalze zugegen, so kann man erst den grössten Theil derselben durch Zusatz von Baryt abdampfen, dann mit SO^1 ansäuern, eventuell sich abscheidende Sulfate abfiltriren und zur Trockne verdampfen. Löst man den Rückstand in nicht zu wenig Wasser und fügt Aetzbaryt und Schwefelbaryum hinzu oder leitet etwas HS ein, so bleiben nur die Erden und einige alkalische Erden in Lösung, werden jedoch völlig durch heisses Einleiten von CO^2 abgeschieden, so dass das Filtrat alsdann eben nur kohlen-saures Kali und Natron enthält, welche, wie in der Tabelle angegeben, leicht bestimmt werden können.

Dass Ammon durch seine Flüchtigkeit von allen Basen getrennt und nach § 11 bestimmt wird, bedarf hier kaum der Erwähnung.

So hätten wir denn das allgemeine Basentrennungs-Verfahren in seinem jetzigen Umfange kennen gelernt und haben gesehen, dass hierbei zumeist sehr einfache und entschiedene Methoden gewählt wurden. Aus diesem Grunde ist es auch ganz natürlich, dass trotz der oft sehr gemischten Niederschläge immer das Princip erhalten bleibt, eine bestimmte Verbindungsform inmitten vieler anderer unwesentlicher Stoffe zu gewinnen; und diese Form ist es immer, welche bei der Titrirung allein zur Wirkung gelangt. Es beruht eben die allgemeine Basentrennung nicht auf der physikalischen Trennung von Niederschlag und Lösung, wie die hergebrachten gewichtsanalytischen Scheidungsmethoden, sondern auf der für den speciellen Stoff charakteristischen chemischen Unterscheidung. Wie gross dieser Unterschied beider Principien ist, geht schon daraus hervor, dass von den beschriebenen Verfahren, welche doch, wie ich mich selbst überzeugt habe, in ihrer maassanalytischen Ausführung sehr zuverlässige Resultate geben, kaum ein einziges, wegen der gemischten Niederschläge gewichtsanalytisch brauchbar ist. Es musste eben ein ganz neues Feld betreten werden.

Wie viel leichter und rascher gelangt man aber zum Ziele im Vergleich zu den alten Trennungen?!

Dies wird man erst bei einer danach ausgeführten Analyse bemerken; denn da man ja stets auf den zu bestimmenden Stoff direct vorgeht, so fallen eine Masse nebensächlicher Filtrationen etc. weg, die in der Gewichtsanalyse nicht umgangen werden können. Endlich aber möchte wohl noch in dem allgemeinen Trennungs-Verfahren ein ganz besonderer Vortheil liegen; der Vortheil nämlich, dasselbe wegen seiner grossen Allgemeinheit auch für specielle Fälle anwenden zu können, ohne wie bisher (um eine Redensart zu gebrauchen) bei den Scheidungen „die Wahl und die Qual“ zu haben.

Dieser Umstand allein berechtigt schon dazu, das Feld der maass-analytischen Trennungs-Methoden nicht bloß als nützlichen und nothwendigen Zweig der analytischen Chemie anzuerkennen, sondern auch auszubauen. Wenn ich dies angeregt habe, so will ich es höher schätzen, als eine Anerkennung des Wenigen, was ich als Einzelner dafür thun konnte.

Dritter Abschnitt.

Trennung und Bestimmung der wichtigsten Säuren.

Für die Bestimmung und Trennung der Säuren ist es zuweilen erforderlich, sie an solche Basen zu binden, welche mit den verschiedenen Reagentien, die für die Trennung der einzelnen Säuren erforderlich sind, lösliche Verbindungen geben. Solche Basen sind die Alkalien.

Um die verschiedenen Säuren an Alkalien zu binden, können mehrere Wege eingeschlagen werden. In vielen Fällen genügt längeres Kochen mit kohlensaurem Kali oder Natron, um die in einer Substanz enthaltene Säure als Kalisalz in Lösung zu erhalten. So sahen wir beispielsweise, dass frisch gefällter schwefelsaurer Strontian durch Kochen mit kohlenaurer Kali-Lösung in kohlensauren Strontian verwandelt wird, während die Schwefelsäure an Kali gebunden in Lösung kommt. In gleicher Weise lassen sich mehrere andere unlösliche Verbindungen, wie phosphorsaures, oxalsaures und schwefelsaures Bleioxyd, Gips etc. zerlegen. In manchen Fällen dagegen lässt sich die in einer Substanz enthaltene Säure nur durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien in Lösung bringen, wie wir dies beim schwefelsauren Baryt und vielen Silicaten kennen gelernt haben.

Zur Trennung der Säuren von den durch Schwefelammonium oder Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen kann man diese Fällungsmittel, falls nicht eben Schwefel-Verbindungen zur Analyse vorliegen oder die Säure dadurch selbst zersetzt oder niedergeschlagen wird, in fast allen Fällen benutzen.

Aus Vorhergehendem ist ersichtlich, dass es zweckmässig ist, die Trennung und Bestimmung der Säuren in einer besonderen Probe vorzunehmen, da die Gegenwart mancher Basen dieselbe mehr oder weniger beeinträchtigt.

Bei der Beschreibung der Trennungs- und Bestimmungs-Methoden der einzelnen Säuren wird da, wo eine Trennung von den Basen erforderlich, dieselbe eingehend beschrieben werden.

§ 66.

Gruppen-Eintheilung der Säuren.

Die Bestimmung der Säuren kann in den meisten Fällen, ohne eine vorherige Trennung derselben von einander, vorgenommen werden. So lässt sich die Schwefelsäure durch Chlorbaryum bei Gegenwart von Phosphorsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure etc. bestimmen. Die Menge des Chlors in löslichen Chlormetallen wird durch Silber-Lösungen bei Anwesenheit von Salpetersäure, Phosphorsäure (bei Zusatz von essigsaurem Kalk), Schwefelsäure ebenso genau festgestellt, als dies bei Abwesenheit dieser Körper geschehen kann.

Unter gewissen Umständen jedoch können die Säuren nicht unabhängig von einander in einzelnen Portionen bestimmt werden. So liesse sich die Menge des in einer Lösung enthaltenen Chlors bei Gegenwart von Schwefelwasserstoffsäure oder Schwefelalkalien nicht direct durch Titrirung mit Silber-Lösung ermitteln. Die Bestimmung der Phosphorsäure durch Uran wird durch die Gegenwart von viel Chromsäure beeinträchtigt, sowie überhaupt die Anwesenheit einiger Säuren die directe Bestimmung anderer mehr oder weniger verhindert.

In solchen Fällen ist es unerlässlich, eine Trennung vorzunehmen, und aus diesem Grunde halte ich es für zweckmässig, die wichtigsten Säuren in gewissen Gruppen zusammenzustellen, wobei ich die direct bestimmbaren Säuren nach ihrem Verhalten gegen Silber-Lösungen den ersten beiden Gruppen, die indirect bestimmbaren der dritten Gruppe zuordne. Diese Gruppen-Eintheilung hat aber nur den Zweck, die Beschreibung übersichtlicher zu machen, und soll keineswegs andeuten, dass man die Säuren zu ihrer Bestimmung erst nach Gruppen trennen müsse; vielmehr werden die Säuren in den meisten Fällen gar nicht getrennt, sondern in einzelnen Portionen bestimmt, so dass für sie das Princip der allgemeinen Bestimmungs-

weise, welches wir für Basen vorher kennen gelernt haben, recht eigentlich zur Anwendung kommt.

Es gruppiren sich die wichtigsten Säuren wie folgt:

Direct bestimmbare Säuren.		Indirect zu bestimmende Säuren
I.	II.	III.
Durch Silber-Lösung in salpetersaurer Flüssigkeit unfällbar.	durch Silber-Lösung in salpeter- oder schwefelsaurer Flüssigkeit fällbar.	
Arsensäure	Chlorwasserstoffsäure	Salpetersäure und die
Arsenige Säure	Bromwasserstoffsäure	Säuren des
Chromsäure	Iodwasserstoffsäure	Chlors,
Schwefelsäure	Cyanwasserstoffsäure	Iods und
Phosphorsäure	Schwefelwasserstoffsäure	Broms.
Borsäure	Anhang:	Schluss:
Oxalsäure	Schweflige und unter-	Weinsteinsäure
Kohlensäure	schweflige Säure	Citronensäure
Kieselsäure		
Fluorwasserstoffsäure		

Es versteht sich wohl von selbst, dass nicht alle Säuren gleichzeitig vorkommen können, da sich viele in saurer, einige sogar in alkalischer Lösung gegenseitig zersetzen. So werden fast alle Säuren der dritten Gruppe in saurer Lösung von denen der zweiten zersetzt. Chromsäure und Oxalsäure oder die Säuren der zweiten Gruppe zersetzen sich in saurer Lösung. Kohlensäure wird von fast allen ausgetrieben; Iod und Schwefelwasserstoff bekanntlich in kohlensaurer Alkalien von ClO zersetzt u. s. w.

Die Säuren der ersten beiden Gruppen unterscheiden sich von denen der dritten Gruppe lediglich dadurch, dass erstere auf maassanalytischem Wege zumeist in ihrer wahren Form, letztere dagegen in Form gewisser, durch sie veranlasster Zersetzungsproducte bestimmt werden können. So wird z. B. die Phosphorsäure direct durch Titirung mit Uran; die Chlorsäure dagegen als freies Iod bestimmt. Hiernach gehören Weinstein- und Citronensäure eigentlich zur ersten Gruppe; als organische Säuren habe ich sie jedoch am Schlusse behandelt.

§ 67.

Bestimmung der Säuren der ersten Gruppe.

(Arsensäure, arsenige Säure, Chromsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Fluorwasserstoffsäure.)

Wie schon in der Einleitung zu diesem Abschnitt erwähnt wurde, bedarf man in den meisten Fällen bei der Bestimmung der

Säuren keiner Trennung von einander. Es soll deshalb hier beschrieben werden, wie die einzelnen in der Unterschrift genannten Säuren nicht blos bei Gegenwart solcher der ersten Gruppe, sondern auch anderer Gruppen bestimmt werden, und dabei diejenigen Trennungen zur Besprechung gelangen, welche in besonderen Fällen dieser Art nothwendig werden.

Dann aber will ich auseinandersetzen, wie die Bestimmung dieser Säuren bei Gegenwart anderer Basen als der Alkalien zu modificiren ist.

A) In Alkalisalzen und bei Abwesenheit von Fluorwasserstoffsäure und Borsäure.

Sind die Säuren als Alkalisalze in Lösung, so kann man zuerst die Kieselsäure abscheiden und bestimmen. Man erwärmt zu diesem Zwecke die Lösung mit Chlorammonium bis zum Kochen. Die dadurch gefällte Kieselsäure wird abfiltrirt, ausgewaschen und dann ihrem Gewichte nach, wie § 57 angegeben wurde, bestimmt.

Zur Trennung der Säuren des Arsens von allen anderen Säuren kann man sie durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung als Schwefelarsen ausfällen, und in dem Niederschlage die Menge des Arsens, respective der Säuren desselben, nach § 63 bestimmen. Kommt es aber darauf an, in Verbindungen, welche sowohl Arsensäure als arsenige Säure enthalten, die Menge beider zu bestimmen, so verfährt man folgendermaassen. Man bestimmt in einer Portion der alkalischen Lösung beider die Menge der arsenigen Säure durch Iodtitrirung nach § 36, säuert hierauf einen anderen Theil der Lösung mit Salzsäure an und verwandelt durch Erwärmen mit schwefliger Säure alle AsO^5 in arsenige Säure. Nachdem man durch Kochen den Ueberschuss der schwefligen Säure verjagt, übersättigt man mit kohlensaurem Natron und bestimmt durch Iodtitrirung die Menge der arsenigen Säure wie vorher. Zieht man von der letztgefundenen Quantität die zuerst gefundene der arsenigen Säure ab, so ergiebt die Differenz diejenige Menge von arseniger Säure, welche in der zuerst untersuchten Lösung als Arsensäure enthalten war. Die Abscheidung des Arsens als Schwefelarsen, ist in der Regel vortheilhaft für die Bestimmung anderer Säuren, unerlässlich erscheint sie, wenn entweder Arsen- oder Phosphorsäure oder arsenige und Oxalsäure bestimmt werden sollen, weil im ersteren Falle die Phosphorsäure-Titrirung durch Uran, im letzteren die Oxalsäure-Bestimmung durch Chamäleon unrichtig wird. Jedoch

kann man diesem Uebelstande abhelfen, wenn man sowohl zu PO^5 - als C^2O^3 -Bestimmung alles Arsen durch Zusatz von gelbem Schwefelammonium als Schwefelarsen gelöst behält und aus diese Lösung durch Magnesiamixtur und Chlorcalcium alle PO^5 und C^2O abscheidet.

Die Bestimmung der Chromsäure kann bei Abwesenheit anderer oxydirend oder reducirend wirkender Säuren durch Eisenoxydulsalze und Chamäleon nach § 26 vorgenommen werden. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Oxalsäure (was nur in alkalischer Lösung möglich ist) kann letztere vorher durch Chlorcalcium- oder essigsaurer Kalk-Lösung ausgefällt werden. Sollen neben der Chromsäure noch andere Säuren der ersten Gruppe bestimmt werden, so ist es nöthig, dieselbe durch Alkohol in salzsaurer Lösung zu reduciren und das gebildete Chromoxyd durch Uebersättigen mit Ammoniak heiss auszufällen. Bei Gegenwart von Oxalsäure oder Phosphorsäure müssen diese vor der Reduction des Chromoxyds durch Chlorcalcium aus der alkalischen Lösung gefällt und im Niederschlag wie bald gezeigt werden wird, bestimmt werden.

Die Bestimmung der übrigen Säuren dieser Gruppe kann bei Abwesenheit von Fluorwasserstoffsäure ohne vorherige Trennung derselben von einander in einzelnen Portionen vorgenommen werden.

Die Schwefelsäure kann man in saurer Lösung durch Chlorstrontium unter Zusatz von Alkohol nach § 14 fällen und bestimmen. Sind nur die Alkalien, Oxal- und Phosphorsäure zugegen, so kann man sie nach Zusatz von Chlorcalcium ohne zu filtriren nach § 53 bestimmen.

Die Phosphorsäure lässt sich bei Abwesenheit von Chrom- und Arsensäure durch Titiren der essigsaurer Lösung mit Proberuranlösung nach der in § 50 angegebenen Methode bestimmen, wobei jedoch vorhandene Oxalsäure erst durch Erwärmen mit Brom als Kohlensäure zu entfernen ist. Andernfalls kann man PO^5 aus der alkalischen Lösung mit Magnesiamixtur abscheiden und im Niederschlage nach § 52 bestimmen. Sind die Säuren des Arsens zugegen, so hat man nur nöthig, auch noch Schwefelammonium zuzusetzen, wodurch dieselben als Schwefel-Verbindungen gelöst bleiben.

Oxalsäure kann bei Abwesenheit von Chromsäure direct andernfalls nach Abscheidung als Kalksalz und Auflösung desselben in salzsaurer Lösung durch Chamäleon-Titrirung nach § 20 gefunden werden.

Die Kohlensäure endlich lässt sich aus der ursprünglichen Substanz nach § 13 austreiben und bestimmen.

B) *Bei Anwesenheit von Fluorwasserstoffsäure und Borsäure und ohne Rücksicht auf die besonders zu bestimmende Kohlensäure.*

Wir nehmen auch hier an, dass keine anderen Basen als die Alkalien zugegen sind und Kieselsäure bereits durch Kochen mit doppelt-kohlensaurem Ammon abgeschieden ist. Diese Operation muss in einer Platinschale vorgenommen werden.

Man versetzt die Lösung mit kohlensaurem Natron, fügt dann eine nicht unbedeutende Menge von essigsaurer Kalklösung hinzu, so dass ein Ueberschuss desselben gelöst bleibt und fällt dadurch vollständig: alles Fluor, die Oxalsäure und Phosphorsäure; unvollständig dagegen: die Schwefelsäure und nur einen ganz geringen Theil der Borsäure. Nachdem man die Fällung längere Zeit absetzen gelassen, filtrirt man ab und digerirt alsdann mit Essigsäure. Es wird dadurch der borsaure, phosphorsaure*) und der im Niederschlag nebenbei enthaltene kohlensaure Kalk vollständig gelöst. Man filtrirt und wäscht auf dem Saugfilter mit viel Wasser aus, um etwa noch mitgefällten schwefelsauren Kalk zu entfernen. Der Niederschlag auf dem Filter, welcher dann nur noch oxalsauren Kalk und Fluorcalcium enthalten kann, wird getrocknet und geglüht. Man wägt hierauf den aus kohlensaurem Kalk und Fluorcalcium bestehenden Glührückstand und behandelt ihn mit einer gemessenen Menge Normalsalzsäure, filtrirt das dabei ungelöst gebliebene Fluorcalcium ab und bestimmt im Filtrat die Menge des gelösten Kalks alkalimetrisch nach § 6. Aus der Quantität des letzteren kann die Menge der Oxalsäure nach der Formel, welche die Zersetzung des oxalsauren Kalks durch Glühen angiebt, berechnet werden, nach der Gleichung:



Zieht man die gefundene Menge des kohlensauren Kalks von dem Gewicht des Glührückstandes ab, so ergibt der Rest die Quantität des Fluorcalciums, aus welcher die der Fluorwasserstoffsäure berechnet werden kann.

Die nach der Fällung durch essigsaurer Kalk und nach Behandeln des Niederschlags mit Essigsäure entstandenen Filtrate

*) Ebenso die arsensauren Verbindungen, welche möglicherweise im Niederschlage enthalten sein könnten.

werden zusammengegossen*) und die einzelnen Säuren, mit Ausnahme der Borsäure, wie vorher bestimmt. In Betreff der Bestimmung der letzteren gilt Folgendes:

Man versetzt die kalkhaltige essigsaure Lösung, aus welcher man Chromsäure und die Säuren des Arsens nach den in A. angegebenen Verfahren entfernt hat, mit Oxalsäure und fällt dadurch den Kalk vollständig aus. Nachdem dieser abfiltrirt, fügt man salmiakhaltige ammoniakalische Chlormagnesium-Lösung (Magnesiamixtur) zum Filtrat hinzu und wäscht den Niederschlag, welcher alle Phosphorsäure enthält, mit heissem Wasser aus. Man filtrirt, verdampft das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne, glüht gelinde, wäscht den Rückstand gut mit heissem Wasser aus und glüht ihn nochmals. Nach dem Erkalten wägt man denselben, löst ihn in einer gemessenen Menge Normal-salzsäure auf und bestimmt die darin enthaltene Magnesia nach § 8. Zieht man die Menge der letzteren von dem Gewichte des Glührückstandes ab, so ergibt der Rest die Menge der Borsäure. Es ist bemerkenswerth, dass borsäure Magnesia in ammoniakalischer Salmiak-Lösung löslich, während die phosphorsaure Ammonmagnesia darin unlöslich ist. Man hat daher bei der Fällung der Phosphorsäure viel Salmiak, aber auch viel Ammon zuzusetzen. Noch genauer wird das Resultat, wenn man das Filtrat und Waschwasser des ersten Glührückstandes nochmals zur Trockne abdampft, glüht, mit heissem Wasser auswäscht und den dann erhaltenen Rückstand in gleicher Weise bestimmt (Marignac).

C) In Gegenwart anderer Säuren und Basen.

Nachdem in Vorigem gezeigt worden, wie die einzelnen Säuren in Form von Alkalisalzen bestimmt werden können, beschreibe ich nun, wie diese Bestimmung bei Gegenwart anderer Basen und Säuren zu modificiren ist.

Im Allgemeinen kann man sagen, dass die Bestimmung der meisten Säuren der ersten Gruppe verlangt, dass dieselben nicht mit den durch HS oder AmS fällbaren Metalloxyden, mit Ausnahme etwa des Bleioxyds, verbunden seien.

Gehen wir die einzelnen Säuren der ersten Gruppe der Reihe nach durch, so stellt sich dabei in Betreff deren Trennung von den Basen (unter der Voraussetzung, dass die im Vorigen beschriebenen

*) Sollte dadurch ein Niederschlag entstehen, so löst man denselben durch Zusatz von Essigsäure.

nothwendigen Scheidungen von anderen die Bestimmung beeinträchtigenden Säuren ebenfalls geschieht) Folgendes heraus:

Die Säuren des Arsens werden bekanntlich in alkalischer Lösung iodometrisch als AsO^3 bestimmt; mithin sind solche Basen, welche mit Hilfe von Weinsäure in alkalische Lösung gebracht werden können und unter solchen Umständen weder durch freies Iod oxydirt werden, noch reducirend auf Arsensäure wirken, noch der Flüssigkeit eine Farbe ertheilen, ohne Einfluss. Arsenige Säure kann daher in Gegenwart der Alkalien, kleinen Mengen alkalischen Erden, der Thonerde, des Zinkoxyds, Cadmiumoxyds und des Zinnoxids durch Iodlösung titrirt werden. Nur ist es bei Gegenwart von Thonerde oder den Oxyden der Schwermetalle nöthig, die Lösung mit Seignettesalz oder Weinsäure zu versetzen, wodurch diese Verbindungen durch kohlensaures Natron gelöst werden; die Verbindungen der arsenigen Säure mit den alkalischen Erden braucht man nur in Salzsäure zu lösen und mit doppelt-kohlensaurem Natron zu übersättigen. Der sich dabei bildende Niederschlag ist für die Titrirung ohne Einfluss, darf aber, da er noch etwas arsenige Säure enthalten kann, welche dessenungeachtet durch Iodlösung höher oxydirt wird, nicht abfiltrirt werden.

Es beschränkt sich somit die Trennung des Arsens von den Basen zum Zweck der Bestimmung des ersteren nur auf eine Anzahl Schwermetalle. Da sich Arsen jedoch mit Leichtigkeit von vielen Schwermetallen scheiden lässt, so ist diese Trennung ziemlich einfach. Man hat nur nöthig, nachdem etwa vorhandene Arsensäure durch SO^2 in saurer Lösung reducirt worden, sämmtliches Arsen mit den Metallen der fünften und sechsten Gruppe durch HS in der Wärme zu fällen und aus dem Niederschlage mittelst kohlensaurem Ammon das Arsen in Lösung zu bringen. Durch Zersetzung dieser Lösung mit ammoniakalischer Silber-Lösung, Ansäuern mit Salzsäure und Filtriren erhält man ein Filtrat, worin nach Uebersättigung mit doppelt-kohlensaurem Natron direct mit Iod der Arsengehalt ermittelt werden kann.

Dass in gleicher Weise (nämlich durch Fällung als Schwefelarsen) das Arsen auch von allen Säuren der ersten Gruppe getrennt wird, ist bereits am Anfange dieses Paragraphen erwähnt worden.

Die Chromsäure kann, sofern nicht andere, sie in saurer Lösung stark reducirende Säuren (HS , SO^2 , HJ , S^2O^2 , C^2O^3 , AsO^3 , NO^3 etc.) oder Eisenoxydulsalze oxydirende Stoffe (NO^5 , Cl , Br , Mn^2O^7 , ClO^5 etc.) zugegen sind; kurz alle solche Substanzen fehlen, welche auf deren Reduction mit gemessener Eisenvitriol-Lösung von Einfluss sind, in

Gegenwart fast aller Metalle in salz- oder schwefelsaurer Lösung bestimmt werden.

Nur die Metalle der sechsten Gruppe, mit Ausnahme des Zinnoxids (nicht Oxyduls), sowie Quecksilber und Kupfer (letzteres, wenn es in grossen Mengen vorhanden ist), stören oder beeinträchtigen die Chromsäure-Bestimmung und müssen daher von ihr getrennt werden. Diese Trennung geschieht durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung, wobei freilich die Chromsäure reducirt wird. Um sie wiederzugewinnen, übersättigt man das Filtrat mit kohlensaurem und Aetzkali und kocht mit Brom. Hierbei werden, wenn zugegen, eine grosse Anzahl von Metallen der zweiten und vierten Gruppe, aber keine Chromsäure abgeschieden. Nachdem diese abfiltrirt, fällt man aus dem Filtrat die Chromsäure mit Chlorbaryum und bestimmt sie dann, wie bekannt, mit Eisenvitriol. Chromsaurer Kupferoxyd kann direct mit Kali zerlegt werden.

Die Ausfällung der Chromsäure muss auch dann geschehen, wenn die vorhergenannten reducirenden oder oxydirenden Säuren zugegen sind. Die ersteren können mit Chromsäure nur in alkalischer Lösung vorkommen, da sie dieselbe in saurer Lösung reduciren. Ist AsO^3 oder AsO^5 zugegen, so fällt man diese erst durch essigsauren Kalk aus; das genügend arsenfreie Filtrat wird dann mit Chlorbaryum versetzt und so alle Chromsäure gefällt.

Auch bei Gegenwart der oxydirenden Säuren kann Chromsäure aus alkalischer Lösung in gleicher Weise gefällt werden, wenn keine Metalle der vierten, fünften und sechsten Gruppe zugegen sind.

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass bei Gegenwart von Mn^{207} oder MnO^3 das Mangan erst durch Zusatz von Weingeist in alkalischer Lösung als MnO^2 abzuscheiden ist.

Enthält die Lösung nebst oxydirenden Säuren Metalle der vierten und fünften Gruppe, so ist es am besten, erst aus der sauren Lösung durch HS die der fünften Gruppe zu entfernen, das Filtrat mit Kali zu übersättigen und ohne zu filtriren durch Kochen mit Brom das gebildete Chromoxyd in Chromsäure zu verwandeln. Diese ist dann abzufiltriren und durch BaCl zu fällen.

Schwefelsäure kann bei Gegenwart sämtlicher darin löslicher Metalloxyde und Säuren aus salpetersaurer Lösung entweder mittelst salpetersaurem Strontian unter Zufügung eines der Flüssigkeit gleichen Volumens 95 $\frac{0}{0}$ Alkohols gefällt und nach § 14, oder direct durch Chlorbaryum nach § 53 bestimmt werden.

Schwefelsaures Bleioxyd, Gips und schwefelsaurer Strontian werden

durch kohlen-saures Kali im Sieden völlig zerlegt. In dem alle Schwefel-säure enthaltenden Filtrat bestimmt man sie ebenfalls wie vorher. Waren die drei Sulfate rein oder enthielten sie solche Verbindungen, welche von kohlen-saurem Kali nicht angegriffen werden, so kann die Zersetzung mit gemessenem normal-kohlen-sauren Kali geschehen und im Filtrat die Schwefel-säure durch alkalimetrische Restbestimmung nach § 17 gefunden werden.

Die Trennung der Phosphorsäure von den Basen habe ich bereits in § 57 ausführlich erörtert. Hier will ich noch hinzufügen, dass, wenn die Basen-Bestimmung Nebensache, die der Phosphorsäure aber Hauptsache ist, man dieselbe von Eisenoxyd und Thonerde dadurch trennen kann, dass man die Lösung mit Weinstein-säure versetzt und mit Ammon übersättigt, wobei die Phosphorsäure nebst den Sesquioxiden gelöst bleibt. Fügt man nun Magnesiainmixtur hinzu und erwärmt, so scheidet sich alle Phosphorsäure als Magnesia-Ammon-Verbindung ab und kann als solche nach § 52 bestimmt werden.

Die Borsäure wird, wie bereits beschrieben, als Magnesiasalz bestimmt und muss in Folge dessen von allen Basen ausser den Alkalien und der Magnesia getrennt werden. Dies geschieht folgender-maassen: Man fällt aus saurer Lösung zunächst durch HS alle Metalle der fünften und sechsten Gruppe. Alsdann fügt man Salmiak, kohlen-saures Ammon und Schwefelammonium hinzu, wodurch alle übrigen Basen, ausser Magnesia und den Alkalien abgeschieden werden: dagegen sämtliche Borsäure gelöst bleibt.

Nachdem diese abfiltrirt, versetzt man, falls die Lösung nicht schon Magnesia enthielt, mit ammoniakalischer Bittersalz-Lösung, und bestimmt dann die Borsäure wie vorher angegeben.

Oxalsäure wird aus schwach essigsaurer oder ammoniakalischer Lösung als Kalk- oder Bleisalz gefällt, die Metalle der fünften und sechsten Gruppe sind vorher durch HS zu entfernen. Bei Abwesenheit oxydirender oder reducirender Säuren kann sie in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Blei, Zink, Cadmium, Nickel, Kobalt, Mangan, Thonerde, Chromoxyd und den alkalischen Erden durch Chamäleon bestimmt werden.

Kohlensäure kann bei Gegenwart aller Basen nach § 13 bestimmt werden, ebenso Kieselsäure nach § 57.

Fluorwasserstoff wird stets als CaF gewogen; als solches kann er aus allen löslichen Fluor-Verbindungen mittelst Chlorcalcium und kohlen-saurem Ammon gefällt werden. Der Niederschlag ist durch verdünnte Salzsäure von anderen mitgefällten Basen zu befreien. Die unlöslichen Fluor-Verbindungen werden nach § 56 aufgeschlossen.

Um Fluor von Kieselsäure in alkalischer Lösung zu trennen, kann man letztere durch Zusatz von kohlensaurem Ammon abscheiden. Man kann jedoch in solchen Fällen (also namentlich wenn ein fluorhaltiges Silicat durch kohlen saure Alkalien, oder Flussspath ebenso unter Zusatz von Kieselsäure aufgeschlossen wurde, so dass in dem löslichen Theil der Schmelze Alkalifluorate neben Silicaten enthalten sind) einfach mit Essigsäure ansäuern und ein gleiches Volumen Alkohol zusetzen. Titirt man dann die abgeschiedenen und ausgewaschenen Kieselfluoralkalien mit Probeätzkali oder Natron, oder zersetzt sie durch Kochen mit Kalkmilch, leitet Kohlensäure ein und bestimmt im alkalischen Filtrat den Alkali-Gehalt, so lässt sich daraus leicht die Menge des Fluors berechnen.

Im ersteren Falle (also beim directen Titriren mit Aetzkali) entspricht das zur Neutralisation verbrauchte Kali $\frac{2}{3}$ Aequivalenten des vorhandenen Fluors, so dass man nur die Hälfte des Kalis zu addiren hat, um die dem Fluor äquivalente Menge zu finden. Der Process entspricht bekanntlich der Gleichung $\text{KFSiF}_2 + 2\text{KO} = 3\text{KF} + \text{SiO}_2$.

Im letzteren Falle (also bei der Kalkzersetzung und Ueberführung des an Kieselsäure gebundenen Alkalis in Carbonat) entspricht die zur Titrirung verbrauchte Normal-Salzsäure drei Aequivalenten des vorhandenen Fluors, sodass je 36,5 Gewichtstheile HCl, welche zur Sättigung des Alkalis dienen, 57 Fl bestimmen, mithin jeder CC. Normal-Salzsäure 60 Mgr. HFl angiebt. Vgl. darüber auch § 12.

§ 68.

Bestimmung der Säuren der zweiten Gruppe.

(Chlor-, Brom-, Iod-, Cyan- und Schwefelwasserstoffsäure.)

Wie schon früher bemerkt wurde, zeichnen sich die Säuren dieser Gruppe von denen der ersten Gruppe dadurch aus, dass sie sämtlich aus salpetersaurer Flüssigkeit durch Silbersalze gefällt werden. Man wäre daher im Stande, sie unter Umständen, welche die gegenseitige Zersetzung ausschliessen, auf diese Weise von denen der ersten Gruppe zu trennen.

In der Regel können jedoch die Säuren der zweiten Gruppe auch bei Gegenwart derer der ersten Gruppe bestimmt werden.

Enthält eine Flüssigkeit sämtliche Säuren der zweiten Gruppe an Alkalien gebunden, so ist es am zweckmässigsten, aus dieser Lösung zuerst den Schwefelwasserstoff abzuscheiden und zu bestimmen.

Man giesst zu diesem Zwecke die zu untersuchende Flüssigkeit in einer ammoniakalischen Zinkvitriol-Lösung, bestimmt den gefällten Schwefelzink nach § 30 und berechnet daraus die Menge des in der gesamten Lösung enthaltenen Schwefelwasserstoffs.

Das schwefelwasserstofffreie Filtrat wird in zwei gleiche Theile geteilt. In dem einen bestimmt man die Menge des Cyans nach § 49, in anderen übersättigt man mit Kali, fügt Eisenvitriol hinzu und erhit. Darauf säuert man mit verdünnter Schwefelsäure etwas an und filtrirt den alles Cyan als Eisendoppelsalz enthaltenden Niederschlag ab. Das Filtrat bestimmt man dann Chlor, Iod und Brom nach § 45.

In Bezug auf die Bestimmung der Säuren der zweiten Gruppe in unlöslichen Verbindungen und bei Gegenwart der Säuren der ersten Gruppe und aller Basen, mögen hier noch einige Bemerkungen Platz finden.

In Silicaten, welche Chlor enthalten und leicht durch Erwärmen in mässig concentrirter Schwefelsäure aufschliessbar sind, kann man das Chlor in der klaren Lösung direct durch Silber nach § 47 titriren und bestimmen. Sind die Silicate aber nur sehr schwierig durch Säuren, dagegen durch Schmelzen mit kohlen-sauren Alkalien aufschliessbar, so entfernt man aus der Lösung des Glührückstandes die Kieselsäure durch Kochen mit kohlen-saurem Ammoniak, und bestimmt im Filtrat, welches man mit Salpetersäure ansäuert, die Menge der Chlorwasserstoffsäure wie vorher.

Um Chlor von Fluor in Lösungen zu trennen, ist es zwar möglich, die Lösung direct durch Silbertitrirung auf ihren Chlorgehalt zu prüfen, jedoch ist es jedenfalls geeigneter, das Fluor erst durch essig-sauren Kalk, wie im vorigen Paragraph beschrieben wurde, abzufällen und in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate das Chlor zu bestimmen.

Es ist zu berücksichtigen, dass Chlor-, Brom- und Iodid-salze ausser in den betreffenden Silber-, Blei- und Wismuth-Verbindungen durch kohlen-saures Kali im Sieden vollständig zerlegt werden, dass alles Chlor, Brom und Iod in die alkalische Lösung gelangt. Die Silber-, Blei- und Wismuth-Verbindung wird durch HS zerlegt. Die letztere, nachdem sie mit verdünnter Schwefelsäure gelöst. Bleichlorid, Bromid oder -Iodid löst man in Aetzkali und fällt durch HS alles ab. Die Hallogen-Verbindungen des Silbers zersetzt man durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natronkali, Chlorsilber durch Lösen in Ammonium und Zusatz von Schwefelammonium.

Diese Trennung von den Basen ist jedenfalls immer zweckmässig,

wenn auch nicht immer nothwendig; da salpetersaures Silber die Halogene fast bei Gegenwart aller Metalle (Quecksilber und Chromchlorid ausgenommen) ebenso gut fällt, als aus den Alkali-Verbindungen. Man hat aber den Vortheil, die alkalische Lösung sofort titriren zu können, wogegen eine Fällung des Silbersalzes erst dessen Zersetzung erfordert. Da sich aber Chlor, Brom und Iod auch bei Gegenwart aller Säuren der ersten Gruppe, mit Ausnahme der des Arsens und der Phosphorsäure (welche im gewonnenen Filtrat durch essigsauren Kalk entfernt werden können), bestimmen lassen, so ist diese Trennung um so empfehlenswerther.

Auch das Cyan kann in Gegenwart fast aller Säuren der ersten Gruppe, ja sogar auch bei Anwesenheit von Chlor-, Brom- und Iodwasserstoff durch Silber nach § 49 bestimmt werden. Wie es von den Basen getrennt wird, davon war ebenfalls in § 49 die Rede. Erwähnt sei noch, dass Cyansilber durch Ammon gelöst und durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden kann.

Der Schwefel wird für maassanalytische Zwecke entweder als Schwefelwasserstoff oder als Schwefelsäure bestimmt. Die erstere Bestimmung ist nur dann vortheilhaft und zulässig, wenn die Schwefel-Verbindung frei von solchen Stoffen ist, welche oxydirend auf Schwefelwasserstoff einwirken (Salpetersäure), und aller Schwefel durch Ansäuern mit Salzsäure in Schwefelwasserstoff verwandelt wird. Diesen leitet man in ammoniakalische Zink- oder Cadmium-Lösung und verfährt dann wie § 30 beschrieben.

Wiewohl sich alle Schwefelmetalle durch Erhitzen mit Königswasser in schwefelsaure Verbindungen überführen lassen, so ist doch diese Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure durchaus keine vollständige, weil hierbei oft eine kleine Menge des Schwefels als schweflige Säure entweicht, ausserdem aber bei den meisten Schwefelmetallen Schwefel abgeschieden wird, welcher sich nicht höher oxydirt. Aus diesem Grunde ist es zweckmässiger, die fein geriebenen oder gebeutelten Schwefelmetalle mit einem Gemenge von 4 Theilen salpetersaurem Kali und 3 Theilen calcinirtem kohlen-sauren Natron in einem Porzellantiegel zu schmelzen, wodurch es gelingt, sämmtlichen Schwefel der Verbindung in schwefelsaures Alkali überzuführen.*) Löst man

*) Verbindungen, welche beim Erhitzen Schwefel verlieren, wie Eisenkies, kann man mit einer Mischung von 4 Theilen kohlen-saurem Natron, 8 Theilen salpetersaurem Kali und 24 Theilen ausgeglühtem, reinen Chlor-natrium schmelzen. Oder man nimmt 6 Theile KOCIO^s , 4 Theile NaOCO^s und 2 Theile NaCl .

Die Schmelze nach dem Erkalten in Wasser auf, so kann man nach dem Abfiltriren der ungelöst gebliebenen Metalloxyde im Filtrat die Schwefelsäure nach einer der früher angegebenen Methoden bestimmen und daraus die Menge des darin enthaltenen Schwefels berechnen. Statt mit Salpeter kann auch mit chlorsaurem Kali, kohlen-saurem Natron und Kochsalz, welche in dem Verhältniss 5:4:3 gemischt sind, aufgeschlossen werden.

§ 69.

Bestimmung der schwefligen und unterschwefligen Säure neben Schwefelalkalien.

Wegen des häufigen Vorkommens der Alkalisalze dieser Säuren neben schwefelsauren und Schwefelalkalien sollen dieselben, obgleich nicht zu den Säuren der zweiten Gruppe gehörend, dennoch als Anhang dazu behandelt werden.

Die Bestimmung der schwefligen und unterschwefligen Säure für sich ist bereits in den §§ 32 und 34 erörtert worden. Diese Bestimmungsweise setzt aber voraus, dass nur eine von beiden Säuren und kein Schwefelalkali zugegen sei. Ist dies nicht der Fall, sondern gegen Gemenge von Schwefelalkalien und schweflig- und unterschwefligen Alkalien, wie z. B. in den Schwefellebern, Schiesspulver-Rückständen, Soda-Rohlaugen etc. vor, so ist folgender Weg zur Bestimmung dieser Stoffe einzuschlagen.

Die zu untersuchende Substanz wird in Wasser gelöst, und in einer gut verkorkten Flasche mit frisch gefälltem kohlen-sauren Zink- oder Cadmiumoxyd geschüttelt. Es verbindet sich dadurch sämtlicher Schwefel, welcher als Schwefelalkalimetall in Lösung war, mit dem Cadmium zu unlöslichem gelben Schwefelcadmium. Sobald die vollständige Zersetzung erfolgt ist, wird filtrirt, und der Niederschlag auf dem Filter mit rauchender Salpetersäure oder durch schwächere Säure, in welche man von Zeit zu Zeit ein Stückchen von crystallisirtem chlorsauren Kali wirft, unter gelindem Erwärmen gelöst. Ist dies erreicht, so bestimmt man in der Flüssigkeit die Menge der darin enthaltenen Schwefelsäure nach der in § 53 beschriebenen Methode, und berechnet daraus die Quantität des Schwefels. Statt dessen kann man auch, wenn nur einfache Schwefelalkalien vorliegen, das Schwefelcadmium direct nach § 30 bestimmen.

Die vom Cadmium-Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wird in zwei gleiche Theile getheilt, und der eine, nachdem er erwärmt, mit Silber-Lösung versetzt. Es zersetzt sich dadurch das unterschweflige Alkali wesentlich nach folgender Gleichung:



Den gebildeten Niederschlag, welcher möglicher Weise auch kohlen-saures Silberoxyd enthalten kann, digerirt man nach dem Abfiltriren mit Ammoniak, und filtrirt das dabei ungelöst gebliebene Schwefelsilber ab, löst dieses in Salpetersäure auf, und bestimmt in der Lösung den Silbergehalt nach § 44. Aus der Menge des Silbers erfährt man die der unterschwefligen Säure nach obiger Gleichung. Man hat deshalb nur nöthig, die gefundene Quantität Silber mit 0,444 zu multipliciren, um die entsprechende von S^2O^2 zu finden.

In dem andern Theile der vom Cadmium- oder Zink-Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, kann man die schweflige Säure aus der Differenz bestimmen. Titirt man nämlich diese Portion mit Iod und zieht von der verbrauchten Menge desselben so viel ab, als erforderlich gewesen wäre, um die in dem andern Theile bestimmte unterschweflige Säure (S^2O^2) zu oxydiren, d. h. für je zwei Aequivalente S^2O^2 ein Aequivalent Iod), so ergiebt der Rest diejenige Menge Iod, welche zur Oxydation der schwefligen Säure (SO^2) erforderlich war, so dass letztere damit bekannt wird.

Da Iod unterschweflige Säure nur in Tetrathionsäure (S^4O^6) schweflige Säure aber in Schwefelsäure verwandelt, so kann man aus einer von Schwefelalkalien durch kohlen-saures Zink- oder Cadmiumoxyd befreiten Lösung diese beiden Säuren auch sehr genau und einfacher als nach dem vorigen Verfahren in folgender Weise bestimmen.

Man theilt die Flüssigkeit in zwei Theile, den einen titirt man mit Iod-Lösung nach § 34 und notirt die verbrauchten CC Iod.

Alsdann fügt man eine gemessene Menge Probe-Chlorbaryum-Lösung hinzu und fällt deren Ueberschuss mit kohlen-saurem Ammoniak. Der Niederschlag wird abfiltrirt und so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende Curcuma-Papier nicht mehr bräunt; dann der darin enthaltene kohlen-saure Baryt in Normal-Salzsäure gelöst mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon zurücktitirt, und so nach § 14 die Schwefelsäure bestimmt, welche in der mit Iod behandelten Portion enthalten war.

Säuert man alsdann die andere Portion, welche nicht mit Iod titirt wurde, mit Salzsäure stark an, erwärmt zum Sieden und verjagt alle schweflige Säure, so kann man darin, unbeschadet des aus-

geschiedenen aber zusammengeballten Schwefels, die darin enthaltene Schwefelsäure nach § 53 titriren.

Zieht man letztere von der in der ersten (mit Iod behandelten) Portion ab, so ergibt die Differenz diejenige Menge Schwefelsäure welche aus SO^2 durch Iod gebildet wurde, wodurch letztere direct bestimmt ist. Bringt man nun auch die ihr entsprechende Iodmenge von der beim Titriren verbrauchten in Abzug, so ist die Iod-Differenz der unterschwefligen Säure äquivalent; d. h. je 127 Gewichtstheile Iod entsprechen 96 Gewichtstheilen S^2O^2 .

Wie man die Schwefelsäure bei Gegenwart von SO^2 und S^2O^2 bestimmt, haben wir eben gesehen; ich füge noch hinzu, dass diese Bestimmung (nach dem Ansäuern mit Salzsäure, Wegkochen von SO^2 etc.) auch bei Anwesenheit von Schwefelalkalien ausführbar ist.

Die Kohlensäure kann man in derartigen Substanzen am besten durch Zusatz von chromsaurem Kali und Schwefelsäure austreiben und dann nach § 13 als kohlensauren Baryt bestimmen.

§ 70.

Bestimmung der Säuren der dritten Gruppe.

(Salpetersäure und die Säuren des Chlors, Broms und Iods.)

Zur Bestimmung der Säuren dieser Gruppe auf indirectem Wege ist es zweckmässig, dieselben an Alkalien zu binden (was leicht durch Uebersättigung mit kohlensaurem Natron geschehen kann) und die Titrirung selbst mit verschiedenen Portionen vorzunehmen. Die Salpetersäure kann, wenn andere oxydirende Säuren zugegen sind, am sichersten als Ammon nach § 11 ihrer Quantität nach ermittelt werden; die Säuren des Chlors, Broms und Iods lassen sich, wenn nicht mehrere derselben zugleich vorhanden sind, nach § 42 bestimmen. Sind aber gleichzeitig die Säuren des Chlors mit denen des Broms und Iods in Lösung, so verfährt man folgendermaassen:

Man verdampft die Lösung mit kohlensaurem Natron zur Trockne und glüht den Rückstand ganz gelinde. Es werden dadurch die Säuren des Chlors, Iods und Broms in Chlor-, Iod- oder Brommetalle umgewandelt, welche man nach § 45 auf ihren Gehalt prüfen kann. Waren gleichzeitig in der die Säuren des Chlors, Iods und Broms enthaltenden Flüssigkeit noch Chlor-, Iod- oder Brommetalle enthalten, so kann man letztere, ehe man mit kohlen-

saurem Natron zur Trockne abdampft, durch Digeriren mit frisch gefälltem dreibasisch-phosphorsauren Silberoxyd zersetzen, und in dem abfiltrirten Niederschlage, aus welchem man durch Zusatz von Ammon und etwas Schwefelammonium (dessen Ueberschuss man durch Zinkvitriol entfernt) die gefällten Halogene in Lösung bringt, diese bestimmen.

Nachdem man die Menge des in den Säuren enthaltenen Chlors, Iods und Broms festgestellt hat, kann man in einer zweiten Portion die Quantität des damit verbundenen Sauerstoffs durch Titrirung mit unterschwefligsaurem Natron nach § 42 ermitteln. ClO, IO und BrO können direct mit arsenigsaurem Natron in alkalischer Lösung bestimmt werden, wie dies im dritten Theil bei der Analyse der Bleichsalze genauer beschrieben ist.

Ehe ich die Bestimmungs-Methoden der Säuren beendige, will ich noch die der in der analytischen Chemie (ausser Oxal- und Essigsäure) am häufigsten angewandten organischen Säuren Weinstein- und Citronensäure, nach meiner eigenen im Archiv für Pharmacie (II. Band, 2. Heft, 1874) veröffentlichten Methode beschreiben. Dagegen sei hinsichtlich der Essigsäure nur hier auf die §§ 15 und 21 verwiesen, weil deren Bestimmung besonders in § 15 bereits eingehend behandelt ist.

§ 71.

Ueber die Bestimmung von Weinsäure und Citronensäure bei Gegenwart verschiedener Basen und Säuren und in den Fruchtsäften.

In der analytischen Chemie tritt häufig das Bedürfniss auf Weinsäure und Citronensäure sowohl für sich, als auch in Gegenwart anderer Säuren und verschiedener Basen quantitativ zu bestimmen. Oft geschieht es auch, dass man diese beiden Säuren, welche ich kurz Fruchtsäuren nennen will, in die Untersuchung als Hilfsmittel einführt und alsdann für den weiteren Verlauf der Analyse genöthigt ist, sie wieder wegzuschaffen, indem man sie durch Glühen der ganzen Masse zerstört. Ich erwähne in dieser Beziehung nur die Trennung der Phosphorsäure von Thonerde und Eisenoxyd durch Fällung als Magnesiadoppelsalz in ammoniakalischer, weinsäurehaltiger Lösung. Sollen dann die Thonerde oder das Eisenoxyd bestimmt werden, so wird eingedampft (unter Salpeterzusatz) und gegläht, eine zeitraubende und nicht ganz ohne Verluste abgehende Arbeit.

Ueberdies ist häufig die Bestimmung der Weinsäure oder Citronensäure von merkantiler Wichtigkeit, indem deren Rohproducte oft verunreinigt oder auch gefälscht sind und darum eine genaue Säurebestimmung erfordern. In den Fruchtsäften endlich ist die Bestimmung der Weinsäure und Citronensäure oft sehr schwierig, so dass z. B. die technologische Chemie von Muspratt mit Recht unter dem Artikel Citronensäure eingesteht, es fehle bis jetzt eine genaue Methode, um diese Säure direct zu bestimmen und die Untersuchungen des Citronensaftes erstrecken sich lediglich auf die fremden Substanzen.

Diese Gründe mögen meine Bestrebungen, die beiden Fruchtsäuren unter allen Umständen mit einer den meisten Anforderungen genügenden Genauigkeit zu bestimmen, so wie die Ermittlung der an sie gebundenen Basen möglichst zu erleichtern, rechtfertigen.

Meine Methode ist dadurch charakterisirt, dass durch sie die beiden Fruchtsäuren zur directen acidimetrischen Titrirung gelangen, ein Vortheil, der (abgesehen von den allgemeinen Vorzügen der Maassanalyse gegenüber der Gewichtsanalyse) noch darin seinen Werth hat, dass das Resultat nicht durch die so häufige Beimischung indifferenter Körper, Farbstoffe oder neutraler Salze getrübt wird.

Die Bestimmung der Weinsäure geschieht sehr genau als Weinstein. Auch hat diese Bestimmung die Annehmlichkeit, dass sie die directe acidimetrische Titrirung der Säure zulässt. Der Weinstein ist in einer Mischung von 1 Theil Wasser und 2 Theilen Alkohol so unlöslich, dass in der Flüssigkeit weder durch Platinchlorid, noch Kieselflussssäure oder Picrinsäure Kali nachgewiesen werden kann. Gegenwart essigsaurer Salze oder freier Essigsäure vermehrt die Löslichkeit nicht.

Wenn somit in einer ziemlich concentrirten Flüssigkeit, welche Weinsäure und Citronensäure in freiem Zustande oder nur an Alkalien gebunden enthält, diese Säuren zu bestimmen, sind, so macht man (falls erforderlich) mit Essigsäure sauer, fügt eine zur Bindung der Weinsäure ausreichende Menge essigsaurer Kali (in Lösung) hinzu und vervollständigt die Fällung durch Zusatz eines doppelt so grossen Volumens starken 95% Alkohols, als die Flüssigkeitsmenge beträgt. Man rührt stark um (was die Abscheidung des Weinstein sehr begünstigt) und lässt eine Stunde ruhig stehen. Der Weinstein liegt dann am Boden des Gefässes und die Flüssigkeit kann fast ohne Filter klar davon abgossen werden. Ehe man den Niederschlag auf das Filter bringt

(wozu das in § 5 beschriebene Saugfilter am geeignetsten ist), übergiess man ihn mit einer Mischung von 2 Volumen Alkohol und 1 Volumen Wasser. Der Weinstein, welcher zurückbleibt, ist ganz rein, da citronensaures und essigsäures Kali in Alkohol leicht löslich sind. Man löst ihn in heissem Wasser, färbt mit ein paar Tropfen Lackmus-Tinctur und titrirt mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon, oder einer anderen alkalischen Normal-Flüssigkeit auf blau. Da in dem Weinstein nur die Hälfte der in ihm enthaltenen Weinsäure durch Titration gesättigt wird, so entspricht jedes dafür verbrauchtes Aequivalent Alkali zwei Aequivalente Weinsäure, also z. B. 1 CC $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon einem Aequivalent oder 75 Mgrm. krystallisirter Weinsäure.

Das Filtrat enthält alle Citronensäure und nebenbei auch Essigsäure. Man stumpft es mit Sodalösung möglichst ab und fällt erstere (da in diesem Falle keine anderen Säuren als zugegen angenommen sind) unter Erwärmen mit einer Auflösung von neutralem salpetersauren Bleioxyd.*) Nach kurzem Stehen wird filtrirt und der Niederschlag von citronensaurem Bleioxyd mit einer Mischung von gleichem Volumen Alkohol und Wasser ausgewaschen. Darauf wird er vom Filter in ein Becherglas gespritzt, in destillirtem Wasser vertheilt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nachdem alles Blei abgeschieden, wird aufgekocht, bis der HS-Geruch verflogen ist, dann filtrirt und im Filtrat die darin enthaltene Gesamt-Menge der Citronensäure acidimetrisch durch $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon titrirt. 1 CC. $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon entspricht 35 Mgr. krystallisirter Citronensäure.

Hier will ich gleich bemerken, dass Citronensäure in Salzen oder für sich sowohl in wässriger als in alkoholischer Lösung so vollständig durch Bleisalze abscheidbar ist, dass 2 Mgrm. dieser Säure, in 100 CC. Wasser gelöst, bei Zusatz von Beizucker-Lösung in sehr kurzer Zeit eine Trübung hervorbringen. Dies geschieht auch, wenn nicht allzuviel freie Essigsäure oder andere Basen als die Alkalen in essigsauren oder citronensauren Verbindungen zugegen sind. Jedoch ist zu bemerken, dass hierzu stets Bleiüber-

*) Früher habe ich dazu das essigsäure Bleioxyd empfohlen, da ich aber fand, dass das Bleicitrat, sowie viele andere unlösliche Bleisalze in essigsauren Alkalien, besonders aber in essigsaurem Ammon löslich sind, so muss in solchen Fällen stets das alsdann sehr günstig wirkende Bleinitrat angewandt werden.

schluss erforderlich ist, und bei Gegenwart essigsaurer Alkalien stets Bleinitrat und nicht -Acetat angewendet werde. Auch darf das Bleicitrat nicht mit Wasser ausgewaschen werden; weil es dadurch (wie schon Berzelius angiebt) eine, wenn auch unbedeutende Zersetzung erleidet. Diese Zersetzung tritt aber beim Auswaschen nicht ein, wenn man statt Wasser eine Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser anwendet. Man hat deshalb alle Niederschläge, welche Bleicitrat enthalten, mit dieser Mischung auszuwaschen. Dies nur vorläufig, da ich bald eingehender auf das Verhalten des Bleicitrats zurückkommen werde.

Die eben beschriebene Methode ist auch in allen den Fällen anwendbar, in denen Weinsäure oder Citronensäure bei Gegenwart von durch HS aus saurer Lösung fällbaren Metallen bestimmt werden soll, vorausgesetzt, dass sonst keine anderweitigen Basen als die Alkalien und keine anderen Säuren als Essigsäure zugegen sind. Man hat in diesem Falle nur nöthig, das Schwermetall aus saurer, resp. mit Essigsäure angesauerter Lösung durch Einleiten von HS auszufällen, und im Filtrat, wie vorher angegeben, die Säuren zu bestimmen. Die Methode kann also für Brechweinstein und die Fehling'sche Lösung (wenn aus weinsaurem Kupferoxyd und nicht aus Vitriol bereitet) angewandt werden.

2. Fall. Bestimmung der Weinsäure und Citronensäure bei Gegenwart anderer Säuren als Essigsäure, und solcher Basen, welche in essigsaurer Lösung von keiner der anwesenden Säuren gefällt werden. (Oxalsäure, Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure; Alkalien, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Zinkoxyd etc.)

Sind durch HS in saurer Lösung fällbare Metalle zugegen, so scheiden wir sie durch Einleiten dieses Gases nach Uebersättigung mit essigsaurem Natron ab. Bei dieser Uebersättigung kann Weinstein ausgeschieden werden, dies ist aber leicht zu vermeiden, wenn man entweder (bei Abwesenheit von Thonerde und Eisenoxyd) heiss durch HS fällt oder nachträglich den abfiltrirten Niederschlag mit heissem schwach essigsaurem Wasser auswäscht. Das Filtrat versetzt man, nachdem dessen freie Säure mit kohlensaurem Natron möglichst abgestumpft, mit dem gleichen Volumen Alkohol und so viel Bleinitrat-Lösung, dass ein Ueberschuss davon aufgelöst bleibt. Hierdurch werden Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure und Schwefelsäure vollständig, oder so gut wie vollständig abgeschieden. Ausserdem wird auch ein grosser Theil Chlorblei gefällt. Man filtrirt und

wäscht mit der vorher beschriebenen Alkohol-Mischung aus, spritzt dann den Niederschlag in ein Becherglas und übergiesst ihn mit essigsaurem Ammon, welches eher etwas sauer als alkalisch sein darf. Hierdurch wird citronen- und weinsaures Bleioxyd bei gelindem Erwärmen in wenigen Minuten vollständig gelöst, ebenso geht auch etwas Chlorblei und Bleisulfat in diese Lösung über; dagegen bleibt alles phosphorsaure und oxalsaure Bleioxyd unlöslich zurück. Das essigsaure Ammon wirkt weit energischer und sicherer lösend auf das Bleicitrat als Ammon für sich. Im Archiv für Pharmacie (4. Jahrgang, 3. Heft) habe ich meine Untersuchungen über die Löslichkeit, resp. Fällbarkeit (was durchaus nicht identisch) verschiedener Bleisalze bei Gegenwart von essigsaurem Ammon publicirt. Diese Arbeit liefert das interessante Resultat, dass aus der Lösung des Doppelsalzes von Blei-Ammon-Acetat weder salzsaure und schwefelsaure noch weinsaure und citronensaure Alkalien die betreffenden Bleisalze abscheiden. Dagegen reagiren Chromsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Oxalsäure, Schwefelwasserstoff und (wenn auch nicht ganz so bestimmt) auch Kohlensäure in ihren Alkali-Verbindungen auf dieses Doppelsalz ebenso wie auf andere Blei-Lösungen. Will man daher Weinsäure oder Citronensäure in Gegenwart von essigsaurem Ammon durch Bleisalze fällen, so ist salpetersaures Bleioxyd im Ueberschuss zuzusetzen, weil dieses völlig zersetzend auf die organischen Ammon-Salze wirkt, während essigsaures Bleioxyd diese Wirkung auch bei starkem Zusatz nicht vollkommen äussert. Doch dies nebenbei.

Es handelt sich hier zunächst darum, das Blei aus der Lösung, welche alle Weinsäure und Citronensäure (getrennt von Phosphorsäure und Oxalsäure) enthält, zu entfernen. Dies geschieht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter gelindem Erwärmen, um der etwaigen Fällung vom Ammon-Bitartrat vorzubeugen. Darauf wird das Schwefelblei abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und zum Filtrat essigsaures Kali und das doppelte Volumen Alkohol zugesetzt. Nach einstündigem Stehen wird das abgeschiedene saure weinsaure Kali abfiltrirt und wie beschrieben titrirt. Das Filtrat enthält alle Citronensäure und, wenn die ursprüngliche Flüssigkeit Salzsäure oder Schwefelsäure enthielt, auch etwas davon. In diesem Falle ist daher die Fällung der Citronensäure mit Bleinitrat nicht ohne Weiteres anwendbar, da sich ja wieder Chlorblei oder Sulfat abscheiden könnte. Man kann dies jedoch vermeiden, wenn man die Citronensäure erst als Kalcitrat fällt, und dies ist hier um so mehr zu empfehlen, als die Gegenwart des vielen essigsauren

Alkalis einen sehr bedeutenden Zusatz von Bleinitrat erfordern würde, um alle Citronensäure sicher abzuscheiden. Man verfährt deshalb wie folgt.

Die alkoholische Flüssigkeit, welche die Citronensäure enthält, versetzt man mit Chlorcalcium; bildet sich hierbei ein Niederschlag (Spuren von Gips oder oxalsaurem Kalk), so kann man ihn abfiltriren: Citronensaure Kalk wird, da die Flüssigkeit sauer ist, durch Chlorcalcium auch in Weingeist nicht abgeschieden. Man erwärmt nun zum Sieden, setzt noch etwas Alkohol hinzu und macht mit Ammon alkalisch, wodurch sogleich (in alkoholischer Lösung) der citronensaure Kalk völlig abgeschieden wird.

In wässriger Lösung giebt citronensaures Ammon mit Chlorcalcium auch bei Ammon-Ueberschuss keine Fällung. Auch beim Kochen ist die Abscheidung nicht vollständig. In alkoholischen Flüssigkeiten (d. h. in solchen, die auf 1 Volumen Wasser mindestens $1\frac{1}{2}$ Volumen Alkohol enthalten), findet dagegen diese Abscheidung schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort statt, und ist so vollständig, dass z. B. wenige Milligramm Citronensäure in salmiakhaltigem Wasser zu 100 CC. gelöst mit Chlorcalcium und Ammon-Ueberschuss versetzt; sogleich eine Trübung geben, wenn das doppelte Volumen Alkohol zugesetzt wird.

Nachdem also auf diese Weise die Citronensäure als Kalkcitrat abgeschieden ist, wird dasselbe filtrirt, mit Alkohol ausgewaschen und dann mit wenig Essigsäure gelöst, was ziemlich leicht von Statten geht. Die Lösung versetzt man mit Bleinitrat, erhitzt zum Sieden, fügt dann ein gleiches Volumen Alkohol hinzu, filtrirt und bestimmt dann in der mit Alkohol ausgewaschenen reinen Bleiverbindung, welche man schliesslich durch HS zersetzt, die Citronensäure wie vorher angegeben acidimetrisch.

Die eben beschriebene Methode kann als die allgemeine angesehen werden; weil sie mit wenig Modificationen sich auch in complicirteren Fällen anwenden lässt. Bemerkenswerth ist, dass man den citronensauren Kalk auch in wenig Salpetersäure lösen und die Citronensäure aus dieser Lösung mit basisch essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig) fällen kann, was zur Vermeidung von zu viel freier Essigsäure sehr vortheilhaft ist.

Auch bei Gegenwart von Phosphorsäure ist die Methode ganz ähnlich auszuführen; ebenso wenn andere Basen, wie z. B. die alkalischen Erden, zugegen sind. Zum besseren Verständniss wollen wir einen solchen

3. Fall betrachten, wo neben den vorigen Substanzen Kalk und Phosphorsäure zugegen sind; und zwar in salzsaurer Lösung.

Man scheidet zunächst wieder aus der salzsauren Lösung die durch HS fällbaren Metalle ab, setzt dann essigsäures Natron im Ueberschuss zum Filtrat und erwärmt zum Sieden, scheidet sich etwas ab (phosphorsaure Thonerde oder Eisenoxyd oder oxalsaure Kalk), so wird abfiltrirt. Der Niederschlag ist jedoch möglicherweise weinsäurehaltig, weil sich etwas weinsaurer Kalk bei Gegenwart von viel Kalk gern in essigsaurer Lösung abscheidet. Dies geschieht jedoch nicht, wenn die Flüssigkeit, wie hier anzunehmen, Salmiak in grösserer Menge enthält. Jedenfalls ist es günstig, den Niederschlag erst mit Wasser, dann mit heisser Salmiaklösung auszuwaschen und die salmiakhaltigen Waschwässer für sich auf Weinsäure durch Zusatz von viel essigsäurem Kali und Alkohol zu prüfen, eventuell dieselbe darin zu bestimmen.

Durch diese Vorarbeiten ist nun eigentlich dieser Fall schon auf den vorigen zurückgeführt; denn fällt man das mit kohlen-säurem Natron abgestumpfte Filtrat mit salpetersäurem Bleioxyd, so enthält der Niederschlag wieder alle vorhergenannten Säuren und eventuell auch die Phosphorsäure. Durch Behandeln des Bleiniederschlages mit essigsäurem Ammon kommen dagegen nur citronen- und weinsäures Bleioxyd völlig in Lösung, welche wie vorher getrennt und bestimmt werden. Phosphorsaures Bleioxyd bleibt so gut wie völlig ungelöst. Man verfährt daher auch bei Gegenwart von Phosphorsäure ganz ebenso wie vorher.

Durch die Fällung der meisten Säuren durch Blei wird die Bestimmung der gelöst bleibenden sämtlichen Basen sehr erleichtert. Man kann z. B., nachdem durch HS das Blei entfernt und noch etwas essigsäures Natron hinzugefügt worden, durch Kochen Thonerde und Eisenoxyd abscheiden, im Filtrate Kalk durch oxalsaures Ammon, und Magnesia durch Phosphorsalz fällen.

Ebenso leicht ist die Bestimmung der im Bleiniederschlage nach Behandlung mit Ammon-Acetat etwa enthaltenen Phosphorsäure und Oxalsäure. Man hat nur nöthig, den Rückstand mit Aetzkali zu übergiessen und etwas Schwefelammonium zur Abscheidung des Bleies hinzuzufügen, dann mit Essigsäure oder Salzsäure schwach anzusäuern, aufzukochen und zu filtriren. Das Filtrat theilt man in zwei Theile.

Die eine Portion titirt man nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Chamäleon auf Oxalsäure nach §. 20.

Den zweiten Theil versetzt man mit Bleichnatron, erhitzt zum Sieden, übersättigt mit essigsaurem Natron und filtrirt die darin enthaltene Phosphorsäure durch essigsaures Uranoxyd nach § 50. Schwefelsäure bestimmt man am besten in besonderer Probe, indem man sie aus der mit Salzsäure versetzten Flüssigkeit durch Chlorstrontium unter Alkohol Zusatz nach § 14 fällt und titirt.

Nachdem ich in Vorhergehendem die Bestimmung der beiden Fruchtsäuren in ganz allgemeinen Fällen gezeigt habe, gehe ich nun zu speciellen Zwecken über, und wende mich zunächst zur

Bestimmung der Weinsäure und Citronensäure in den
Fruchtsäften.

Die Fruchtsäfte enthalten ausser den Fruchtsäuren in der Regel noch etwas Phosphorsäure, sowie gummöse, schleimige Bestandtheile und Farbstoffe. Von den Fruchtsäuren wird ausser Weinsäure und Citronensäure zumeist auch Aepfelsäure angetroffen und zwar häufig in ganz bedeutender, die andern Säuren überwiegender Menge. Wir haben deshalb auf dieselbe insofern Rücksicht zu nehmen, dass wir sie nicht gleichzeitig bei ihrer Fällbarkeit durch Bleizucker mit den anderen Säuren fälschlich mit bestimmen.

Viele Fruchtsäfte sind so schleimig, dass sie sich nicht filtriren lassen. Dies gelingt jedoch, wenn man ein gleiches Volumen Alkohol zusetzt und einige Stunden stehen lässt. Man kann dann oft einen grossen Theil klar abgiessen oder filtriren und den Rest mit heissem Wasser auf dem Filter aussüssen. Ausser diesen Stoffen sind auch die Farbstoffe zuweilen so störend, dass man durch Titiren den allgemeinen Säuregehalt kaum feststellen kann.

Wir werden jedoch sehen, dass diese Uebelstände die Ausführung der Bestimmung der Wein- und Citronensäure wenig benachtheiligen.

Den möglichst geklärten Saft fällt man, da hier essigsaure Alkalien kaum oder nur in geringer Menge zugegen sind, mit Bleiessig. Der Niederschlag enthält die Weinsäure und Citronensäure, ausserdem aber auch Aepfelsäure, resp. Phosphorsäure und Oxalsäure. Ueberdies reisst der Niederschlag auch viel Farbstoff und schleimige Substanzen mit nieder. Man wäscht denselben mit wässrigem Alkohol aus, übergiesst ihn dann mit Ammon und filtrirt. Das Filtrat enthält alle Weinsäure, Citronensäure, sowie auch die

Aepfelsäure und ist überdies durch den Farbstoff, welcher mit gefällt wurde, mehr oder weniger gefärbt. Setzt man nun Schwefelammonium hinzu und säuert mit Essigsäure an, so wirkt das Schwefelblei stark entfärbend, so dass das Filtrat zuweilen ganz farblos wird.

Man fällt nun zunächst die Weinsäure durch essigsaures Kali und Alkohol. Das Filtrat enthält Aepfelsäure und Citronensäure. Zu diesem fügt man Chlorcalcium und Ammon nebst etwas Alkohol hinzu und erwärmt. Der Niederschlag enthält alle Citronensäure, aber auch etwas Aepfelsäure. Wäscht man denselben jedoch mit kochend heissem Kalkwasser aus, so bleibt nur citronensaurer Kalk zurück, während aller äpfelsaurer Kalk gelöst wird. Der citronensaure Kalk ist in heissem Kalkwasser sehr schwer löslich, fast so wie kohlenaurer Kalk, der äpfelsaure dagegen löst sich leicht auf. Den citronensauren Kalk löst man dann in wenig Salpetersäure, fällt mit Bleiessig und bestimmt die Citronensäure, wie beschrieben.

War in dem Fruchtsafte Phosphorsäure, Oxalsäure oder Schwefelsäure zugegen, so bleiben erstere in dem Bleiniederschlage nach Behandlung mit Ammon-Acetat zurück und können dann, wie beschrieben, bestimmt werden. Die Schwefelsäure dagegen kann in die Lösung der organischen Säuren übergehen und muss daher nach Fällung des Weinstein entfernt werden, indem man die alkoholische aber saure Lösung mit Chlorcalcium versetzt und den sich abscheidenden Gips abfiltrirt, bevor man durch Ammon-Zusatz das Kalkfiltrat fällt. Auf diese Weise vermeidet man, dass sich bei der Zersetzung des letzteren mit Bleiessig (in salpetersaurer Lösung) schwefelsaures Blei abscheidet.

In einigen Säften ist auch Traubensäure enthalten, welche sehr ähnliche Reactionen als die Weinsäure besitzt, und daher bei dem eben beschriebenen Verfahren in den Weinstein-Niederschlag eingeht. Löst man den traubensäurehaltigen Weinstein dann mit Salzsäure, übersättigt mit Ammon und fügt Chlorcalcium-Lösung hinzu, so wird nur Traubensäure, aber keine Weinsäure als Kalksalz gefällt, weil der traubensaure Kalk in Salmiak unlöslich, der weinsaure löslich ist. Man kann den traubensauren Kalk, nachdem er erst mit heisser Salmiak-Lösung, dann mit reinem destillirten Wasser ausgewaschen ist, trocknen und glühen und dann aus dem zurückbleibenden kohlen-sauren Kalk die Traubensäure berechnen, da 50 Theile $\text{CaO CO}^2 = 75 \text{ Uv.}$

Ich habe endlich noch zu beschreiben, wie zu verfahren ist, um Weinsäure und Citronensäure in schwer- oder unlöslichen Substanzen, wie rohem Weinstein, citronensaurem Kalk etc. zu bestimmen.

Die Weinsteinsteine enthalten häufig Verfälschungen von Thon, Sand, Gips etc. Qualitativ ist dies leicht zu erkennen, wenn man die zerriebene Substanz mit kalter Kalilauge digerirt, wodurch die weinsauren Verbindungen gelöst werden; während die erdigen Substanzen zurückbleiben und sich schon äusserlich zu erkennen geben.

Quantitativ verfährt man folgendermaassen: Die Substanz wird in heissem Wasser unter Zusatz von wenig verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung dann mit ein wenig Oxalsäure versetzt, darauf mit Ammon übersättigt und heiss abfiltrirt. Der oxalsaure Kalk wird mit Chamäleon titrirt. Das Filtrat versetzt man, nachdem es mit Essigsäure angesäuert worden, mit essigsaurem Kali und fällt die Weinsäure unter Alkoholzusatz.

Zur Bestimmung des Kalis im Weinstein hat man nur nöthig, die ursprüngliche Substanz zu glühen, und das durch Auslaugen der Glühmasse gewonnene Filtrat alkalimetrisch auf Pottasche zu titriren, oder mit SO^3 abzudampfen und KOSO^3 zu wägen, wenn gipshaltiger Weinstein vorlag.

Um im unreinen citronensauren Kalk die Citronensäure zu bestimmen, löst man ihn in wenig Salpetersäure, fällt mit Bleiessig und bestimmt im Bleicitrat die Säure. Waren beide Säuren als Kalksalze zugegen, so löst man in wenig Selpetersäure, fällt mit Bleiessig und behandelt dann den Bleiniederschlag, wie wiederholt beschrieben. Enthielt das rohe Kalkcitrat Gips, so fällt man dessen Schwefelsäure mittels salpetersaurem Baryt aus, ehe man die Citronensäure durch Bleiessig abscheidet.

§ 72.

Schlussbemerkungen zu den maassanalytischen Trennungs-Methoden.

Ueber das leitende Princip der Trennungs-Methoden für die Maassanalyse und dessen Unterschied von dem der Gewichtsanalyse, habe ich mich schon in der Einleitung des zweiten Theiles ausgesprochen; dagegen möchte ich jetzt zur Orientirung über das eben vollendete Material einige Bemerkungen machen.

Bei der Bestimmung eines unorganischen Körpers auf maass-

analytischem Wege liegt immer die Absicht vor, eine der im ersten Theil dieses Buches angegebenen Methoden pure, also ohne Rücksicht auf alle anderen den Stoff begleitenden Beimischungen in Anwendung zu bringen. In der That ist dies auch wegen der grossen Allgemeinheit, die an und für sich in den Titrir-Methoden liegt, in ziemlich vielen Fällen thunlich; ja wir haben Methoden von so allgemeinem Charakter kennen gelernt, welche, wie z. B. die Eisen-Bestimmung, fast nie eines Trennungs-Verfahrens bedürfen.

Dennoch kann die Titrir-Methode nicht ohne Scheidungen als selbständige quantitative Analyse existiren, nur beruhen dieselben auf anderen Gesichtspunkten und sind bei weitem einfacher auszuführen als die der Gewichtsanalyse. Denn erstere darf und soll möglichst wenig, letztere muss möglichst viel trennen.

Die Trennungs-Methoden in Verbindung mit den einzelnen Titrir-Verfahren (also das Ganze, was bis hierher beschrieben wurde) spinnen eben den rothen Faden, welcher uns den Weg aus dem scheinbaren Labyrinth der Stoffe nach einem bestimmten Ziele zeigt. Verfolgen wir diesen Weg, so treten uns dabei vier Hauptpunkte entgegen, welche consequent bei allen quantitativen Analysen beachtet werden müssen; weil sie maassgebend für das Ganze sind. Diese vier Hauptpunkte heissen:

1. Kenntniss der Substanz,
2. Aufschliessung,
3. Trennung,
4. Bestimmung der einzelnen Stoffe.

Diese vier Stationen müssen bei jeder quantitativen Analyse nach einander passirt werden, wenn man logisch und zuverlässig arbeiten will.

Die Kenntniss der Substanz ist häufig ohne qualitative Untersuchung vorhanden; letztere dagegen stets vorzunehmen, wenn auch nur leise Zweifel daran haften.

Die Aufschliessung, d. h. die Auflösung, sei es einfach in Wasser, oder durch chemische Hilfsmittel, hat zum Zweck, die Trennungen zu erleichtern, weshalb möglichst bei ihr darauf Rücksicht zu nehmen ist, dass keine die Analyse erschwerenden Stoffe (§ 57) in die zu untersuchende Lösung gelangen.

Die Trennung soll so einfach wie möglich sein. Bei den Basen tritt deshalb die Frage auf: welche Metallgruppen sind zugegen, und (wenn das allgemeine Basen-Trennungs-Verfahren angewandt

wird) sind Metalle der sechsten Gruppe anwesend oder nicht? Bei den Säuren gestaltet sich die Trennung meist viel einfacher und es giebt hier eigentlich nur zu erwägen, ob andere Basen als die Alkalien oder solche Säuren zugegen sind, welche durch Reductions- oder Oxydationsfähigkeit die directe Bestimmung alteriren.

Die eigentliche Bestimmung (also die geeignete Titrir-Methode) hängt von der Art der Trennung ab. Im Allgemeinen aber wird man, wenn eine Wahl möglich, immer die am schnellsten und leichtesten ausführbare Methode wählen.

Bei den Trennungs-Methoden ist es von grösster Wichtigkeit, sich stets klar zu sein: warum man diese oder jene Fällung vornimmt; weil man dadurch nicht allein vor Irrthümern bewahrt bleibt, sondern auch häufig manche Vereinfachungen gewinnt. Ein Beispiel aus dem allgemeinen Basenbestimmungs-Verfahren S. 200 mag dies erläutern.

Nehmen wir an, Blei, Wismuth und Silber seien nicht zugegen; wohl aber Kupfer und alle übrigen in der Tabelle enthaltenen Metalle; und die Kupfer-Bestimmung sei Hauptsache.

Man verfährt also nach der ersten Rubrik. Da aber Wismuth, Blei und Silber nicht zugegen sind, so hat man natürlich die in diesem Falle erfolglosen Fällungen sowohl von Bleisulfat, als auch von den Chloriden des Silbers und Wismuths wegzulassen, und fällt direct das Kupfer mit Rhodankalium und schwefligsaurem Natron.

Man hüte sich aber, solche Sprünge ohne Ueberlegung zu machen; denn wollte man z. B. (in der 4. Rubrik) bei Abwesenheit von Mangan aber Gegenwart von Eisenoxydul das Kochen des essigsauren Filtrats mit Bleichnatron unterlassen, so würde bei der Fällung der Magnesia Eisen mitfallen und dies die Phosphorsäure-Titrirung beeinflussen.

Aus eigener Erfahrung kann ich endlich den Rath geben, in der Erlernung, sowie in der Ausführung der quantitativen Analyse möglichst nach Allgemeinheit zu streben; d. h. möglichst die Kenntniss allgemeiner Titrir- und Trennungs-Verfahren als Hauptsache, specielle Methoden aber als Nebensache zu behandeln. Auf diese Weise gelangt man bald zu derjenigen Selbständigkeit, die leider so Viele nicht besitzen, nämlich Analysen ohne Buch auszuführen; ein Vortheil, der Demjenigen recht in die Augen fällt, welcher vielseitige und viele Analysen zu machen hat.

Aus diesem Grunde habe ich in diesen beiden Theilen auch

nur die wesentlichen und zuverlässigen Methoden gegeben und n bestrebt, gerade durch Verallgemeinerung derselben, specielle Verfahren möglichst entbehrlich zu machen. Vielleicht habe ich da dem Lernenden einen besseren Dienst erwiesen, als wenn ich möglichst viele Verfahren encyklopädisch, unbekümmert um deren Zuverlässigkeit und allgemeinere Brauchbarkeit, beschrieben hätte.

D r i t t e r T h e i l .

Anleitung

zur

quantitativ-analytischen Untersuchung technisch
wichtiger Stoffe.

Einleitung.

Bei den quantitativen Bestimmungen zusammengesetzter Stoffe kommt es nicht immer darauf an, die Gewichtsmengen jedes einzelnen Körpers der Verbindung festzustellen, sondern es genügt in vielen Fällen, namentlich bei Untersuchungen technisch wichtiger Producte, die Substanz nur auf den Gehalt des einen oder anderen Bestandtheils zu prüfen.

So bestimmt man, wie schon früher gezeigt wurde, bei der Kalkstein- und Chlorkalkprüfung in der Regel nur die Quantität des darin enthaltenen, oxydirend wirkenden Sauerstoffes, und zwar deshalb, weil sich der Handelswerth dieser Stoffe nach ihrem Oxydationsmögen richtet. Ebenso würde man bei der Analyse des chromsauren Kalis nur die Menge der Chromsäure zu ermitteln haben, weil diese gerade für den Preis dieses Salzes maassgebend ist. Und kann man im Allgemeinen sagen, dass die quantitative Untersuchung technischer Producte sich in der Regel nur auf die analytische Bestimmung einiger weniger Körper der zu prüfenden Substanz beschränken wird, wogegen wissenschaftliche Arbeiten zumeist eine vollständige Analyse erfordern.

Es soll damit jedoch durchaus nicht gesagt sein, dass bei technischen Untersuchungen nicht auch zuweilen vollständige Analysen erforderlich werden; denn häufig richtet sich der Handelswerth nicht nur nach dem Gehalt des Haupt-Bestandtheils, sondern auch nach den ihm begleitenden fremden Beimischungen. Ganz besonders gilt dies für sogenannte Rohstoffe oder chemische Substanzen, welche bestimmt sind, einen Fabrikationsprocess zur Gewinnung eines oder mehrerer chemischer Producte durchzumachen. Hierbei sind die Beimengungen mehr oder weniger von Einfluss auf die Fabrikations-Methode und alteriren somit deren Kosten, weshalb gleich beim Einkauf des Rohmaterials dessen Preis dem entsprechend normirt ist.

Meischer, Titrir-Methode. 3. Aufl.

mirt wird. Gerade unter solchen Bewandnissen bedarf es nicht **blos** einer eingehenden chemischen Analyse, sondern ausserdem einer **mehr** technischen Untersuchung auf den Fabrikationswerth.

Diese technische Untersuchung des Fabrikationswerthes ist namentlich dann unerlässlich, wenn die analytische Methode bedeutend von dem betreffenden Fabrikations-Verfahren in ihren quantitativen Resultaten abweicht. Kauft Jemand z. B. Schwefelkies, um durch Rösten desselben schweflige Säure und daraus im Bleikammer-Process Schwefelsäure zu gewinnen, so kommt für ihn lediglich diejenige Schwefelmenge des Kieses in Betracht, welche durch Rösten in schweflige Säure verwandelt werden kann. Diese Menge kann aber sehr erheblich von der analytisch ermittelten abweichen; denn abgesehen von allen Röst-Verlusten giebt ein Schwefelkies, der z. B. mit kohlenurem Kalk oder Mergel verunreinigt ist, auch theoretisch weniger freie schweflige Säure als seinem Schwefelgehalt (der analytisch genau festgestellt werden kann) entspricht. In diesem Falle würde mithin die Analyse zwar den Schwefelgehalt ermitteln, nicht aber (ohne eine specielle Röstung) den nutzbaren Theil desselben für die Schwefelsäure-Fabrikation.

Wir sehen also, dass dem technischen Chemiker die Analyse in manchen Fällen nur Licht über die Zusammensetzung der Substanz, nicht immer dagegen Aufschluss über den eigentlichen Fabrikationswerth des Stoffes geben kann. Jedoch ist dies auch von ihr um so weniger zu beanspruchen, als ja der Fabrikationswerth wiederum von der Fabrikationsmethode abhängig ist, und deshalb nur derjenige ihn prüfen kann, der die letztere kennt und, so gut es geht, im Kleinen nachahmt.

Ich kann deshalb hier unmöglich beabsichtigen, über die Ermittlung des Fabrikationswerthes für die zu beschreibenden Producte nähere Angaben zu machen, sondern nur deren quantitative Untersuchung und besonders deren Gehalt an wesentlichen Stoffen berücksichtigen.

Die Andeutung, welche ich für die Feststellung des Fabrikationswerthes gemacht habe, ist für den Fabrik-Chemiker bestimmt, welcher stets in der Lage ist, nach beiden Richtungen, falls erforderlich, seine Untersuchungen vorzunehmen, und liegt nicht im allgemeinen Interesse unseres Gegenstandes. Ich will deshalb jetzt nur ein wesentliches Gebot, welches alle technischen Untersuchungen beherrscht, eingehender erörtern. Dieses Gebot lautet: Nimm eine richtige Probe; trockne sie, wenn nöthig, bei derjenigen Temperatur, welche dafür

zulässig; untersuche genau und controlire in zweifelhaften Fällen das Resultat.

Unter richtigem Probenehmen versteht man nichts weiter, als diejenige Substanz der Analyse unterwerfen, deren Mengen-Verhältniss man erfahren will. Ist demnach z. B. in einem mechanischen Gemenge — etwa einer Mineral-Substanz, oder einer Mischung verschiedener, deutlich zu erkennender und durch blosses Auslesen zu sondernder Körper — ein bestimmter Gemengtheil zu untersuchen, so hat man ihn erst mechanisch von allen zufälligen Neben-Substanzen oder Verunreinigungen zu trennen, ehe man ihn weiter untersucht. Liegt eine Mischung von pulverisirter und brockenartiger Substanz vor und man will eine Durchschnittsprobe davon analysiren, so zerreibt oder zerstösst man (im eisernen Mörser) eine grössere Menge (z. B. 100 Grm.), mischt gut durcheinander und zerreibt davon eine kleine Probe (etwa 1—2 Grm.) für die Analyse noch feiner. Soll eine Untersuchung eines in grossen Stücken vorhandenen Materials (z. B. Braunstein) vorgenommen werden, so nehme man eine schon äusserlich erkennbare mittlere Durchschnittsprobe und behandle diese ebenso wie vorher. Liegt endlich eine schlammige oder breiartige Masse vor, so bereite man sich zunächst durch gutes Umrühren eine recht gleichmässige grössere Probe und nehme davon wiederum einen nicht allzukleinen Theil (5—10 Grm.) zur Analyse.

Im Allgemeinen kann man sagen, wird eine getreue Probe um so sicherer erhalten, je umfangreicher die vorbereitende Mischung ist, aus welcher man sie entnimmt.

Das zweite Hauptmoment jeder quantitativen Analyse beruht in der richtigen Trockenheit der Probe. Es ist einleuchtend, dass eine mit 10% Feuchtigkeit analysirte Substanz ein anderes procentisches Mengen-Verhältniss geben muss, als eine wasserfreie. Jedoch ist hierbei zu berücksichtigen, ob man denn überhaupt die Analyse der künstlich getrockneten oder der gerade vorliegenden, wir wollen sagen, „lufttrockenen“ Substanz wünscht.

Bei technischen Analysen ist dies sehr verschieden. In der Regel wird der Fabrikant oder Kaufmann, der einen Stoff für chemische Zwecke erwirbt, danach fragen, wie viel Procent dieses oder enen Körpers der Stoff in dem Zustande erhält, in welchem er ihm zum Kaufe angeboten ist; also eventuell nicht trocken. Dies ist auch eigentlich die natürlichste Frage; denn was kann es nützen, wenn man die Analyse auf „Trockensubstanz“ bezieht, während die Waare

doch factisch nicht trocken in diesem Sinne ist. In der That sind daher auch in recht vielen Fällen die Trocken- und Wasser-Bestimmungen überflüssig. Jedoch bieten sie, besonders bei vollständigen Analysen, eine sehr schöne Controle, und bei genauen Untersuchungen, oder, wenn es sich überhaupt um eine allgemeine Analyse und nicht um einen bestimmten Zweck handelt, sind sie unentbehrlich.

Das Trocknen geschieht nun (je nach den Eigenschaften der verschiedenen Substanzen) bei verschiedenen Temperaturen; immer aber soll es bezwecken, den veränderlichen Feuchtigkeits-, nicht aber den etwa chemisch gebundenen Wasser-Gehalt im weitesten Sinne (Hydrat und Krystallwasser) zu ermitteln; wenigstens nicht bei technischen Untersuchungen.

Man kann deshalb keine bestimmte Temperatur für alle Trocknungen angeben, sondern hat nur darauf zu achten, dass sie nicht zu hoch ist, um den chemischen Wassergehalt zu vermindern, und nicht zu niedrig, um die zufällige Feuchtigkeit vollkommen zu entfernen. Im Allgemeinen kann man sagen, dass Stoffe ohne chemisches Wasser von ihrer Feuchtigkeit bei 100° C. ohne Zersetzung zu erleiden, befreit werden können, einige (besonders in der Hitze unzerstörbare) Salze (Kochsalz, Pottasche) Silikate etc. können sogar geglüht werden. Salze mit Krystallwasser dagegen dürfen meist nur (und dies auch nicht in allen Fällen) im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Manche Stoffe, z. B. Citronensäure, enthalten (selbst in den schönsten Krystallen) eingeschlossenes mechanisches Wasser, was ihnen nur dadurch entzogen werden kann, dass man sie fein zerrieben so lange mit Filtrirpapier abpresst, bis dieses keine Feuchtigkeit mehr zeigt.

Ueber die verschiedenen Constructionen der Exsiccatoren und Trockenkästen will ich mich nicht verbreiten, dagegen anführen, dass jede Trocknung nur dann auf Richtigkeit Anspruch machen kann, wenn sie bis zu gleichbleibendem Substanz-Gewicht auch nach längerer Nachtrocknung (unter gleichen Umständen) erfolgt ist. Die Differenz zwischen dem ursprünglichen und dem nach dem Trocknen gefundenen Gewicht der Substanz bestimmt deren Wasser- oder richtiger Feuchtigkeits-Gehalt. Bemerkenswerth ist, dass man das häufige Wägen umgehen kann, wenn man in den Exsiccator ein Lamprecht'sches Hygrometer stellt. Mit diesem Instrument kann man den Verlauf des Trocknens in Zahlen verfolgen; denn es zeigt nicht eher 0%, ehe die Trocknung beendet ist. Das Hygrometer wird von Lamprecht in Göttingen für diesen Zweck besonders justirt.

Da das Trocknen viel Zeit, oft mehrere Stunden, ja selbst Tage in Anspruch nimmt, so ist es in den meisten Fällen sehr zu empfehlen, zwei gleiche Proben abzuwägen*); die eine, ohne zu trocknen, zu analysiren und die andere gleichzeitig zur Wasser-Bestimmung (durch richtiges Trocknen) zu benutzen. Man kann dann leicht das analytische Resultat auf Trocken-Substanz beziehen, ohne nöthig zu haben, die Wasser-Bestimmung abzuwarten.

Ehe ich diese Einleitung schliesse, muss ich noch darauf aufmerksam machen, dass im Allgemeinen technische Producte nach den in den beiden vorigen Theilen beschriebenen Titir- und Trennungs-Verfahren untersucht werden, ja dass ich in allen Fällen schliesslich darauf zurückgreife.

Nur die Gegenwart organischer Substanzen, oder die in einem speciellen Falle besonders günstigen oder ungünstigen Bedingungen zur Ermittlung eines bestimmten Stoffes, geben aus Rücksicht für die leichtere Ausführung der Analyse Veranlassung hier und da kleine Abweichungen zu benutzen. Immerhin aber, und besonders bei mineralischen oder Hütten-Producten, wird man als System das im Vorhergehenden beschriebene betrachten und danach arbeiten dürfen. Ueberhaupt kann ich junge Chemiker nicht genug davor warnen, analytische Lehrbücher für Recept-Lexica zu halten, und bei vorkommender Analyse irgend eines chemischen Products nichts Eiligeres zu thun zu haben, als nachzusehen, ob das betreffende Lehrbuch die gewünschte Auskunft über den gerade vorliegenden Fall giebt; anstatt den grössten Werth darauf zu legen, sich um das Systematische und Wissenschaftliche der analytischen Chemie zu bekümmern. Auf diese Weise wird niemals ein solides Wissen, welches allein die Macht giebt, frei nach bestimmten Grundzügen zu arbeiten, erreicht, hingegen nur schnell etwas angelernt, was ebenso rasch wieder vergessen wird.

Solchen Schülern geht es dann sehr bald wie ihrem berühmten Collegen in Goethe's Faust. Sie glauben: „was man schwarz auf weiss besitzt, kann man getrost nach Hause tragen“, ohne zu bedenken, wie sehr sie damit der Slave ihres Buches werden.

Die Besprechung der Untersuchung chemisch-technischer Handelsartikel soll deshalb mehr dazu dienen, eine Information über die

*) In vielen Fällen ist es zweckmässig, das Atomgewicht der reinen Substanz, auf welche man untersucht, in Decigrammen abzuwägen (z. B. für Pottasche 69 Dgr. oder 6,900 Grm.), weil alsdann beim Titriren direct die Procente ermittelt werden.

technischen Fragen zu geben, welche bei einer solchen Untersuchung in den Vordergrund treten, und damit gewissermaassen die Stoff-Kenntniss des Lesers erweitern. So weit diese Beschreibung dagegen die analytischen Methoden berührt, habe ich es absichtlich vermieden, dieselben hier wiederum ausführlich zu erörtern, sondern viel mehr auf die vorigen Theile bei jedem einzelnen Falle verwiesen.

§ 73.

Pottasche.

Die Pottasche des Handels enthält in der Regel ausser kohlen-saurem Kali noch Kieselsäure und Schwefelsäure, sowie Chlor- und Schwefelalkalien. Von den Basen, welche diesen Körper verunreinigen, kommen lediglich alkalische Erden (Kalk, Magnesia), Eisenoxyd und Manganoxydul darin vor.

Für die Bestimmung des Gehaltes der Pottasche an kohlen-saurem Kali löst man dieselbe in heissem Wasser, filtrirt und bestimmt im Filtrat die Menge des kohlensauren Kalis durch Titriren mit Normal-Salzsäure nach § 8. Den Gehalt an Schwefelsäure kann man in der klaren Auflösung nach § 14 oder 53, den des Chlors in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung nach § 47 ermitteln.

Wie schon erwähnt, enthält die Pottasche häufig etwas alkalisch reagirendes Schwefelalkali. Will man die Menge des letzteren feststellen, so versetzt man die filtrirte Pottasche-Lösung mit Salmiak im Ueberschuss, fällt durch ammoniakalische Zinkvitriol-Lösung den Schwefel aus und bestimmt ihn im Niederschlage nach § 30. Die Bestimmung der Kieselsäure kann gewichtsanalytisch nach § 57 geschehen. Die Prüfung auf die Quantität der die Pottasche verunreinigenden Basen kann nach den früher beschriebenen Methoden vorgenommen werden, jedoch wird es bei der Analyse dieses Körpers in der Regel nur darauf ankommen, die Alkalität der abfiltrirten Lösung zu ermitteln.

Enthält die Pottasche Soda, so ist es am besten, eine directe Natron-Bestimmung zu machen, indem man alles Kali durch Weinsäure mit essigsäurem Ammon und Alkohol nach § 12 abscheidet, das Filtrat mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft, glüht; dann

das zurückbleibende schwefelsaure Natron wägt und auf Soda berechnet, oder aus dem kalifreien Filtrat das Natron als Kieselfluor-Verbindung nach § 12 fällt und bestimmt. Das gefundene Natron würde alsdann als kohlen-saures Salz (Soda) von der Alkalität der Pottasche in Abzug zu bringen sein. Oft kann schon die alka-limetrische Titrirung einer gewogenen Menge Pottasche auf grössere Soda-Mengen schliessen lassen, sofern die Sättigung der gewogenen Menge mehr Salzsäure als die einer gleichen Quantität chemisch reiner Pottasche erforderte. Läge daher nichts anderes als ein Ge-misch der Carbonate von Kali und Natron vor, so würde in der That die Titrirung einer geglühten und gewogenen Menge dieser Mischung die Quantität des darin enthaltenen Natron-Carbonats durch Berechnung feststellen lassen. Ist dagegen die Pottasche auch mit anderen Alkali-Salzen als den kohlen-sauren verunreinigt und man will nur wissen, wie viel Soda sie neben kohlen-saurem Kali enthält, so ist offenbar eine Bestimmung des gesammten Kali- und Natron-Gehalts geboten. Diese Bestimmung lässt sich bei grösseren Natron-Mengen am rasche-sten auf indirectem Wege, wobei die Alkalien in Chloride verwandelt und als solche gewogen und titrirt werden, nach § 58 ausführen. Zieht man nun die der gefundenen Natron-Menge entsprechende Alka-lität von der gesammten Alkalität, welche die Pottasche-Titrirung ergab, ab, so entspricht der Rest dem effectiven Gehalt an kohlen-saurem Kali.

§ 74.

S o d a .

Bei der Analyse der im Handel vorkommenden Soda bestimmt man in der Regel nur die Alkalität dieses Körpers nach der im vorigen Paragraph erwähnten Methode; unter Umständen ist es jedoch wünschens-werth, die Menge des in der Soda enthaltenen Aetznatrons festzustellen, wobei man folgendermaassen verfahren kann. Die Gegenwart von Kali-carbonat ist fast immer ausgeschlossen.

Eine gewogene Menge der zu untersuchenden Soda wird in eissem destillirten Wasser in einem verdeckten oder verkorkten Gefäss gelöst, darauf eine Chlorbaryum - Lösung hinzugefügt und nach einigem Absetzen des Niederschlages, unter möglichster Ver-eidung von Luftzutritt, abfiltrirt. Hatte man die Gesammtflüssig-keits-Menge nach der Fällung gemessen, so kann man in einem aliquoten Theile des Filtrats, durch Titrirung mit Normal-Salzsäure

die Menge des Aetznatrons bestimmen und daraus den Gesamtgehalt der abgewogenen Substanz an Aetznatron berechnen.

Die Soda enthält nicht selten Schwefelnatrium, unterschwefligsaures und schwefelsaures Natron. Zur Bestimmung des letzteren kann man dieselbe in heissem, destillirten Wasser auflösen, darauf mit Salzsäure ansäuern, und nach § 53 die Menge der Schwefelsäure ermitteln. Will man auch den Gehalt an schwefel- und unterschwefligsaurem Alkali feststellen, so misst man von einer Soda-Lösung von bekanntem Gehalt zwei gleiche Portionen ab. Die eine wird mit doppelt-kohlensaurem Natron und Stärke-Lösung versetzt und mit Iod-Lösung bis zur Blaufärbung titrirt.

Nachdem man die dazu verbrauchte Iodmenge notirt, versetzt man die zweite Portion mit Salmiak und ammoniakalischer Zinkvitriol-Lösung, filtrirt den dadurch erzeugten Niederschlag von Schwefelzink und kohlensaurem Zinkoxyd ab, und titrirt das Filtrat ebenfalls mit Iod-Lösung. Die hierzu verbrauchte Iodmenge entspricht der Quantität der unterschwefligen Säure, und zieht man dieselbe von der bei der ersten Titrirung verbrauchten Iodmenge ab, so ergiebt der Rest diejenige Quantität Iod, welche zur Zersetzung des Schwefelalkalis erforderlich war (vergl. darüber auch § 69).

Hat man die Alkalität einer Soda, welche Schwefelnatrium etc. enthält, durch Sättigungsanalyse festgestellt, so ist von der so gefundenen Menge Natron diejenige, welche durch Iod-Titrirung sich als Schwefelnatrium ergiebt, abzuziehen.*)

Da das zur Soda-Fabrikation nach dem Leblanc'schen Verfahren angewandte schwefelsaure Natron häufig noch Chlornatrium enthält, so findet man letzteres nicht selten auch in der Soda, worin es nach § 47 quantitativ ermittelt werden kann.

Um die namentlich in den Sodamutterlaugen häufig enthaltenen Mengen von Eisenoxyd zu bestimmen, kocht man erstere längere Zeit mit überschüssiger Schwefelsäure, filtrirt den dabei sich etwa ausscheidenden Schwefel ab, reducirt das im Filtrat enthaltene Eisenoxyd durch eisenfreies Zink zu Oxydul, und bestimmt die Menge des letzteren nach § 19.

*) Falls man die Menge des kohlensauren Natrons bestimmen will, so kann man den Kohlensäure-Gehalt im Filtrat nach § 13 feststellen. Jedoch genügt es auch, die Lösung mit Chlorbaryum zu versetzen und den ausgewaschenen kohlensauren (eventuell auch schwefelsauren) Baryt zu titriren und daraus die Menge der Kohlensäure zu berechnen.

§ 75.

Kochsalz.

Bei der Analyse des Kochsalzes kommt es lediglich darauf an, die Menge der Stoffe, welche ausser Chlornatrium darin enthalten sind, quantitativ festzustellen. Es sind dies hauptsächlich Kalk, Magnesia, Schwefelsäure und Spuren von Wasser. Die Bestimmung des Kalks geschieht am einfachsten durch Fällen der klaren, nöthigenfalls mit Salzsäure versetzten Kochsalz-Lösung durch oxalsaures Ammoniak im Ueberschuss; bei Gegenwart von Magnesia ist es hierbei rätlich, zuvor etwas Chlorammonium hinzuzufügen. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gut ausgewaschen, vom Filter in ein Becherglas gespült, dann in Salzsäure gelöst und nach § 21 bestimmt. Die im Filtrat enthaltene Magnesia kann zweckmässig nach § 52 quantitativ ermittelt werden. Uebrigens kann man auch Kalk und Magnesia durch successiven Zusatz von oxalsaurem und phosphorsaurem Ammon aus der ammoniakalisch gemachten Lösung nach § 65 gleichzeitig fällen und bestimmen.

Die häufig im Kochsalz enthaltene Schwefelsäure bestimmt man in einer zweiten Portion am besten durch titrirte Chlorbaryum-Lösung nach § 53.

Um endlich den Wassergehalt des Kochsalzes festzustellen, erwärmt man eine gewogene, fein zerriebene Quantität des Salzes in einem bedeckten, tarirten Platintiegel ganz langsam bis zur beginnenden Rothgluth. Der Gewichtsverlust nach dem Glühen ergiebt den Wassergehalt.

Enthält das Kochsalz auch Kali, so kann letzteres sehr gut als Weinstein nach § 12 direct bestimmt werden.

§ 76.

Analyse der Seifen.

Da der Handelswerth der Seifen hauptsächlich von deren Gehalt an Alkali, Fett und Wasser abhängig ist, so muss bei ihrer Analyse auf diese Stoffe besondere Rücksicht genommen werden. In der Regel ist es am einfachsten, zuerst den Wassergehalt festzustellen. Zu diesem Zwecke wird die zu untersuchende feste Seife fein gehackt oder wohl auch auf einem Reibeisen gerieben; hierauf eine grössere Menge derselben, etwa 10 oder 15 Grm., abgewogen, und diese Quantität in einem Trockenkasten bei einer Temperatur von

100—200° C. so lange getrocknet, bis drei (zu verschiedenen Zeiten) vorgenommene Wägungen gleiche Resultate geben.*) Die Gewichts-differenz bestimmt den Wassergehalt. In flüssigen Seifen kann auch der Wassergehalt aus dem Gewichtsverlust der abgewogenen Menge und des darin quantitativ ermittelten Fett- und Alkali-Gehalts berechnet werden. Für feste Seifen ist diese Methode aber nicht geeignet.

Um die Quantität des in der Seife enthaltenen Alkalis zu finden, löst man dieselbe in viel warmem destillirten Wasser in einer Abdampfschale auf, so dass die Flüssigkeit ganz dünn wird und nicht schäumt, fügt dann ein paar Tropfen Lackmus-Tinctur hinzu und bestimmt durch Titriren mit Normal-Salzsäure die Alkalität.

Will man in derselben Portion auch die Menge der Fettsäuren ermitteln, so ist es gerathener, das Ende der Titrirung nicht durch Rothfärbung der Lackmus-Tinctur, sondern durch ein von Zeit zu Zeit eingetauchtes blaues Lackmus-Papier, welches sich zuletzt röthen muss, festzustellen.

Zur Bestimmung des Fettgehaltes setzt man eine gewogene Quantität**) frisch geschmolzenes, reines Wachs hinzu, kocht darauf die etwas angesäuerte Flüssigkeit so lange, bis alle Fettsäure nebst dem Wachs ausgeschieden und die Lösung klar geworden ist; darauf lässt man erkalten, wobei sich alles Fett und Wachs als Rinde auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt. Man hebt diese vorsichtig ab, bringt sie in eine zweite Abdampfschale, übergiesst sie mit viel heissem destillirten Wasser und erwärmt soweit, dass alles Fett wieder als Kügelchen auf der Flüssigkeit schwimmt. Nach dem Erkalten entfernt man wieder die Fettschicht von der Flüssigkeit wie vorher, und schmilzt sie unter ganz vorsichtigem Erwärmen in einer tarirten Porzellanschale. Sobald die Masse ruhig fiesst, lässt man erkalten, wägt sie, und erfährt auf diese Weise, nach Abzug der gewogenen Menge Wachs, direct den Fettgehalt der Seife.

Einige Seifen enthalten etwas freies, kohlen-säures Natron und etwas Kalk. Um die Mengen dieser Körper zu bestimmen, löst man eine gewogene Quantität der feingeschabten Seife in absolutem Alkohol. Bleibt dabei ein Rückstand, so ist dieser kohlen-säures

*) Das Trocknen der Seife in kohlen-säurefreier Luft ist eine von den meisten Chemikern als überflüssig anerkannte Maassregel. Da in ihr kaum über 2% ätzendes Alkali gefunden werden, welches in Carbonat übergehen könnte.

**) Man kann dazu zweckmässig das doppelte Gewicht der zu untersuchenden Seife anwenden.

atron und fettsaurer Kalk. Man filtrirt ab und löst denselben nach gehörigem Auswaschen mit absolutem Alkohol in einer gemessenen Menge Normal-Salzsäure; bestimmt dann durch Titriren mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon den Säure-Ueberschuss und berechnet daraus die der gefundenen Säure entsprechende Menge Natron. Hierauf versetzt man die Lösung mit oxalsaurem Ammoniak im Ueberschuss, erwärmt gelinde, filtrirt den oxalsauren Kalk ab und bestimmt seine Menge nach § 21. Berechnet man aus der gefundenen Quantität Kalk die entsprechende von Aetznatron, indem man sie mit 1,107 multiplicirt, und zieht diese von der alkalimetrisch berechneten Natron-Menge ab, so ergibt der Rest diejenige Natron-Menge, welche in der Seife als kohlen-saures Natron vorhanden war. Noch genauer findet man die Menge des kohlen-sauren Natrons, wenn man die Seife in ausgekochtem Wasser löst und mit Salzsäure durch Austreiben die Kohlensäure nach § 13 direct bestimmt.

Die Kaliseifen (Schmierseifen) können in ganz gleicher Weise wie die Natronseifen auf ihren Alkali- und Fettgehalt geprüft werden. Enthält eine Seife beide Alkalien, so können diese nach Entfernung des Fettes (durch Wachs in saurer heisser Lösung) nach § 12 bestimmt werden.

Ehe ich diesen Gegenstand verlasse, muss ich erwähnen, dass nur sehr wenige technische Producte so vielerlei Fälschungen oder auch absichtliche Beimengungen aufzuweisen haben, als gerade die Seifen. Es ist deshalb nicht möglich, für alle diese Nebenbestandtheile eine allgemeine analytische Methode anzugeben; wohl aber hat der Chemiker diese Unreinigkeiten zu beachten und im speciellen Falle eingehender nachzuweisen. Glücklicherweise ist man in den meisten Fällen im Stande, alle Nebenbestandtheile der Seife durch Behandlung derselben mit starkem Alkohol als unlöslichen Rückstand von ihr zu trennen; und dieser Rückstand ist es eben, welcher gewissermassen als fremde Substanz getrocknet, gewogen und eventuell weiter untersucht werden muss. Wie mannigfache, oft ganz indifferente Stoffe aber darin vorgefunden worden sind, mag folgende Liste zeigen:

Borax	Pfeifenthon
Wasserglas	Speckstein
Glaubersalz	Schwefeleisen
Soda	Eisenoxyd
Stärke	Zinkvitriol
Kartoffelmehl	Grünspan.
Bimstein	

Hierzu kommen noch die in Alkohol löslichen Nebensubstanzen wie Harze, Terpentinöl, Ricinusöl u. s. w. Für die Seifen-Untersuchung sind aber alle diese Stoffe nur von der Bedeutung, die eine Beimengung überhaupt für irgend einen Stoff besitzt; Hauptsache bleibt dagegen immer die Wasser-, Fett- und Alkali-Bestimmung.

Gewöhnliche Kernseife des Handels enthält durchschnittlich 20—30^o/_o Wasser, 7—8^o/_o Natron (NaO) und 60—70^o/_o Fettsäuren und ausserdem 2—5^o/_o Soda. Nach Stöckhardt sättigen 100 Gewichtstheile Fettsäuren in den Seifen 12—14 Theile Natron. Setzt man die Fettsäuren durch Zusatz von Schwefelsäure zur Seifenlösung in Freiheit und isolirt sie nach der Erstarrung, so kann man aus der Temperatur ihres Erstarrungspunktes (den man darauf ermittelt) nach Stöckhardt einen ungefähren Schluss auf deren Qualität ziehen. Nach Stöckhardt liegt der Erstarrungspunkt der Fettsäuren

aus reiner Talgseife	bei 44 ^o —45 ^o C.
„ „ Palmölseife	„ 38 ^o —39 ^o „
„ 1 Theil Talg- und 1/2 Theil Cocosölseife	„ 29 ^o —30 ^o „
„ gleichen Theil Talg- und Cocosölseife	„ 27 ^o —28 ^o „
„ 1 Theil Palmöl- und 1/2 Theil Cocosölseife	„ 27 ^o —28 ^o „
„ reiner Cocosölseife	„ 23 ^o —24 ^o „

Man besitzt sonach in der Bestimmung des Erstarrungspunktes ein sehr einfaches Mittel, um über die Abstammung der Seife einen wenigstens technisch genügenden Anhaltspunkt zu gewinnen.

§ 77.

Salpeter.

Bei der Analyse des käuflichen Salpeters bestimmt man vorzugsweise die Menge der darin enthaltenen Salpetersäure und die Verunreinigungen, welche lediglich in Chlor, Schwefelsäure und Kalk bestehen.

Den Salpetersäuregehalt kann man nach § 39 ermitteln. Die Chlorbestimmung lässt sich am einfachsten nach dem im § 47 beschriebenen Verfahren, die der Schwefelsäure in einer zweiten Portion nach § 53 ausführen.

Die Quantität des zuweilen im Salpeter enthaltenen Kalkes findet man dadurch, dass man denselben mit Salpetersäure ansäuert, wodurch aller Kalk in Lösung kommt, dann Ammoniak und oxal-

saures Ammoniak im Ueberschuss hinzufügt, und in dem ausgewaschenen Niederschlage den Kalk nach § 21 bestimmt.

Enthält ein Salpeter Kali und Natron zugleich und sollen die Mengen beider bestimmt werden, so löst man denselben in heissem Wasser auf, fällt den etwa in Lösung befindlichen Kalk durch Kochen mit kohlen-saurem Ammoniak, filtrirt den Niederschlag ab und bestimmt im Filtrat das Kali als Weinstein nach § 12. Der Kalisalpeter wird ebenso wie der Natron-(Chili-)Salpeter analysirt.

§ 78.

Analyse des Schiesspulvers.

Wie bekannt, besteht das Schiesspulver aus einem Gemenge von Schwefel, Salpeter und Kohle. Bei der Untersuchung desselben handelt es sich daher in der Regel nur darum, die Mengen dieser drei Hauptbestandtheile und die Feuchtigkeit des Pulvers zu bestimmen. Zur Ermittlung des letzteren wägt man 2 bis 3 Grm. des Pulvers, ohne es zu zerreiben, ab, und trocknet dasselbe auf einem Uhrglase im Exsiccator.

Sobald drei zu verschiedenen Zeiten vorgenommene Wägungen der im Exsiccator entwässerten Substanz übereinstimmende Resultate geben, kann man aus ihrem beim Trocknen erlittenen Gewichtsverlust die Menge der Feuchtigkeit bestimmen.

Zur quantitativen Ermittlung des Salpeters ist es erforderlich, denselben von der damit gemengten Kohle und dem Schwefel zu trennen. Man bringt zu diesem Zweck eine abgewogene Menge des Schiesspulvers in ein mit Wasser gut befeuchtetes, gewogenes Filter, und wäscht den Salpeter durch mehrmaliges Aufgiessen von heissem destillirten Wasser aus, bis ein Tropfen des Filtrats, auf einem Platinblech verdampft, keinen Rückstand giebt. Darauf dampft man das Filtrat etwas ein, und bestimmt dessen Salpetersäuregehalt nach § 39. Die Menge der Unreinigkeiten des Salpeters für diesen Zweck speciell zu ermitteln, ist nicht erforderlich; hingegen kann man aus der gefundenen Quantität Salpetersäure die des salpetersauren Kalis berechnen, und danach die quantitative Zusammensetzung des Pulvers feststellen.

Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes mischt man eine gewogene gleiche Portion des Pulvers mit einer gleichen Menge kohlen-sauren Natrons; einem Theil Salpeter und 6 bis 8 Theilen Chlorkalium. Die angeführten Substanzen müssen ganz schwefelfrei sein. Darauf

erhitzt man die Mischung vorsichtig in einem Platintiegel, bis die Masse ruhig fliesst und weiss geworden ist. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze im Wasser auf, säuert mit Salzsäure an und bestimmt mit Chlorbaryum die durch die Oxydation des Schwefels gebildete Menge von Schwefelsäure nach § 53.

Zur Bestimmung der Kohle trocknet man das nach dem Auswaschen der ersten Probe auf dem Filter zurückbleibende Gemenge von Schwefel und Kohle so lange bei 100° C., bis sein Gewicht constant wird, wägt dann den Rückstand, und berechnet das Gewicht der in demselben enthaltenen Kohle durch Abzug des salpetersauren Kalis, des Schwefels und der Feuchtigkeit von dem Gesamtgewicht des angewandten Schiesspulvers. Oder man löst den Schwefel in Schwefel-Kohlenstoff und trocknet und wägt die Kohle.

§ 79.

Schlempe-Kohle.

Die sogenannte Schlempe-Kohle ist der Glührückstand der aus den Melassen-Brennereien hervorgehenden Melassen-Schlempe. Bekanntlich wird schlechter Syrup, den man Melasse nennt, auf Alkohol vergohren. Nachdem nun letzterer abdestillirt ist, bleibt die sogenannte Schlempe der Melasse zurück. Dieselbe enthält neben einer Menge organischer Substanzen von mehr oder weniger indifferentem Charakter eine beträchtliche Menge von Alkalisalzen, und zwar sowohl mit organischen, als auch Mineralsäuren verbunden. Da nun die organischen sauren Alkalisalze beim Glühen in Carbonate übergehen, so wird die Schlempe in Flammöfen successive abgedampft und verkohlt. Der Rückstand ist eine schwarze oder schwarzgraue Masse, welche wegen ihres kohlenartigen Ansehens den Namen Schlempe-Kohle in der Technik erhalten hat.

Da die Melasse gewissermaassen alle im Rübensafte vorhandenen Nichtzuckerstoffe, besonders aber die Alkalisalze in concentrirter Form enthält, so sind die Hauptbestandtheile der Schlempe-Kohle ebenfalls Alkalien, neben welchen noch (durch die Fabrikation hinzugekommene) Kalksalze, sowie durch die Veraschung im offenen Feuer entstandene Verunreinigungen angetroffen werden.

Obwohl alle diese Stoffe bei der Analyse in Betracht kommen, so bildet doch die nähere Untersuchung der Alkalisalze deren Hauptgegenstand.

Es ist Handelssitte, die Schlempe-Kohle nach Pottasche-Procenten

zu kaufen; und zwar wird zumeist die Pottasche in der Schlempe-Kohle gerade so hoch, wie gereinigte Pottasche bezahlt. Der Grund dieser scheinbaren Handels-Eigenthümlichkeit ist leicht zu begreifen, wenn man bedenkt, dass die Schlempe-Kohle neben Pottasche auch eine ziemlich bedeutende Menge nutzbar zu machender Soda enthält, für welche aber eigentlich nichts bezahlt wird, so dass der scheinbar hohe Preis für die Pottaschen-Procente, bei einem derartigen werthvollen Nebenproduct, als der eigentliche Werth für Pottasche und Soda zusammen, auftritt.

Man ersieht daraus, dass die Hauptaufgabe der Untersuchung dahin lautet: Wie viel Procent kohlen-saures Kali sind in der Schlempe-Kohle enthalten?

Diese Frage ist nicht ganz einfach zu beantworten; denn die Substanz enthält ausser Pottasche auch Soda, beide reagiren alkalisch, mithin ist alkalimetrisch die Pottasche allein nicht bestimmbar. Ferner enthalten die wässrigen Auszüge der Schlempe-Kohle die Chloride und Sulfate der Alkalien, so dass eine allgemeine, directe Kali-Bestimmung für sich allein auch nicht dem Pottasche-Gehalt entspricht. Alles dieses deutet darauf hin, dass hier indirecte Verfahren benutzt werden müssen.

Ich beschreibe zunächst die Vorarbeiten. Eine zerriebene Menge Schlempe-Kohle wird bei 100° getrocknet; eine gleiche, z. B. 2 Grm. mit 50—100 CC. destillirtem Wasser einige Minuten gekocht, dann filtrirt, der Rückstand ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Er besteht aus Kohle, Aschenbestandtheilen (Silicaten von Thonerde, Kalk und Eisen), kohlen-saurem Kalk und häufig auch Schwefeleisen. In der Regel genügt es, sein Gewicht zu kennen, ohne ihn weiter zu untersuchen. Soll dies aber (besonders zur Kohlenstoff-Bestimmung) geschehen, so thut man am besten, zunächst mit Salzsäure alles darin Lösliche auszuziehen, und den mit Silicaten noch gemengten Kohlenstoff in dem abfiltrirten Rückstande aus dem Gewichtsverlust der Trockensubstanz beim Glühen im offenen (schief erhitzten) Platintiegel zu ermitteln. Man erfährt dadurch zugleich den Gehalt an Kohlenstoff, und den von in Salzsäure unlöslichen Stoffen. Zieht man beide von dem Gewicht des in Wasser unlöslichen Rückstandes ab, so erfährt man auch die Menge des in demselben enthaltenen, in Salzsäure löslichen Theiles. Auf diese Weise erhält man also einen zumeist vollkommen ausreichenden Anhaltspunkt über die Beschaffenheit des in Wasser unlöslichen Rückstandes der Schlempe-Kohle.

Der in Wasser lösliche Theil, welcher zur Erledigung der Hauptfrage, also zur Pottaschen-Bestimmung benutzt wird, ist häufig nicht ganz farblos, sondern grünlich oder selbst schwach bräunlich gefärbt. Diese Färbung kann zweierlei Ursachen haben. Sie kann von mangelhafter Veraschung, und deshalb von Huminsubstanzen oder von einem Gehalt an Schwefeleisen, welches in Schwefelalkalien spurenweise löslich ist, sich aber mit Essigsäure abscheiden lässt, herrühren.

Ist ersteres der Fall, so übt dies auf die Pottasche-Bestimmung keinen Einfluss aus, im letzteren Falle dagegen hat man allen Grund, auf die Anwesenheit von Schwefelalkalien, die bekanntlich auch alkalisch reagiren, ganz besonders Rücksicht zu nehmen. Immerhin wird man in Betreff der Färbung des wässrigen Auszuges der Schlempe-Kohle eine Notiz zu machen haben, weil dem Käufer dieselbe nicht gleichgültig sein kann.

Ich wende mich nun zur eigentlichen Untersuchung des wässrigen Auszuges.

Es ist einleuchtend, dass, wenn einerseits die Mengen von Kali und Natron, andererseits die der Kohlensäure bekannt sind, man leicht die Quantität der einzelnen Alkalicarbonate berechnen kann.

Da nämlich bei Gegenwart von kohlen-saurem Kali entschieden angenommen werden muss, dass alles Natron als Carbonat in Lösung ist, so ist klar, dass, wenn die Menge des Natrons bekannt ist, die derselben entsprechende von Kohlensäure sich ergibt. Zieht man aber die dem Natron entsprechende Kohlensäure (oder wie wir sehen werden dessen Alkalität) von der Gesamt-Kohlensäure (Gesamt-Alkalität) ab, so ergibt der Rest die dem Kali entsprechende Kohlen-säuremenge und somit die Quantität der Pottasche.

Es läuft daher die Ermittlung der Pottasche auf eine Bestimmung der Alkalien und eine alkalimetrische Prüfung hinaus. Wir theilen deshalb die Flüssigkeit in zwei Theile, den einen benutzen wir zur Bestimmung der Alkalien im Allgemeinen, den andern zur Ermittlung der Alkalität.

Sind Schwefelalkalien in erheblicher Menge zugegen, so benutzen wir eine besondere Portion der Lösung zur Bestimmung derselben und theilen deshalb in diesem Falle letztere in drei Theile.

Die Alkalitäts-Bestimmung geschieht in der Regel ohne Weiteres nach § 8; sind dagegen bemerkenswerthe Mengen von Schwefelalkalien zugegen, so ist es am besten, die Flüssigkeit mit einer ganz neutralen Chlorbaryum-Lösung zu versetzen, so dass alle Kohlensäure (nebst

Schwefelsäure) mit Baryt in unlösliche Verbindung tritt, und den abfiltrirten kohlensauren Baryt alsdann einfach mit Normal-Malzsäure nach § 8 zu titriren. In jedem Falle hat man die der Alkalität entsprechenden CC. Normal-Malzsäure zu notiren.

Um den Gesammtgehalt von Kali und Natron in einer zweiten Portion zu ermitteln, säuert man sie mit Malzsäure schwach an, erwärmt zum Sieden, um alle Kohlensäure auszutreiben, und fügt darauf Chlorbaryum und zwar, wenn man gleichzeitig die Schwefelsäure ermitteln will, eine gemessene Normal-Lösung desselben hinzu. Alsdann wird mit Ammon und kohlensaurem Ammon aller Baryt, soweit er noch in Lösung ist, niedergeschlagen und filtrirt. Bestimmt man im ausgewaschenen Niederschlage die Menge des darin enthaltenen kohlensauren Baryts alkalimetrisch, so ergibt sich nach § 14 die der Schwefelsäure.

Das barytfreie Filtrat enthält alle Alkalien als Chloride, ausserdem auch Ammon und kohlensaures Ammon. Man dampft dasselbe oder einen gemessenen Theil davon in einer Platinschale zur Trockne, erhitzt dann so stark, dass aller Salznick sich verflüchtigt und wägt den Rückstand von Chlorkalium und Chloratrium. Alsdann löst man ihn in heissem Wasser, bestimmt den Chlorgehalt durch Titriren mit Hellenstein-Lösung nach § 47 und berechnet daraus nach § 58 die Menge des Kalis und Natrons.

Zieht man die dem Natron zukommende Alkalität (also CC. Normal-Malzsäure) von der Gesammt-Alkalität ab, welche vorher ermittelt wurde, so bleiben als Rest die dem Pottasche-Gehalt entsprechenden CC. Normal-Malzsäure.

Wir haben auf diese Weise die Hauptfrage, d. h. den Gehalt der Schlump-Kohle an Pottasche, Soda und Schwefelsäure, erledigt. Weniger wichtig ist die Bestimmung des Chlors, welches in einer mit Salpetersäure zuzusetzen (zur Entfernung aller Schwefelwasserstoffen) angesäuerten, dann nach § 47 behandelten besonderen Portion vorgenommen werden kann. Beachtenswerther ist dagegen die Bestimmung der Schwefelalkalien. Hierbei genügt es, die Flüssigkeit mit ammoniakalischer, salznickhaltiger Zinkvitriol-Lösung zu versetzen. Entsteht ein Niederschlag (ZnS), so bestimmt man denselben nach § 30. Die Flüssigkeit, resp. das Filtrat versetzt man mit so viel Malzsäure, dass das Ganze zwar alkalisch bleibt, aber bei neuem Zusatz von Säure deutlich Kohlensäure entwickelt (man kann auch noch etwas doppelt-kohlensaures Natron zufügen) und titriert dann mit Iod die unterschweflige Säure nach § 34.

§ 80.

Schwefellebern.

Die Schwefellebern sind ein Gemisch verschiedener Polysulfurete der fixen Alkalien, nebst Beimengungen von verschiedenen Alkalisalzen der Schwefelsäuren und der Kohlensäure.

Bei den Untersuchungen von Polysulfureten der Alkalien, begnügt man sich in der Regel damit, ihren Gehalt an Schwefel, unterschweifliger Säure, Schwefelsäure und Kohlensäure, sowie unter Umständen auch den der Alkalien zu bestimmen. Man kann hierzu folgenden Weg einschlagen.

Die gewogene Substanz wird in dem 50—70fachen Gewicht heissen Wassers gelöst; ein etwa bleibender Rückstand (freier Schwefel) wird abfiltrirt, heiss ausgewaschen, getrocknet und mit seinem zwölf-fachen Gewicht einer Mischung von 4 Theilen KOCIO^5 , 6 Theilen NaOCO^2 und 2 Theilen NaCl langsam geschmolzen.

In der aufgelösten Schmelze bestimmt man die Menge der erhaltenen Schwefelsäure nach § 14 und berechnet daraus die des Schwefels. Die klare Lösung schüttelt man in verkorkter Flasche einige Minuten mit kohlen-saurem Cadmiumoxyd, filtrirt und bestimmt in dem abfiltrirten Schwefelcadmium den Schwefelgehalt durch Glühen mit der vorigen Oxydationsmischung als Schwefelsäure. Die so gefundene Schwefelmenge war als Polysulferet vorhanden; während die vorige als überschüssiger freier Schwefel anzusehen ist.

Die vom Cadmium-Niederschlage abfiltrirte Lösung kann nur noch unterschweiflige und Schwefelsäure enthalten. Schweflige Säure kann nicht gut zugegen sein, weil diese wegen der grossen Masse von Polysulfuret in unterschweiflige Säure übergehen muss; wogegen Schwefelsäure schon bei der Darstellung der Schwefelleber entsteht, wenn die Temperatur zu hoch gesteigert wird und zwar nach der Gleichung:



Man theile daher die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile. Den einen versetzt man mit viel doppelt-kohlen-saurem Natron und bestimmt durch Titrirung mit Iodprobelösung seinen Gehalt an unterschweifliger Säure. Den anderen übersättigt man mit Salzsäure, kocht so lange bis aller ausgeschiedene Schwefel sich zusammengeballt hat, filtrirt und bestimmt im Filtrat die Menge der Schwefelsäure nach § 14 oder 53.

Auf diese Weise wurde ermittelt, wie viel Schwefel in der zewogenen Substanz als freier, als gebundener (in Form von Polysulfuret), als unterschwefligsaures und als schwefelsaures Salz vorhanden war.

Wird eine gleiche Menge Substanz mit der vorher beschriebenen Hydrationsmischung geschmolzen, so geht aller Schwefel in Schwefelsäure über und muss in dieser Form, wenn die vorherige Untersuchung richtig war, der dabei gefundenen gesamt-Schwefel-Menge entsprechen. Keine Abweichungen kann man damit erklären, dass bei der beschriebenen Untersuchung einige seltene Schwefelsäuren, wie S^6O^5 und S^4O^5 , nicht ermittelt wurden.

Will man sich darüber eine Vorstellung verschaffen, welche Schweflungsstufe das Polysulfuret besitzt, so ist dies eigentlich nur dann möglich, wenn nicht verschiedene Polysulfurete (also z. B. KS^3 , KS^4 und KS^5) zugleich in der Substanz enthalten waren. Im letzteren Falle lässt sich wohl aus der als Polysulfuret gefundenen Quantität Schwefel und der darin enthaltenen, wenn auch indirect gefundenen, Alkalimenge ein ungefährender Schluss auf die Zusammensetzung der einzelnen Polysulfurete ziehen; nicht aber eine analytisch richtige Angabe machen. Indess wird man diese Frage wohl überhaupt nur so stellen: „Ist das Polysulfuret entweder nur nach einer der Formeln KS^2 , KS^3 , KS^4 , oder (was am häufigsten) KS^5 zusammengesetzt?“ oder: „welche Durchschnitts-Schweflungsstufe ist in der Substanz zu denken und wie viel Alkali ist überhaupt als Schwefel-Verbindung vorhanden?“

Diese Frage ist nicht schwierig zu entscheiden, wenn man ermittelt, wie viel Alkali die Substanz im Ganzen und wie viel sie Summe von schwefelsaurem, kohlensaurem und unterschwefligem Salz enthält. Zieht man dann die an Sauerstoffsäuren gebundene Alkalimenge von deren Gesamtmenge ab, so giebt der Rest jene, welche als Schwefel-Verbindung der Alkalien in der Substanz vorhanden ist.

Wenn nun andererseits auch die als Polysulfuret ermittelte Quantität Schwefel bekannt ist, so ist damit die Schweflungsstufe fest, oder die Zusammensetzung eines Durchschnitts-Sulfuretes gefunden.

Durch die vorher beschriebene Untersuchungs-Methode sind die ersten Daten zur Erledigung dieser Frage schon gegeben.

Wie viel Alkali als schwefelsaures und unterschwefligsaures Salz zugegen war, ergab die directe Bestimmung beider Säuren. Es bleibt

also nur übrig, den Gesamt-Alkaligehalt und die als kohlen-saures Salz vorhandene Menge zu finden.

Die Gesamtmenge von Alkali in der Schwefelleber wird am einfachsten durch Schmelzen derselben im offenen Tiegel unter zeitweisem Zusatz von einigen Körnchen salpetersauren Ammoniaks oder auch durch Erhitzen mit schwefelsaurem Ammon, bis alles Alkali in schwefelsaures Salz übergeführt und aller Schwefel verjagt ist, bestimmt.

Aus dem Gewicht des dadurch entstandenen wasserfreien schwefelsauren Salzes ergibt sich dann die Menge von Kali oder Natron.*)

Zur Bestimmung der Kohlensäure hat man nur nöthig, die Lösung der Substanz mit doppelt-chromsaurem Kali zu versetzen und durch Schwefelsäure oder Salpetersäure (nicht Salzsäure) alle Kohlensäure auszutreiben und nach § 14 zu ermitteln.

Aus diesen Angaben lässt sich dann, wie beschrieben, sowohl die Menge des Alkalis, welche als Polysulfuret zugegen war, als auch die Schweflungsstufe desselben berechnen. Statt dessen kann aber auch die fein zerriebene Substanz mit starkem Alkohol digerirt werden, wodurch nur die Schwefel-Verbindungen, nicht aber die Sauerstoffsalze sich lösen. In dem zur Trockne verdampften Filtrat können dann die Alkalien, wie vorher gezeigt, als Sulfate bestimmt werden. Diese Methode ist kurz und für die meisten Fälle auch genau genug.

§ 81.

Untersuchung der Bleichsalze. (Chlornatron, Chlorkalk, Chlormagnesia.)

Bei der Untersuchung der Bleichsalze können zwei Fragen gestellt werden, welche für den Handelswerth dieser Materialien entscheidend sind. Es kann erstens wünschenswerth sein, zu wissen, wie viel Chlor bei Uebersättigung der Bleichsalz-Lösung mit Salzsäure in Freiheit gesetzt wird, und zweitens: welche factische Bleichkraft, d. h., welche Quantität von Chlor in Form von ClO die Substanz besitzt.**)

*) In den Schwefellebern ist fast immer nur eine Base, in der Regel Kali, vorhanden; sind Natron und Kali gleichzeitig zugegen, so bestimmt man die Mengen beider in den Sulfaten, und setzt dann für Natron das Aequivalent Kali wie in § 58 beschrieben wurde.

**) Wiederholt ist die Streitfrage aufgeworfen worden, ob der Chlorkalk unterchlorige Säure enthalte, oder bloß aus einer losen Verbindung von

Enthält das Bleichsalz keine andere Säure des Chlors, als die unterchlorige Säure, so fallen beide Fragen zusammen; da ein Aequivalent ClO gerade so bleichend oder oxydirend wirkt, als zwei Aequivalente Cl, welche bei der Einwirkung von HCl auf ClO entstehen. Anders verhält es sich aber, wenn die Substanz Chlorsäure enthält; weil diese bekanntlich nicht bleichend wirkt, wenn sie nicht durch Salzsäure in Wasser und freies Chlor zersetzt wurde. Diese Zersetzung wird aber nur selten bei der Benutzung von Bleichsalzen vorgenommen.

Nach diesen Anforderungen, welche man der Beurtheilung der Bleichsalze zu Grunde legt, wird sich daher auch deren Analyse zu richten haben.

Soll nun die Quantität des disponiblen Chlors ermittelt werden, so hat man nur nöthig, die zu untersuchende Bleichsalz-Lösung mit viel Iodkalium zu versetzen, mit Salzsäure stark anzusäuern und schliesslich das dadurch in Freiheit gesetzte Iod (nach Uebersättigung mit doppelt-kohlensaurem Natron) durch unterschweflig-saures Natron zu ermitteln, wobei je ein Aequivalent Iod einem Aequivalent disponiblen Chlors entspricht. Diese Methode ist auch die am häufigsten angewandte, weil sehr oft die Bleichsalze, namentlich der Chlorkalk, keine oder nur sehr geringe Mengen Chlorsäure enthalten und somit durch die Bestimmung des disponiblen Chlors auch die factische Bleichkraft, oder richtiger der Gehalt an ClO gefunden wird.

Um in dieser Weise einen Chlorkalk oder die jetzt auch in grösseren Massen, namentlich in England dargestellte Chlormagnesia zu prüfen, reibt man die Substanz in der Reibschale möglichst fein, bringt eine gewogene, nicht zu kleine Menge (etwa 10 Grm.) davon in einen halben Literkolben oder in einen Mischcylinder, giesst Wasser ein und schüttelt längere Zeit (am besten unter Zusatz einiger Glaskörner oder Granaten) gut um; füllt dann den Kolben unter Umschütteln bis zur Marke, und pipettirt von der trüben Flüssigkeit 50 oder 100 CC. ab, welche man in der angegebenen Weise untersucht.

Chlor mit Kalk bestehe. Letzteres wäre chemisch eigentlich kaum denkbar, da auch das hypothetische Calciumoxysulfuret (in den Sodarückständen) sich neuerdings als CaS und CaO entpuppt hat. Sollte aber wirklich ein frischer Chlorkalk keine unterchlorige Säure enthalten (was meines Erachtens nur durch Zersetzung mit Kohlensäure und Untersuchung des entweichenden Gases zu ermitteln ist), so würde derselbe doch sehr bald Sauerstoff aufnehmen und damit in $\text{CaCl} + \text{CaOClO}$ übergehen.

Bei Gegenwart von Chlorsäure würde dieses Verfahren falsche Resultate geben, wenn es sich nur darum handelte, den Gehalt von ClO zu bestimmen. Unter solchen Umständen gebe ich der Methode, nach welcher die Bestimmung mit arsenigsaurem Natron in alkalischer Lösung vorgenommen wird, entschieden den Vorzug.

Zu diesem Zwecke übersättigt man die Bleichsalz-Lösung mit doppelt-kohlensaurem Natron und lässt dann aus einer Bürette soviel $\frac{1}{10}$ -normal-arsenigsaures Natron, welches durch Auflösung von AsO^3 in doppelt-kohlensaurem Natron dargestellt und nach einer Probe-Iodlösung titrirt ist, zufließen, bis ein Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit, auf ein Blatt Papier gesetzt, welches mit Stärke und Iodkalium-Lösung getränkt ist, keinen blauen Fleck erzeugt. Es bestimmen dann je 99 Gewichts-Theile AsO^3 71 Theile Chlor.

Dadurch wird nur ClO , nicht aber ClO^5 ermittelt, und so die directe Bleichkraft gefunden; weil AsO^3 nur ClO , nicht aber ClO^5 in alkalischer Lösung reducirt.

Dieses ursprünglich von Pennot herrührende Verfahren wird namentlich zur Bestimmung der sogenannten Grädigkeit des Chlorkalks benutzt. Man versteht darunter die Anzahl CC. Chlorgas, welche sich aus einem halben Gramm Chlorkalk durch Salzsäure entbinden lassen. Da nun 1 CC. Chlorgas 3,177 Mgrm. wiegt, so löst Pennot 4,436 Grm. arsenige Säure unter Zusatz von Soda, zu einem Liter. Es entspricht dann jeder CC. dieser Lösung einem CC. Chlorgas, also einem chlorometrischen Grade. Titrirt man damit 50 CC. einer Chlorkalk-Lösung, wovon 10 Grm. in einem Liter vertheilt wurden, so erhält man die chlorometrischen Grade von 0,5 Grm. Chlorkalk.

Die Chlorkalk-Untersuchung in alkalischer Lösung ist jedenfalls die zuverlässigste Methode, doch steht ihr bei Abwesenheit von Chlorsäure die vorher beschriebene iodometrische nicht nach. Ja selbst die oxydimetrische Verfahrensweise, welche auf der oxydirenden Wirkung des Chlorkalks auf Eisenvitriol oder Chlorür beruht (Eisendoppelsalz ist hierbei nicht geeignet) und bereits in § 26 beschrieben wurde, giebt alsdann sehr genaue Resultate, sodass auch sie vielfach angewendet wird.

§ 52.

Gips.

Der Gips wird in der Regel nur auf seinen Wasser- und Schwefelsäure-Gehalt geprüft. Zur Bestimmung des ersteren erwärmt

man eine gewogene Menge des Körpers bis zur beginnenden Rothgluth und berechnet aus dem Gewichtsverlust den Wassergehalt.

Will man in derselben Probe auch die Quantität der darin enthaltenen Schwefelsäure feststellen, so kocht man dieselbe einige Minuten mit gemessener normal-kohlensaurer Kalilösung. Nach dem Abkühlen verdünnt man das Ganze auf 200 CC., filtrirt und bestimmt in einem aliquoten Theile des Filtrats den Schwefelsäure-Gehalt nach der allgemeinen, in § 17 beschriebenen Methode.

Da der natürliche Gips in der Regel noch kohlensauen oder kieselsauren Kalk enthält, so kann es unter Umständen wünschenswerth sein, eine Kalkbestimmung des Gipses vorzunehmen. Man hat dann nur nöthig, den durch Kochen mit kohlensaurem Kali erhaltenen Niederschlag in Salzsäure zu lösen, alsdann den Kalk durch oxalsaures Ammon zu fällen, und nach § 21 quantitativ zu bestimmen; oder direct den ausgewaschenen Niederschlag von kohlensaurem und kieselsaurem Kalk mit gemessener Normal-Salzsäure zu lösen und alkalimetrisch nach § 8 zu titiren.

Die Bestimmung anderer Bestandtheile (Eisenoxyd, Thonerde, Magnesia) kann in besonderer, durch Schmelzen mit Soda aufgeschlossener Probe nach dem allgemeinen Basen-Bestimmungsverfahren nach § 65 vorgenommen werden.

§ 83.

Kesselstein.

Kesselstein im Allgemeinen nennt man die sich beim Verdampfen des Wassers abscheidenden Sedimente. Je nachdem das zum Speisen der Dampfkessel angewendete Wasser vorwiegend Gips oder doppelt-kohlensaurer Kalk gelöst enthält, wird die Analyse des daraus sich absetzenden Kesselsteins oder Schlammes auf die Bestimmung des einen oder des anderen dieser beiden Stoffe hauptsächlich gerichtet sein. Gipsfreie Kesselsteine sind übrigens äusserst selten; da lediglich Gips, nicht aber kohlensaurer Kalk zu festen Krustenbildungen Veranlassung giebt.

Enthält der Kesselstein vorzugsweise Gips, so kocht man das sehr fein geriebene Pulver desselben einige Minuten mit gemessenem kohlensaurem Kali, bestimmt dann das Volumen der Gesamtmflüssigkeit, filtrirt und stellt in einem aliquoten Theile des Filtrats die Menge der darin enthaltenen Schwefelsäure nach § 17, oder noch besser nach § 53 fest.

Um den Kalkgehalt des Kesselsteins im Allgemeinen zu ermitteln, löst man den beim Kochen mit kohlen-saurem Kali erhaltenen Rückstand in Salzsäure auf, und verfährt dann wie bei der Kalkbestimmung des Gipses (vgl. § 82). Will man speciell die Menge des im Kesselstein enthaltenen kohlen-sauren Kalks finden, so wäscht man die fein geriebene, gewogene Substanz durch Decantiren mit heissem, destillirtem Wasser, welches $\frac{1}{3}$ seines Gewichts Chlorkalium enthält, so lange aus, bis der Ablauf mit Chlorbaryum-Lösung keine Trübung zeigt. Der Rückstand enthält dann keinen Gips*) und kann auf seinen Gehalt an kohlen-saurem Kalk alkalimetrisch geprüft werden. Besser ist es jedoch, namentlich wenn der Kesselstein viel Gips und wenig kohlen-sauren Kalk enthält, eine Kohlensäure-Bestimmung vorzunehmen und aus der gefundenen Menge derselben die des kohlen-sauren Kalks zu berechnen.

Ausser den vorgenannten Substanzen enthält der Kesselstein zuweilen noch Kochsalz, schwefelsaure Magnesia, Eisenoxyd und Bittererde. Es kann unter Umständen wünschenswerth sein, die Menge der Magnesia zu bestimmen. Für diesen Zweck löst man den Kesselstein in Salzsäure, filtrirt, neutralisirt mit Ammoniak und fügt oxalsaures Ammoniak im Ueberschuss hinzu. Es wird dadurch aller Kalk gefällt; das Filtrat, welches die Magnesia enthält, versetzt man mit Phosphorsalz und viel Ammoniak, fällt dadurch die Magnesia als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia aus, und bestimmt diese nach § 52. Auch kann man Kalk und Magnesia gleichzeitig nach § 65 fällen und bestimmen.

Die Menge der im Kesselstein enthaltenen Alkalisalze (besonders Glauber- und Kochsalz) kann in dem wässrigen Auszuge, den man mit Kalk-Milch versetzt, filtrirt und aus dem Filtrat allen Kalk mit kohlen-saurem Ammon entfernt, in Form von NaOSO^3 und NaCl nach dem Abdampfen als Glührückstand gewogen werden.

§ 84.

Knochenmehl.

Das Knochenmehl ist in seiner chemischen Zusammensetzung von der Art seiner Darstellung abhängig. So ist das Pulver, welches

*) Hierbei bleiben auch andere sedimentäre Beimengungen, wie Thon und Sand zurück und können als in Salzsäure unlöslicher Rückstand getrocknet, gegläht und gewogen werden.

durch Zerstampfen frischer Knochen erhalten wird, weit reicher an Fetten und leimgebender Substanz, als das von verwitterten Knochen dargestellte; und das gedämpfte Knochenmehl (durch Zerstampfen von Knochen, welche mit überhitztem Wasserdampf behandelt wurden, gewonnen) besitzt fast gar keine Fette und bei weitem weniger leimgebende Substanz, als die vorigen Arten.

Bei der Analyse des Knochenmehls bestimmt man zuerst seinen Wassergehalt, indem man eine gewogene Probe desselben so lange bei 100° oder 120° C. trocknet, bis ihr Gewicht constant bleibt, und aus dem Gewichtsverlust den Wassergehalt berechnet. Ist dies geschehen, so glüht man die Substanz unter zeitweisem Zusatz von Stückchen von salpetersaurem Ammoniak.*) Sobald die Masse vollständig weiss geworden ist, lässt man erkalten und wägt den Glührückstand. Man erhält so das Gewicht der fixen Bestandtheile, und kann daraus im Allgemeinen die Menge des in dem Knochenmehl enthaltenen Fettes und der leimgebenden Substanz zusammen rechnen.

Der Glührückstand besteht vorzugsweise aus Phosphorsäure, kohlensaurem Kalk, Magnesia, Sand und Spuren von Eisen. Zur quantitativen Ermittlung dieser Körper digerirt man den Rückstand in gelinder Wärme mit verdünnter Salzsäure, filtrirt den ungelöst gebliebenen Rückstand ab, und bestimmt im Filtrat lediglich die Phosphorsäure. Zu diesem Zwecke versetzt man die Flüssigkeit mit einer mit Essigsäure angesäuerten Auflösung von essigsaurem Natron, misst also das Ganze, und füllt damit eine Quetschhahnbürette. Indem man mit dieser Lösung eine gemessene Menge essigsäure Uranobolösung nach § 50 titrirt, erfährt man die Menge der darin enthaltenen Phosphorsäure.

Die Bestimmung ist insofern nicht ganz genau, als die Flüssigkeit kleine Mengen von Eisen enthält, welches sich schon dadurch andeutet, dass dieselbe bei der Uebersättigung mit essigsaurem Natron schwach getrübt wird.

In der Regel filtrirt man deshalb in solchem Falle nochmals ab, lässt das phosphorsaure Eisenoxyd aus, trocknet, glüht und wägt ab, und rechnet die Hälfte seines Gewichtes für Phosphorsäure.

*) Das dabei zu verwendende Salz wird durch vorsichtiges Erhitzen bis zum Schmelzen von krystallisirtem salpetersaurem Ammoniak und Zerbrechen der Schmelze dargestellt. Man hebt diese Substanz in einer gut verschlossenen Flasche auf. Das Salz muss sich auf Platin ohne Rückstand verflüchtigen lassen und darf keine andere Säure als Salpetersäure enthalten.

Von den anderen Bestandtheilen des Knochenmehles ist nun die Bestimmung des Stickstoff-Gehaltes von wesentlichem Interesse für dessen Anwendung zu Düngzwecken. Jedoch wird auch eine Kalk- und namentlich Kalkcarbonat-Bestimmung häufig erforderlich sein, besonders wenn das Knochenmehl zu Superphosphat verarbeitet werden soll.

Zur Kalkbestimmung im Allgemeinen genügt es, eine besondere abgewogene Menge Knochenmehl in heisser Salzsäure zu lösen, das Ungelöste abzufiltriren (am besten auf dem Saugfilter), und das Filtrat mit Oxalsäure und dann mit essigsäurem Natron zu versetzen. Der dadurch heiss gefällte oxalsäure Kalk wird, nachdem er so lange ausgewaschen, bis das Durchlaufende nicht mehr von essigsaurer Kalklösung getrübt wird, einfach in Salzsäure gelöst und mit Chamäleon nach § 21 die Oxalsäure, respective der Kalk bestimmt.

Die Menge des kohlensauren Kalks im Knochenmehl erfährt man durch eine directe Kohlensäure-Bestimmung nach § 13.

Der Stickstoffgehalt des Knochenmehles kann durch Glühen desselben mit Natronkalk in einer Verbrennungsröhre in Ammoniak verwandelt und nach § 11 bestimmt werden.

Zur Feststellung des Fettgehaltes bestimmt man in einer gewogenen Probe den Wassergehalt, extrahirt das Fett in der fein zerriebenen Masse durch Digeriren und gehöriges Auswaschen mit Aether, trocknet darauf den Rückstand bei 120° C. so lange auf einem gewogenen Filter, bis sein Gewicht constant bleibt, und berechnet aus der Gewichts-differenz die Quantität des Fettes.

Die leimgebende Substanz wird quantitativ aus der Differenz, welche man durch Abzug von Fett, Wasser und fixer Substanz vom Gesamtgewicht einer Probe erhält, ermittelt.

§ 85.

Knochenkohle.

(Spodium.)

Die Knochenkohle, welche zum Entfärben vieler Pflanzenstoffe, namentlich der Zuckersäfte, angewendet wird, besteht ihrer Zusammensetzung nach vorzugsweise aus Kohle, Phosphorsäure, Kohlensäure, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Sand und organischen Stoffen. Ausserdem enthält dieselbe häufig noch Spuren von Schwefelsäure, Salzsäure und Alkalien.

Für die in den Zuckerfabriken gebräuchliche Analyse dieses Körpers kommt es meist darauf an, die Menge des kohlensauren Kalks, resp. Aetzkalks zu ermitteln, um daraus die Quantität der zur Wiederbelebung der Knochenkohle erforderlichen Salzsäure festzustellen. Die Menge der Kohlensäure wird hierbei in der Regel (zur grösseren Bequemlichkeit) mit dem speciell für diesen Zweck von Scheibler construirten Apparat nachgewiesen. Es ist hier nicht der Raum dazu, näher auf die Beschreibung dieser Vorrichtung und der mannigfachen Cautelen bei Anwendung derselben einzugehen, weshalb ich nur auf die darüber handelnde Schrift: „Anleitung zum Gebrauche des Apparats zur Bestimmung der kohlensauren Kalkerde in der Knochenkohle“ von Dr. Scheibler (Berlin 1862) verweisen will.

Zur genaueren Untersuchung der Knochenkohle kann man folgendermaassen verfahren. Nachdem die Menge der Feuchtigkeit durch Troknen einer fein zerriebenen und gewogenen Probe bei 100° bestimmt worden ist, erwärmt man dieselbe gelinde mit verdünnter Salzsäure, filtrirt den ungelöst bleibenden Rückstand auf gewogenem Filter ab, wäscht ihn gehörig aus und trocknet ihn darauf so lange bei 100°, bis sein Gewicht constant bleibt. Auf diese Weise erfährt man die Quantität der in Salzsäure unlöslichen Substanz (Sand, Thon, Kohle, organische Materie). Glüht man darauf diesen Rückstand nebst Filter unter zeitweisem Zusatz eines Stückchens von salpetersaurem Ammoniak, und wägt nach erfolgter vollständiger Verbrennung die erkaltete Masse, so giebt die Gewichts-differenz die Quantität der Kohle, sowie überhaupt der organischen Materie an.

Das Filtrat kann zur Bestimmung des darin enthaltenen Kalks (Eisenoxyds) der Phosphorsäure und Mangnesia ganz ebenso, wie im vorigen Paragraph beschrieben wurde, behandelt werden. Die Kohlensäure-Bestimmung dient für den Zuckerfabrikanten dazu, um die Menge der Salzsäure zu erfahren, welche zum Auswaschen der Knochenkohle erforderlich ist, ohne den darin enthaltenen phosphorsauren Kalk in erheblicher Menge zu lösen. Wegen der Anwesenheit des Letzteren ist es begreiflich, weshalb hier eine alkalimetrische Kalkuntersuchung unstatthaft und eine directe Kohlensäure-Bestimmung unumgänglich ist. Die Ausführung derselben kann nach § 13 (auf kaltem Wege) ebensogut, als mit dem Scheibler'schen Apparat vorgenommen werden.

Bemerkenswerth ist, dass die Knochenkohle sehr häufig Schwefelcalcium und Schwefelsäure als Reductions-Producte des Eisenhal-

tigen Gipses enthält. Es ist deshalb empfehlenswerth, sowohl eine allgemeine Schwefelsäure- als auch Schwefel-Bestimmung der Knochenkohle zu machen.

Um den Gesamt-Schwefelgehalt in Form von Schwefelsäure zu erfahren, glüht man die Knochenkohle mit ihrem dreifachen Gewicht von gleichen Theilen Soda und Salpeter, laugt die Schmelze durch Kochen mit Wasser aus und filtrirt. Das Filtrat enthält alle Schwefelsäure, aber auch einen Theil Phosphorsäure.*) Man thut daher am besten, zunächst mit ammoniakalischer, salmiakhaltiger Chlormagnesium-Lösung, daraus heiss die Phosphorsäure zu fällen, abzufiltriren und im Filtrat, nachdem es schwach angesäuert, mit Chlorcalcium versetzt und mit Ammon alkalisch gemacht worden, die Schwefelsäure nach § 53 zu titriren. Dass man die Fällung der Phosphorsäure auch statt durch Magnesia durch Eisenchlorid bewerkstelligen kann, versteht sich von selbst.

Einfacher als auf diese Weise kann man den wirklichen Gipsgehalt der Knochenkohle durch Kochen derselben mit kohlen saurem Kali, wodurch alle Schwefelsäure, aber keine Phosphorsäure in Lösung gelangt und in letzterer nach § 53 bestimmt werden kann, ermitteln. Wenn man alsdann in besonderer Probe die Menge des sich durch Salzsäure daraus entwickelnden Schwefel-Wasserstoffgases durch Einleiten desselben in Eisenchlorid-Lösung als Eisenschlorür mit Chamäleon bestimmt, so gewinnt man hinsichtlich des Schwefelgehaltes zwei Angaben (HS und SO^3), welche technischen Anforderungen genügen.

§ 86.

Analyse der Phosphorite, Koprolithe und des Superphosphats.

Die Phosphorite und Koprolithe sind natürliche phosphorsaure Salze; das Superphosphat dagegen ein Aufschliessungs-Product der Phosphorite.

Der Hauptbestandtheil dieser Körper ist natürlich die Phosphorsäure, und man kann sagen, dass auch die ganze Analyse nur auf eine Phosphorsäure-Bestimmung hinausläuft. Mit den Phosphoriten verfährt man dabei am sichersten auf folgende Weise:

Zunächst handelt es sich darum, den Phosphorit aufzuschliessen,

*) Phosphorsaurer Kalk wird an sich durch Soda im Kochen fast nicht, im Schmelzen wenig, dagegen in letzterem Falle bei Gegenwart von Kieselsäure leicht zersetzt.

d. h. alle darin enthaltene, zum grössten Theil an Kalk, zum Theil aber auch an Eisenoxyd gebundene Phosphorsäure in Lösung zu bringen. Dies gelingt am besten durch Uebergiessen des gewogenen und zerriebenen Phosphorits mit Salzsäure und Abdampfen in einer Porzellanschale bis zur Syrup-Consistenz. Den Rückstand nimmt man mit destillirtem Wasser auf, kocht und filtrirt. Das Ungelöste auf dem Filter wird dann mit salzsaurem heissen Wasser ausgewaschen und alle Abläufe vereinigt. Das etwas angesäuerte Filtrat übersättigt man zunächst mit essigsaurem Natron, wodurch ein Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd, der unter Umständen alle Phosphorsäure enthalten kann, entsteht. Ist dieser Niederschlag weiss oder schwach röthlich, so enthält er entschieden alles Eisenoxyd, ausserdem kann er auch noch Thonerde enthalten.

Ist dagegen die darüberstehende Flüssigkeit noch deutlich roth (von essigsaurem Eisenoxyd) gefärbt, so ist in derselben noch Eisen im Ueberschuss.

Man erwärmt in letzterem Falle zum Sieden und filtrirt. Das Filtrat ist frei von Eisenoxyd und Thonerde, wird aber (und dies ist fast immer der Fall) noch Phosphorsäure an Kalk gebunden enthalten, welche man direct durch Titriren mit Uran nach § 50 bestimmt.

Den heiss mit essigsaurem Wasser ausgewaschenen Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd löst man in Salzsäure, reducirt mit schwefligsaurem Natron und fällt durch Kali, dem man zur Abscheidung der Thonerde ein paar Tropfen Wasserglas-Lösung zusetzt. Nachdem man den Niederschlag heiss ausgewaschen, wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, dann mit essigsaurem Natron übersättigt und die darin enthaltene Phosphorsäure ebenfalls durch Uran titirt.

Auf diese Weise erfährt man sowohl die Gesamt-Phosphorsäure, als auch diejenige Menge, welche speciell an Eisenoxyd (und Thonerde) gebunden war. Soll auch der Kalk bestimmt werden, so geschieht dies, wie leicht einzusehen, nach Abscheidung der Phosphorsäure und des Eisenoxyds durch Fällung als Oxalat.

Die Kopolithen können in ganz gleicher Weise auf ihren Phosphorsäure-Gehalt geprüft werden; da sie jedoch in Folge ihrer animalischen Abstammung noch viele organische Substanzen enthalten, so ist es zweckmässig, sie vor dem Aufschliessen erst im Platin- oder Porzellantiegel mit ihrem dreifachen Gewicht einer Mischung gleicher Theile von wasserfreier Soda und Salpeter zu glühen. Die Aufschliessung kann ebenfalls mit starker Salzsäure geschehen. Im

Allgemeinen ist der Eisengehalt der Kopolithen bei weitem geringer als der der Phosphorite; denn es giebt Phosphorite, die fast nur aus Eisenoxyd und Phosphorsäure bestehen und fast gar keinen Kalk enthalten. Die letzteren werden allerdings wegen ihres überwiegenden Eisengehaltes nicht zur Fabrikation des Superphosphats verwendet und verdanken ihre Entstehung auch ganz anderen Ursachen als die Kalk-Phosphorite, weshalb auf sie dieser Name nicht recht passend ist.

Man hat zur Analyse der Phosphorite eine Menge von Verfahrungsweisen beschrieben, die im Allgemeinen darauf hinauslaufen, den Gesamtgehalt der Phosphorsäure in einem Process zu bestimmen. Am genauesten geschieht dies durch Fällung aus saurer Lösung mit molybdänsaurem Ammon; jedoch ist gerade diese Methode ungemein zeitraubend und darum für technische Arbeiten nicht zu empfehlen. Alle anderen Abscheidungs-Methoden der fremden Stoffe, namentlich des Eisens durch Ferrocyankalium, sind wiederum nicht einfacher als das vorherbeschriebene Verfahren. Durch die Maassanalyse ist man aber im Stande, die Phosphorsäure und Kalk-Bestimmung in einer Fällung zu bewerkstelligen, wenn man in folgender Weise arbeitet:

Die salzsaure Lösung des Phosphorits wird mit Oxalsäure versetzt, alsdann ein wenig Weinsäure hinzugefügt und heiss mit viel Ammon übersättigt. Es fällt dadurch aller Kalk als Oxalat, während alle Phosphorsäure nebst Eisenoxyd und Thonerde in Folge des Weinsäure-Zusatz gelöst bleiben. Ohne zu filtriren fügt man nun noch ammoniakalische Chlormagnesium-Mixtur in solcher Menge hinzu, dass damit alle Phosphorsäure gefällt wird.

Man filtrirt und wäscht heiss mit ammoniakalischem Wasser aus, bis der Ablauf keine Oxalsäure mehr enthält. Darauf löst man den Niederschlag in Salzsäure, verdünnt auf ein bestimmtes Volumen (z. B. 200 CC.) und halbirt die Flüssigkeit. Die eine Hälfte versetzt man mit Chlorwasser oder Bleichnatron (zur Entfernung der Oxalsäure) und titirt dann die Phosphorsäure nach § 50 (umgekehrte Methode), die andere Hälfte titirt man direct mit Chamäleon auf Oxalsäure und findet so den Kalkgehalt nach § 21.

Das Verfahren ist besonders zur raschen Bestimmung des Gesamt PO^5 -Gehaltes zu empfehlen, wenn auf Eisenoxyd und auf Thonerde keine Rücksicht genommen werden soll, und diese überhaupt in geringer Menge vorhanden sind. Ist viel Eisenoxyd anwesend, so dass man darum viel Weinsäure anwenden muss, so ist die Abscheidung der Phosphorsäure durch Magnesiummixtur nicht ganz vollständig.

Das Superphosphat ist, wie schon erwähnt, ein Aufschliessungs-Product der Phosphorite. Diese Aufschliessung geschieht fabrikllich mittelst Schwefelsäure und hat den Zweck, die im Phosphorit enthaltene Phosphorsäure in lösliche, für die Pflanzen leicht assimilirbare Form zu verwandeln.

Das Superphosphat besteht daher in der Hauptsache aus Gips und löslichem sauren phosphorsauren Kalk, und es ist darin lediglich die lösliche Phosphorsäure Gegenstand der Analyse.

Man hat daher nur nöthig, eine gewogene Menge Superphosphat mit kaltem Wasser in einer Reibschale zu zerreiben und Alles in eine Literflasche zu spülen, welche man hierauf bis zur Marke füllt. Nachdem man einen gemessenen Theil (200 CC.) abfiltrirt hat, übersättigt man ihn mit saurem essigsauren Natron. Bildet sich dabei ein Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd, so wird er abfiltrirt und wie vorher bestimmt; ist dies nicht der Fall, so titrirt man direct mit Uran.

Soll auch die in dem unlöslichen Theil des Superphosphats enthaltene Phosphorsäure ermittelt werden, so geschieht dies, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, in derselben Weise wie mit den Phosphoriten. Die sogenannte „zurückgegangene Phosphorsäure“ kann man nach Fresenius durch halbstündiges laues Digeriren mit citronensauren Ammon aus dem ausgewaschenen Rückstande ausziehen und dann mit Magnesiamixtur fällen und bestimmen.

Von der Untersuchung der Phosphorsäure im Guano wird später bei der Analyse desselben die Rede sein.

§ 87.

Die Alaune und Thonerdesalze des Handels.

Von den zahlreichen Alaunarten sind für den Handel nur der Kali-, Ammoniak-, Eisen- und Chromalaun von besonderer Wichtigkeit. Es soll deshalb bei der Beschreibung der Analyse dieser Körper nur auf die genannten Alaunsorten Rücksicht genommen werden.

Bei der Untersuchung der Alaune kommt es lediglich darauf an, die Menge des darin enthaltenen Sesquioxys (Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd) der Schwefelsäure und des Alkalis zu ermitteln. Unter Umständen kann es auch von Wichtigkeit sein, die Quantität der den Alaun verunreinigenden Körper festzustellen. So ist namentlich bei der Untersuchung des Kalialauns, welcher zuweilen Eisenoxyd enthält, die Ermittelung der Quantität des letzteren für eine genauere Alaun-Analyse^o erforderlich.

Zur Gewichts-Bestimmung der im Alaun enthaltenen Schwefelsäure löst man eine gewogene Quantität desselben in heissem, destillirtem Wasser auf, säuert mit Salzsäure etwas an, und bestimmt durch Fällung mit salpetersaurer Strontian-Lösung und Alkohol die Menge der Säure nach § 14; oder man verfährt nach § 53 c.

Der Thonerde-Gehalt kann in einer zweiten Portion, welche man nach erfolgter Lösung mit essigsaurem Natron übersättigt, nach § 51 ermittelt werden.

Den Alkali-Gehalt eines Alauns hat man verhältnissmässig seltener zu bestimmen. Will man im Kalialaun den Kali-Gehalt ermitteln, so kann man die Substanz in heissem, destillirtem Wasser lösen, darauf durch Erwärmen mit Schwefelammonium das Sesquioxid ausfällen und abfiltriren. Da jedoch letzteres, namentlich Thonerde, immer noch ziemlich bedeutende Quantitäten Kali zurückhält und diese sich nur äusserst schwierig auswaschen lassen, so ist es zweckmässig, den abfiltrirten Niederschlag wieder in Salzsäure zu lösen, die Lösung ziemlich stark zu verdünnen, dann abermals aus derselben durch Schwefelammonium das Sesquioxid zu fällen, abzufiltriren und mit heissem, destillirtem Wasser gehörig auszuwaschen. Die durch die beiden Fällungen erhaltenen Filtrate werden zusammengegossen, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, gekocht, bis aller Schwefel ausgefällt ist, letzterer dann abfiltrirt und das Filtrat in einer Platinschale im Wasserbade vorsichtig zur Trockne verdampft, darauf geglüht und das zurückbleibende schwefelsaure Kali gewogen. Aus dem Gewichte des letzteren berechnet man den Kali-Gehalt des Alauns.

Einfacher kann man den Alkali-Gehalt folgendermaassen bestimmen. Man säuert die Alaun-Lösung mit Essigsäure an und fällt dann durch phosphorsaures Ammon alle Thonerde aus. Das Ganze verdünnt man auf 300 CC., filtrirt 100 CC. ab, entfernt daraus durch essigsaures Eisenoxyd im Kochen die Phosphorsäure und fällt dann das Kali als Weinstein nach § 12. Dieses Verfahren hat den Vortheil, dass die Thonerde alkalifrei als $\text{Al}^2\text{O}^3\text{PO}^5$ abgeschieden wird. Die bei dem allgemeinen Basen-Trennungsverfahren § 65 beschriebene Alkalien-Bestimmung liefert jedoch am schnellsten ein genaues Resultat und ist hier recht eigentlich am Platze, da die Alaune ja keine andere Säure als Schwefelsäure enthalten. Man löst daher den Alaun in viel heissem Wasser, giebt einen Ueberschuss von (alkalifreiem) Barytwasser hinzu, leitet einen raschen Strom Kohlensäure ein, misst das Ganze und titrirt einen aliquoten Theil des Filtrats auf Pott-

asche nach § 8. Die Befürchtung, die Thonerde halte etwas kohlen-saures Kali zurück, ist, wie ich mich wiederholt überzeugt habe, bei Gegenwart von Baryt unbegründet, indem sie alsdann viel lieber sich mit dem schwerlöslichen Aetzbaryt vereinigt und die Alkalien frei giebt. Fällt man z. B. eine Auflösung von Thonerde in Aetz-baryt mit Salmiak, so enthält die Thonerde stets Barytspuren, die ihr durch Auswaschen mit Wasser nicht entzogen werden können. War gleichzeitig viel Aetzkali zugegen, so ändert das nichts und die Thonerde nimmt davon nichts auf. Ueberhaupt ist die Neigung sich mit Baryt zu verbinden, bei den meisten Oxyden viel stärker als die zu den leichtlöslichen Alkalien, und in Folge dessen bietet das im § 65 beschriebene Bestimmungs-Verfahren der Alkalien eine vollkommene Zuverlässigkeit.

Um den Ammoniakgehalt eines Alauns zu ermitteln, kann man denselben mit Kali kochen und das ausgetriebene Ammoniak nach § 11 bestimmen.

Analog den Thonerdealaunen können auch die Eisenoxyd- und Chromoxydalaune analysirt werden, nur dass man die Quantität des Eisenoxyds nach vorheriger Reduction desselben durch Zink in schwefelsaurer Lösung nach § 19, die des Chromoxyds durch Schmelzen des entwässerten Alauns mit chlorsaurem Kali und kohlen-saurem Natron, oder Kochen mit Kali und Brom als Chromsäure oder Baryt-chromat nach § 26 oder 27 feststellt.

Auch bei der Analyse der gebrannten Alaune wird man sich lediglich auf die angeführten Bestimmungen beschränken können.

Von anderen Thonerdesalzen des Handels sind besonders die schwefelsaure und essigsäure Thonerde wichtig.

Bei diesen Salzen ist eigentlich die Bestimmung des Thonerde-Gehalts gerade so wie beim Alaun die Hauptsache; jedoch ist namentlich für die schwefelsaure Thonerde auch die Ermittlung der sogenannten freien Säure um so wichtiger, als dieses Salz gewisser-maassen ein Alaunsurrogat ist, und als solches um so werthvoller oder anwendungsfähiger wird, je mehr es der günstigen Bedingung des Alauns: keine freie Säure zu besitzen, sich nähert.

Die schwefelsaure Thonerde kommt in der Regel in Form geschmolzener Tafeln in den Handel und enthält, je nachdem sie blos durch Digeriren und Eindicken von Thon mit Schwefelsäure, ohne die sich abscheidende Kieselsäure zu entfernen, oder durch Abdampfen einer so erhaltenen und filtrirten schwefelsauren Thon-

erde-Lösung gewonnen wurde, Kieselsäure resp. unzersetzten Thon oder nicht. Der Analytiker wird bei der technischen Untersuchung jedoch lediglich mit dem heissen wässrigen Auszuge die Prüfung vorzunehmen haben; denn dieser enthält ja die wirksamen Hauptstoffe der Substanz: Thonerde und Schwefelsäure. Der abfiltrirte Rückstand kann, nachdem er einer qualitativen Untersuchung unterworfen, natürlich ebenfalls weiter behandelt werden, jedoch wird es zumeist genügen, sein Gesamtgewicht nach dem Trocknen und Glühen zu ermitteln.

Die Bestimmung der Thonerde in der schwefelsauren Auflösung bietet nach § 51 keine besonderen Schwierigkeiten, nur wenn Eisen in grösserer Menge zugegen ist, wird man das in dem genannten Paragraphen darauf bezügliche zu berücksichtigen haben.

Ebenso kann die Gesamt-Schwefelsäure-Bestimmung nach § 53 ausgeführt werden. Sind die Mengen von Thonerde und Schwefelsäure bekannt, so lässt sich daraus natürlich sehr leicht die Quantität der freien, d. h. nicht an Thonerde (als $\text{Al}^2\text{O}^3\text{SO}^3$) gebundenen berechnen, wenn nicht noch andere neutrale schwefelsaure Salze, wie Bittersalz, schwefelsaures Salz und Gips in Lösung sind. Da jedoch dies häufig der Fall ist, und die schwefelsaure Thonerde, namentlich von den Alkali-Sulfaten meist erhebliche Mengen enthält, so verlangt die Bestimmung der freien Säure eigentlich eine vollständige Analyse. Wir besitzen jedoch ein sehr einfaches Mittel, durch welches man im Stande ist, die Menge der freien Säure direct acidimetrisch zu bestimmen und welches darauf beruht, dass die meisten Sulfate, namentlich aber der Alaun unlöslich in Alkohol sind. Man erhält dabei die besten Resultate, wenn man in folgender Weise verfährt.

Zu der Auflösung von schwefelsaurer Thonerde fügt man etwa die Hälfte soviel chemisch reines, neutrales, schwefelsaures Kali hinzu als man Substanz abwog und bringt alles in Lösung. Alsdann dampft man das Ganze auf 20—30 CC. ein, lässt erkalten und fügt ein doppelt so grosses Volumen Alkohol hinzu. Nachdem man unter zeitweisem Umrühren die Flüssigkeit eine Stunde stehen und absetzen gelassen, filtrirt man den Alaun auf dem Saugfilter ab, wäscht mit Alkohol aus und titirt im Filtrat die freie Schwefelsäure direct acidimetrisch mit $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon.

Dieses Verfahren ist das directeste und kürzeste und liefert sehr gute Resultate, da der sich dabei bildende Kalialaun in 60% Alkohol sehr schwer löslich ist, so dass nur Spuren davon zur Titration gelangen, und daher die Genauigkeit kaum merklich

beeinträchtigen. Dass dabei auch die anderen Sulfate von Kali, Magnesia und Kalk mehr oder weniger vollkommen abgeschieden werden, sei nur erwähnt, ist aber, da sie alle neutral reagiren, für die Titration gleichgiltig.

Ein als Beizmittel besonders wichtiges Thonerdesalz ist die im Handel vorkommende Auflösung von essigsaurer Thonerde. Auch bei ihr ist die Thonerde-Bestimmung, die nun hier ohne Weiteres direct nach § 51 vorgenommen werden kann, Hauptsache; jedoch werden in Folge ihrer verschiedenen Zusammensetzung, wie wir gleich sehen werden, auch noch andere darin enthaltene Stoffe zu ermitteln sein.

Die essigsaurer Thonerde, auch Rothbeize oder Alaunbeize genannt, wird in der Färberei lediglich darum angewandt, weil gerade dieses Thonerdesalz die Eigenschaft besitzt, am leichtesten aus saurer Lösung den grössten Theil der Thonerde in der Wärme auf der Faser niederzuschlagen. Diese Eigenschaft ist jedoch nicht für alle sogenannten Rothbeizen gleich, und hängt, wie wir gleich sehen werden, grösstentheils auch von dem Gehalt an schwefelsaurem Kali ab.

Die essigsaurer Thonerde wird durch Zersetzung von Alaun mit essigsaurem Bleioxyd als Auflösung erhalten. Wird hierbei so viel Bleisalz verwandt, dass dadurch alle Schwefelsäure (also auch die des schwefelsauren Kalis) als Bleisulfat abgeschieden wird, so enthält die Flüssigkeit nur die essigsauren Verbindungen von Kali und Thonerde; eventuell auch etwas essigsaures Bleioxyd, welches jedoch durch Schwefelwasserstoff entfernt wird. Wurde dagegen zu dieser Zersetzung weniger Bleisalz verwendet, so resultirt natürlich eine Flüssigkeit, welche neben essigsaurer Thonerde auch unzersetztes schwefelsaures Kali, respective auch Alaun enthält.

Es ist aber das Verhalten der beiden beschriebenen Producte in der Wärme ein verschiedenes. Während nämlich das Schwefelsäurefreie Product in der Wärme nur einen geringen, sich leicht beim Erkalten wieder lösenden Niederschlag giebt, scheidet das sulfathaltige nicht bloß in der Wärme, sondern sogar beim längeren Aufbewahren ein nicht unbedeutendes Sediment ab. Der Grund dieser Verschiedenheit liegt darin, dass schwefelsaures Kali und essigsaurer Thonerde sich theilweise zu einem unlöslichen, sehr basischen, thonerdereichen, schwefelsauren Doppelsalz (welches eigentlich mit Unrecht basischer Alaun genannt wird) umsetzen, während natürlich die essigsauren Verbindungen diese Eigenschaft nicht besitzen können.

Man wird deshalb ausser der Thonerde- auch eine Schwefelsäure-Bestimmung vorzunehmen haben; dagegen die Kali-Bestimmung in der Regel aus folgenden Gründen umgehen können. Da die Rothbeize aus Alaun gewonnen wird, so muss sie auf jedes Aequivalent Thonerde (Al_2O_3) ein Aequivalent Kali (KO) enthalten. Ist demnach der Thonerde-Gehalt bekannt, so lässt sich der von Kali annähernd berechnen. Findet man nun die Menge der Schwefelsäure, so ist leicht zu beurtheilen, ob sie grösser oder kleiner als das entsprechende Kali ist. Im ersteren Falle enthielt die Rothbeize noch schwefelsaure Thonerde neben schwefelsaurem Kali, also unzersetzten Alaun; im letzteren nur schwefelsaures Kali.

Die Schwefelsäure-Bestimmung wird am besten in der Art ausgeführt, dass man die Flüssigkeit mit Salzsäure, Chlorstrontium und einem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Der abgeschiedene schwefelsaure Strontian kann dann nach dem Auswaschen mit Alkohol, nach § 14 oder 53 titirt werden. Die Fällung der Thonerde ist hier, wegen ihrer überwiegenden Menge, nicht empfehlenswerth, will man es dennoch thun, so ist es rathsam, eine grössere Menge essigsaures Natron zuzusetzen, zu verdünnen und heiss unter Zusatz von etwas Ammon dieselbe abzuscheiden. Sie fällt dann infolge des grösseren Gehaltes an essigsaurem Alkali so gut wie frei von Schwefelsäure.

Erwähnt sei noch, dass man die Essigsäure durch Destillation einer mit concentrirter Schwefelsäure versetzten Probe gewinnen und direct titiren kann. Zur Bestimmung der eventuell in der Rothbeize enthaltenen kleinen Eisenmengen kann man entweder, falls kein Oxydul vorhanden (also Ferridcyankalium keine blaue Fällung giebt), das iodometrische Verfahren von § 38 anwenden; oder man versetzt die Flüssigkeit mit Weinsteinsäure, übersättigt mit Ammon, und fällt heiss durch Schwefelammonium alles Eisen als Schwefeleisen aus. Löst man dasselbe nach dem Abfiltriren in verdünnter Schwefelsäure, so kann es (nach Wegkochen des Schwefelwasserstoffs) direct mit Chamäleon titirt werden.

§ 88.

Chrom Eisenstein.

Der Chrom Eisenstein, das Hauptmaterial für die Bereitung der chromsauren Salze, besteht im Allgemeinen aus Chromoxyd, Eisenoxydul nebst etwas Thonerde und Magnesia. Bei der Untersuchung dieses Körpers wird es aber in der Hauptsache nur auf die Ermittlung

seines Chrom- und Eisengehaltes ankommen. Für diesen Zweck verfährt man folgendermaassen.

Von dem äusserst fein in einer Achat-Reibschale geriebenen und gebeutelten Mineral trägt man 1 Grm. in 8 Grm. geschmolzenen Borax in einen glühenden Platintiegel ein, rührt oft um und lässt den Tiegel noch eine halbe Stunde in voller Rothgluth. Alsdann setzt man allmählich so viel kohlenaures Kali oder wasserfreie Soda hinzu, bis die Masse nicht mehr schäumt. Während des Schmelzens fügt man dann von Zeit zu Zeit Stückchen von chlorsaurem Kali hinzu und erhitzt so lange, bis die Masse vollständig gelb geworden ist und ruhig fliesst. Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit heissem, destillirtem Wasser, und bringt dadurch alles Chromoxyd, welches durch den Schmelzprocess in Chromsäure verwandelt wurde, in Lösung. Man filtrirt das chromsaure Kali ab, und versetzt das Filtrat, nachdem es mit Schwefelsäure angesäuert, mit einer gemessenen Eisenvitriol-Lösung von bekanntem Eisengehalt. Aus der Menge des gebildeten Eisenoxyds, resp. aus dem mit Chamäleon titrirten Eisenoxydulrest, berechnet man die Quantität des Chromoxyds nach § 26.

Hätte man zu befürchten, dass die Lösung noch unzersetztes chlorsaures oder unterchlorigsaures Kali enthielte (wie dies nur nach zu schwachem Glühen der Fall sein kann), so ist es geeigneter, die Chromsäure durch Chlorbaryum- oder Bleizucker-Lösung zu fällen und im Niederschlage nach § 27 zu bestimmen.

Zur Ermittlung des Eisengehaltes löst man den Rückstand auf dem Filter in verdünnter Schwefelsäure, reducirt das gebildete Eisenoxydsalz durch Zink zu Oxydul und bestimmt die Menge des letzteren durch Chamäleon.

In der Regel werden diese beiden Resultate für die technische Untersuchung des Chromeisensteins ausreichend sein. Sollte man jedoch beabsichtigen, auch die Quantität der im Chromeisenstein enthaltenen Magnesia zu bestimmen, so ist dieselbe vollständig in dem unlöslichen Glührückstande neben dem Eisenoxyd enthalten. Man hat daher nur nöthig, diesen Rückstand in Salzsäure zu lösen, dann Weinsäure und Ammoniak hinzuzufügen, wodurch kein Niederschlag entsteht, und aus dieser ammoniakalischen Lösung durch phosphorsaures Ammon alle Magnesia auszufällen und nach § 52 zu bestimmen.

§ 89.

Technisch wichtige chromsaure Salze.

(Chromsaures Kali, -Kupfer und -Bleioxyd.)

Wegen der schönen Farbe der chromsauren Metalloxyde werden einige davon in der Färberei angewendet. Die wichtigsten derselben sind die Kali-, Kupferoxyd- und Bleioxyd-Verbindungen.

Da der Gehalt an Chromsäure lediglich den Preis dieser Farben bestimmt, so läuft die Analyse im Wesentlichen auf eine Chromsäure-Bestimmung hinaus. Wie man für diesen Zweck bei den Kali- und Blei-Verbindungen verfahren kann, ist schon in den §§ 26 und 27 besprochen worden; dagegen ist zur Bestimmung des Kupferchromats ein anderes, als das für das Bleisalz beschriebene allgemeine Verfahren einzuschlagen.

Eine fein zerriebene; gewogene Probe des Kupfersalzes wird (um es zu zersetzen) in einem Becherglase mit Kalilauge so lange gekocht, bis der zuerst sich grün abscheidende Niederschlag von Kupferoxydhydrat vollständig schwarz geworden ist; dann wird abfiltrirt, der Rückstand mit heissem, destillirtem Wasser gehörig ausgewaschen und darauf in dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat die Chromsäure nach § 26 bestimmt.

Will man in den Chromfarben auch die Menge der mit Chromsäure verbundenen Basen ermitteln (welche unter Umständen aus der Gewichts-differenz von der abgewogenen Probe und der darin enthaltenen Chromsäure gefunden werden kann), so lässt sich dies beim Kupferchromat durch Auflösen des schwarzen Kupferoxyd-Niederschlages in Salzsäure und Fällen als Cu^2O durch Traubenzucker in weinsäurehaltiger kalischer Lösung nach § 22 am einfachsten ausführen.

Zur Bestimmung des Bleigehaltes im chromsauren Bleioxyd digerirt man dasselbe mit Schwefelsäure und schwachen Alkohol bei gelinder Wärme, filtrirt das dadurch gelöste, schwefelsaure Chromoxyd ab, wäscht den Rückstand auf dem Filter mit schwachem Alkohol gehörig aus, bis ein Tropfen des Filtrats auf einem Platinblech verdampft, keinen grünen Rückstand mehr zeigt, und zersetzt das auf dem Filter befindliche schwefelsaure Bleioxyd darauf mit kohlen-saurem Kali. Nachdem man das kohlen-saure Bleioxyd abfiltrirt und mit heissem Wasser gehörig ausgewaschen hat, kann es nach § 8 bestimmt werden.

Um endlich im chromsauren Kali den Kali-Gehalt zu

ermitteln, löst man dasselbe in Wasser auf, reducirt durch Salzsäure und Alkohol die Chromsäure unter Erwärmen zu Chromoxyd, fällt dieses durch Ammoniak aus, filtrirt, verdampft das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne, glüht, und wägt das zurückbleibende Chlorkalium. Oder einfacher: man fällt durch Bleizucker die Chromsäure aus, entfernt im Filtrat das Blei durch HS und fällt dann das Kali durch Weinsäure nach § 12.

Da das chromsaure Kali sehr häufig kleine Mengen von Schwefelsäure enthält und die Anwesenheit derselben für die Reinheit, und somit für den Werth dieses Körpers von Einfluss ist, so kann es wünschenswerth sein, ihre Quantität zu ermitteln. Dies gelingt am besten durch Fällung der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung durch Chlorbaryum und Wägen des schwefelsauren Baryts. Man kann jedoch auch maassanalytisch die Bestimmung ausführen, wenn man zu der salpetersauren Lösung ein wenig gemessene Normal-Chlorbaryum-Lösung zusetzt und mit Ammon. alsdann alkalisch macht. Bestimmt man in dem abfiltrirten Niederschlage die Menge der Chromsäure, so lässt sich daraus die des gefällten chromsauren Baryts und durch Abzug desselben von der angewandten BaCl-Menge die der Schwefelsäure zukommende Quantität und daraus die Schwefelsäure selbst berechnen.

§ 90.

Braunstein-Bestimmung

Wie schon früher angedeutet wurde, ist der Werth des Braunsteins lediglich von seinem Oxydations-Vermögen, d. h. von der Menge des darin enthaltenen disponiblen Sauerstoffs abhängig. Es wurde auch schon in § 61 darauf hingewiesen, dass die Quantität des Sauerstoffes, welche das Mangansuperoxyd in der Rothgluth abzugeben vermag, nicht gleichwerthig derjenigen ist, welche demselben durch Behandlung mit Säuren und Reductionsmitteln entzogen werden kann. Da jedoch bei der Anwendung dieses Körpers in der Regel nur sein Oxydations-Vermögen in Flüssigkeiten in Betracht kommt, so versteht man im Allgemeinen unter der Quantität des darin enthaltenen disponiblen Sauerstoffs diejenige Sauerstoff-Menge, welche das Manganmetall mehr enthält, als es zu seiner Oxydulbildung (MnO) bedarf; und es wird daher das im § 23 beschriebene Verfahren zur Braunstein-Prüfung dienen können.

Der natürlich vorkommende Pyrolusit enthält häufig ausser

Mangansuperoxyd noch andere niedere Oxydations-Stufen des Mangans, sowie Eisenoxyd, Thon und eine mehr oder minder grosse Menge Feuchtigkeit. Es ist daher für die genauere Untersuchung dieses Körpers nothwendig, erst einige Vorarbeiten zu machen, ehe die eigentliche Prüfung auf den Gehalt an disponiblem Sauerstoff erfolgen kann.

Bei der Analyse des Braunsteins ist es von besonderer Wichtigkeit, dass die zu analysirende Probe den Durchschnittswerth der Güte des geförderten Minerals habe. Zu diesem Zwecke ist es nöthig, eine grössere Menge des vorliegenden Materials in einem Stahlmörser grob zu pulvern, einen erheblichen Theil desselben, etwa 100 Grm., in einer Achatschale etwas feiner zu zerreiben, und von diesem Pulver 10 Grm. nach vorherigem Beuteln abzuwägen. Mit dieser Probe können die nachfolgenden Untersuchungen vorgenommen werden (vgl. Einleitung dieses Theiles).

Man ermittelt in derselben zunächst den Feuchtigkeits-Gehalt. Der Wasser-Gehalt des Mangansuperoxyds ist zum Theil an dasselbe als Hydrat gebunden, zum Theil bloß als Feuchtigkeit in dem Minerale enthalten. Man ist jedoch bei der Braunstein-Analyse für technische Zwecke darin übereingekommen, nur dessen Wasser-Gehalt im Ganzen zu ermitteln. Zu diesem Ende bringt man die fein geriebene, gewogene Substanz in ein Uhrglas und trocknet dieselbe 6 bis 8 Stunden in einem Trocken-Kasten bei 100° C.; darauf deckt man noch heiss über das die Substanz enthaltende Uhrglas ein zweites, verschliesst beide durch eine Messing-Klammer und wägt. Hatte man vorher das Gewicht der beiden Uhrgläser mit der Klammer festgestellt, so lässt sich aus der Gewichts-Abnahme der Substanz durch das Trocknen ihr Wasser-Gehalt berechnen.

Nach Mohr gelingt das Trocknen am besten und raschesten dadurch, dass man das Pulver in einem eisernen Schälchen auf einer Lampe erhitzt, und dabei gleichzeitig fortwährend mit einem Thermometer, welches auf höhere Temperaturen eingerichtet ist, umrührt. Sobald die Temperatur der Masse auf reichlich 110° C. gestiegen ist, nimmt man das Ganze vom Feuer und lässt im Exsiccator erkalten.

Da das Pulver hygroskopisch ist, so ist es am besten, das Wägen in einer trockenen verstöpselten Glasröhre vorzunehmen, deren Gewicht man nach ihrer Entleerung von dem vorigen abzieht.

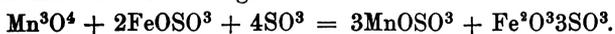
Nach diesen Vorarbeiten kann die Braunstein-Prüfung nach § 23, also durch Reduction mittelst gemessener und titrirter Eisenvitriol-Lösung, vorgenommen werden. Diese Reduction muss durch

starkes Ansäuern mit Schwefelsäure (um eine vollständige Aufschliessung des Minerals zu bewirken) und durch Erwärmen begünstigt werden. Um alle dabei etwa stattfindende Oxydation des Eisenvitriols durch die Luft zu vermeiden, ist es zweckmässig, die Reduction in einem Kochkolben unter Einleiten von Kohlensäure vorzunehmen, oder, was noch einfacher ist, den Kolben mit einer rechtwinkelig gebogenen Gasleitungsröhre zu versehen und diese unter reinem ausgekochten Wasser ausmünden zu lassen. Man erhitzt dann zum Sieden und lässt langsam erkalten, wodurch das Wasser in den Kolben zurücksteigt und gleichzeitig abkühlt und verdünnt. Man beachte, dass der Reductions-Kolben wenigstens 3 Centimeter hoch mit Flüssigkeit gefüllt sein muss, die Gasleitungsröhre aber nicht über 3 Millimeter weit sein darf, um sicher zu sein, dass beim Zurücksteigen das Gefäss nicht springen kann.

Man hat noch viele andere Reductions-Methoden des Braunsteins veröffentlicht; jedoch gebe ich der mittelst Eisenvitriol wegen ihrer raschen und leichten Ausführbarkeit den Vorzug.

Der Pyrolusit enthält, wie bereits erwähnt, auch niedere Oxydations-Stufen des Mangans, namentlich Manganoxyd. Will man daher genau angeben, wie viel Manganoxyd und Superoxyd eine Braunstein-Probe enthält, so kommt es darauf an, eine Mangan-Bestimmung zu machen. Diese Bestimmung, welche die Abwesenheit von Manganoxydul voraussetzt, kann nach Mohr auf indirectem Wege sehr einfach ausgeführt werden. Man bestimmt in einer getrockneten Probe den disponiblen Sauerstoff-Gehalt wie vorher angegeben. Hierauf glüht man eine gleiche Probe möglichst stark und mindestens $\frac{1}{4}$ Stunde lang im Platintiegel, wodurch alles darin enthaltene Mangan in Mn^3O^4 übergeht.

Behandelt man die Glühmasse alsdann wieder mit Eisenvitriol, wie die unglühte Probe, so ergiebt diese Titrirung die Menge des Mangans nach der Gleichung:



Es bestimmen also je zwei Aequivalente höher oxydirtes Eisenoxydul drei Aequivalente Manganoxydul.

Man berechnet nun, wie viel Sauerstoff nöthig ist, um alles Manganoxydul in Manganoxyd (Mn^2O^3) zu verwandeln, wobei man bloß nöthig hat, die Menge des Manganoxyduls mit $\frac{8}{71}$ zu multipliciren. Hierauf zieht man die so gefundene Sauerstoff-Menge von der bei der ersten Probe gefundenen, disponiblen Sauerstoff-Quantität

ab und notirt einerseits den Sauerstoff-Rest, andererseits die Menge des berechneten Manganoxys ($Mn^{2}O^3$). Indem man endlich berechnet, wie viel $Mn^{2}O^3$ der Sauerstoff-Rest in MnO^2 verwandelt könnte und dies von dem berechneten $Mn^{2}O^3$ abzieht, so ergibt sich daraus die Menge des im Pyrolusit enthaltenen Superoxyds und Manganoxys.

Da die hauptsächlichste Anwendung des Braunsteins der Chlor- respective Chlorkalk-Bereitung gilt, so kann es wünschenswerth sein,

Fig. 14.



Chlor-Destillation.

direct die Chlor-Menge kennen zu lernen, welche eine bestimmte Menge einer Braunstein-Probe zu liefern vermag.

Zur analytischen Ermittelung des Chlors fängt man dasselbe in Iodkalium-Lösung auf und bestimmt dann das frei gewordene äquivalente Iod. Für diese Destillation hat Mohr einen sehr bequemen, in obenstehender Figur dargestellten Apparat construiert, dessen Beschreibung ich ihm entlehne.

Ein kleines Kölbchen von etwa 60 CC. Inhalt ist mit einem

reinen Korke mit der Leitungsröhre verbunden. Dieselbe hat eine aufgeblasene Kugel und ist in eine dünne Spitze ausgezogen, um ein etwaiges Zurücksteigen unschädlich zu machen. Die Leitungsröhre geht durch einen losen Kork in die verdichtende Glasröhre von 320—340 Millimeter Länge und 25—30 Millimeter Weite; diese steht selbst in einem starken Glas-Cylinder. Der ganze Apparat steht ohne alles Stativ durch das in dem äusseren Cylinder befindliche Kühlwasser fest. Man füllt eine genügende Menge Iodkalium-Lösung in den inneren Cylinder, dann den Braunstein in das Kölbchen, übergiesst ihn mit einer reichlichen Menge starker Salzsäure, verbindet die Röhre durch starkes Andrücken mit dem Kölbchen und erwärmt zum Sieden. Sobald die Entwicklung beendigt ist, was an dem knatternden Geräusch der Dampfblasen und der Farblosigkeit des Luftraums im Kölbchen erkennbar ist, wird letzteres vom Korke abgenommen und bei Seite gestellt. Der Inhalt der Glasröhre wird in einen grösseren Kolben entleert, und die Gasleitungsröhre ebenfalls in diesen äusserlich abgespritzt. Will man auch noch die letzten Spuren Chlor gewinnen, so legt man wieder etwas Iodkalium-Lösung vor und destillirt dieselbe Flüssigkeit weiter. Die beiden Destillate werden vereinigt, das Ganze dann mit unterschwefligsaurem Natron unter Stärke-Zusatz titrirt und so das frei gemachte Iod als Maass für das Chlor gefunden.

Statt des eben beschriebenen Apparats kann man auch den in § 38 zur Iod-Destillation dargestellten anwenden; jedoch gewährt der Mohr'sche Apparat wegen des grösseren Kolbens eine grössere Sicherheit, dass nicht sogleich beim Eingiessen der Säure Chlor in bemerkenswerther Menge entweiche, und gestattet auch, eine nicht zu kleine Menge Substanz in Anwendung zu bringen. Für die Iod-Destillation dagegen, wo diese beiden Vorzüge weniger ins Gewicht fallen, ist der dazu früher beschriebene Apparat entschieden ganz geeignet.

§ 91.

Analyse der Eisenerze.

Für die Untersuchung der Eisenerze genügt es in der Regel, nur die darin enthaltene Menge des Eisens, der Phosphorsäure und Thonerde zu bestimmen.

Die für den Zweck der Ermittlung des Eisengehaltes der Eisenerze vorgeschlagenen Methoden sind ziemlich zahlreich. Man kann entweder das Eisen als Oxydulsalz oder Chlorür in Lösung

bringen und dann seine Menge durch Chamäleon-Titrirung nach § 19 ermitteln, oder dasselbe in Oxydsalz verwandeln und durch eine titrirte Zinnchlorür-Lösung unter Zusatz von Iodkalium und etwas Stärke als freies Iod bestimmen; oder endlich das Eisenoxydsalz mit (iodsäurefreiem) Iodkalium erwärmen und die Menge des ausgetriebenen Iods einerseits und daraus den Eisengehalt andererseits feststellen (vergl. § 38).

Um die beste Wahl unter diesen Methoden zu treffen, hat man zweierlei zu berücksichtigen. Enthält das zu untersuchende Eisen-erz nur Eisenoxyd und kein Oxydul, so ist das iodometrische Verfahren jedenfalls brauchbarer als das oxydimetrische, weil man dabei nicht nöthig hat, eine Reduction vorzunehmen, und überdies Salzsäure (welche von allen Mineralsäuren auf Eisenoxyd am stärksten einwirkt) ohne Bedenken zum Auflösen angewendet werden kann. Enthält jedoch das Erz sowohl Oxyd als auch Oxydul, so gebe ich der Bestimmung mittelst Chamäleon den Vorzug; weil es schwieriger ist, sich eine ganz chlor- oder salpetersäurefreie Eisenoxyd- als eine reine Eisenoxydul-Lösung darzustellen.

Da übrigens die meisten Eisenerze (Rotheisenstein, manche Brauneisensteine und Raseneisenstein ausgenommen) sowohl Oxydul als Oxyd enthalten, so wird man häufiger zur oxydimetrischen, als zur iodometrischen Methode recurriren.

Um in den Eisenerzen ihren Eisengehalt durch Chamäleon-Titrirung zu bestimmen, kann man auf folgende Weise verfahren.

Das höchst fein gepulverte oder gebeutelte Mineral wird bei 100° C. getrocknet, dann gewogen (wodurch der Gehalt von Feuchtigkeit bestimmt wird) und bei ganz gelinder Wärme in nicht zu verdünnter Schwefelsäure gelöst. Nachdem die Lösung oder wenigstens die vollständige Zersetzung erfolgt ist (was man daran erkennen kann, dass der unlösliche Rückstand vollkommen weiss ist), fügt man zu der Flüssigkeit etwas eisenfreies Zink hinzu, bedeckt das Gefäß mit einer Glasplatte und reducirt dadurch alles Eisenoxyd- zu Eisenoxydulsalz. Nachdem die Reduction beendet, und etwa noch zurückbleibendes Wasserstoffgas durch die beim Zufügen von einem Stückchen doppelt-kohlensauren Natrons erzeugte Kohlensäure verdrängt ist, wird die abgegossene Flüssigkeit mit ihrem gleichen Volumen destillirten Wassers versetzt und nach § 19 auf ihren Eisengehalt geprüft.

Zur Ausführung der Analyse der Eisenerze werden verschiedene

Verfahren angewendet, die mehr oder weniger nach der Zusammensetzung des Erzes sich richten.

Die wichtigsten Eisenerze, welche zur Verhüttung angewendet werden, sind bekanntlich der Rotheisenstein, Brauneisenstein, Raseneisenstein, Spatheseisenstein und der seltene Magneteseisenstein. Der letztere ist das reichste Eisenerz, indem er fast nur aus Eisenoxyduloxyd (Fe^3O^4) besteht, und bis zu 72 Procent metallisches Eisen enthält. Zur Bestimmung seines Eisengehaltes zerreibt man das Mineral möglichst fein, und löst eine gewogene Menge desselben unter gelindem Erwärmen und zeitweisem Zusatz von Krystallen von doppelt-kohlensaurem Natron (zur Vermeidung der Oxydation) in verdünnter Schwefelsäure auf.

Darauf bestimmt man durch Chamäleon-Titrirung in einer Portion der Lösung den Eisenoxydul-Gehalt und in einer zweiten, nach vorhergegangener Reduction durch Zink, den Gesamt-Eisengehalt. Aus beiden Resultaten kann die Menge des Oxyds und Oxyduls ermittelt werden; jedoch wird es bei den Untersuchungen dieses Minerals, so wie bei der Analyse aller anderen Eisenerze in der Regel nur erforderlich sein, den Gesamt-Eisengehalt der Substanz zu ermitteln.

Der Rotheisenstein enthält bisweilen bloß Eisenoxyd, Wasser und in Säuren unlösliche Gangart. Für diesen Fall lässt sich die Analyse dieses Minerals ziemlich einfach ausführen. Der Wassergehalt kann dadurch bestimmt werden, dass man eine fein zerriebene Probe des Minerals in eine Kugelhöhre von schwer schmelzbarem Glase bringt, nebst dieser wägt, dann die Röhre unter Durchleiten eines durch Chlorcalcium getrockneten Luftstromes längere Zeit glüht, und nach dem Erkalten aus dem Gewichtsverlust der ursprünglichen und der geglühten Substanz deren Wassergehalt berechnet. Zur weiteren Bestimmung des Rotheisensteins glüht man die Probe in der Kugelhöhre von neuem, leitet aber statt Luft, getrocknetes Wasserstoffgas durch die Röhre, und reducirt dadurch alles Eisen zu Metall. Ist die Reduction vollständig geschehen, so lässt man im Wasserstoffstrom erkalten und spült die Probe in ein Becherglas; löst das darin enthaltene Eisen in verdünnter Schwefelsäure und bestimmt durch Chamäleon-Titrirung die Menge desselben.

Enthält der Rotheisenstein ausserdem noch Phosphorsäure, Kohlensäure, Kalk, Thonerde und dergl., so ist es zweckmässiger, die Wasser-Bestimmung und die übrige Analyse dieses Minerals

nach der beim Brauneisenstein gleich zu beschreibenden Methode vorzunehmen.

Der Brauneisenstein enthält eine ziemlich bedeutende Anzahl dem Eisenoxydhydrat beigemengter Stoffe; vorzugsweise aber nur Kieselsäure, Thonerde, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Mangan und alkalische Erden (Kalk, Magnesia).

Nachdem man eine gewogene Menge des fein gepulverten Minerals längere Zeit im Exsiccator getrocknet, wägt man dieselbe von neuem, um die Quantität des nicht an Eisenoxyd oder andere Basen des Erzes gebundenen Wassers zu erfahren. Darauf wird die Substanz mit ihrem drei- bis vierfachen Gewicht vollkommen trocknen, kohlen-sauren Bleioxyds*) gemischt und in eine Verbrennungsröhre, mit deren Mündung eine gewogene Chlorcalcium-Röhre verbunden ist, geschüttet. Es ist jedoch nothwendig, die Substanzen in der Verbrennungsröhre so zu schichten, dass an ihrem zugeschmolzenen Ende kohlen-saures Bleioxyd, in der Mitte die mit diesem gut gemengte Substanz, und an dem anderen Ende wieder eine Schicht kohlen-saures Bleioxyd folgt. Darauf legt man die Röhre in einen Verbrennungsofen und erhitzt von der Mündung derselben nach ihrem zugeschmolzenen Ende hin. Die Gewichts-Zunahme der Chlorcalcium-Röhre nach dem Erkalten ergiebt den Wassergehalt der Substanz. Enthält das Mineral keine Kohlensäure, so kann die Wasser-Bestimmung durch blosses Glühen der getrockneten Substanz aus dem Gewichts-Verlust derselben, nach dem Glühen berechnet werden.

Nach Vollendung der Wasser-Bestimmung kann man zur eigentlichen Analyse des Brauneisensteins übergehen. Zu diesem Zwecke wird eine Probe desselben (mindestens 5 Grm.) fein zerrieben und mit starker Salzsäure im Wasserbade zur Trockne abgedampft; darauf wieder etwas Salzsäure hinzugesetzt, mit Wasser verdünnt und gelinde erwärmt. Auf diese Weise wird alle Kieselsäure ausgeschieden, welche abfiltrirt und weiter bestimmt werden kann.

Das Filtrat theilt man in verschiedene Portionen. In einer derselben kann die Eisen-Bestimmung nach § 38 ausgeführt werden. In einer zweiten Portion kann man die Menge der Phosphorsäure (nachdem man dieselbe nach § 57 von der Thonerde und dem Eisen-

*) Dasselbe wird durch Erhitzen bis zur anfangenden Zersetzung des reinen Salzes und Erkalten in einer verschlossenen Glasröhre dargestellt.

oxyd getrennt hat) nach der im § 50 beschriebenen Methode ermitteln.

Die Schwefelsäure, welche in der Regel nur in sehr kleinen Mengen in den Eisenerzen enthalten ist, kann dadurch bestimmt werden, dass man eine grössere Portion der Lösung mit essigsauerm Natron übersättigt, bis zum Sieden erhitzt, und sie in der vom Niederschlage abfiltrirten, angesäuerten Flüssigkeit nach § 53 ermittelt.

Die Menge der Thonerde wird gefunden, wenn man sie nebst dem Eisenoxyd von der Phosphorsäure nach § 57 trennt und dann nach § 51 bestimmt. Auch kann man nach § 65 verfahren.

Die übrigen zum Theil unwichtigeren Bestandtheile des Erzes, wie Kalk und Magnesia, können nach den im zweiten Theil beschriebenen Methoden getrennt, und auf geeignete Weise bestimmt werden, wobei auch das allgemeine Verfahren von § 65 sehr passend ist.

Der Mangan-Gehalt speciell kann durch starkes Glühen der Probe, wobei alles Mangan in Mn^{3O^4} übergeht, nach vorigem Paragraph direct bei Gegenwart der übrigen Bestandtheile gefunden werden. Hat man beim Glühen eine Reduction des Eisenoxyds durch organische Substanzen zu fürchten, so glüht man erst gelinde, feuchtet hierauf mit Salpetersäure an und glüht dann stärker.

Der Raseneisenstein ist ähnlich wie der Brauneisenstein zusammengesetzt, enthält aber mehr oder minder grosse Quantitäten von organischen Substanzen. Zu seiner Untersuchung glüht man eine im Exsiccator getrocknete, gewogene Probe ganz gelinde in einem offenen Platintiegel, wägt dieselbe nach dem Erkalten und erfährt so aus den Gewichts-Verlusten den Gehalt des Erzes an Wasser und organischer Materie. Nach diesen Vorarbeiten kann die Analyse dieses Körpers wie die des Brauneisensteins ausgeführt werden.

Der Spatheisenstein endlich, welcher vorzugsweise aus kohlen-saurem Eisenoxydul, nebst Beimengungen von kohlen-sauren alkalischen Erden und kohlen-sauerm Manganoxydul besteht, kann zu seiner Analyse in verdünnter Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, und in einer Portion der abfiltrirten Lösung die Menge des Eisens nach erfolgter Reduction mit Zink, durch Chamäleon bestimmt werden. In einer zweiten gemessenen Portion wird das Mangan in essigsaurer Lösung durch Brom als MnO^2 nebst allem Eisenoxyd gefällt und nach § 23 titirt. Ist der Mangan-Gehalt sehr gering, so dass man viel Substanz anwenden muss und in Folge dessen einen sehr bedeutenden, sich schlecht filtrirenden, Eisenoxyd-

Niederschlag bekäme, so ist es sehr empfehlenswerth, in die schwachsaure Flüssigkeit Schwefelwasserstoff einzuleiten und gleichzeitig zur Abstumpfung der freien Säure in kleinen Portionen allmählich so viel Ammon zuzusetzen, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch ist. Man setzt nun das Einleiten noch so lange fort, bis das Eisen vollständig gefällt ist und die Flüssigkeit stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Alsdann fügt man viel Essigsäure hinzu und erhitzt zum Sieden. Es wird dadurch alles Mangan, aber nur wenig Eisen gelöst. Nachdem filtrirt worden, fällt man das Mangan aus dem Filtrat mit Bleichnatron als Superoxyd und bestimmt es, unbeschadet der kleinen Menge mitfallenden Eisenoxyds, wie vorher (vgl. § 65).

Zur Bestimmung des Kalk- und Magnesia-Gehaltes des Spatheisensteins löst man eine gewogene Menge desselben in Salzsäure auf, fällt aus dieser Lösung (nach gehöriger Neutralisation mit Ammoniak) das Eisen und Mangan durch Schwefelammonium aus, filtrirt und bestimmt im Filtrat den Kalk nach § 21 und die Magnesia in der vom Kalk-Niederschlage abfiltrirten Lösung nach § 52, oder verfährt noch einfacher nach § 65.

Die Kohlensäure des Spatheisensteins, sowie aller anderen Eisenerze kann nach dem in § 13 beschriebenen, allgemeinen Verfahren quantitativ bestimmt werden.

§ 92.

Schwefelkies.

Das natürlich vorkommende Doppelschwefeleisen (FeS^2) findet in der Technik vielfache Verwendung, namentlich zur Darstellung der englischen und rauchenden Schwefelsäure, zur Fabrikation des Eisenvitriols und zur Gewinnung des Schwefels.

Das Mineral enthält in der Regel ausser Schwefeleisen die Sulfide von Kupfer, Arsen, Antimon, zuweilen auch die von Zink und Mangan. Die Analyse dieser Körper wird sich jedoch für technische Zwecke in der Regel nur auf die Bestimmung seines Eisen- und Schwefel-Gehaltes beschränken.

Man kann dabei folgendermaassen verfahren:

Eine gewogene Menge der fein zerriebenen Substanz wird mit ihrem vierfachen Gewicht einer Mischung von gleichen Theilen Salpeter und kohlensaurem Natron gemengt und in einem Porzellantiegel geschmolzen. Sobald die Zersetzung erfolgt ist und die Masse

ruhig fließt, wird erkalten gelassen und die Schmelze in mit Salzsäure oder Salpetersäure angesäuertem Wasser gelöst.

Die Lösung wird mit kohlensaurem Kali übersättigt, gekocht und das dadurch gefällte Eisenoxyd abfiltrirt. Darauf löst man letzteres in verdünnter Schwefelsäure, fügt zur Lösung metallisches eisenfreies Zink hinzu, um dadurch das Oxydsalz in Oxydulsalz überzuführen, giesst die Lösung von dem nach erfolgter Reduction noch ungelöst gebliebenen Zink ab, und bestimmt dann deren Eisengehalt nach § 19.

Die vom Eisenoxyd abfiltrirte alkalische Lösung, welche allen Schwefel des Minerals in Form von Schwefelsäure enthält, wird zur Bestimmung der letzteren mit Salzsäure angesäuert und dann, nachdem die Kohlensäure ausgetrieben, mit Ammon übersättigt. Darauf wird die Schwefelsäure nach dem in § 53 beschriebenen Verfahren bestimmt, und daraus die Menge des Schwefels berechnet.

Der Schwefel-Gehalt im Doppelschwefeleisen und vielen anderen natürlichen Blenden und Kiesen lässt sich sehr einfach auch dadurch ermitteln, dass man das fein geriebene Mineral mit einer Mischung von 6 Theilen KOCIO^5 , 4 Theilen NaOCO^2 und 2 Theilen NaCl aufschliesst. Wurde das dabei zugesetzte wasserfreie kohlen-saure Natron genau gewogen, und mit einer gleichen Menge des-selben Salzes vorher bestimmt, wie viel Normal-Salzsäure diese Quantität sättigt, so ergibt sich die Menge der Schwefelsäure, welche durch Oxydation der angewandten Kies-Probe resultirt, dadurch, dass man die gut mit heissem destillirten Wasser ausgelaugte Schmelze filtrirt, und das Filtrat wieder titrirt. So viel CC. Normal-Salzsäure alsdann weniger verbraucht werden, als bei der vorigen Titrirung, ebenso viel Aequivalente SO^3 werden durch den Schmelz-Process gebildet. Entspräche also die angewandte NaOCO^2 -Menge 70 CC. Normal-HCl, und der Schmelz-Auszug würde nur 32 CC. HCl sättigen, so wären 38 CC. HCl oder deren Aequivalent SO^3 , also $38 \times 40 = 1520$ Mgr. SO^3 , im Schmelz-Process gebildet worden, und die Kies-Probe würde

$$\frac{16 \cdot 1520}{40} = 608 \text{ Mgr. Schwefel}$$

erhalten haben.

Diese Schwefel-Bestimmung fällt bei guter Ausführung ganz befriedigend aus. Man beachte nur, dass man nicht unnötig viel Aufschliessmasse anwende, sondern für 1 Grm. Schwefelkies erst genau 4 Grm. NaOCO^2 zweimal abwägt (wovon eine Portion zur

Titrirung, die andere für die Schmelze dient) und dann 6 Grm. KOCIO^5 und 2 Grm. NaCl . zusetze. Nachdem man das Ganze mit dem Kiese im Porzellantiegel gut mit einem dünnen Glasstabe umgerührt hat, streicht man den Stab an einem Kartenblatt ab, schüttet diese kleine Menge auch in den Tiegel, und erhitzt dann langsam zum Schmelzen. Sobald sich keine Blasen mehr entwickeln, ist die Aufschliessung beendigt.

Um bei der Titrirung sowohl des Schmelz-Auszuges als der gewogenen NaOCO^2 -Menge nicht unnöthig viel Normal-Salzsäure zu brauchen, ist es am einfachsten, sowohl die Soda-Probe als auch den Schmelz-Auszug in einem Mess-Cylinder mit Wasser so zu verdünnen, dass dieses Flüssigkeits-Volumen gerade 200 CC. ausmacht, und mit der Hälfte dieser Flüssigkeit, also mit 100 CC., die Titrirung vorzunehmen.

Die gefundenen Zahlen müssen dann natürlich verdoppelt werden, um den gesuchten Gehalt zu ermitteln.

Bei Gegenwart von Arsen muss aber die gebildete Schwefelsäure aus der angesäuerten Lösung durch Chlorbaryum oder Chlorstrontium und Alkohol (nach § 14) gefällt und dann direct bestimmt werden. War nur wenig Arsen zugegen, so kann die Schwefelsäure nach § 53 (unter Chlorcalcium-Zusatz der die Arsensäuren fällt) ohne weiteres wie vorher titirt werden.

Es ist bemerkenswerth, dass die Menge des disponiblen Schwefels im Schwefelkies nicht stets seinem Gesamt-Schwefelgehalte entspricht, sondern sich danach richtet, für welchen Zweck das Mineral technisch verwendet wird. Denkt man sich einen Kies von der Formel FeS^2 zur Schwefelsäure-Fabrikation abgeröstet, so kann allerdings theoretisch der Gesamt-Schwefel als schweflige Säure sich verflüchtigen und Eisenoxyd zurückbleiben, praktisch wird dies Resultat nicht erreicht. Dennoch können wir sagen, dass in diesem Falle theoretisch die Möglichkeit vorliegt, unter gewissen sehr günstigen Umständen den Gesamt-Schwefel des Minerals in Schwefelsäure überzuführen.

Anders verhält es sich bei der Schwefel-Gewinnung aus dem Kiese. Hier zerfallen durch Sublimation 7FeS^2 in Fe^2S^3 und 6S , es wird also nicht einmal die Hälfte des Schwefels als solcher gewonnen.

Dies sind die theoretischen Verhältnisse, in der Praxis werden dieselben sich natürlich noch ungünstiger gestalten, weil abgesehen von Fabrikations-Verlusten auch das Rohmaterial an sich nie von

influirenden Beimengungen ganz frei ist, so dass hier recht eigentlich die in der Einleitung zum dritten Theil genannte Bestimmung des Fabrikations-Werthes am Platze ist.

§ 93.

Galmei-Untersuchung.

Der Galmei, das für die Zink-Fabrikation wichtigste Material, besteht im Wesentlichen aus kohlensaurem Zinkoxyd, enthält jedoch meist noch Beimengungen von Cadmiumoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd, Kalk, Kieselsäure, Manganoxydul etc. Zur Analyse dieses Minerals, welche lediglich auf die Zink-Bestimmung abzielt, trocknet man eine fein geriebene, gewogene Probe anhaltend bei 100° C. Von Zeit zu Zeit wägt man, und sobald drei Wägungen keinen Gewichts-Unterschied mehr ergeben, bestimmt man aus dem Gewichts-Verlust der Substanz, welchen sie durch das Trocknen erfuhr, ihren Wasser-Gehalt.

Darauf bringt man die Probe in ein Becherglas und löst sie unter gelindem Erwärmen in verdünnter Salzsäure. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass man einerseits, um Verluste (welche durch das Spritzen der entweichenden Kohlensäure entstehen können) zu vermeiden, das Becherglas bedeckt halte, andererseits aber das Digeriren so lange fortzusetzen hat, bis der ungelöst bleibende Rückstand (Kieselsäure) rein weiss erscheint, und die Gasentwicklung aufhört.

In die erhaltene Lösung kann man, ohne zu filtriren, Schwefelwasserstoff einleiten und so die Metalle der fünften Gruppe ausfällen. Sobald dies vollständig geschehen und die Lösung stark nach Schwefelwasserstoff riecht, wird filtrirt, und der Niederschlag gehörig ausgewaschen. Sein Cadmium-Gehalt kann nach § 65 bestimmt werden.

Um aus dem Filtrat das Zink frei von anderen Metallen der vierten Gruppe auszuschneiden, übersättigt man die Lösung kalt mit essigsaurem Natron, leitet Schwefelwasserstoff ein, und fällt dadurch alles Zink als Schwefelmetall aus.

Letzteres wird abfiltrirt, ausgewaschen und vom Filter in ein Becherglas gespült. Man löst das Schwefel-Zink dann in schwefelsaurer Eisenoxyd-Lösung und bestimmt das Zink nach § 30.

Die übrigen Bestandtheile des Galmei, so wie die Kohlensäure können nach den früher angegebenen Methoden quantitativ ermittelt werden.

§ 94.

Kieselzinkerz.

Das Kieselzinkerz, welches ebenfalls zur Zink-Gewinnung angewendet wird, besteht hauptsächlich aus kiesel-saurem Zinkoxyd, nebst Beimengungen ähnlicher Metalle, wie sie der Galmei enthält. Es kann in gleicher Weise als letzterer auf seinen Zink-Gehalt geprüft werden; nur ist es nöthig, die Kieselsäure vorher durch Uebergiessen des Erzes mit starker Salzsäure und zweimaliges Abdampfen zur Trockne (im Wasserbade) nach § 57 abzuscheiden, ehe man die weiteren Arbeiten mit der zinkhaltigen Lösung vornehmen kann.

§ 95.

Zinkblende.

Die Zinkblende enthält in der Regel ausser Schwefelzink noch andere Schwefelmetalle; jedoch wird man sich auch hier in den meisten Fällen auf die quantitative Ermittlung des im Minerale enthaltenen Schwefels und Zinks beschränken können.

Für diesen Zweck wird das Erz bei 100° C. getrocknet, dann 5 oder 6 Grm. desselben abgewogen und in einem Porzellantiegel mit seinem vierfachen Gewicht eines Gemenges gleicher Theile von Salpeter und Soda (vergl. § 92) geschmolzen. Nach vollendeter Oxydation des Schwefelmetalls lässt man erkalten und löst die Masse in heissem destillirten Wasser auf.

Der unlösliche Rückstand wird abfiltrirt, gut ausgewaschen, im Filtrat, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, die Schwefelsäure nach § 14 oder 53 (vergl. § 92) bestimmt und aus deren Menge die des im Mineral enthaltenen Schwefels berechnet.

Um das Zink, welches in dem ungelösten Rückstande enthalten ist, quantitativ zu bestimmen, löst man denselben in verdünnter Salzsäure, verdünnt mit Wasser, und fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas die Metalle der fünften und sechsten Gruppe aus, filtrirt diese ab, übersättigt das Filtrat mit essigsäurem Natron und bestimmt dann das Zink wie in den beiden vorigen Paragraphen angegeben.

Will man den Schwefel-Gehalt der Blende unberücksichtigt lassen, so kann man das fein geriebene, getrocknete Mineral mit starker Salpetersäure digeriren, nach vollständiger Zersetzung ab-

filtriren, den ungelösten Rückstand (Kieselsäure, Schwefel, schwefelsaures Bleioxyd etc.) gehörig auswaschen, und mit dem Filtrat dann weiter, wie vorher angegeben, verfahren.

§ 96.

Bleiglanz.

Da der Werth des natürlich vorkommenden Schwefelbleies zum Theil von seinem Silber-Gehalt abhängig ist, so hat man bei der Analyse desselben darauf Rücksicht zu nehmen.

Man bringt eine gewogene Menge (8—10 Grm.) des fein gepulverten Erzes in eine geräumige Kochflasche, übergiesst darin dasselbe mit starker, chlorfreier Salpetersäure und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Ist dabei die Masse nicht vollkommen weiss geworden, so hat man nochmals mit Salpetersäure abzdampfen, und dies so oft, bis keine schwarzen Punkte mehr in der Masse zu sehen sind.

Nach vollständiger Oxydation wird die Masse mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, darauf filtrirt, der Niederschlag auf dem Filter mit schwefelsäurehaltigem Wasser gehörig ausgewaschen, und im Filtrat das Silber nach § 47 bestimmt.

Um das Blei im Rückstande zu ermitteln, wird derselbe in ein Becherglas gespült, darauf mit einer concentrirten Lösung von kohlen-saurem Natron übergossen und 5—10 Minuten gekocht. Hierbei wird das schwefelsaure Bleioxyd in kohlen-saures Salz verwandelt. Man filtrirt letzteres ab, wäscht gut aus und bestimmt es nach § 8; oder löst es in Salpetersäure*), übersättigt mit essig-saurem Natron und bestimmt das Blei in dieser Lösung nach § 27.

Anstatt das schwefelsaure Bleioxyd erst in kohlen-saures zu ver-wandeln, kann man es auch in viel essig-saurem oder basisch wein-saurem Ammoniak lösen, darauf mit chrom-saurem Kali das Bleioxyd ausfällen und nach § 27 bestimmen. Oder man verfährt nach der allgemeinen Trennungs-Methode (§ 64 und 65) und digerirt unter Zusatz von essig-saurem Ammon mit doppelt-chrom-saurem Kali.

Bei sehr silberarmem Bleiglanz ist es zweckmässig, das fein gepulverte Mineral mit seinem vierfachen Gewicht wasserfreier Soda

*) Es muss vollständige Lösung des Bleies erfolgen, widrigenfalls man entweder nicht lange genug mit der kohlen-sauren Natron-Lösung gekocht, der nicht genügend ausgewaschen hätte.

und der Hälfte seines Gewichtes Salpeter in einem hessischen Tiegel bei heller Rothgluth zu schmelzen. Es bildet sich dadurch ein Regulus, welcher nach dem Erkalten ausgehämert und in mässig starker Salpetersäure gelöst werden kann.

Aus dieser Lösung fällt man durch Schwefelsäure das Blei, filtrirt und bestimmt im Filtrate das Silber wie vorher.

§ 97.

Kupfererze.

Zur Verhüttung des Kupfers dienen eine Anzahl Erze, welche aber nur selten eine reine Kupfer-Verbindung enthalten, sondern stets mit anderen Substanzen (Schwefel- und Arsenmetallen, kohlen-saurem und phosphorsaurem Kalk, Thon etc.) verunreinigt sind. Da aber das Kupfer das werthvollste von den unedlen Metallen ist, so ist es natürlich, dass selbst solche Erze sich zur Verhüttung derselben eignen, welche einen weit niedrigeren Metall-Gehalt besitzen, als dies bei der Bearbeitung der Eisen-, Blei- und Zinkerze zulässig erscheint. So wird z. B. sehr häufig ein Mineral verhüttet, welches kaum 10% Kupfer enthält, wogegen schon ein Eisenerz von 18% Eisen-Gehalt die Verhüttungs-Kosten nicht mehr trägt.

Dieser Umstand ist auch für die Analyse der Kupfererze von Bedeutung; denn es ist natürlich, dass die Untersuchung um so einfacher und rascher ausführbar, je reiner die zu prüfende Substanz selbst ist. Jedoch bietet das Kupfer glücklicherweise mehrere ganz besondere Reactionen, welche die Scheidung desselben von anderen Metalloxyden wesentlich erleichtern. Wir werden bald sehen, in welcher Weise diese Eigenthümlichkeiten bei den verschiedenen Kupfererzen benutzt werden können; zuvor will ich aber die wesentlichsten Verbindungen, in denen das Kupfer in seinen Erzen enthalten ist, genauer bezeichnen.

Die Kupfererze zerfallen lediglich in zwei Klassen: in oxydische und geschwefelte Erze. Erstere enthalten das Kupfer in Verbindung mit Sauerstoff (Oxydul oder Oxyd) und mehr oder weniger auch an mineralische Säuren gebunden.

Letztere dagegen bestehen lediglich aus Schwefelmetallen (sind also eigentlich frei von Sauerstoff) und unter diesen Schwefel-Verbindungen ist gewissermaassen die des Kupfers die hervorragendste oder werthvollste. Sehr häufig sind die geschwefelten Kupfererze auch arsenhaltig, ja man könnte diesen (insofern in einigen das

Arsen an Stelle des Schwefels tritt) eine besondere Abtheilung auch in analytischer Beziehung einräumen. Da aber die Untersuchungsmethode der arsenhaltigen Kupfererze im Wesentlichen der der geschwefelten sehr ähnlich ist; beide aber wiederum anders als die oxydischen Erze behandelt werden, so genügt es für Alle, nur die oben genannten zwei Hauptklassen der Kupfererze, als die analytisch heterogensten, beizubehalten.

Die wesentlichsten Kupferoxyd-Verbindungen, welche verhüttet werden, sind:

Rothkupfererz (Kupferoxydul),

Kupferlasur und Malachit (basisch kohlen-saures Kupferoxyd) und

der Phosphorochalcit ($3\text{CuOPO}^5 + 3\text{CuOHO}$).

Die natürlichen Schwefel-Verbindungen, aus denen das Kupfer gewonnen wird, enthalten, wie bemerkt, neben Schwefelkupfer meist noch viele andere Schwefel- und Arsen-Verbindungen, in mehr oder minder grosser Menge und sind, wie z. B. in den mansfeldschen Kupferschiefen, auch noch von viel kohlen-saurem Kalk, Gips, Thon etc. begleitet. Man bezeichnet die Schwefelkupfer-Verbindungen nach ihrer mineralogischen und chemischen Beschaffenheit als:

Kupferglanz (Cu^2S),

Kupferkies ($\text{CuS} + x\text{FeS}$),

Buntkupfererz ($\text{Cu}^2\text{S} + x\text{FeS}$) und

Fahlerz (eine Verbindung von Schwefelarsen und -Antimon mit Schwefelkupfer und kleineren Mengen anderer Schwefel-metalle).

Bei allen Untersuchungen der Kupfererze tritt die Frage nach deren Kupfer-Gehalt in den Vordergrund; erst in zweiter Linie kann die Ermittlung ihres Schwefel-, Arsen- oder Phosphorsäure-Gehalts zur Geltung kommen.

Da auch manche Kupfererze etwas Silber, ja selbst Spuren von Gold enthalten, so wird zuweilen eine Silber-Bestimmung erforderlich werden. Die Bestimmung der anderen, das Kupfer begleitenden, Metalle ist dagegen meistens entbehrlich.

Enthält das kupferhaltige Erz nur oxydische Kupfer-Verbindungen, so bestimmt man in einer feingeriebenen und gewogenen Probe desselben das Kupfer sehr einfach in folgender Weise.

Man übergiesst die Erz-Probe mit ziemlich starker Salzsäure und erwärmt so lange, bis fast alles, einen unbedeutenden weissen Rückstand (Kiesel-erde und Thon) ausgenommen, gelöst ist. Darauf

wird filtrirt. Das Filtrat wird mit kohlensaurem Natron zur Abstumpfung der Säure versetzt, und dann schwefligsaures Natron zugefügt. Man kocht nun so lange, bis fast alles Eisen zu Chlorür reducirt ist, lässt erkalten, setzt noch etwas schwefligsaures Natron hinzu, und fällt durch Rhodankalium alles Kupfer als Kupfer-rhodanür aus.

Nach gutem Absetzen wird filtrirt und der Niederschlag so lange ausgewaschen, bis das Ablaufende mit Ferridcyankalium-Lösung (rothem Blutlaugensalz) keine Blaufärbung mehr erzeugt. Darauf bringt man das Kupfer-rhodanür vom Filter in eine Aetzkali-Lösung. Erwärmt es damit zum Kochen, filtrirt das sich rein roth abscheidende Kupferoxydul ab und wäscht es so lange mit heissem Wasser aus, bis eine Filtrat-Probe Eisenchlorid-Lösung nicht mehr röthet. Das Kupferoxydul wird dann in schwefelsaure Eisenoxyd-Lösung eingetragen, und das Kupfer durch Chamäleon-Titrirung nach § 22 ermittelt.

Noch kürzer kann man in folgender Weise verfahren: Man löst das Erz, sofern es Blei enthält, nicht in Salzsäure, sondern in Schwefelsäure, filtrirt das Bleisulfat ab, stumpft mit Ammoniak die freie Säure etwas ab, fügt so viel mit Salmiak versetzte Zinnchlorür-Lösung hinzu, dass ein Tropfen der Flüssigkeit mit angesäuertes Rhodankalium-Lösung keine Rothfärbung mehr hervorbringt, und fällt durch Iodkalium alles Kupfer als Cu^2I aus. Indem man letzteres so lange mit Salmiak-Lösung auswäscht, bis das Durchlaufende Chamäleon-Lösung nicht mehr entfärbt, und dann mit überschüssigem schwefelsauren Eisenoxyd bis zur gänzlichen Vertreibung allen Iods kocht, kann man in der erkalteten Flüssigkeit das Kupfer durch Chamäleon nach § 22 bestimmen.

War Silber zugegen, so befindet sich dieses, wenn vor dem Filtriren des Bleisulfats etwas Salzsäure zugesetzt wurde, im unlöslichen Rückstande. Man erwärmt diesen mit Salpetersäure; übersättigt mit Ammon und filtrirt. Aus dem ammoniakalischen Filtrat fällt man durch Schwefelwasserstoff das Silber als AgS aus, löst es in chlorfreier Salpetersäure und bestimmt das Silber nach § 47.

Enthalten die oxydischen Kupfererze kein Blei, so kann man ebenso gut Salzsäure anstatt Schwefelsäure zur Auflösung anwenden; bei Anwesenheit von Silber ist aber die Auflösung in SO^3 mit Zusatz von etwas Salzsäure geeigneter, weil Chlorsilber in den Chloriden und in freier Salzsäure merklich löslich ist. Soll im Phosphorochalcit auch die Phosphorsäure bestimmt werden, so

löst man in Salzsäure, fällt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Kupfer nebst den Metallen der fünften und sechsten Gruppe aus und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit etwas Eisenchlorid und kohlensaurem Natron (um die freie Säure abzustumpfen), übersättigt dann kochend mit essigsaurem Natron, und fällt alle Phosphorsäure nebst Eisenoxyd aus. Man kann nun entweder den abfiltrirten Niederschlag in Salzsäure lösen, die Lösung mit Weinsäure versetzen und mit Ammon übersättigen (wobei keine Fällung eintreten darf, sonst fehlt es an Weinsäure) und hierauf durch Bittersalz alle Phosphorsäure ausfällen und nach § 50 mittelst Uran bestimmen; oder durch Kali nach der in § 57 beschriebenen Weise die Phosphorsäure vom Eisenoxyd trennen und dann im Filtrat titriren.

Bei der Bestimmung des Kupfers in schwefelhaltigen Erzen kann man sehr ähnlich verfahren, wenn dieselben durch Aufschliessung mit 5 Theilen chloressigsaurem Kali, 4 Theilen kohlensaurem Natron und 3 Theilen Kochsalz erst in Oxyde übergeführt worden sind.

Man mengt also eine gewogene, fein geriebene Probe des Erzes mit 5 Theilen KOCIO^5 , 4 Theilen NaOCO^2 und 3 Theilen NaCl in einem Porzellantiegel gut durcheinander; erhitzt langsam zum Glühen, und sobald die Masse ohne Schäumen fließt, lässt man erkalten. Sollte die Aufschliessung nicht gänzlich erfolgen, so kann man während des Schmelzens ein paar Körnchen chloressigsaures Kali hinzufügen. Die Schmelze kann dann entweder erst mit kochendem Wasser ausgewaschen und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmt werden, oder man löst (was jedoch weniger zu empfehlen) die ganze Masse in Salzsäure, kocht, bis alles, mit Ausnahme eines unbedeutenden weissen Rückstandes, aufgelöst ist; setzt zur Entfernung von Blei noch etwas schwefelsaures Natron hinzu, filtrirt, und bestimmt im Filtrat das Kupfer als Iodür oder Rhodanür, wie eben erörtert wurde. War Silber zugegen, so befindet es sich auch hier wieder im unlöslichen Rückstande, den man mit Salpetersäure und Ammoniak etc., wie bereits beschrieben, behandeln und bestimmen kann.

Die Aufschliessung des Erzes mit der Salz-Mischung geht in 10 Minuten sehr vollständig von Statten und gewährt der sonst üblichen Methode der Auflösung durch Königswasser gegenüber durch Geruchlosigkeit und totale und rasche Zersetzung besondere Vortheile. Man achte nur darauf, dass man das Verhältniss der Salzgemische 5:4:3, welches nicht dasselbe wie zu der Oxydation des Schwefelkieses ist, möglichst festhalte; weil, wie ich fand, gerade

diese Mischung die vollständigste Zersetzung herbeiführt, ohne eine explosionsartige Gasentwicklung zu veranlassen. Wie Fahlerz zu behandeln, davon wird in § 100 die Rede sein.

§ 98.

Zinnerze.

Die Analyse der Zinnerze ist, da sie nur auf die Ermittlung des Zinn-Gehaltes abzielt, ziemlich einfach. Man mengt das zerriebene Mineral mit seinem sechsfachen Gewicht einer Mischung von gleichen Theilen wasserfreiem kohlen-sauren Natron und Schwefelblumen, und erhitzt das Ganze in einem bedeckten Porzellantiegel zum Schmelzen. Sobald aller freier Schwefel verbrannt ist, wird erkalten gelassen und die Schmelze in heissem Wasser gelöst. War das Zinnerz sehr rein, wie dies bei dem Stromzinn der Fall ist, so löst sich fast alles auf. Jedenfalls muss aber filtrirt werden. Das Filtrat enthält alles Zinn als Zinnsulfid-Schwefelnatrium. Man kocht dasselbe mit Brom oder Bleichnatron, um den grössten Theil des Schwefels zu oxydiren, setzt dann etwas Schwefelammonium zu und säuert hierauf mit Salzsäure an (wodurch das Zinnsulfid nebst freiem Schwefel niedergeschlagen wird) und filtrirt. Den Niederschlag auf dem Filter wäscht man erst mit Salmiak-Lösung, dann mit Schwefelkohlenstoff aus, um den freien Schwefel möglichst zu entfernen. Den Schwefelkohlenstoff lässt man auf dem Filter möglichst verdunsten und bestimmt dann das Zinnsulfid durch Auflösen in Eisenchlorid nach § 30. Sollte das Zinnerz wägbare Mengen von Antimon und Arsen enthalten haben, so muss die Trennung dieser drei Körper in den Schwefel-Verbindungen nach § 58 vorgenommen werden. Die Aufschliessung des Minerals durch Schwefelalkalien ist die leichteste und empfehlenswertheste, während die sonst gebräuchliche durch Aetzkali bei weitem schwieriger erfolgt.

§ 99.

Zinnober.

Der Zinnober ist, wie bekannt, eine Verbindung von Schwefel mit Quecksilber und dient zur Gewinnung des flüssigen Metalles. Bei der Analyse desselben ist natürlich das Hauptaugenmerk auf seinen Quecksilber-Gehalt zu richten; eine Bestimmung des Schwefels wird hierbei weniger von Wichtigkeit sein.

Um das Quecksilber im Zinnober in Lösung zu erhalten, muss selbstverständlich die Verbindung oxydirt werden. Dies kann nun aber hier nicht nach der sonst so brauchbaren trocknen Methode (Schmelzen mit Salpeter etc.) geschehen, weil sonst das Quecksilber sich verflüchtigen würde; sondern man muss dazu eines der bald zu beschreibenden Verfahren auf nassem Wege anwenden.

Die Oxydation des fein zerriebenen Materials geht ziemlich leicht von Statten, wenn man dasselbe mit starker Salzsäure übergiesst und zeitweise einige Körnchen chlorsaures Kali zufügt; es gelingt so sehr häufig, dass nicht bloß alles Quecksilber, sondern auch der Schwefel so vollständig oxydirt werden, dass Alles gelöst wird.

Ein ebenso gutes und ziemliches geruchloses Verfahren der Oxydation des Schwefelquecksilbers besteht darin, dass man dasselbe mit ziemlich concentrirter Kalilauge längere Zeit auf etwa 80° C. erwärmt und dann Chlor einleitet. Statt des Chlors kann man sich aber ebenso gut und bequemer einer wässrigen Brom-Lösung bedienen, welche man allmählich zu der warmen kalischen Flüssigkeit zusetzt. Sobald auf diese Weise alles oxydirt ist, säuert man mit Salzsäure an, bis alles Quecksilber gelöst, filtrirt, und versetzt so lange mit schwefligsaurem Natron, bis die Flüssigkeit nach schwefeliger Säure riecht. Darauf fügt man Eisenvitriol-Lösung hinzu, übersättigt mit Natron, säuert nach einigen Minuten mit Schwefelsäure an, wobei alles Quecksilber als Chlorür oder Bromür ungelöst zurückbleibt. Den abfiltrirten Rückstand wäscht man mit schwefelsaurem Wasser so lange aus, bis er rein weiss geworden ist, und bestimmt darin das Quecksilber iodometrisch nach § 40.

Will man auch den Schwefel ermitteln, so hat man nur nöthig, die kalische bromirte Lösung vom Quecksilberoxyd-Niederschlage abzufiltriren, dann mit Salzsäure anzusäuern, den Chlor- respective Brom-Ueberschuss durch Ammon zu beseitigen, und mit Chlorbaryum die gebildete Schwefelsäure nach § 53 zu bestimmen.

§ 100.

Bestimmung des Arsens und Antimons in Erzen.

Arsen und Antimon kommen in den natürlichen Schwefelmetallen sehr häufig vor. Namentlich ist das Arsen im Fahlerz und fast in jedem Schwefelkiese, Kupferkiese, Bleiglanz, Zinkblende in grösseren oder kleineren Mengen enthalten.

Es kommen aber auch arsenhaltige Erze zur Verhüttung, in denen das Arsen die Hauptrolle spielt und der Gewinnung des damit verbundenen Metalles recht beträchtliche Schwierigkeiten in den Weg legt. Dies gilt besonders vom Kupfernickel (welches lediglich aus Arsen und Nickel besteht und daher zur Darstellung des letzteren verwandt wird) und vom Speiskobalt, CoAs, dem wichtigsten Kobalterz des Königreichs Sachsen. In diesen beiden Erzen tritt das Arsen in chemischer Verbindung mit Metall, also schwefelfrei auf; während die Fahlerze, welche zur Kupfer- und Silber-Gewinnung dienen, das Arsen als Schwefelarsen mit Schwefel, Kupfer, Silber, Eisen etc. verbunden enthalten. Es ist bemerkenswerth, dass das Vorkommen von Antimon neben Arsen mehr oder weniger von der gleichzeitigen Anwesenheit von Schwefel abhängig ist, insofern die Fahlerze zumeist, die Arsen-Metallerze (Speiskobalt) dagegen kaum oder doch nur wenig Antimon enthalten.

Es kann nun unter Umständen wichtig sein, ausser den werthvolleren Metallen auch den Arsen- oder Antimon-Gehalt eines Erzes zu ermitteln; und da diese Untersuchung etwas abweichend von den gewöhnlichen Arsen-Gehaltsbestimmungen ist, so soll sie hier beschrieben werden.

Weil Arsen und Antimon in den meisten ihrer Verbindungen in der Hitze etwas flüchtig sind, so ist auch hier, wie beim Aufschliessen des Zinnobers, das Verfahren auf nassem Wege empfehlenswerth; und zwar ist dann das im vorigen Paragraph beschriebene mittelst Aetzkali und Chlor oder Brom das zweckmässigste, weil selbst in erwärmter salzsaurer Lösung Arsen etwas verdampft. Man kann allerdings auch mit rauchender Salpetersäure aufschliessen; allein ich finde darin wegen der lästigen Dämpfe und der Bildung von unlöslichem schwefelsauren Bleioxyd (wenn das Erz Blei enthielt), sowie wegen der unvollständigen Oxydation des Schwefels gerade keine besonderen Vorzüge dieses Verfahrens vor dem in alkalischer Lösung. Es ist deshalb nur bei geringem Arsen-Gehalt zu wählen.

Die Aufschliessung in alkalischer Lösung durch Brom oder Chlor gelingt im Allgemeinen mit allen Schwefel-Verbindungen der Metalle der fünften und sechsten Gruppe und geht um so leichter vor sich, je negativer das Metall ist. Bei Arsen-Verbindungen mit Metallen der vierten Gruppe z. B. Arsenikalkies, Kupfernickel etc. ist diese Aufschliessungs-Methode um so empfehlenswerther, je arsenreicher die Verbindung ist, dagegen unzweckmässig, wenn Arsen im Vergleich zu dem damit verbundenen Metall (besonders Eisen) in ge-

ringerer Menge auftritt. In diesem letzteren Falle muss man deshalb zur Aufschliessung mit rauchender Salpetersäure, die man stets in kleinen Portionen zugiebt, seine Zuflucht nehmen. Jedenfalls ist das Erz recht fein zu pulverisiren, ehe man damit die eine oder andere Aufschliessungs-Methode vornimmt.

Nachdem das Erz aufgeschlossen worden, wird es durch Salzsäure unter Zusatz von Weinsäure, welche man direct zur kalischen Lösung zufügt, in Lösung gebracht. Hierbei wird ein grosser Theil Blei und alles Silber abgeschieden, welche, wenn es bedeutende Mengen sind, unter diesen Umständen abzufiltriren wären. Die klare Flüssigkeit kocht man mit schwefliger Säure, um das Arsen in AsO^3 zu verwandeln, leitet hierauf Schwefelwasserstoff ein, und fällt so Arsen, Antimon und die Metalle der fünften und sechsten Gruppe aus.

Die gefällten Schwefelmetalle lässt man gut absetzen, decantirt möglichst viel Flüssigkeit ab, übergiesst dann den Niederschlag mit concentrirter Salzsäure und erwärmt; es werden so fast alle Schwefelmetalle, mit Ausnahme des Schwefelarsens und des Schwefelkupfers, wieder gelöst. Das zurückbleibende Schwefelarsen wird darauf in $1\frac{1}{2}$ -fach kohlen saurem Ammon gelöst und nach § 63 weiter behandelt.

War Antimon zugegen, so befindet es sich mit anderen Metallen in der salzsauren Flüssigkeit und kann von diesen nach § 63 getrennt und bestimmt werden. Bei einiger Uebung gelingt es leicht, gleich von vornherein einen Niederschlag zu erhalten, welcher alles Arsen nebst wenigen anderen Metallen als Schwefel-Verbindung enthält. Man hat nämlich nur nöthig, die kalische Lösung recht stark mit Salzsäure anzusäuern, durch schweflige Säure zu reduciren und dann unter Erwärmung auf $50-60^{\circ}$ einen raschen Strom HS einzuleiten; es fällt dadurch alles Arsen nebst wenig anderen Metallen, nicht aber Zinn und Antimon oder Blei, Zink, Cadmium etc. Das gefällte Schwefelarsen kann dann wieder in der vorher beschriebenen Weise mit kohlen saurem Ammon von Kupfer getrennt und bestimmt werden.

Ist wie im Fahlerz Arsen neben viel Kupfer zu bestimmen, so kann man alles, oder den grössten Theil des Kupfers, aus der mit schwefligsaurem Natron versetzten salzsauren Lösung durch Rhodankalium ausfällen, ehe man Schwefelwasserstoff zur Abscheidung des Arsens einleitet.

Zur Bestimmung der anderen Metalle wird man mit derartigen Erzen recht gut nach der allgemeinen Basen-Bestimmungsmethode in § 65 verfahren können. Man löst zu diesem Zwecke zunächst das

Erz in starker Salpetersäure, filtrirt Unlösliches (welches aber rein weiss sein muss) wie Thon, Kieselsäure etc. ab, leitet in das verdünnte Filtrat heiss Schwefelwasserstoff und trennt in dem abgeschiedenen und ausgewaschenen Niederschlage die Schwefel-Verbindungen der Metalle der fünften und sechsten Gruppe durch Schwefelammonium. Die zurückbleibenden Schwefel-Verbindungen der fünften Gruppe löst man in Salpetersäure und bestimmt diese dann, so wie die Metalle der vierten Gruppe, welche vorher in der sauren Lösung blieben, nach § 65.

§ 101. •

Quantitative Analyse einiger Metall-Legirungen.*a) Kupfer-Zinklegirungen.*

(Messing, Tombak.)

Man behandelt die etwas ausgehämmerte oder gewalzte Legirung mit nicht zu starker Salpetersäure und erwärmt gelinde. Sollte sich nicht Alles lösen und ein weisser Rückstand (Zinnoxid) bleiben, so wird dieser abfiltrirt.

Die Lösung wird dann mit Chlorammonium versetzt und mit Ammoniak übersättigt, wobei etwa vorhandenes Blei oder Eisen gefällt wird. Nachdem letzteres abfiltrirt, wird die Hälfte der angesäuerten Lösung nach § 22 auf ihren Kupfer-Gehalt geprüft.

Zur Ermittlung des Zink-Gehaltes der anderen Hälfte der salzsauren Lösung fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff alles Kupfer aus; filtrirt, übersättigt das Filtrat mit essigsaurem Natron, leitet wieder Schwefelwasserstoff ein und bestimmt das gefällte Schwefelzink nach § 30.

Statt dessen kann man auch nach § 65 verfahren und zunächst Kupfer als Rhodanür niederschlagen, abfiltriren und im Filtrat nach Zusatz von essigsaurem Natron Zink mit HS fällen und bestimmen.

b) Kupfer-Zinnlegirungen.

(Bronze, Kanonenmetall, Rothguss.)

Man oxydirt die Kupfer-Zinnlegirungen mit mässig starker Salpetersäure unter Erwärmen. Es geht hierbei das meiste Kupfer in Lösung über, während das Zinn vollständig als Oxyd ungelöst bleibt.

Das Auflösen von Metallen oder Schwefel-Metallen in Salpetersäure oder Königswasser geschieht am besten in einem kleinen

Glaskolben, den man mit einem mit Gasleitungsröhre versehenen Kautschukstopfen verschliesst, und die sich entwickelnden Gase in eine zweihalsige (Woulf'sche) Flasche, in welcher sich Kalkmilch befindet, und auf deren einem Halse eine mit Holzkohlenstückchen gefüllte Röhre befestigt ist, leitet. Diese Einrichtung von Mohr*) kann auch sehr gut zur Ableitung von Schwefel-Wasserstoffgas dienen und gewissermaassen den in den Laboratorien üblichen Glaskasten mit Abzug ersetzen.

Nachdem die Lösung filtrirt, wird der Zinnoxyd-Rückstand, welcher noch ziemlich bedeutende Mengen Kupfer enthalten kann, mit mehrfach Schwefelnatrium oder Schwefelleber, wobei man auch noch Schwefelblumen zufügen kann, mehrere Stunden digerirt.

Es wird auf diese Weise alles Zinn als Sulfid gelöst, während schwarzes Schwefelkupfer zurückbleibt. Man filtrirt, wäscht den Rückstand mit verdünnter Schwefelnatrium-Lösung gehörig aus, löst ihn darauf in Salpetersäure, und fügt diese Lösung der anderen, durch Salpetersäure erhaltenen, hinzu.

Die kupferhaltige Flüssigkeit wird darauf weiter nach § 22 behandelt, und das Kupfer als Iodür oder Oxydul bestimmt.

Die zinnhaltige Schwefelnatrium-Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, das dadurch ausgefällte Zinnsulfid abfiltrirt, und nach dem Auswaschen mit Salmiak und Schwefelkohlenstoff in eine (freies Chlor nicht enthaltende) Lösung von Eisenchlorid gebracht und nach § 30 bestimmt.

Noch bequemer gelangt man zum Ziele, wenn man die Legierung in Salzsäure unter Zusatz von KOCIO^5 vollständig löst, dann mit dem gleichen Volumen fünffach verdünnter Salzsäure versetzt, kocht, und heiss durch HS alles Kupfer zinnfrei ausfällt, welches nach dem Abfiltriren und Auflösen in Salpetersäure nach § 22 bestimmt wird. Im Filtrat wird nach Abstumpfung der freien Säure mit Ammon das Zinn durch HS als SnS^2 niedergeschlagen und nach § 30 ermittelt.

Statt dessen kann man auch die Lösung mit Ammon abstumpfen und mit gelbem (mehrfach) Schwefelammonium übersättigen, wodurch alles Kupfer gefällt wird, das Zinn aber vollständig gelöst bleibt und aus dem Filtrat durch schwaches Ansäuern mit Salzsäure als SnS^2 niedergeschlagen und nach § 30 bestimmt werden kann.

*) Vgl. Mohr: „Vorrichtung zum Binden lästiger Gase.“ Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie. XII. Jahrgang. 2. Heft.

c) *Kupfer-Zink-Nickellegirungen.*

(Neusilber, Argentan.)

Nachdem die gewogene Legirung in Salpetersäure gelöst ist, wird die freie Säure durch Ammoniak etwas abgestumpft; darauf erwärmt, Schwefelwasserstoff eingeleitet, und dadurch alles Kupfer ausgefällt. Man filtrirt, löst den Niederschlag in Salpetersäure, oder Salzsäure unter Zusatz von Brom oder chloresurem Kali, und bestimmt das Kupfer in dieser Lösung nach § 22.

Die vom Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit wird mit essigsaurem Natron übersättigt, und das Zink heiss durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt. Da hierbei, namentlich wenn die Lösung nicht stark essigsauer war, häufig auch etwas Schwefelnickel sich niederschlägt, so ist es erforderlich, den Niederschlag, falls er nicht weiss erscheint, nach dem Abfiltriren nochmals in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure zu lösen, dann wieder mit essigsaurem Natron zu übersättigen und nochmals durch Schwefelwasserstoff das Zink auszufällen (vgl. auch Anm. v. S. 182.)

Man filtrirt wieder und giesst beide Filtrate (welche das Nickel enthalten) zusammen. Der Schwefelzink-Niederschlag wird nach § 30 weiter bestimmt.

Das noch in Lösung befindliche Nickel wird nach § 24 als $Ni^{2}O^{3}$ ermittelt.

Auch hierbei können wir sehr gut nach § 65 verfahren und das Kupfer durch Zusatz von schwefligsaurem Natron und Rhodankalium zunächst aus saurer Lösung, als Rhodanür, fällen, den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag dann durch Kochen mit Aetzkalilauge in Kupferoxydul verwandeln und letzteres nach § 22 bestimmen. Zink und Nickel im Filtrat werden dann, wie angegeben, ermittelt.

d) *Kupfer-Silberlegirungen.*

(Silberne Geräthschaften und Silber-Münzen.)

Zur Bestimmung dieser beiden Metalle in Legirungen kann man folgenden Weg einschlagen.

Man löst eine gewogene Quantität der Legirung in reiner chlorefreier Salpetersäure, verdünnt darauf mit Wasser, fügt Salzsäure hinzu, und fällt dadurch alles Silber als Chlorid aus. Wegen des besseren Absetzens des Niederschlages ist es hierbei gut, gelinde zu erwärmen und stark umzurühren.

Das Chlorsilber wird abfiltrirt, ausgewaschen und das kupferhaltige Filtrat nach § 22 auf seinen Kupfer-Gehalt geprüft.

Zur Ermittlung des Silbers kann man den bekannten Weg einschlagen. Man löst das Chlorsilber in Ammoniak, fällt es daraus durch Schwefelammonium als AgS , welches man nach dem Auswaschen in chlorfreier Salpetersäure löst und nach § 47 bestimmt.

Kommt es lediglich darauf an, schnell den Silber-Gehalt zu erfahren, so ist folgende Methode (die auch bereits in § 47 erwähnt wurde) dazu recht geeignet. Man fällt durch eine gemessene, aber überschüssige Menge $\frac{1}{10}$ -Normal-Kochsalz-Lösung alles Silber aus, übersättigt dann (ohne zu filtriren) das Ganze heiss mit chlorfreier kohlensaurer Kali-Lösung und filtrirt. Das Filtrat oder einen aliquoten Theil desselben versetzt man mit so viel essigsaurer Kalk-Lösung, bis ein Tropfen davon Curcuma-Papier nicht, oder doch nur unmerklich bräunt. Alsdann fügt man ein paar Tropfen einfach chromsaure Kali-Lösung hinzu und titrirt mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Silber-Lösung den in der Flüssigkeit enthaltenen Kochsalz-Ueberschuss; wodurch, wie leicht einzusehen, die Silbermenge gefunden wird.

e) *Blei-Antimonlegirung.*

(Lettern-Metall.)

Die für die Buchdrucker-Lettern angewandte Metall-Legirung, besteht aus Antimon und Blei; und zwar werden in der Regel 80 Gewichtstheile Blei mit 20 Gewichtstheilen Antimon zusammengeschmolzen. Da mithin in diesen Legirungen viel Blei mit verhältnissmässig wenig Antimon verbunden ist, und andere Metalle fehlen, so lässt sich folgende ziemlich einfache Methode zur quantitativen Bestimmung beider anwenden.

Man übergiesst die Legirung mit ziemlich starker Salpetersäure, fügt Weinsäure hinzu und erwärmt gelinde. Die Lösung erfolgt leicht. Darauf fügt man zu der etwas verdünnten Flüssigkeit Schwefelsäure hinzu und fällt dadurch den grössten Theil des Bleies aus, filtrirt, und versetzt das Filtrat erst mit etwas Ammoniak (um die freie Säure abzustumpfen), darauf mit (gelbem) Schwefelammonium im Ueberschuss, wodurch alles Antimon gelöst bleibt, während kleine Mengen von Bleisulfid mit Schwefel gemengt sich ausscheiden.

Nach dem Abfiltriren und gehörigem Auswaschen des Bleisulfids mit Schwefelammonium versetzt man das Filtrat mit Salzsäure im Ueberschuss.

Das dadurch gefällte Schwefelantimon wird abfiltrirt, in Salzsäure gelöst, und in dieser Lösung das Antimon direct nach § 35 iodometrisch bestimmt.

Der Rückstand von Schwefelblei wird in ein Becherglas gespült, mit starker Salpetersäure erwärmt, und nach einigem Abdampfen der Inhalt des Glases zu dem vorher erhaltenen Niederschlage von schwefelsaurem Bleioxyd zugefügt. Man kocht dann mit kohlen-saurem Kali, wodurch alles schwefelsaure Bleioxyd zer-setzt wird; filtrirt, löst den Rückstand in gemessener Normal-Salz-säure, fügt Glaubersalz hinzu und bestimmt das Blei alkalimetrisch nach § 8. Wenn es hinsichtlich der Blei-Bestimmung nicht auf die grösste Genauigkeit ankommt, so kann man die Untersuchung wesent-lich vereinfachen.

Man erwärmt die durch Salpetersäure und Weinsäure enthaltene Auflösung, fügt einige Stückchen schwefligsaures Natron hinzu und erhitzt so lange in einer Abdampfschale, bis der Geruch nach schwefliger Säure vollständig verflogen ist. Alsdann setzt man zur Ausfällung des Bleies etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu, lässt ein wenig absetzen und filtrirt. Das Filtrat enthält alles Antimon und Spuren von Blei; das Antimon jedoch als antimonige Säure, als welche es sich direct titriren lässt. Man übersättigt es deshalb, wie in § 35 angegeben, mit viel doppelt-kohlen-saurem Natron (wo-durch in Folge der anwesenden Weinsäure nichts gefällt wird) und titriert mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Iodlösung den Antimon-Gehalt.

Wenn man bei dieser Ausführungsweise darauf achtet, die schweflige Säure erst vollkommen wegzukochen, so dass die folgende Titri-rung dadurch nicht beeinflusst wird, so giebt sie, wie ich mich selbst überzeugt habe, ganz vorzügliche Resultate, die nur durch einen etwaigen geringen Arsen-Gehalt des Antimons ein klein wenig zu hoch ausfallen können.

f) Silber-Goldlegirungen.

Man schmilzt die Legirung, da sie weder durch Salpetersäure noch durch Königswasser vollständig gelöst wird, mit ihrem drei-fachen Gewichte Blei in einem Porzellantiegel. Der Regulus wird nach dem Erkalten zweckmässig etwas ausgehämmert, und dann mit chlorfreier Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht erwärmt. Sobald sich nichts mehr löst, wird decantirt; das zurückbleibende Metall, welches alles Gold mit etwas Silber enthält, gehörig ausgewaschen, und dann mit concentrirter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt. Auf diese Weise wird alles Silber gelöst, welche Lösung man nach vor-sichtigem Verdünnen zu der anderen hinzufügt.

Das zurückbleibende Gold wird getrocknet, gegläht und gewogen.

Die blei- und silberhaltige Lösung wird eventuell mit noch etwas Schwefelsäure versetzt, das ausgefällte Blei abfiltrirt, und im Filtrat das Silber nach § 47 bestimmt.

g) Platinlegirungen.

Das Platin wird ebenfalls, wenn auch seltener, zu Legirungen verwendet; da aber dieselben auf die verschiedenste Weise zusammengesetzt sein können, so will ich blos allgemein die Trennung des Platins von anderen Metallen der vierten und fünften Gruppe, sowie seine Bestimmung in solchen Legirungen angeben.

Man schmilzt die durch Hämmern, Walzen etc. etwas vertheilte Legirung mit ihrem vierfachen Gewicht doppelt-schwefelsauren Kalis zusammen, wodurch das Platin metallisch zurückbleibt, während die Metalle der vierten und fünften Gruppe in schwefelsaure Salze verwandelt werden. Durch Auswaschen mit heissem destillirten Wasser (schwefelsaures Bleioxyd mit basisch weinsaurem Ammoniak) trennt man das Platin von den anderen Metallen. Darauf wird es getrocknet, gegläht und gewogen.

Dieses Verfahren eignet sich auch zur Trennung des Goldes von anderen Metallen. Um diese beiden Körper von den Metallen der sechsten Gruppe (Arsen, Antimon, Zinn) zu trennen, erhitzt man dergleichen Legirungen in einem Strome von Chlorgas zum Glühen. Es verflüchtigen sich dadurch die Chloride von Arsen, Antimon und Zinn, während Platin und Gold metallisch zurückbleiben; oder man löst in Königswasser, sättigt die freie Säure etwas mit kohlsaurem Natron (nicht Kali oder Ammon) und fällt durch Oxalsäure erst das Gold aus. Zum Filtrat setzt man etwas Chlorwasser, um die Oxalsäure zu entfernen und fällt aus der eingedampften Lösung durch Salmiak und vier Volumen Alkohol das Platin aus, welches nach dem Glühen direct gewogen werden kann.

Legirungen von Gold und Platin löst man in Königswasser unter Erwärmen und verfährt dann ebenso.

§ 102.

Untersuchung der wesentlichen Beimengungen der gebräuchlichsten Metalle.

Die Metalle können fast nie Anspruch auf chemische Reinheit machen, ja es gehört mit zu den schwierigsten Aufgaben der syn-

thetischen Chemie, ein vollständig reines Metall darzustellen. Die gewöhnlichen Metalle gehören aber hinsichtlich ihrer Beimengungen nicht bloß in die Kategorie der Legirungen im weitesten Sinne, sondern können auch theilweise in Folge ihres Gehaltes an Schwefel, Arsen, Phosphor oder Kohle als Conglomerate eines Metalls mit seinem Sulfid, Phosphit etc. angesehen werden. Demnach kann man die Beimengungen der Metalle in zwei Hauptklassen theilen: in metallische und nichtmetallische.

Es ist erstaunlich, wie zahlreich oft die metallischen Beimengungen eines einzigen Metalles sein können. So hat man, oder will man gefunden haben, dass in dem Roheisen fast sämtliche metallische Elemente vorhanden sein können; kurz, mit Ausnahme der Alkalien und seltensten Stoffe, etwa Alles, was Metall im chemischen Sinne genannt wird. Natürlich sind derartige Analysen, wenn sie überhaupt beweisend sein sollen, wegen der Spuren der meisten dieser Beimengungen nur von rein wissenschaftlichem Interesse und können auch nur von hervorragenden Analytikern unternommen werden.

Es versteht sich deshalb von selbst, dass hier nur von den hervortretendsten Beimengungen der Metalle die Rede sein kann. Ja noch mehr, es soll nur eine allgemeine Anleitung zur Aufindung derselben gegeben, und die Bestimmung selbst (weil sie mit den bekannten Methoden zumeist zusammenfällt) nur angedeutet werden.

Halten wir zunächst fest, dass die Metalle Beimengungen nichtmetallischer und metallischer Natur enthalten können. Ein charakteristischer Unterschied beider liegt darin, dass erstere beim Auflösen des Metalls in Salzsäure oder Schwefelsäure als Wasserstoff-Verbindungen ganz oder theilweise sich verflüchtigen, letztere dagegen entweder ungelöst bleiben, oder mit dem Hauptmetall zugleich in Lösung übergehen. Dieser charakteristische Unterschied giebt uns schon einen Fingerzeig, dass für die nichtmetallischen Beimengungen eine Wasserstoff-Entwicklung vermieden werden muss, es sei denn, dass das betreffende Nichtmetall, wie z. B. Schwefel, hierbei vollkommen (als HS) verflüchtigt und dessen Gas leicht absorbirt werden könnte.

Da nun Arsen und Antimon diese Eigenschaft der Nichtmetalle, Wasserstoff-Verbindungen zu bilden, theilen, so müssen wir auch sie bei diesen Untersuchungen zu den Nichtmetallen zählen und ebenso in Betreff der Lösungsmittel behandeln.

Wegen der verhältnissmässig leichten Löslichkeit der Metalle in Säuren werden wir je nach der Natur des Metalls Salzsäure oder Salpetersäure anwenden können, um auch die metallische Beimengung zu ermitteln. Wir könnten deshalb namentlich zur Untersuchung des Zinks, Eisens und Zinnes Salzsäure anwenden, wodurch in der Wärme ausser dem Hauptmetall (bei Zink und Eisen) auch Eisen und Mangan als die wichtigsten metallischen Beimengungen in Lösung kommen, bei Zinn und Zink aber Blei ungelöst bleibt.

Auf diese Weise lässt sich z. B. die Mangan-Bestimmung, welche für den Werth des Eisens von Wichtigkeit ist, nach S. 288 leicht ausführen, ebenso die Eisen-Bestimmung im Zink durch directes Titiren der Lösung mit übermangansaurem Kali. Das Blei, welches bei Zinn und Zink grösstentheils von Salzsäure ungelöst bleibt, kann aus dem Rückstande mit Salpetersäure aufgenommen, aus der Lösung dann als Chromat oder Sulfat abgeschieden werden, ebenso auch die etwa vorher in Lösung gegangenen Bleispuren durch chromsaures Kali von Zink, oder Schwefelsäure und Alkohol von Zinn (wenn nur Chlorür zugegen) getrennt werden.

Die Metalle der Kupfergruppe sind meist in Salzsäure schwer oder unlöslich. Für sie wenden wir deshalb (also z. B. für Kupfer, Silber etc.) Salpetersäure als Lösungsmittel an, wodurch zumeist vollständige Auflösung erfolgt. Bleibt dennoch ein metallischer Rückstand, so nehmen wir ihn mit Königswasser auf. Die in Lösung gegangenen metallischen Beimengungen können zumeist, wie Silber, Blei und Wismuth (bei Kupfer) direct als Chloride oder Sulfate abgeschieden und dann bestimmt werden. Zinn kann durch Schwefelammonium von allen Metallen der vierten und fünften Gruppe getrennt, dann als Sulfid gefällt und falls nicht Antimon zugegen, direct nach § 30 titirt werden.

Wir sehen also, dass die Ermittlung der metallischen Beimengungen im Allgemeinen ähnlich als die Untersuchung der Metall-Legirungen, wovon im vorigen Paragraph die Rede war, ausgeführt werden können. Anders verhält es sich mit den Nicht-Metallen.

Hier müssen wir Lösungsmittel anwenden, welche die Bildung von Wasserstoff entschieden versagen, damit jede Möglichkeit einer Verfüchtigung des Nichtmetalls von vornherein abgeschnitten wird.

Solche Lösungsmittel sind die Halogene Iod und Brom in wässriger Lösung. Fast alle Metalle, ausser Blei und Silber werden von Bromwasser nach längerem Stehen in gelinder Wärme vollkommen gelöst. Ebenso auch alle Nichtmetalle (wozu wir hier das

Arsen und Antimon zählen), mit Ausnahme des Kohlenstoffs und des Siliciums, welche vollständig (Silicium beim Eindampfen als Kieselsäure) abgetrennt werden. Kohlenstoff, welcher lediglich im Eisen zu bestimmen ist, bleibt durch Auflösen des Eisens in Iodwasser (d. h. Wasser, in welches man etwas festes Iod geschüttet) vollkommen zurück, so dass er nach dem Abfiltriren und Auswaschen getrocknet und gewogen werden könnte. Da er jedoch meist mit Kieselsäure gemengt ist, so pflegt man ihn, nachdem er getrocknet und gewogen, in einem Strom Sauerstoffgas zu verbrennen und aus der Gewichts-Differenz nach der Verbrennung zu berechnen.

Uebrigens enthält das Eisen zweierlei Arten von Kohlenstoff, einen graphitischen, nicht eigentlich chemisch- und einen chemisch gebundenen, welcher sich beim Auflösen des Eisens in Salzsäure oder Schwefelsäure als Kohlenwasserstoff verflüchtigt. Auf die vorige Weise erhält man die Menge des Gesamt-Kohlenstoffs. Löst man aber eine zweite Eisenprobe in Schwefelsäure, so dass sich der gebundene Kohlenstoff verflüchtigt, so erhält man als Rückstand die Menge des Graphits, den man nach scharfem Trocknen und Wägen auch in Sauerstoff verbrennen kann.

Die anderen Nichtmetalle, ausser Kohlenstoff und Silicium, gehen, wie schon bemerkt, beim Behandeln des Metalls mit Bromwasser in Lösung über, indem sie Sauerstoffsäuren bilden. So entsteht aus einer Beimengung von Schwefel, durch Bromwasser Schwefelsäure; aus Phosphor Phosphorsäure; aus Arsen und Antimon die betreffenden Säuren mit höchstem Sauerstoff-Gehalt. Die Oxydation des Schwefels gelingt vergleichsweise am schwierigsten und da man im Stande ist, aus den Metallen der vierten Gruppe, falls sie Schwefel enthalten, denselben durch Schwefelsäure vollkommen als HS zu verflüchtigen und durch Einleiten in ammoniakalische Zinkvitriol-Lösung als Schwefelzink abzuscheiden und zu bestimmen, so ist dies in solchen Fällen (also für die Schwefel-Ermittelung im Eisen und Zink) meist einfacher.

Hat man die Nichtmetalle durch Bromwasser in Lösung gebracht, so kocht, oder noch besser, destillirt man in einer Retorte den grössten Theil des überschüssigen Broms ab und geht dann zur speciellen Untersuchung ihrer Säuren über. Schwefelsäure kann direct durch Chlorbaryum gefällt und als schwefelsaurer Baryt gewogen werden. Arsen und Antimon müssen durch Uebersättigen mit gelbem Schwefelammonium nebst Zinn und Phosphorsäure in Lösung gehalten, dann aus dieser Lösung durch Salzsäure als Sulfide

abgeschieden und nach § 63 von Zinn getrennt und bestimmt werden. Die Phosphorsäure bleibt dann allein im Filtrat, und kann nach Zusatz von essigsauerm Natron direct nach § 50 mit Uran titirt werden.

Anwendung der Maassanalyse auf die Bestimmung einiger organischer Substanzen und die Untersuchung des Wassers.

§ 103.

Essig-Untersuchung.

Der im Handel vorkommende Essig sowohl, als auch die reine Essigsäure können acidimetrisch sehr leicht auf ihren Säure-Gehalt geprüft werden. Bei der Untersuchung dieser Flüssigkeiten muss jedoch eine qualitative Prüfung erst darüber Aufschluss geben, ob dieselben nicht noch andere Säuren, wie Schwefelsäure etc., enthalten, wenn die Titirung nur die Essigsäure quantitativ ermitteln soll.

Die Bestimmung wird am genauesten in folgender Weise ausgeführt.

Eine gemessene oder gewogene Quantität des Essigs wird in ein Becherglas gebracht, etwas Lackmüstinktur zugefügt und dann so viel $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammonlösung aus einer Quetschhahnbürette zutitirt, bis die zu prüfende Lösung sich eben blau färbt. Man liest darauf die verbrauchte Ammonmenge an der Bürette ab und kann daraus die Menge der gefundenen wasserfreien Essigsäure berechnen; indem jeder CC. $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon 30 Mgrm. $C^4H^4O^4$ entspricht.

Für den Techniker genügt es in der Regel, zu wissen, wie viel Gewichtstheile kohlen-sauren Kalis von einer bestimmten Quantität Essig gesättigt werden, was jedoch keinesfalls so genaue Resultate als die Aetzammon-Titirung geben kann, weil verdünnte oder fast gesättigte Essigsäure das kohlen-saure Alkali kaum angreift.

Da manche Essige, wie Weinessig, Bieressig etc., schon an sich gefärbt sind, so ist für diese die Erkennung der überschrittenen Sättigung durch Lackmüstinktur nicht möglich; man wendet deshalb in solchen Fällen am besten Curcuma- oder allenfalls auch Lackmuspapier an; sobald ersteres sich bräunt oder rothes Lackmuspapier

eben blau wird, ist die Titrirung als beendet anzusehen. Die Reagenspapiere müssen hier, sowie bei allen Tüpfel-Analysen, mittels Filtrirpapier angefertigt sein.

Aus essigsäuren Salzen kann man durch Phosphorsäure alle Essigsäure unter Einleiten von Wasserdampf abdestilliren und dann alkalimetrisch bestimmen. Dieses Verfahren von Fresenius giebt ganz vorzügliche Resultate, auch wenn starke Mineralsäuren oder nichtflüchtige organische Säuren zugegen sind (vgl. auch § 21).

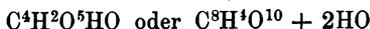
Die Bestimmung der in gefälschten Essigen vorkommenden Mineralsäuren (besonders Schwefelsäure) bietet keine Schwierigkeiten.*) Dagegen ist die Aldehyd-Untersuchung durch Titriren mit Chamäleon wohl qualitativ, aber nicht quantitativ zu empfehlen; weil etwa im Essig noch enthaltener Alkohol ebenfalls Chamäleon entfärbt. Man kann daher recht gut die Reinheit eines Essigs nach dieser Richtung hin aus der von ihm entfärbten Menge Probe-Chamäleon beurtheilen; den eigentlichen Gehalt an Aldehyd aber nur durch directe Destillation des neutralisirten Essigs ermitteln.

§ 104.

Weinsäure und Weinstein.

Die Weinsäure sowohl als deren saure Salze lassen sich mit grosser Genauigkeit quantitativ direct acidimetrisch bestimmen; vorausgesetzt, dass neben der Weinsäure nicht noch andere freie Säuren, welche Lackmustinktur röthen, zugegen sind.

Die krystallisirte Weinsteinsäure, welche nach der Formel



zusammengesetzt ist, sättigt ein Aequivalent Kali, so dass je 75 Gewichtstheile der ersteren 47 Gewichtstheilen KO oder 26 Gewichtstheilen NH^4O entsprechen.

Man verfährt zur Bestimmung der Weinsäure wie § 16 angegeben; doch kann man statt einer $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon- auch eine Normal-Kali-Lösung anwenden.

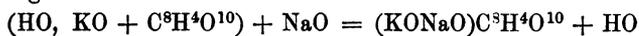
Sollte sich während des Titrirens ein Niederschlag von doppelt-

*) Die von Witz zur Titrirung von Mineralsäuren in Essig empfohlene Reaction des Methyl-Anilin-Violetts, dessen Farbe nur durch solche, nicht aber durch organische Säuren in grün übergeht, fand ich wohl zum qualitativen Nachweis nicht zu kleiner Schwefelsäure-Mengen, nicht aber zur Titrirung derselben geeignet, weil der Farbenwechsel an Schärfe viel zu wünschen übrig lässt.

weinsaurem Kali bilden, so war die Lösung nicht warm oder verdünnt genug. Man erhitze daher stärker, wodurch sowohl die Lösung des sauren Salzes, als auch dessen weitere Zersetzung durch Kali befördert wird. Will man diesem Uebelstande vorbeugen, so wende man statt Normal-Kali, Normal-Natronlösung an. Es entspricht von letzterer ebenfalls ein Aequivalent NaO, ein Aequivalent Weinsäure $C^4H^2O^6HO$.

Auch kann man irgend eine titrirte Lösung von annähernd normaler Stärke benutzen. 1 CC. $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon entspricht 37,5 Mgr. Weinsäure.

Zur Bestimmung des Weinsäure-Gehaltes im Weinstein ($KO + C^8H^4O^{10} + HO$) kann in ganz ähnlicher Weise verfahren werden. Das gewogene Salz wird in heissem destillirten Wasser gelöst, mit Lackmus gefärbt und dann durch Normal-Natronlösung bis zur blauen Farbe titirt. Da jedoch die Zersetzung des Weinsteines durch Natron unter Bildung von Seignettesalz nach folgender Gleichung



vor sich geht, also durch das Alkali nur die Hälfte der im Weinstein enthaltenen Säure neutralisirt wird, so entspricht hier schon ein Aequivalent NaO oder 31 Gewichtstheile zwei Aequivalenten oder 150 Gewichtstheilen krystallisirter Weinsäure ($C^8H^4O^{10}2HO$) im Weinstein.

Der rohe Weinstein enthält in der Regel Verunreinigungen von Kalk, welche ihn in heissem Wasser nicht ganz vollständig löslich machen; indess beeinträchtigt dies die Genauigkeit der Bestimmung nicht, weil der doppelt-weinsaure Kalk von Alkalien in gleicher Weise, wie das doppelt-weinsaure Kali zersetzt wird. Es ist jedoch oft der Fall, dass roher Weinstein sowohl saures, als neutrales Salz enthält, und darum eine rein acidimetrische Prüfung nicht der Gesamtweinsäuremenge entspricht. Man wird daher unter solchen Umständen stets eine Weinsäure-Bestimmung en bloc vornehmen müssen (wie dies in § 71 ausführlicher beschrieben wurde), da ja lediglich der Gehalt an Weinsäure den Werth derartiger Rohproducte bestimmt.

Häufig ist die Weinstein-Lösung farbstoffhaltig, und nach vollendeter Sättigung grün gefärbt. Da diese Färbung sehr scharf sichtbar wird, sobald die Titrirung beendet ist, vorher aber die Lösung roth erscheint, so kann man bei rohem Weinstein, welcher viel Farbstoff enthält, oft die Lackmustinktur ganz entbehren, und einfach bis zum Auftreten der grünen Farbe titiren; oder, wenn

man dies nicht will, Curcumapapier zur Erkennung der Endreaction benutzen.

Soll der Kalk-Gehalt des Weinstein's ermittelt werden, so ist es am einfachsten, folgendermaassen zu verfahren. Der Weinstein wird in Salzsäure gelöst, dann die Lösung mit oxalsaurem Ammon übersättigt und gekocht. Nach einigem Absetzen wird der Niederschlag von oxalsaurem Kalk abfiltrirt, letzterer mit heissem destillirten Wasser ausgewaschen und dann nach § 21 oxydimetrisch bestimmt.

§ 105.

Harn-Untersuchung.

Der Harn enthält eine sehr grosse Anzahl sowohl organischer, als unorganischer Substanzen, jedoch meist in sehr kleinen Mengen, und deshalb werden in der Regel nur seine drei wichtigsten Bestandtheile: Harnstoff, Kochsalz und Phosphorsäure quantitativ ermittelt. Da es indess bei einigen Krankheiten, namentlich bei der Zucker-Harnruhr, von Wichtigkeit ist, den durch sie im Organismus hervorgebrachten und im Harn sich ausscheidenden Traubenzucker zu ermitteln, so soll auch die Bestimmung des letzteren eingehender beschrieben werden.

1) Die Chlor-Bestimmung der im Harn enthaltenen Chlorometalle (hauptsächlich Chlornatrium) kann nicht durch Silber-Lösung geschehen, weil die organischen Substanzen und der Phosphorsäure-Gehalt des Harns die Erkennung der Endreaction stören. Dagegen ist das von Liebig entdeckte Verfahren, welches auf dem ungleichen Verhalten von Quecksilberchlorid und Quecksilberoxydsalzen zu Harnstoff beruht*), das einfachste und bis jetzt wohl auch zuverlässigste Mittel zur Kochsalz-Bestimmung im Harn.

Zur Ausführung dieses Verfahrens bedarf man einer normirten, möglichst neutralen Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd. Dieselbe wird am besten nach der zuerst von Dragendorff beschriebenen Methode angefertigt.

Eine gewogene Quantität reinen Quecksilberchlorids (Sublimat)

*) Quecksilberoxydsalze bilden mit Harnstoff weisse Niederschläge, Quecksilberchlorid nicht. Da aber bei einer Lösung von Chlormetall bei Zusatz eines Quecksilberoxydsalzes stets Chlorid entsteht, so kann der weisse Niederschlag erst dann eintreten, wenn alles Chlor des Chlormetalls an Quecksilber gebunden ist, und überschüssiges Quecksilberoxydsalz zugesetzt wird.

wird in destillirtem Wasser gelöst, die Lösung mit verdünnter Kalilauge versetzt, der Niederschlag von Quecksilberoxyd nach dem Auswaschen durch Decantiren und Filtriren in wenig chlorfreier Salpetersäure gelöst, und diese Lösung bis zur Syrupconsistenz abgedampft. Darauf wird die Flüssigkeit auf ein bekanntes Volumen gebracht und folgendermaassen normirt:

20 Cubikcentimeter einer Kochsalz-Probeflösung werden mit 3 Cubikcentimeter einer Harnstoff-Lösung, welche in 100 Cubikcentimetern 3 bis 4 Grm. Harnstoff enthält, versetzt, in einen Kolben gebracht. Darauf wird die in einer Ausgussbürette befindliche Quecksilber-Lösung zutitrirt, wobei beim jedesmaligen Einfallen des Tropfens ein durch Umschütteln leicht verschwindender, weisser Niederschlag von salpetersaurem Quecksilberoxydharnstoff entsteht. Sobald dieser Niederschlag nicht mehr verschwindet, ist die Analyse beendet, und es kann mithin der Wirkungswerth der Quecksilber-Lösung auf Chlor berechnet werden.

Mit Hilfe einer solchen probirten Quecksilber-Lösung wird das Chlor im Harn, welcher schon selbst Harnstoff enthält, quantitativ ermittelt, indem man zu einer gemessenen Quantität wiederum so viel Quecksilber-Probeflösung zutitrirt, bis der charakteristische weisse Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff-Quecksilberoxyd nicht mehr verschwindet.

2) Die Bestimmung des Harnstoffes wird in ganz ähnlicher Weise, als die Chlor-Bestimmung, nach Liebig ausgeführt.

Eine gleiche Menge Harn, als die, welche zur Chlor-Bestimmung diente, wird zur Entfernung der darin enthaltenen Phosphorsäure mit Barytwasser geschüttelt und dann durch Kohlensäure-Einleiten das freie Barythydrat gefällt. Hierauf wird filtrirt und das Filtrat mit Quecksilber-Probeflösung bis zum Eintritt der Trübung vorsichtig titrirt und die dazu verbrauchte Quecksilbermenge notirt. Dann wird weiter Quecksilber-Lösung hinzugefügt, bis man die dadurch entstehende Fällung eben noch erkennen kann; sobald dies schwierig wird, bringt man einige Tropfen der Flüssigkeit auf einem Uhrglase mit 1—2 Tropfen einer verdünnten (chlorfreien) Lösung von kohlensaurem Natron zusammen; sobald hierdurch eine röthliche Fällung entsteht, ist die Titrirung als beendet anzusehen, ist dies nicht der Fall, so wird der Inhalt des Uhrglases wieder zur Untersuchungsflüssigkeit zurückgespült.

War die Quecksilber-Probeflösung mit einer Flüssigkeit, welche eine bekannte, gewogene Menge Harnstoff (am besten 4 Grm. Harn-

stoff in 100 Cub.-Cent. destillirtem Wasser) enthält, in gleicher Weise verglichen werden, so ergibt die zur Harnanalyse verbrauchte Quecksilbermenge, nach Abzug der bis zum Eintritt der Fällung erforderlichen, den Harnstoff-Gehalt.

3) Die im Harn enthaltene Phosphorsäure wird am einfachsten in dem durch Füllen derselben mittelst ammoniakalischer Bittersalz-Lösung, nach zwölfstündigem Aussetzen erhaltenen, anfiltrirten Niederschlage nach § 50 bestimmt.

4) Der Harnzucker, sowie überhaupt der Traubenzucker, lässt sich mittelst einer alkalischen weinssuren Kupfer-Lösung ermitteln.

Die Darstellung dieser Kupfer-Lösung geschieht am einfachsten folgendermassen: 5 Grm. reinem Kupferviolett werden in 50 Cc. heissem Wasser gelöst, zur Lösung 25 Grm. reines Seignettesalz hinzugefügt, und dazu mit so viel Aetzatronlange versetzt, bis die Kupfer-Lösung klar, tiefblau und stark alkalisch ist. Diese Lösung darf sich im Sieden nicht verändern.

Zu dieser Flüssigkeit wird eine gemessene Quantität Harn (50 Cub.-Cent.) hinzugesetzt, und die Kupfer-Lösung zum Sieden erhitzt. Sobald der (durch den im Harn enthaltenen Traubenzucker hervorgerufene) Niederschlag von Kupferoxydul rein roth geworden ist, wird das Sieden unterbrochen und absetzen gelassen. Daran wird heiss filtrirt, der Niederschlag auf dem Filter mit heissem destillirten Wasser etwas ausgewaschen, alsdann in eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd (durch Auflösen von gefällttem reinem Eisenoxyd in Schwefelsäure dargestellt) gespült, und nach § 22 die Menge des Kupfers bestimmt.

Da ein Aequivalent Traubenzucker $C^{12}H^{12}O^{12}$ zehn Aequivalente CuO zu Oxydul reducirt, also fünf Aequivalente Cu^2O bildet, so ergibt die gefundene Menge des Kupferoxyduls die entsprechende des Traubenzuckers nach der Gleichung

$$\begin{aligned} \text{Kupferoxydul} \times 0,504 &= | \text{Traubenzucker.} \\ \text{oder das gefundene metall. Eisen} \times 0,643 &= | \end{aligned}$$

Enthält der Harn viel Harnsäure, so versetzt man ihn erst mit Bleiessig (basisch-essigsauerm Bleioxyd), filtrirt und behandelt das Filtrat in gleicher Weise mit Kupfer-Lösung. Die Zucker-Bestimmung kann auch mittelst des Polarisations-Instrumentes ausgeführt werden. Wie Harn- oder Traubenzucker durch Kupfer-Probe-lösung sich direct titriren lässt, ist im folgenden Paragraph beschrieben.

§ 106.

Zucker-Bestimmung.

Wir haben im vorigen Paragraph gesehen, dass sich Harnzucker oder Traubenzucker durch eine alkalische Kupfer-Lösung bestimmen lässt. Diese Ermittlung ist auch für Rohr- und Milchzucker anwendbar, wenn sie vorher durch Einwirkung starker Säuren in Traubenzucker umgewandelt wurden. Wiewohl die Zucker-Bestimmung in den Zuckerfabriken sehr bequem mit Hilfe des Polarisations-Instrumentes ausgeführt wird, so ist doch bei gefärbten Zucker-Lösungen (Syrupen, Melassen etc.) das optische Verfahren, wie Landolt in seiner schönen Arbeit über Zucker-Untersuchungen gezeigt hat, minder genau, als die Titrirung der invertirten (in Traubenzucker umgewandelten) Lösung mit Kupferprobe-Flüssigkeit.

Die Darstellung der alkalischen Probekupfer-Lösung, sowie überhaupt die Innehaltung gewisser Verdünnungsgrenzen ist jedoch hierbei von besonderem Einfluss auf die Genauigkeit der Resultate. Die Kupfer-Lösung stellt man in der Regel nur so stark, dass 10 CC. derselben 0,1 Grm. Traubenzucker entsprechen; die zuckerhaltige Flüssigkeit dagegen muss so verdünnt werden, dass sie nicht mehr als $\frac{1}{2}$ Procent Zucker enthält. Bei Einhaltung dieser Verhältnisse liefert die Methode ganz vorzügliche Resultate, was bei concentrirteren Lösungen nicht der Fall ist.

Damit je 10 CC. Kupfer-Lösung genau 100 Mgrm. Traubenzucker entsprechen, bereitet man dieselbe in folgender Weise.

Man wägt genau 69,278 Grm. reinen, gut krystallisirten Kupfervitriol ab und löst diese Menge unter Zusatz von ein paar Tropfen reiner Schwefelsäure in 400—450 CC. destillirtem Wasser durch Erwärmen auf. Diese Flüssigkeit bringt man in einen Literkolben und löst darin noch 200 Grm. reine Weinsteinsäure; übersättigt dann das Ganze mit concentrirter Natronlauge, bis alles klar gelöst ist und füllt schliesslich das Litergefäss bis zur Marke mit destillirtem Wasser. Die so erhaltene Kupfer-Lösung wird in einer, vor Licht durch eine Papphülle geschützten und mit Glasstöpsel verschlossenen Flasche aufbewahrt. Je 10 CC. derselben müssen genau 100 Mgrm. Traubenzucker bestimmen, wovon man sich durch folgende Prüfung überzeugt.

Man wägt genau 0,950 Grm. zerriebenen und bei 100° getrockneten reinen Zucker (weissen Candis) ab; löst in 150—200 CC. Wasser, fügt 10 Tropfen ziemlich starke reine Salzsäure hinzu und

erwärmt das Ganze eine halbe Stunde im Wasserbade auf 70—80° C, wobei man das verdampfende Wasser zeitweise ersetzt. Darauf neutralisirt man die Flüssigkeit nahezu mit kohlen-saurem Natron und verdünnt sie so weit, dass ihr Gesamtvolumen genau 200 C. beträgt. Es enthält dann jeder CC. genau 5 Mgrm. Traubenzucker, da 950 Mgrm. Rohrzucker 1000 Mgrm. Traubenzucker entsprechen.

Mit dieser Flüssigkeit füllt man eine in $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}$ CC. getheilte Quetschhahnbürette.

Nach diesen Vorbereitungen macht man erst eine Prüfung der Kupfer-Lösung auf ihre Haltbarkeit in der Siedehitze. Man kocht also einige Minuten lang 10 oder 20 CC. der Probelösung, wobei sie sich nicht trüben darf. Dies geschieht bei frisch bereiteten Lösungen auch fast nie, wogegen längere Zeit aufbewahrte und namentlich vor Licht ungeschützte alkalische Kupfer-Lösungen beim Kochen häufig Kupferoxydul abscheiden. In solchem Falle muss die Kupfer-Lösung frisch bereitet werden. Hat sich dagegen dieselbe als haltbar erwiesen, so ist sie zu den Titirungen geeignet.

Man bringt nun genau 10 oder 20 CC. der Kupfer-Lösung in ein Becherglas, fügt noch 40—50 CC. verdünnte Natronlauge hinzu, erwärmt bis auf 70°, und lässt alsdann unter weiterem Erwärmen allmählich die invertirte Zuckerlösung aus der Bürette zufließen. Man gewahrt dabei jedesmal eine Trübung, und je mehr man zusetzt, desto rascher setzt sich der Niederschlag, der allmählich von einer schmutzigbraunen in eine feuerrothe Farbe übergeht, ab. Sobald diese rothe Farbe des Niederschlages eintritt, unterbricht man das Erwärmen und lässt etwas absetzen. Erscheint die geklärte Flüssigkeit dann noch grünlichblau, so muss weiter titirt werden, wobei man wieder erwärmt; kurz, man muss so lange Zuckerlösung zusetzen, bis alles Kupfer zu Oxydul reducirt ist und die klare Flüssigkeit auch keinen Zucker enthält. Um diesen Punkt recht genau zu treffen, ist es am zweckmässigsten, nicht nach der Färbung der über dem rothen Kupfer-Niederschlage stehenden Flüssigkeit zu gehen, weil diese nur bei ganz reinen Zucker-Lösungen maassgebend wäre; sondern vielmehr die entstehende Trübung, welche die Zuckerflüssigkeit so lange mit der kupferhaltigen Lösung hervorbringt, als noch Kupferoxyd zugegen ist, zur Endreaction zu benutzen.

Hierbei ist folgende Weise zu manipuliren die zweckmässigste. Sobald die Flüssigkeit nahe dem Sieden ist, mässigt man die Flamme, so dass die Flüssigkeit immer noch eine Temperatur von

80—90° C. behält, ohne aber in wirkliches Sieden zu kommen. Darauf stellt man in das Becherglas einen etwa 6 Mgrm. breiten Glasstreifen, welcher die Stelle eines Glasstabes zum Umrühren vertritt.

Sobald nun die Flüssigkeit sich oben etwas geklärt hat, lässt man 2—3 Tropfen der Zuckerlösung an dem schief gestellten Streifen auf die Oberfläche herabgleiten und wartet, ohne umzurühren, ein paar Secunden; entsteht alsdann noch ein gelbgrünes Wölkchen, so muss weiter titirt werden. Man rührt also um, wartet ein paar Augenblicke, bis sich die Flüssigkeit wieder oberflächlich geklärt hat, und macht den Versuch von Neuem. Sobald keine Trübung mehr entsteht, ist die Titirung beendet. Diese zuerst von Mohr beschriebene Weise, die Endreaction bei dieser Titirung festzustellen, ist ganz vorzüglich, und gestattet auch mit gefärbten Zuckersäften sehr präcise Bestimmungen. Noch deutlicher ist die Erscheinung, wenn man statt des Glasstreifens einen dünnen Porzellanstreifen von gleicher Breite anwendet, indem alsdann bei der durchscheinenden weissen Masse das Auftreten der Trübung sehr prägnant hervortritt.

Wenn es sich bei dieser Prüfung herausstellt, dass zur Reduction von 20 CC. Kupfer-Lösung genau 40 CC. Zuckerlösung erforderlich sind, so hat die Kupfer-Probeflüssigkeit die verlangte Stärke; es entspricht also jeder Cubikcentimeter derselben 10 Mgrm. Traubenzucker.

Bei der Prüfung von Syrupen auf ihren Zucker-Gehalt verfährt man ebenso. Man invertirt also die stark (50fach) verdünnte Zuckerlösung durch $\frac{1}{2}$ stündiges Erwärmen im Wasserbade mit 10—15 Tropfen reiner Salzsäure; verdünnt so weit, dass ein Cubikcentimeter voraussichtlich nicht mehr als 5 Mgrm. Traubenzucker enthält, und titirt dann wie vorher.

Indem man so erfährt, wie viel Cubikcentimeter einer invertirten Zuckerlösung erforderlich sind, um ein bestimmtes Volumen (10, 20, 30 CC.) Kupfer-Lösung zu reduciren, ergibt sich die Menge des Traubenzuckers, und durch Multiplication des gefundenen Traubenzuckers mit $\frac{19}{20}$ die des Rohrzuckers.

Da auch Zuckersäfte zur Analyse kommen, worin festgestellt werden soll, wie viel Zucker darin als Traubenzucker und wie viel als krystallisirbarer enthalten ist, so kann, weil Rohrzucker auf alkalische Kupfer-Lösung nicht einwirkt, diese Frage ebenfalls

durch die Kupferprobe entschieden werden. Man bestimmt nämlich in einer gewogenen Quantität des Saftes ohne vorherige Inversion die Menge des Traubenzuckers in der beschriebenen Weise; darauf invertirt man in einer gleichen Menge sämmtlichen Zucker durch Salzsäure und bestimmt von neuem den Gehalt an Traubenzucker. Die Differenz Traubenzucker von beiden Titirungen mit $\frac{19}{20}$ multiplicirt, ergiebt dann die Quantität des krystallisirbaren Rohrzuckers, welcher in jeder Probe enthalten war.

Schliesslich sei erwähnt, dass die Titirung nicht umgekehrt geschehen darf und die Bestimmung des abgeschiedenen Kupferoxyduls mit schwefelsaurem Eisenoxyd und Chamäleon keinen ganz genauen Maassstab für den Zuckergehalt giebt; weil gar zu leicht etwas Kupferoxydul sich bei der Filtration höher oxydirt und so in Lösung kommt. Es scheint dies um so eher zu geschehen, je mehr unzersetztes Kupferoxyd noch in Lösung ist. Ich gebe daher der directen Titirung, als der einfacheren und genaueren Methode, entschieden den Vorzug. Aus gefärbten Syrupen kann man, nachdem sie verdünnt, vor der Inversion den Farbstoff durch Zusatz von 5—10 CC. Bleiessig abscheiden, und, nach Messung des Ganzen, mit einem aliquoten Theile des Filtrats weiter operiren.

§ 107.

G u a n o.

Bei der Untersuchung des Guanos, wie überhaupt der meisten thierischen Düngungsmittel, hat man vorzugsweise auf den Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure Rücksicht zu nehmen, weil diese beiden Stoffe lediglich den Werth des Düngstoffes bestimmen.

Ehe man jedoch zur eigentlichen Analyse übergeht, ist es zweckmässig, auch noch den Feuchtigkeits-Gehalt der Substanz zu ermitteln. Zu diesem Ende wird eine gewogene Menge Guano (jedoch mindestens 2 Grm.) im Exsiccator über Schwefelsäure so lange getrocknet, bis deren Gewicht constant geworden. Aus der Differenz des ursprünglichen Gewichts und dem nach dem Trocknen gefundenen ergiebt sich der Wassergehalt.

Von der getrockneten Substanz werden darauf zwei Portionen, jede von mindestens 1 Grm., abgewogen. Die eine Portion wird zur Bestimmung des Stickstoffs, die andere zu der der Phosphorsäure verwendet.

Zur Ermittlung des Stickstoffs mischt man die Probe mit

ihrem vierfachen Gewicht Natronkalk, und bringt sie in eine Verbrennungsröhre, an deren zugeschmolzenem Ende sich bereits etwas Asbest und eine Schicht Oxalsäure befinden. Auf die Substanz schichtet man dann noch etwas Natronkalk.

Nachdem durch Klopfen an der horizontal gehaltenen Röhre ein Kanal für den Durchgang der Gase gebildet worden, wird sie mit einem Kugelapparat, welcher mit gemessener Normal-Salz- oder Schwefelsäure gefüllt ist, wie in § 11 beschrieben, in Verbindung gesetzt und in einem Verbrennungs-Ofen langsam von vorn nach hinten erhitzt. Sobald man damit zu Ende gekommen, und sich keine Gasblasen mehr entwickeln, wird die Spitze abgebrochen und durch Saugen an dem Kugelapparat alles in der Röhre noch befindliche Gas in letzteren gebracht. Nach Entleerung desselben wird durch $\frac{1}{2}$ -Normal-Ammon der Säure-Ueberschuss gemessen und dadurch das durch die Glühung der Probe mit Natronkalk erzeugte Ammoniak bestimmt. Da aber je 17 Gewichtstheile NH^3 14 Gewichtstheile Stickstoff enthalten, so ergibt sich aus der gefundenen Ammoniakmenge auch der Stickstoff-Gehalt der Substanz.

Die Bestimmung der Phosphorsäure in der zweiten Probe geschieht am einfachsten folgendermaassen.

Man mischt dieselbe mit ihrem gleichen Gewicht Salpeter und dem doppelten an calcinirten kohlensaurem Kalinatron. Diese Mischung wird dann in einen Porzellantiegel gebracht und vorsichtig geglüht. Sobald die Masse rein weiss geworden ist und ruhig fliesst, wird erkalten gelassen, und der Rückstand in Salzsäure gelöst. Man erwärmt darauf, und filtrirt etwa ungelöst bleibenden schwefelsauren Kalk ab. Das Filtrat wird mit etwas Ammoniak zur Abstumpfung der freien Säure und mit essigsäurem Natron im Ueberschuss versetzt. Bildet sich dabei ein weisser Niederschlag (phosphorsaures Eisenoxyd), so kann man diesen, falls er sehr unbedeutend ist, unberücksichtigt lassen, ist er aber erheblicher, so muss er abfiltrirt werden. Die so erhaltene Flüssigkeit wird hierauf nach der in § 50 angegebenen Methode auf ihren Phosphorsäure-Gehalt titirt.

Soll in dem Niederschlage von phosphorsaurem Eisenoxyd ebenfalls der Phosphorsäure-Gehalt ermittelt werden, so löst man diesen in Salzsäure, reducirt mit schwefligsaurem Natron, übersättigt mit Kali und filtrirt. Im angesäuerten Filtrate bestimmt man dann die Phosphorsäure nach § 50. Da jedoch im phosphorsauren Eisenoxyd (wenn es thonerdefrei ist) sehr annähernd gleiche Gewichts-

Mengen von Fe^2O^3 und PO^5 enthalten sind, so dass sogar manche Chemiker den Niederschlag glühen und wägen, und die Hälfte seines Gewichtes für PO^5 betrachten, so kann man ihn auch in Schwefelsäure lösen, mit Zink das Eisen zu Oxydul reduciren und dann mit Chamäleon titriren. Es entsprechen dann je 56 Gewichtstheile metallischen Eisens 71 Gewichtstheilen PO^5 .

§ 108.

Gerbsäure.

Zur maassanalytischen Bestimmung der Gerbsäure sind ziemlich viele Methoden in die Oeffentlichkeit gekommen, von welchen jedoch folgende wegen ihrer grossen Einfachheit und Zuverlässigkeit am empfehlenswerthesten erscheint; um so mehr, als sie gestattet, die Gerbsäure-Lösung, selbst wenn sie noch andere organische Stoffe in nicht zu grosser Menge enthält, zu ermitteln. Dieses von Hammer entdeckte Verfahren beruht darauf, dass die specifischen Gewichte einer gerbstoffhaltigen Flüssigkeit vor und nach Entfernung der Gerbsäure dem Gerbsäure-Gehalt proportional sind. Seine Methode wird daher ohne alle Maassflüssigkeit nur mit Hilfe zweier specifischen Gewichts-Bestimmungen und einer Tabelle, welche den Gerbstoff-Gehalt nach dem specifischen Gewicht angiebt, ausgeführt.

Man verfährt dabei folgendermaassen:

Der zu bestimmende Gerbstoff wird in klare Lösung gebracht; zu diesem Zwecke werden vegetabilische Körper, wie Eichenrinde, Galläpfel etc., in welchen die darin enthaltene Gerbsäure ermittelt werden soll, fein zerschnitten und mit heissem destillirten Wasser, welches etwa das achtfache Gewicht der Substanz ausmacht, digerirt und filtrirt, der Rückstand etwas ausgewaschen, und die so erhaltene klare Lösung gewogen. Darauf bestimmt man das specifische Gewicht der Flüssigkeit mit Hilfe eines 10-Grm.-Fläschchen oder auch mit einem eigens dazu construirten Gerbstoff-Aräometer.

Alsdann wägt man einen Theil der Lösung, und zwar mindestens eben so viel, als man zu einer specifischen Gewichts-Bestimmung bedarf, in einem Glaskolben ab, und entfernt daraus den Gerbstoff durch thierische Haut. Letztere wendet man zweckmässig als Pulver (welches man durch Feilen reiner, ungegerbter Haut erhält und vor dem Versuche mit Wasser stark befeuchtet und aus-

presst) an. Von diesem Hautpulver wird der dritte Theil des Gewichts der gerbstoffhaltigen Substanz abgewogen.

Die so vom Gerbstoff befreite Lösung wird filtrirt und wiederum deren specifisches Gewicht bestimmt.

In folgender Tabelle ist der Gerbstoff-Gehalt von Lösungen von verschiedenem specifischen Gewicht, bei 15° C., angegeben.

Spec. Gewicht.	Gerbstoff-Gehalt in Gew.- ^o / ₁₀₀	Spec. Gewicht.	Gerbstoff-Gehalt in Gew.- ^o / ₁₀₀	Spec. Gewicht.	Gerbstoff-Gehalt in Gew.- ^o / ₁₀₀
1,0004	0,1	1,0072	1,8	1,0140	3,5
1,0008	0,2	1,0076	1,9	1,0144	3,6
1,0012	0,3	1,0080	2,0	1,0148	3,7
1,0016	0,4	1,0084	2,1	1,0152	3,8
1,0020	0,5	1,0088	2,2	1,0156	3,9
1,0024	0,6	1,0092	2,3	1,0160	4,0
1,0028	0,7	1,0096	2,4	1,0164	4,1
1,0032	0,8	1,0100	2,5	1,0168	4,2
1,0036	0,9	1,0104	2,6	1,0172	4,3
1,0040	1,0	1,0108	2,7	1,0176	4,4
1,0044	1,1	1,0112	2,8	1,0180	4,5
1,0048	1,2	1,0116	2,9	1,0184	4,6
1,0052	1,3	1,0120	3,0	1,0188	4,7
1,0056	1,4	1,0124	3,1	1,0192	4,8
1,0060	1,5	1,0128	3,2	1,0196	4,9
1,0064	1,6	1,0132	3,3	1,0200	5,0
1,0068	1,7	1,0136	3,4		

Indem man den beiden specifischen Gewichten entsprechenden Gerbstoff-Gehalt notirt, und den kleineren von dem grösseren abzieht, erfährt man aus der Differenz den procentischen Gerbstoff-Gehalt der Lösung, und kann daraus den Gerbstoff-Gehalt der abgewogenen Substanz berechnen.

Ist man im Besitz eines Gerbstoff-Aräometers, so bedarf man der Tabelle nicht, weil der dem specifischen Gewicht entsprechende procentische Gerbstoff-Gehalt darauf angemerkt ist. Man hat dann nur nöthig, den letzteren der durch die zwei Bestimmungen gefundenen Gerbstoff-Gehalte von dem ersteren abzuziehen, um denjenigen, welchen die ursprüngliche Flüssigkeit besitzt, in Gewichtsprocenten zu finden.

§ 109.

Untersuchung des Wassers in Hinsicht auf seinen technischen Gebrauch.

Die Untersuchung der Mineral- und Trinkwässer, welche von besonderer hygienischer Wichtigkeit ist, will ich hier nicht besonders beschreiben; sondern nur andeuten, dass namentlich bei den Trinkwässern der gesundheitsschädliche Charakter vorzugsweise sich in der Quantität der in ihnen enthaltenen Salpetersäure und organischen Substanzen ausspricht. Die Analyse der Mineral- und Trinkwässer, soweit sie nicht die festen, darin gelöst enthaltenen Substanzen angeht, bedarf sowohl beim Probenehmen, als auch in der Auffindung der minimalen Bestandtheile einer sehr geübten Hand, und ich verweise in dieser Beziehung ganz besonders auf die Arbeiten von Fresenius, und hinsichtlich der Untersuchung des Trinkwassers auf die Brochüren von Kubel und Reichardt.

Nur das will ich bemerken, dass die Titirungen der organischen Substanzen mit Chamäleon durchaus keine absolute, sondern nur sehr relative Zahlen ergeben; weil durchaus nicht (besonders in saurer Lösung) alle organischen Substanzen von Chamäleon oxydirt werden. Nichts destoweniger hat man die Menge der organischen Substanzen, als den fünffachen Betrag des verbrauchten Gewichts von übermangansaurem Kali, in Rechnung zu stellen empfohlen.

Für die Salpetersäure-Bestimmung, welche mit dem Rückstande eines Liters (unter Zusatz von etwas kohlen-saurem Natron) eingedampften Wassers, den man mit destillirtem Wasser auszieht, vorgenommen wird, kann man die Methode von § 39 anwenden. Bei Gegenwart von salpetriger Säure kann man aus diesem Filtrat, unter Zusatz von Schwefelsäure, die salpetrige Säure abdestilliren und im Destillat mit Chamäleon nach § 31 bestimmen.

Ich wende mich nun zur Untersuchung der Wässer für technischen Gebrauch und habe da ganz besonders die Dampfkessel-Speisewässer im Auge.

Das gewöhnliche Fluss- und Quellwasser enthält von unorganischen Substanzen zumeist etwas kohlen-sauren Kalk, welcher durch die freie Kohlensäure des Wassers gelöst ist und sich beim Kochen desselben abscheidet. Da man nun den Gehalt des Wassers an Kalk und Magnesiumsalzen im Allgemeinen als „Härte“ desselben bezeichnet, so haben wir eine „bleibende“ und eine „vorübergehende Härte“ (welche das Wasser beim Kochen verliert) zu unterscheiden.

Die „vorübergehende Härte“ ist nichts Anderes, als der im Wasser gelöst enthaltene kohlensaure Kalk, der sich eben, wie schon erwähnt, beim Kochen ausscheidet.

Man hat mehrere Methoden angegeben, um die Härte des Wassers mit Seifen-Lösung zu titrieren. Diese Methoden sind, obgleich immer noch vielfach im Gebrauch, keineswegs rationell zu nennen; da wir viel bessere Mittel haben, um Kalk und Magnesia genau bestimmen zu können. Dagegen ist das Pettenkofer'sche Verfahren, welches ich gleich beschreiben werde, viel geeigneter, die „vorübergehende Härte“ des Wassers zu bestimmen.

Das Verfahren ist darauf gerichtet, zunächst die im Wasser gelöst enthaltene freie Kohlensäure zu titrieren. Zu diesem Zwecke bereitet man sich $\frac{1}{10}$ -Normal-Aetzbarytlösung, von welcher man zu einem halben Liter Wasser so viel zutitriert, bis ein Tropfen des Wassers auf Curcuma-Papier gesetzt einen braunen Rand zeigt. Die verbrauchte Baryt-Menge entspricht dann der freien Kohlensäure des Wassers. Filtriert man nun ab und bestimmt im Rückstande (welchen man in Salzsäure löst und dann unter Zusatz von Schwefelsäure und Oxalsäure mit Ammon übersättigt) die Menge des Kalks als Oxalat nach § 21, so entspricht diese Kalk-Menge dem im Wasser gelöst gewesenen kohlensauren Kalk, also seiner „vorübergehenden Härte“.

Um die „Gesamt-Härte“ des Wassers, d. h. seinen Gesamt-Gehalt an Kalk und Magnesia, zu finden, dampft man einen halben Liter desselben auf 100 CC. ein, setzt etwas Salzsäure hinzu, und übersättigt mit oxalsaurem Ammoniak. Hierauf fügt man (falls das Wasser eisenhaltig war) ein Minimum von Weinsäure hinzu, übersättigt mit Ammoniak und fällt durch Phosphorsalz auch die Magnesia. In dem abfiltrirten Niederschlage bestimmt man dann beide nach § 65. Man erfährt so die Gesamt-Menge von Kalk und Magnesia; und zieht man von dieser die vorhin gefundene Kalk-Menge ab, so bleiben als Rest diejenigen Quantitäten von Kalk und Magnesia, welche der „bleibenden Härte“ entsprechen.

Ehe ich auf die Bestimmung der anderen Substanzen des Wassers eingehe, will ich einige technische Vorbemerkungen über die Speisewässer der Dampfkessel hier einfließen lassen.

Es ist bekannt, dass die meisten Dampfkessel bei längerem Betriebe sich, namentlich an den vom Feuer berührten Stellen, mit einer mehr oder minder starken Kruste, dem sogenannten Kesselstein (dessen Untersuchung ich bereits früher beschrieben habe),

überziehen. Dieser Kesselstein stammt offenbar von dem im Wasser gelöst oder suspendirt gewesenen Substanzen. Man kann jedoch im Allgemeinen sagen, dass suspendirte schlammige Stoffe weit weniger Veranlassung zur Kesselstein-Bildung geben als die gelösten, wie namentlich Gips. Die meisten Klagen über Kesselstein wird man deshalb immer da vernehmen, wo gipshaltiges Wasser zum Speisen verwendet wird; und alle chemischen Verfahren zur Beseitigung des Kesselsteins sind lediglich auf die Beseitigung des Gipses gerichtet. In der That sind auch Sedimente, welche lediglich kohlen-sauren Kalk enthalten, bei Weitem leichter zu entfernen als gipshaltige.

Bei der Speisung der Dampfkessel hat man aber auch darauf Rücksicht zu nehmen, ob das Wasser Stoffe enthält, welche mehr oder minder chemisch auf das Eisen der Kesselwände einwirken, Hierher gehören vor allen Dingen die Säuren, welche sich zuweilen in Folge undichter Apparate in chemischen Fabriken dem condensirten Dampf-wasser (Retourwasser), welches zum Speisen der Kessel benutzt wird, beimischen können. Man wird deshalb in solchen Fällen die Speise-Wässer, oder auch das Kesselwasser selbst, wiederholt mit Lackmus-Papier auf saure Reaction prüfen müssen, um der Zerstörung des Kessels vorzubeugen.

Ausser den freien Säuren greifen auch Salze, besonders Chloride wie Chlormagnesium, die Kesselwände an. Alkalische Substanzen dagegen wirken entschieden conservirend, geben aber Veranlassung zum Schäumen des Kesselwassers.

Diese wenigen technischen Vorbemerkungen geben schon genügende Anhaltspunkte für die Analyse und Beurtheilung des Wassers, welches zur Speisung von Dampfkesseln benutzt werden soll.

Vor allen Dingen werden wir unsere Aufmerksamkeit auf den Gips-Gehalt zu richten haben; denn es ist einleuchtend, dass ein verdampfendes Wasser nicht eher Gips ausscheiden kann, ehe es nicht damit gesättigt ist.

Die Bestimmung des Gipses läuft auf die der Schwefelsäure hinaus und wird einfach nach § 53 vorgenommen; nur ist Quellwasser oder solches, welches nicht wie das Wasser im Dampfkessel bereits stark eingedampft ist, vorher auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens zu concentriren. Auch ist, falls sich das Wasser beim Erhitzen trübt, erst abzufiltriren, und im Filtrat die Schwefelsäure sowohl, als auch eventuell der Kalk zu bestimmen, um positive

Gewissheit zu haben, dass die erstere als Kalk-Salz, also Gips zugegen ist. 1 CC. $\frac{1}{4}$ -Normal-Chlorbaryum entspricht 21,5 Mgr. Gips.

Wenn man sich gleich eine grössere Menge, z. B. einen Liter, Wasser auf die Hälfte seines Volumens concentrirt und etwaige Ausscheidungen abfiltrirt hat, so kann man das Filtrat messen und in aliquoten Theilen desselben sehr rasch die meisten löslichen Substanzen, um die es sich im Wesentlichen handelt, bestimmen.

So kann in einem Theile, wie eben erwähnt, die Schwefelsäure resp. Gips-Bestimmung; in einem anderen die des Chlors nach § 47, in einem dritten die von Magnesia und Kalk (soweit diese beim Kochen gelöst bleiben) nach § 65 und in einem vierten die des Eisens vorgenommen werden.

Der Eisen-Gehalt in manchen Wässern verdankt oft seinen Ursprung den eisernen Röhren, welche das Wasser durchläuft. Hierbei scheinen sich ausser kohlensaurem Eisenoxydul auch durch die organischen Substanzen des Wassers lösliche, und im Kochen nicht fällbare, Eisensalze zu bilden. So habe ich selbst im Wasser meines Dampfkessels einen minimalen Eisen-Gehalt nur dadurch erkannt, dass ich einer aufgekochten und abfiltrirten Probe einen Tropfen Ferrocyankalium-Lösung hinzufügte, wodurch eine äusserst geringe blaue Färbung eintrat, während Schwefelammonium, einer anderen Probe zugesetzt, so gut wie gar keine Färbung hervorbrachte. Ich muss deshalb behaupten, dass das Blutlaugensalz dem Schwefelammonium als qualitatives Reagens auf Eisen (namentlich bei Gegenwart organischer Substanzen) vorzuziehen ist.

Will man daher den Eisen-Gehalt genau bestimmen, so ist es am besten, das Wasser bis fast zur Trockne zu verdampfen, alsdann ein paar Tropfen Schwefelammonium zuzusetzen, darauf vollkommen einzutrocknen, bis der Schwefelammonium-Geruch verfliegen ist, den Rückstand mit etwas Kali-Lösung (zur Aufnahme der organischen Substanzen) zu übergiessen und abzufiltriren. Der Niederschlag wird dann in Schwefelsäure gelöst, der Schwefelwasserstoff weggekocht, und das Eisen mit Chamäleon titrirt. Die Bestimmung des Eisens in den Wässern ist für technische Zwecke durchaus nicht so unwichtig als Manche glauben könnten; weil dasselbe besonders bei der fabriklichen Anfertigung chemischer Präparate oft sehr störend wird.

Es bleibt nun nur noch die Prüfung auf Alkalien und Kieselsäure, welche indess weit unwichtiger ist, übrig.

Die Alkalien findet man, wenn man eine grössere Menge Wasser

zur Trockne verdampft, etwas Schwefelsäure zusetzt und auch deren Ueberschuss grösstentheils verrauchen lässt. Alsdann nimmt man den Rückstand mit wenig Wasser auf, setzt etwas Aetzbaryt-Lösung hinzu, leitet Kohlensäure ein, kocht und filtrirt. Das Filtrat verdampft man unter Zusatz von etwas Salzsäure und Platinchlorid zur Trockne, wäscht den Rückstand mit Alkohol aus, filtrirt, trocknet und glüht den Filter-Inhalt und bestimmt endlich das rückständige Chlorkalium durch Silber nach § 47.

Das Natron enthaltende Filtrat verdampft man ebenfalls zur Trockne, glüht und bestimmt in gleicher Weise das rückständige Chlornatrium. Wegen der minimalen Mengen ist hier diese Methode die sicherste. Da jedoch die meisten Wässer lediglich Natron und nur Spuren von Kali enthalten, so genügt es auch, wenn man das vom Baryt-Niederschlage Abfiltrirte einfach alkalimetrisch nach § 8 auf Natron titirt. Für die Bestimmung der Kieselsäure verdampft man eine grössere Wasser-Menge fast zur Trockne, setzt etwas kohlen-saures Ammoniak hinzu und filtrirt. Den Rückstand verdampft man mit Salzsäure zur Trockne; übergiesst ihn nochmals mit ein paar Tropfen Salzsäure, verdampft abermals zur Trockne, nimmt ihn mit Wasser und etwas Salzsäure auf, und filtrirt die Kieselsäure ab. Dieselbe wird dann getrocknet, geglüht und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen.

Es ist bemerkenswerth, dass man bei den Wasser-Untersuchungen die gefundene Schwefelsäure dem Kalk; Chlor den Alkalien und der Magnesia zuteilt, soweit deren analytisch gefundenen Mengen denselben äquivalent sind. Die Kohlensäure, mit Ausnahme der freien, kann, sofern nicht das eingedampfte Wasser kohlen-saure Alkalien enthält (also alkalisch reagirt) dem Kalk, eventuell auch noch der Magnesia überwiesen werden.

Sollte ein Wasser Schwefelwasserstoff enthalten, was man schon beim Schütteln desselben durch den Geruch erkennt, so kann dieser durch Iod nach § 34 titirt werden.

Ammoniakhaltige Wässer sind in der Technik nicht selten, und geben sich oft schon durch ihre blaue Farbe, welche sie kupfernen Leitungs-Röhren verdanken, zu erkennen. Will man ihren Ammoniak-Gehalt bestimmen, so verdampft man sie mit etwas Salzsäure zur Trockne und bestimmt darauf in dem Rückstande das Ammoniak nach § 11.

Weniger für die Untersuchung der Kessel-Wässer als für die der Quell- und Flusswässer ist die Bestimmung des gesammten Ver-

Dampfungs-Rückstandes wichtig. Dieser Rückstand lässt nicht blos von vornherein eine ungefähre Beurtheilung des Wassers erkennen, indem sein Gewicht und seine Farbe schon darüber Aufschluss geben, ob das betreffende Wasser viel mineralische oder organische Substanzen enthält; sondern er ist auch die sicherste Controle für eine durchgeführte Untersuchung und liefert das beste Material zu einigermassen genauen Bestimmung der organischen Substanzen und zu anderweitigen qualitativen Untersuchungen.

Es empfiehlt sich deshalb, den allgemeinen Verdampfungs-Rückstand stets für sich anzufertigen und ihn mehr zu qualitativen als quantitativen Prüfungen zu benutzen.

Zu diesem Zwecke dampft man 1 Liter des betreffenden Wassers in einer Platinschale von 80—90 Millimeter Durchmesser ein, wobei jedoch das Wasser nicht zum wallenden Sieden kommen darf. Alsdann trocknet man den Rückstand so lange bei 100° im Trockenschrank, bis er keine Gewichts-Abnahme mehr zeigt. Man bringt ihn hierauf noch zum Abkühlen in den Exsiccator und wägt ihn alsdann möglichst genau. Man findet so, wie viel feste Substanzen das Wasser pro Liter gelöst enthält.

Will man den Rückstand qualitativ untersuchen, so übergiesst man zunächst einen kleinen Theil desselben mit ein paar Tropfen Kalilauge, verdünnt mit wenig Wasser, kocht (in einem Reagensglase) und filtrirt. Ist das Filtrat bräunlich, so ist damit die Anwesenheit von Huminsubstanzen erkannt; noch mehr ist dies bestätigt, wenn dies Filtrat mit Essigsäure, angesäuert durch essigsaures Kupferoxyd, gefällt wird.

Eine zweite Probe kann man mit ein paar Tropfen concentrirter reiner Schwefelsäure in einem Porzellanschälchen übergiessen und betrachten, ob bei Zusatz von Brucin sich die bekannte Rothfärbung, welche Salpetersäure nachweist, zu erkennen giebt.

Eine dritte Probe kann man auf angefeuchtetes Curcuma-Papier legen und beobachten, ob Bräunung eintritt, also kohlen saure Alkalien zugegen sind.

Eine vierte kann, falls die vorige Probe keine Alkalität zeigte, mit Nessler's Reagens auf Ammoniak geprüft werden u. s. w.

Alles dies giebt sehr brauchbare Aufschlüsse über die Natur des Wassers, wenn auch nicht in quantitativer Beziehung. In dieser Hinsicht empfiehlt sich der gesammte Verdampfungs-Rückstand ausser zur Gewichts-Controle der Gesamt-Analyse lediglich zur Bestimmung der organischen Substanzen, welche einfach als Gewichts-

Verlust desselben beim Glühen gefunden werden. Zur vollständigen Verbrennung ist es jedoch mitunter nöthig, das Glühen in einer gewogenen Glasröhre, durch welche man Sauerstoff leitet, vorzunehmen.

Auf diese Weise findet man den Gehalt an organischen Substanzen jedenfalls genauer als durch Chamäleon-Titrirung.

Damit will ich die Beschreibung der eigentlichen Untersuchung des Wassers schliessen und wende mich nun zu der Beurtheilung der Qualität desselben, in Hinsicht auf seine technische Verwendung als Dampferzeugungs-Mittel.

Bei der Beurtheilung der Trinkwässer hat man sogenannte „Grenzzahlen“ aufgestellt, welche angeben, wie viel ein normales Trinkwasser in 100 000 Theilen von den betreffenden einzelnen Substanzen enthalten darf, ohne als schädlich bezeichnet zu werden. Diese Grenzzahlen sind für 100 000 Theile Wasser folgende:

Abdampf-Rückstand . . .	50,0
Organische Substanzen . .	4,0
Salpetersäure	0,4
Chlor	0,8
Schwefelsäure	6,3
Härte (Kalk und Magnesia)	18,0

Dass man ausserdem bei Trinkwässern auf deren Klarheit und das Nichtvorhandensein organisirter Wesen einen hohen Werth legen muss, versteht sich von selbst. Andererseits aber spielen kleine Mehrbeträge von Chlor oder Kalk bei weitem nicht die Rolle wie solche an organischer Substanz; denn gerade letztere und die Salpetersäure gelten als das eigentliche schädliche Princip.

Fragen wir nun, ob man für die Beurtheilung des Wassers zu technischem Gebrauch auch solche „Grenzzahlen“ aufgestellt hat, so müssen wir diese Frage verneinen.

Wenn man aber das natürliche Wasser, der Technik gegenüber, als einen Rohstoff, der freilich alle anderen in seinem Massenverbrauch übertrifft, betrachten kann, und dessen Qualität sehr verschieden ist, so drängt sich unabweisbar auch in seiner Beurtheilung gerade so wie für andere Rohstoffe, die Frage nach seinem Nutzwerthe auf.

Von anderen Rohstoffen unterscheidet sich aber das Wasser dadurch, dass sein Gehalt (der ja als 100 % angesehen werden kann) durchaus nicht seinem technischen Nutzwerthe als Dampferzeugungs-Mittel entspricht.

Freilich geben 100 Gewichts-Theile Wasser zur Trockne verdampft, auch so gut wie 100 Gewichts-Theile Dampf. Bei der technischen Dampferzeugung aber kann man das Wasser niemals vollständig verdampfen; weil schon lange vorher eine so starke Gips-Abscheidung (Kesselstein-Bildung) eintritt, dass ein weiteres Verdampfen nicht nur sehr erschwert, sondern sogar gefahrbringend werden müsste.

Ein rationeller Dampf-Betrieb sollte vielmehr darauf gerichtet sein, das Wasser nicht weiter einzudampfen, als bis zu dem Punkte, bei welchem durch Gips-Ausscheidung die eigentliche Kesselstein-Bildung beginnt.

In der That müssen wir lediglich den Gips als den eigentlichen Kesselstein-Bildner ansehen, denn gerade er liefert die festesten Krusten dieser Plage bei der Dampferzeugung. Kohlensäurer Kalk und Magnesia, so wie suspendirte Stoffe geben beim Abdampfen des Wassers meist nur einen weniger schädlichen, schlammigen Absatz; und wenn es auch in manchen, obwohl sehr seltenen Fällen vorkommt, dass aus letzteren ein wirklicher Stein gebildet wird (am auffallendsten beim Karlsbader Sprudel), so behaupte ich dennoch: kohlen-saure alkalische Erden können, Gips muss beim Verdampfen des Wassers Kesselstein bilden.

Ueberdies werden die meisten Dampfkessel mit vorgewärmtem, heissem Wasser gespeist, wobei schon der grösste Theil an kohlen-saurem Kalk abgeschieden und damit zur Krusten-Bildung (die ja stets durch den Niederschlag gelöster Substanzen entsteht) untauglich wird. Es ist deshalb in hohem Grade wahrscheinlich, dass in den seltenen Fällen, in denen eine feste Kesselstein-Bildung lediglich von kohlen-saurem Kalk herrührt (mithin der Stein gipsfrei ist), diese Bildung durch Mitwirkung von Kieselsäure, die sich als Kalk-silicat abscheidet, wesentlich befördert wird. Einen solchen Fall haben wir auch bei den festen Sinter-Absätzen des Karlsbader Sprudels. Dieses Mineral-Wasser enthält nach Berzelius in 16 Unzen 0,577 Gran Kieselsäure und 2,370 Gran kohlen-sauren Kalk; also nicht bloß eine absolut, sondern auch relativ zum kohlen-sauren Kalk sehr bedeutende Menge dieser Säure. Es ist deshalb gar nicht zu verwundern, wenn die Kieselsäure härtend auf den kohlen-sauren Kalk der Sinter-Absätze dieser Quelle wirkt.

Die gewöhnlichen Wässer aber (selbst der Flüsse), welche die Technik zur Dampferzeugung benutzt, enthalten in 100 000 Theilen meist kaum 1 bis 2 Theile, sehr selten über 5 Theile Kieselsäure.

Vergleicht man dies mit dem Karlsbader Sprudel, dessen Kieselsäure-Gehalt auf 100 000 Theile berechnet, sich etwa auf 7,5 stellen würde, so geht schon daraus hervor, dass bei gewöhnlichen Wässern, auch wenn sie viel kohlen-sauren Kalk enthalten, nur sehr selten, wegen ihres geringen und zum Theil schon beim Erwärmen sich abscheidenden Kieselsäure-Gehaltes eine gipsfreie Kesselstein-Bildung eintreten kann. Es wird also fast immer der Gips als das eigentliche Agens bei diesen Verkrustungen angesehen werden müssen.

Gewiss ist es darum auch gerechtfertigt und der Erfahrung des Dampfbetriebes entsprechend, den Gips-Gehalt als Maassstab für die Beurtheilung eines zur Verdampfung dienenden Wassers zu wählen; und dabei gelangen wir, wie ich bald zeigen werde, zu ganz bestimmten, numerischen Resultaten.

Es ist einleuchtend, dass (wie schon vorher erwähnt) die Gips-Abscheidung, und damit die wirkliche Kesselstein-Bildung, in einem Wasser erst dann erfolgen kann, wenn dasselbe mit Gips gesättigt ist. Ein rationeller Dampf-Betrieb sollte sich daher stets Rechenschaft über den Gips-Gehalt des (filtrirten) Kesselwassers geben, und wenn dieser dem Sättigungs-Punkte nahe ist, den Kessel ganz oder zum grössten Theile entleeren. Bei solchen Maassregeln wird man (und dies bestätigt meine eigene Erfahrung) die Kesselstein-Bildung ebenso gut als durch chemische Mittel, die mehr oder minder anderweitige Unzuträglichkeiten im Gefolge haben, verhindern oder wenigstens vermindern können.

Es fragt sich nun, wann ist Wasser mit Gips gesättigt, oder, was dasselbe ist: wie viel Theile Wasser bedarf ein Theil Gips zu seiner Lösung?

Diese Frage ist auf Grund der bisherigen Beobachtungen über die Löslichkeit des Gipses nicht zu beantworten; weil dieselben sich alle nur bis auf die Temperatur von 100° erstrecken, während in einem Dampfkessel bei der gewöhnlichen (etwa 4 Atmosphären betragenden) Dampfspannung, das Kesselwasser ziemlich 150° Wärme besitzt. Hierbei ist aber, wie wir gleich sehen werden, der Gips weit weniger als bei 100° C. löslich.

Ein Kesselwasser, welches aus einem längere Zeit nicht gereinigten und stark mit Gips-Kesselstein belegten Dampfkessel nach mehrstündigem Dampfdruck von $4\frac{1}{2}$ Atmosphären entnommen wurde, enthielt nach meiner Untersuchung $\frac{1}{1140}$ $\text{CaOSO}^3\text{2HO}$. Herr P f i n g s t h o r n, welcher längere Zeit hindurch gipshaltiges Kesselwasser täglich

untersuchte, fand bei etwa 4 Atmosphären Dampfdruck als Maximal-Gehalt desselben in 100 000 Theilen Wasser 102 Theile (wasserhaltigen) Gips; also sehr annähernd $\frac{1}{1000}$ vom Gewicht des Wassers. Es zeigte sich hierbei, dass, sobald dieser Gips-Gehalt einmal erreicht war, das Kesselwasser auch bei weiterem Betriebe denselben (mit wenig Schwankungen, welche durch die Zufuhr von Speise-Wasser entstanden) fortdauernd beibehielt.

Wir kommen demnach der Wahrheit sehr nahe, wenn wir auf Grund dieser Versuche annehmen, dass Gips ($\text{CaOSO}_3\cdot 2\text{HO}$) 1000 Theile Wasser, welches auf einen Dampfdruck von 4 Atmosphären erhitzt ist, zu seiner Lösung bedarf.

Die Löslichkeit des Gipses ist daher unter solchen Umständen (also beim üblichen Dampf-Betriebe) weit geringer als bei 100°C ., wo sie nach Poggiale's und Marignac's ziemlich übereinstimmenden Resultaten $\frac{1}{460}$, also über doppelt so viel beträgt.

Coüsté's Angabe dagegen, dass Gips bei 150°C . vollständig abgeschieden werde, mag wohl für Seewasser (womit er seine Versuche machte), nicht aber für süßes Wasser, wie unsere directen Bestimmungen zeigen, richtig sein. Es ist wenigstens denkbar, dass der hohe Salz-Gehalt des Seewassers im Vergleich zu Gips, diesem bei starker Concentration und 150°C . viel Wasser entzieht, so dass er dadurch weit unlöslicher wird. In der That behauptet auch Coüsté, dass man Meerwasser auf 13° Baumé eindampfen könne, ehe Gips-Ausscheidung eintrete. Ein Wasser von 13° Baumé aber, ist wohl in Dampfesseln, welche mit süßem Wasser gespeist werden, noch nie vorgekommen; denn alsdann hätte sich wahrscheinlich schon vorher so viel Kesselstein abgeschieden, dass ein weiteres Verdampfen unmöglich geworden wäre.

Halten wir also daran fest, dass ein Theil Gips in 1000 Theilen Wasser unter den üblichen Verhältnissen des Dampf-Betriebes (also bei 4 Atmosphären Dampf-Spannung) gelöst bleibt; bei stärkerer Concentration aber Ausscheidung stattfindet, so ist offenbar ein Wasser von diesem Gips-Gehalt zur Dampfessel-Speisung ganz unbrauchbar.

Freilich kann man mit solchem, ja auch noch mehr Gips enthaltendem Wasser Dampf erzeugen; aber wie bald wird die Gips-Ausscheidung, also die Kesselstein-Bildung so überhand nehmen, dass man genöthigt sein wird, den Kessel zu reinigen, also den Dampf-Betrieb zu sistiren. Man würde daher nicht blos viel Arbeits-

lohn, Zeit und Mühe, sondern auch viel Brennmaterial an solchem Wasser verschwenden.

Glücklicherweise hat die Natur die Industrie vor Wässern mit $\frac{1}{1000}$ Gips-Gehalt verschont; denn von 100 Wasser-Untersuchungen aus verschiedenen Theilen Deutschlands und Europas, die mir vorliegen, zeigen nur wenige den dritten Theil dieser Gips-Menge. Wenn man also nicht gerade Mineralquellen oder Seewasser (das übrigens durch Soda-Zusatz entgipst werden kann) zum Kesselspeisen verwendet, wird man schwerlich mit einer solchen „Gips-Lösung“ zu thun haben.

Legt man nun bei der Beurtheilung der Wässer vom Standpunkte der Technik ein Wasser mit $\frac{1}{1000}$ Gips-Gehalt zu Grunde, indem man seinen Nutzeffekt für den Dampf-Betrieb gleich Null setzt, da es ja eben dazu gar nicht zu brauchen ist, so erhellt, dass ein anderes, welches die Hälfte soviel, also $\frac{1}{2000}$ Gips enthält, auch im Dampfkessel auf die Hälfte eingedampft werden kann, ehe es mit Gips gesättigt, und dann unbrauchbar wird.

Man hat also von diesem Wasser die Hälfte in Dampf verwandeln können, ohne Störungen durch Gips-Ausscheidung zu haben; d. h. sein Nutzeffekt, oder nennen wir ihn Verdampfungs-Werth, betrug 50 Procent

Enthält demnach ein Wasser $\frac{1}{4000}$ Gips, so lassen sich drei Viertel desselben bis zum Sättigungs-Punkt verdampfen, folglich ist sein Verdampfungs-Werth $75\frac{0}{100}$.

Führen wir dies nun weiter aus, so kommen wir zu einer allgemeinen Formel, nach welcher sich der Verdampfungs-Werth eines Wassers aus der gefundenen Gips-Menge berechnen lässt. Bezeichnet G die Menge des Gipses ($\text{CaOSO}^3\text{2HO}$) in Centigrammen pro Liter des betreffenden Wassers, so ist leicht einzusehen, dass der procentische Verdampfungs-Werth dieses Wassers

$$V = 100 - G$$

ist.

Enthielte z. B. ein Wasser im Liter 0,228 Grm, also 22,8 Centigramm $\text{CaOSO}^3\text{2HO}$, so wäre sein Verdampfungs-Werth

$$V = 100 - 22,8 = 77,2\frac{0}{100}$$

Auf diese Weise haben wir einen ganz bestimmten Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Wässer mit Rücksicht auf ihre Verdampfung und gewinnen eine bessere Vorstellung von ihrem Werthe, als wenn wir blos von „Härte“ und „Weichheit“ reden. Ganz besonders geeignet aber erscheint dieser Maassstab für die Ueberwachung des Dampf-Betriebes, denn ich sollte meinen, es

müsste doch den Dampfkessel-Besitzern eine ganz andere Beruhigung gewähren, wenn sie täglich eine bestimmte procentische Angabe über den noch vorhandenen Verdampfungswerth des Kesselwassers erhalten, als wenn sie in dieser Beziehung ganz der Empirie überlassen sind. Möglicherweise wird dadurch auch, und das wäre mir besonders erfreulich, manche Explosion verhütet.

Natürlich kann man diese überwachenden Untersuchungen nur mit solchen Kesseln vornehmen, welche von altem Kesselstein gereinigt und mit frischem Wasser versorgt wurden. Dann aber werden sie sich gewiss sehr verlohnen, und sehr bald wird man weniger Klagen über schlechtes Verdampfen etc. hören; weil eben so lange keine eigentliche Kesselstein-Bildung eintreten kann, so lange der Verdampfungs-Werth des Wassers über Null ist. Alsdann natürlich muss ein möglichst grosser Theil, womöglich alles Wasser des Kessels entleert werden, wenn der Betrieb rationell weiter fortgeführt werden soll.

Der Gegenstand ist zu wichtig, als dass ich nicht auch für Diejenigen, welche zwar ihre Kessel-Wässer untersuchen, aber diese Untersuchung von ungeübter Hand vornehmen lassen wollen, eine Bemerkung hinzufügen sollte.

Will man ein Kessel-Wasser bloß qualitativ prüfen, ob es noch brauchbar sei, so kann man sich eine Auflösung von 1 Grm. Gips oder (was wegen der Atomgewichte ziemlich ebenso genau) 1 Grm. schwefelsaurem Kali in einem Liter destillirten Wasser anfertigen. Mit dieser Lösung füllt man ein Reagensglas zur Hälfte, erwärmt gerade zum Sieden und giebt dann ein paar Tropfen Chlorbaryum-Lösung hinzu. In ein zweites, ebenso weites Reagensglas filtrirt man ebensoviel Kesselwasser; erwärmt auch dieses bis zum Sieden, giebt Chlorbaryum hinzu und vergleicht nun, ob diese Fällung merklich schwächer als die vorige ausfiel. Natürlich kann man hierbei nur sehr bemerkenswerthe Unterschiede erkennen, immerhin aber einigermaassen den *status quo* beurtheilen. Ich empfehle dieses ganz primitive Verfahren eben nur Denen, welche nicht in der Lage sind, die sehr rasch auszuführende Gips-Bestimmung (nach § 53) vorzunehmen.

Anhang

I. Tabelle

der (alten) Aequivalent-Zahlen der chemischen Elemente.

Aluminium	Al = 13,7	Niobium	Nb = 47
Antimon	Sb = 122,0	Osmium	Os = 99,6
Arsen	As = 75	Palladium	Pd = 53,3
Baryum	Ba = 68,5	Phosphor	P = 31
Beryllium	Be = 4,7	Platin	Pt = 98,7
Blei	Pb = 104,0	Quecksilber	Hg = 100
Bor	B = 11,0	Rhodium	Rh = 52,2
Brom	Br = 80	Rhuthenium	Ru = 52,2
Cadmium	Cd = 56	Rubidium	Rb = 85,4
Cäsium	Cs = 133	Sauerstoff	O = 8
Calcium	Ca = 20	Schwefel	S = 16
Cerium	Ce = 46	Selen	Se = 39,7
Chlor	Cl = 35,5	Silber	Ag = 107,97
Chrom	Cr = 26,1	Silicium	Si = 14
Didym	Di = 47,5	(wenn Kieselerde SiO_2)	
Eisen	Fe = 28	Stickstoff	N = 14
Fluor	F = 19	Strontium	Sr = 43,8
Gold	Au = 197	Tantal	Ta = 182
Indium	In = 35,9	Tellur	Te = 64
Iod	I = 127	Thallium	Tl = 204
Iridium	Ir = 99	Thorium	Th = 57,86
Kalium	K = 39,1	Titan	Ti = 25
Kobalt	Co = 29,4	Uran	U = 60
Kohlenstoff	C = 6	Vanadium	V = 68,6
Kupfer	Cu = 31,7	Wasserstoff	H = 1
Lanthan	La = 46,4	Wismuth	Bi = 208
Lithium	Li = 7	Wolfram	W = 92
Magnesium	Mg = 12	Yttrium	Y = 30,6
Mangan	Mn = 27,5	Zink	Zn = 32,5
Molybdän	Mo = 48	Zinn	Sn = 59
Natrium	Na = 23	Zirkon	Zr = 44,8
Nickel	Ni = 29,4	(wenn Zirkonerde ZrO_2)	

II. Tabelle.

der constanten Factoren (φ) zur Berechnung zweier Körper durch indirecte Analyse.

Gewogen (Gewicht = G)	Gesucht	Durch Titr. gefunden. (Gew. = g)	φ	(G-g) φ =	Bem. über die Art der Analyse am Fusse d. Tabelle.
KCl u. NaCl	K	NaCl	2,42857	K	I.
"	KCl	"	4,63354	KCl	
"	KO	"	2,92546	KO	
KOSO ³ u. NaOSO ³	K	NaOSO ³	2,42857	K	II.
"	KO	"	2,92546	KO	
"	KOSO ³	"	5,40993	KOSO ³	
"	KOCO ²	"	4,29192	KOCO ²	
KOCO ² u. NaOCO ²	KOCO ²	NaOCO ²	4,29192	KOCO ²	III.
BaOCO ² , CaOCO ²	Ba	CaOCO ²	1,41237	Ba	
"	BaO	"	1,57731	BaO	
"	BaOCO ²	"	2,03092	BaOCO ²	
"	BaOSO ³	"	2,40206	BaOSO ³	
SrOCO ² CaOCO ²	Sr	CaOCO ²	1,84033	Sr	
"	SrO	"	2,17647	SrO	
"	SrOCO ²	"	3,10084	SrOCO ²	
"	SrOSO ³	"	3,85714	SrOSO ³	
SrOSO ³ CaOSO ³	Sr	CaOSO ³	1,84033	Sr	IV.
AgCl, AgBr	Br	AgCl	1,79775	Br	V.

Bemerkungen über die Art der Analyse.

I. Die Substanz wird mit Silber-Probeflösung titirt und die verbrauchten CC. auf NaCl berechnet.

II. Die wasserfreien Salze werden mit Aetzbaryt gekocht, Kohlensäure eingeleitet und das Filtrat mit Normal-Salzsäure titirt. Die dazu gebrauchten CC. werden mit dem Atomgewicht von NaOSO³ multiplicirt, wodurch die der Alkalität entsprechende Menge schwefelsaures Natron gefunden wird.

III. Für die Berechnung von K, KO, KCl und KOSO³ gelten genau dieselben Factoren, wie für die Chloride und Sulfate.

IV. Die Salze werden durch KOCO² in Carbonate verwandelt und die zu deren Sättigung erforderliche Normal-Säure auf CaOSO³ berechnet. Die Factoren stimmen mit denen der Carbonate überein.

V. Iod wird in besonderer Portion durch Eisenchlorid bestimmt, so dass im Niederschlag von Chlor-, Iod- und Bromsilber die Menge des Iods bekannt ist. Da aber diese Fällungen mit gemessener Silber-Lösung vorgenommen und der Silber-Ueberschuss im Filtrat bestimmt wird, so weiss man auch die im Niederschlage von AgIAgBr und AgCl enthaltene Silber-Menge. Davon wird die dem Iod entsprechende in Abzug gebracht und der Silber-Rest auf Chlorsilber berechnet. Dieses wird vom Gewicht des Chlorbromsilbers (welches durch Abzug des Iodsilbers vom Gesamt-Gewicht erhalten wird) subtrahirt und der Rest mit dem constanten Factor q multiplicirt, um Br zu finden.

Diese Tabelle zeigt die bemerkenswerthe Thatsache, dass die Factoren, welche zur Berechnung irgend einer bestimmten Verbindung der in den vorliegenden Salzen enthaltenen Basen dienen, für alle Salze dieser Basen gleich sind. Dies ist aber nur dann der Fall, wenn von dem Gesamt-Gewicht der beiden Salze stets das durch Titrirung berechnete Salz, welches das kleinere Atomgewicht besitzt, als Ganzes in Abzug gebracht wird, und in der Substanz nur eine Säure enthalten ist.

Es versteht sich wohl von selbst, dass durch Abzug des einen gefundenen Körpers vom Gesamt-Gewicht (G) der Substanz auch deren zweiter Bestandtheil gefunden wird.

III. Tabelle

zur Berechnung derjenigen oxydimetrischen und iodometrischen Bestimmungen, bei denen der gesuchte Körper nicht direct titirt, sondern durch die äquivalente Eisen- oder Iodmenge ermittelt wird. Die Annäherungswerthe der Decimalzahlen sind auf $\frac{1}{1000}$ genau; die Angaben der zu- oder abzuzählenden Promille beziehen sich auf das Resultat der Multiplication.

Abkürzungen:

o bezeichnet die Menge des von Oxydul in Oxyd übergegangenen metallischen Eisens; r bezeichnet die Menge des von Oxyd zu Oxydul reducirten metallischen Eisens: f = freies oder in Freiheit gesetztes; d = disponibel;
 $\frac{0}{100}$ = pro mille.

Gesucht.	Bestimmungs-Form.	Die Titri- rung er- giebt die äquiv. Menge von	Berechnungs-Formel.	Im Texte beschrie- ben.
FeO	FeCl	Fe	$\text{Fe} \times \frac{9}{7} = \text{FeO}$	§ 19
Fe O ³	FeCl	Fe	$\text{Fe} \times \frac{10}{7} = \text{Fe}^2\text{O}^3$	§ 19
C ² O ³ HO	C ² O ³ HO	Fe	$\text{Fe} \times \frac{9}{8} = \text{C}^2\text{O}^3\text{HO}$	§ 20
CaO	CaOC ² O ³	Fe	$\text{Fe} \times \frac{1}{2} = \text{CaO}$	§ 21
d.O.	MnO ²	o.Fe	$\text{o.Fe} \times \frac{1}{7} = \text{d.O.}$	§ 23
Mn	MnO ²	o.Fe	$\text{o.Fe} \times 0,777 = \text{MnO}^2$ oder $\text{o.Fe} \times 0,491 = \text{Mn}$	§ 23
Co	Co ² O ³	o.Fe	$\text{o.Fe} \times \frac{2,1}{2} = \text{Co}$	§ 24
Ni	Ni ² O ³	o.Fe	$\text{o.Fe} \times \frac{2,1}{2} = \text{Ni}$	§ 24
Pb	PbOCrO ³	o.Fe	$\text{o.Fe} \times 1,232$ oder $\times \frac{3,7}{3} = \text{Pb.}$	
Bi	BiO ³ 2CrO ³	o.Fe	$\text{o.Fe} \times 1,238$ oder $\times \frac{3,7}{3} + 4\frac{0}{100}$ = Bi*)	§ 27
BaO	BaOCrO ³	o.Fe	$\text{o.Fe} \times 0,91 = \text{BrO}$	§ 27
CrO ³	CrO ³	o.Fe	$\text{o.Fe} \times 0,596$ oder $\times 0,6 - 7\frac{0}{100}$ = CrO ³	§ 26
f.Cl	Cl	o.Fe	$\text{o.Fe} \times 0,6332$ oder $\times \frac{1,9}{3} = \text{f.Cl}$	§ 25

*) Wenn, wie im Texte angenommen, Pb = 104 ist, so stimmen die Berechnungs-Formeln für Blei- und Wismuth-Chromat überein.

Gesucht.	Bestimmungs-Form.	Die Titri- rung er- giebt die Äquiv. Menge von	Berechnungs-Formel.	Im Texte beschrie- ben.
Cu	Cu ² O	r.Fe	r.Fe × 1,132 oder $\times \frac{3,4}{3} = \text{Cu}$	* § 22
Cu	Cu ² I	r.Fe	r.Fe × 0,566 oder $\times \frac{1,7}{3} = \text{Cu}$	§ 22
Sn	SnCl	r.Fe	r.Fe × 1,053 oder $\times \frac{2,1}{2} + 3\%$ = Sn	§ 29
Sn	SnS ²	r.Fe	r.Fe × 0,527 oder $\times \frac{2,1}{4} + 4\%$ = Sn	§ 30
Cd	CdS	r.Fe	r.Fe × 1 = Cd	§ 30
Zn	ZnS	r.Fe	r.Fe × 0,58 = Zn	§ 30
Fe	Fe ² O ³	f.I	f.I. × 0,441 = Fe	§ 38
NO ⁵	o.Fe	f.I	f.I. × 0,1417 oder $\times \frac{1}{7} - 9\%$ = NO ⁵	§ 39
f.Cl	f.Cl	f.I	f.I. × 0,28 = f.Cl	§ 41
f.Br.	f.Br	f.I	f.I. × 0,63 = f.Br	§ 41
Hg	Hg ² Cl	geb. I	gb.I. × 1,5748 oder $\times \frac{6,3}{4} = \text{Hg}$	§ 40

IV. Tabelle

zur Uebersicht der Bestimmungs-Formen und Bestimmungs-Methoden der wichtigsten in diesem Buche behandelten Metalle, Nichtmetalle und Säuren.

Bei den Bestimmungs-Methoden bedeutet: a alkalimetrisch und acidimetrisch, j jodometrisch, o oxydimetrisch, f durch Fällungs-Analyse, w durch Wägung bestimmt.

Namen der Elemente.	Bestimmungs-Formen.	Bestim- mungs- Methoden.	Seite.
Aluminium	Al ² O ³ PO ⁵	f.	131
Antimon	SbO ³	j.	101
Arsen	AsO ³	j.	101
Baryum	BaO, BaOCO ²	a.	42, 45
"	BaOCrO ³	o.	87
"	BaOSO ³	f.	145
Blei	PbOCO ² , PbOSO ³	a.	42
"	PbOCrO ³	o.	87
Bor	MgOBO ³	w., a.	213
Brom	Br, BrO, BrO ⁵	j.	111, 112
"	HBr, AgBr	a., w.	56, 115
Cadmium	CdS	o.	91
Calcium	CaOCO ² , CaOSO ³	a.	42, 45

Namen der Elemente.	Bestimmungs-Formen.	Bestimmungs-Methoden.	Seite.
Calcium	CaOC ² O ³	o.	77
"	CaOSO ³	f.	143
Chlor	Cl, ClO, ClO ⁵	o. u. j.	85, 111, 112
"	HCl AgCl Hg ² Cl	a., f., j.	56, 123, 110
Chrom	CrO ³	o.	86
Eisen	FeOSO ³ oder FeCl	o.	73
"	Fe ² O ³ 3SO ³ oder Fe ² Cl ³	j.	105
Fluor	CaF, KFSiF ²	w., a.	213, 56
Gold	Au	w.	189
Iod	I, IO, IO ⁵	j.	111
"	HI, Cu ² I	a., o. u. j.	56, 103.
Kalium	KO, KOCO ² , KO ² Tr, KOSO ³	a.	50, 201
"	KFSiF ² , KCl	a., f.	51, 174
Kobalt	CO ² O ³	o.	83
Kohlenstoff	C, C ² O ³ , C ⁴ H ⁴ O ⁴ , Tr, Ci	w., o., a.	283,76,61,227
Kupfer	Cu ² O, Cu ² Rn	o.	79
"	Cu ² I	o. u. j.	79, 103
Magnesium	MgO, 2MgO, NH ⁴ O, PO ⁵	a., f.	45, 133
Mangan	MnO ² , Mn ³ O ⁴	o.	81, 279
"	2MnO, NH ⁴ O, PO ⁵	f.	133
Molybdän	MoO	o.	93
Natrium	NaO, NaOCO ³ NaFSiF ² , NaOSO ³	a.	50, 201
"	NaCl	f.	174
Nickel	Ni ² O ³	o.	83
Phosphor	PO ⁵	f.	128
Platin	Pt	w.	189
Quecksilber	Hg ² Cl	j.	110
Schwefel	HS, S ² O ² , SO ²	j.	100
"	SO ³	a. u. f.	60, 134
Silber	AgCl	j. u. f.	114, 123
Silicium	SiO ²	w.	166
Stickstoff	NH ⁴ O	a.	46
"	NO ³ , NO ⁵	o., a. u. j.	93, 46, 108
Strontium	SrO, SrOCO ² SrOSO ³	a.	42, 45
"	SrOC ² O ³	o.	177
Titan	TiO	o.	93
Uran	2(U ³ O ³) + PO ⁵	f.	181, 201
Wismuth	BiO ³ 2CrO ³	o.	87
Zink	ZnS	o.	90
Zinn	SnCl	o. u. j.	90, 102
"	SnS ²	o.	92

Vorstehende Tabelle soll ausser zu einer leichten Orientierung auch ganz besonders zur Stütze des Gedächtnisses für die hauptsächlichsten Bestimmungs-Formen und -Methoden dienen.

V. Tabelle

des Gehaltes an wasserfreier Schwefelsäure bei verschiedenem spec
Gewicht der verdünnten Säure nach Otto.

Temperatur 15° C.

Spec. Gewicht.	Gewichts-% an wasserfr. Säure.	Spec. Gewicht.	Gewichts-% an wasserfr. Säure.	Spec. Gewicht.	Gewichts-% an wasserfr. Säure.
1,8426	81,63	1,615	57,14	1,306	32,65
1,8420	80,81	1,604	56,32	1,2976	31,83
1,8406	80,00	1,592	55,59	1,289	31,02
1,840	79,18	1,580	54,69	1,281	30,20
1,8384	78,36	1,578	53,87	1,272	29,38
1,8376	77,55	1,557	53,05	1,264	28,57
1,8356	76,73	1,545	52,20	1,256	27,75
1,834	75,91	1,534	51,42	1,2476	26,94
1,831	75,10	1,523	50,61	1,239	26,12
1,827	74,28	1,512	49,79	1,231	25,30
1,822	73,47	1,501	48,98	1,223	24,49
1,816	72,65	1,490	48,16	1,215	23,67
1,809	71,83	1,480	47,34	1,206	22,85
1,802	71,02	1,469	46,53	1,198	22,03
1,794	70,10	1,458	45,71	1,190	21,22
1,786	69,38	1,448	44,88	1,182	20,40
1,777	68,57	1,438	44,07	1,174	19,58
1,767	67,75	1,428	43,26	1,167	18,77
1,756	66,94	1,418	42,45	1,159	17,95
1,745	66,12	1,408	41,63	1,151	17,14
1,734	65,30	1,3986	40,81	1,144	16,32
1,722	64,48	1,388	40,00	1,136	15,51
1,710	63,67	1,379	39,18	1,129	14,69
1,698	62,85	1,370	38,36	1,121	13,87
1,686	62,04	1,361	37,55	1,113	13,06
1,675	61,22	1,351	36,73	1,106	12,24
1,663	60,40	1,342	35,82	1,098	11,42
1,651	59,59	1,333	35,10	1,091	10,61
1,639	58,57	1,324	34,28	1,083	9,79
1,627	57,95	1,315	34,37	1,075	8,98

VI. Tabelle

ber den Gehalt an wasserfreier Salpetersäure (NO⁵) bei verschiedenem spec. Gewicht der verdünnten Säure nach Ure.

Temperatur 15° C.

Spec. Gewicht.	Gew.- ^o / _o an NO ⁵ .	Spec. Gewicht.	Gew.- ^o / _o an NO ⁵ .	Spec. Gewicht.	Gew.- ^o / _o an NO ⁵ .
1,500	79,7	1,378	52,6	1,183	25,5
1,498	78,9	1,373	51,8	1,177	24,7
1,496	78,1	1,368	51,1	1,171	23,9
1,494	77,3	1,363	50,2	1,165	23,1
1,491	76,5	1,358	49,4	1,159	22,3
1,488	75,7	1,353	48,6	1,153	21,5
1,485	74,9	1,348	47,9	1,146	20,7
1,482	74,1	1,343	47,0	1,140	19,9
1,479	73,3	1,338	46,2	1,134	19,1
1,476	72,5	1,332	45,4	1,129	18,3
1,473	71,7	1,327	44,6	1,123	17,5
1,470	70,9	1,322	43,8	1,117	16,7
1,467	70,1	1,316	43,0	1,111	15,9
1,464	69,3	1,311	42,2	1,105	15,1
1,460	68,5	1,306	41,4	1,099	14,3
1,457	67,7	1,300	40,4	1,093	13,5
1,453	66,9	1,295	39,8	1,088	12,7
1,450	66,1	1,289	39,0	1,082	11,9
1,446	65,3	1,283	38,3	1,076	11,2
1,442	64,5	1,276	37,5	1,071	10,4
1,439	63,8	1,270	36,7	1,065	9,6
1,435	63,0	1,264	35,9	1,059	8,8
1,431	62,2	1,258	35,1	1,054	8,0
1,427	61,4	1,252	34,3	1,048	7,2
1,423	60,6	1,246	33,5	1,043	6,4
1,419	59,8	1,240	32,7	1,037	5,6
1,415	59,0	1,234	31,9	1,032	4,8
1,411	58,2	1,228	31,1	1,027	4,0
1,406	57,4	1,221	30,3		
1,402	56,6	1,215	29,5		
1,398	55,8	1,208	28,7		
1,394	55,0	1,202	27,9		
1,388	54,2	1,196	27,1		
1,383	53,4	1,189	26,3		

VII. Tabelle

über den Gehalt an Chlorwasserstoff bei verschiedenem spezifischen Gewicht der wässrigen Salzsäure nach Ure.

Temperatur 15° C.

Spec. Gewicht.	Gew.- ^o / _o an HCl	Spec. Gewicht.	Gew.- ^o / _o an HCl.	Spec Gewicht.	Gew.- ^o / _o an HCl.
1,2000	40,777	1,1328	26,913	1,0637	13,049
1,1982	40,369	1,1308	26,505	1,0617	12,641
1,1964	39,961	1,1287	26,098	1,0597	12,233
1,1946	39,554	1,1267	25,690	1,0577	11,825
1,1928	39,146	1,1247	25,282	1,0557	11,418
1,1910	38,738	1,1226	24,874	1,0537	11,010
1,1893	38,330	1,1206	24,466	1,0517	10,602
1,1875	37,923	1,1185	24,058	1,0497	10,194
1,1857	37,516	1,1164	23,650	1,0477	9,786
1,1846	37,108	1,1143	23,342	1,0457	9,379
1,1822	36,700	1,1123	22,834	1,0437	8,971
1,1802	36,292	1,1102	22,426	1,0417	8,563
1,1782	35,884	1,1082	22,019	1,0397	8,155
1,1762	35,476	1,1061	21,611	1,0377	7,747
1,1741	35,068	1,1041	21,203	1,0357	7,340
1,1721	34,660	1,1020	20,796	1,0337	6,932
1,1701	34,252	1,1000	20,388	1,0318	6,524
1,1681	33,845	1,0980	19,980	1,0298	6,116
1,1661	33,437	1,0960	19,572	1,0279	5,709
1,1641	33,029	1,0939	19,165	1,0259	5,301
1,1620	32,621	1,0919	18,757	1,0239	4,893
1,1599	32,213	1,0899	18,349	1,0220	4,486
1,1578	31,805	1,0879	17,941	1,0200	4,078
1,1557	31,398	1,0859	17,534	1,0180	3,670
1,1537	30,990	1,0838	17,126	1,0160	3,262
1,1515	30,582	1,0818	16,718	1,0140	2,854
1,1494	30,174	1,0798	16,310	1,0120	2,447
1,1473	29,767	1,0778	15,902	1,0100	2,039
1,1452	29,359	1,0758	15,494	1,0080	1,631
1,1431	28,951	1,0738	15,087	1,0060	1,124
1,1410	28,544	1,0718	14,679	1,0040	0,816
1,1389	28,136	1,0697	14,271	1,0020	0,408
1,1369	27,728	1,0677	13,863		
1,1349	27,321	1,0657	13,456		

VIIIa. Tabelle

über den procentischen Gehalt des Ammoniakwassers an NH^3 bei verschiedenem spec. Gewicht nach Otto.

Temperatur 16°C .

Spec. Gewicht.	Gew.- $\%$ an NH^3 .	Spec. Gewicht.	Gew.- $\%$ an NH^3 .	Spec. Gewicht.	Gew.- $\%$ an NH^3 .
0,9517	12,000	0,9602	9,750	0,9692	7,375
0,9521	11,875	0,9607	9,625	0,9697	7,250
0,9526	11,750	0,9612	9,500	0,9702	7,125
0,9531	11,625	0,9616	9,375	0,9707	7,000
0,9536	11,500	0,9621	9,250	0,9711	6,875
0,9540	11,375	0,9626	9,125	0,9716	6,750
0,9545	11,250	0,9631	9,000	0,9721	6,625
0,9550	11,125	0,9636	8,875	0,9726	6,500
0,9555	11,000	0,9641	8,750	0,9730	6,375
0,9556	10,950	0,9645	8,625	0,9735	6,250
0,9559	10,875	0,9650	8,500	0,9745	6,000
0,9564	10,750	0,9654	8,375	0,9749	5,875
0,9569	10,625	0,9659	8,250	0,9754	5,750
0,9574	10,500	0,9664	8,125	0,9759	5,625
0,9578	10,375	0,9669	8,000	0,9764	5,500
0,9583	10,250	0,9673	7,875	0,9768	5,375
0,9588	10,125	0,9678	7,750	0,9773	5,250
0,9593	10,000	0,9683	7,625	0,9778	5,125
0,9597	9,875	0,9688	7,500	0,9783	5,000

VIIIb. Tabelle

über den Gehalt an Ammoniak in stärkerem Ammoniakwasser nach Davy.

Spec. Gewicht.	Gew.- $\%$ an NH^3 .	Spec. Gewicht.	Gew.- $\%$ an NH^3 .
0,8720	32,5	0,9255	19,54
0,8785	29,25	0,9326	17,52
0,9000	26,00	0,9285	15,88
0,8054	25,37	0,9435	14,53
0,9166	22,07	0,9476	13,46

Alphabetisches Register.

Die Zahlen verweisen auf die Seiten. Die Trennungs-Methoden für die einzelnen Basen sind unter „Trennung“ zu suchen.

- Absetzen. Erleichterung desselben 160.
- Acidimetrie 56.
- Alaune, Analyse der 271.
- Alkalien, Bestimmung der ätzenden und kohlensauren 41.
- Alkalien, Bestimmung der ätzenden in kohlensauren 44.
- Alkalimetrie 41.
- Aluminate, Aufschliessung derselben 152.
- Ameisensäure, acidimetrische Bestimmung der 56.
- Ammon-Bestimmung 46.
- Ammon, Darstellung des $\frac{1}{2}$ -Norm. 85.
- Ammon, Gehalt der wässrigen Lösung bei verschiedenem spec. Gew. 343.
- Antimon-Bestimmung 102.
- Antimon-Bestimmung in Erzen 299.
- Argentan, Analyse von 304.
- Arsen-Bestimmung 101.
- Arsen-Bestimmung in Erzen 299.
- Arsenige Säure, Trennung von anderen Säuren 212.
- Arsenmetalle, Aufschliessung derselben 157.
- Arsensäure, Trennung von anderen Säuren 212.
- Atomgewichts-Tabelle 336.
- Aufschliessung auf nassem und trockenem Wege 151.
- Baryt-Bestimmung als Chromot 87.
- Baryt-Bestimmung des ätzenden und kohlensauren 41.
- Baryt-Bestimmung, alkalimetrische in Lösungen 45.
- Baryt-Bestimmung durch Fällungs-Analyse 145.
- Basen-Bestimmung, allgemeine, ohne Gruppentrennung für sämtliche ausser Hg, Sb, As, Sn, Au und Pt 195.
- Basen-Bestimmung, allgemeine, Vorbereitungen zu derselben 197.
- Basen - Bestimmung, tabellarische Uebersicht der 200.
- Blausäure, Entfernung derselben aus Lösungen 166.
- Bleioxyd, alkalimetrische Bestimmung desselben 41.
- Bleioxyd, Bestimmung als Chromat 87.
- Bleichsalze, Untersuchung der 260.
- Bleieisig, Verhalten des ammoniakalischen zu CrO_3 bei Anwesenheit von Chloriden 139.
- Bleiglanz 293.
- Borax, Anwendung zur Aufschliessung 157.
- Borsäure-Bestimmung 213.
- Brauneisenstein-Untersuchung 286.
- Braunstein-Bestimmung 81.

- Braunstein-Untersuchung 279.
 Brom, Bestimmung des gebundenen bei Gegenwart von Cl und I 115.
 Brom, Bestimmung des freien iodometrisch 111.
 Bromsäure-Bestimmung neben anderen Säuren 225.
 Bromsäure, Bestimmung iodometrische 112.
 Bromwasserstoffsäure, directe acidimetrische Titirung 56.
 Bromwasserstoffsäure-Bestimmung neben anderen Säuren 220.
 Bronze, Untersuchung der 302.
 Büretten 11.

 Cadmium Bestimmung 91.
 Chamäleon-Probeflösung, Darstellung von 68.
 Chlorbaryum-Probeflösung, Darstellung von 135.
 Chlor-Bestimmung als Hg^2Cl 109.
 Chlor-Bestimmung bei Gegenwart von Iod und Brom 115.
 Chlor Bestimmung durch Fällung mit Silber 123.
 Chlor, Bestimmung des freien iodometrisch 111.
 Chlor, Bestimmung des freien oxydimetrisch 85.
 Chlor, Bestimmung in den Chlorsäuren 126.
 Chlor, Destillations-Apparat für 282.
 Chlorkalk, oxydimetrische Bestimmung von 85.
 Chlorkalk, Untersuchung 260.
 Chlormagnesia, Untersuchung der 260.
 Chlornatron, Untersuchung von 260.
 Chlorsäuren - Bestimmung, iodometrische 112.
 Chlorsäuren-Bestimmung, oxydimetrische 85.
 Chlorsäuren-Bestimmung neben anderen Säuren 225.
 Chlorwasserstoffsäure - Bestimmung neben anderen Säuren 220.
 Chlorwasserstoffsäure - Bestimmung durch Silber 123.
 Chromeisenstein, Analyse von 276.
 Chromeisenstein, Aufschliessung desselben 157.
 Chromsäure-Bestimmung, oxydimetrische 86.
 Chromsäure-Bestimmung neben anderen Säuren 212.
 Chromsaure Kali-Probeflösung, Darstellung der 135.
 Chromsaurer Bleioxyd, Analyse desselben 278.
 Chromsaurer Kali, Analyse desselben 278.
 Chromsaurer Kupferoxyd, Analyse desselben 278.
 Chromsaure Salze, oxydimetrische Bestimmung derselben 86.
 Citronensäure, acidimetrische Bestimmung der freien 64.
 Citronensäure - Bestimmung neben Weinsäure und anderen Säuren und Basen 226.
 Cochenille-Tinctur als Indicator 40.
 Curcuma-Papier 40.
 Cyan-Bestimmung 126.
 Cyan-Verbindungen, Entfernung der aus Lösung 165.
 Cyanwasserstoffsäure-Bestimmung bei Gegenwart anderer Säuren 220.

 Einleitung, allgemeine 1.
 Einleitung zu den Trennungs-Methoden 149.
 Einleitung zur Untersuchung technischer Stoffe 241.
 Eisen-Bestimmung, iodometrische 105.
 Eisen-Bestimmung, oxydimetrische 73.
 Eisen-Erze, Analyse der 283.
 Eisen-Oxydulsalze, Verhalten derselben zu Iod 94.
 Entfernung der die Basentrennung erschwerenden Stoffe 165.
 Erden, alkalische, Bestimmung derselben alkalimetrisch 41.
 Essigsäure - Bestimmung, acidimetrische 56.
 Essigsäure - Bestimmung, acidimetrische, in Salzen 61.

- Essigsäure - Bestimmung**, oxydimetrische 77.
Essig-Untersuchung 311.
Fabrikationswerth technischer Stoffe, Bestimmung desselben 242.
Factoren, constante, bei indirecten Analysen 337.
Fällungs-Analysen 121.
Fehler-Grenze d. Messinstrumente 20.
Fehler, Vermeidung derselben beim Titiren 20.
Ferid- und Ferrocyen-Verbindungen, Bestimmung derselben 89.
Filtriren, Principien dabei 26.
Fluorwasserstoffsäure - Bestimmung als $KFSiF^3$ 57.
Fluorwasserstoffsäure - Bestimmung neben anderen Säuren 212.
Flusspath, Aufschliessung desselben 157.
Gahnit, Aufschliessung desselben 157.
Galmei-Untersuchung 291.
Gerbsäure - Bestimmung 322.
Gips, Löslichkeit desselben im Dampfkessel-Wasser 333.
Gips-Untersuchung 262.
Gold - Bestimmung 189.
Gruppen-Trennung der Basen 161.
Guano-Untersuchung von 320.
Harn-Analyse 314.
Harnstoff - Bestimmung 315.
Indicator für die Sättigungs-Analysen 88.
Indirecte Analysen 387.
Instrumente zu den maassanalytischen Arbeiten 12.
Iod - Bestimmung als Cu^2I 108.
Iod, Bestimmung des freien 111.
Iod, Bestimmung des gebundenen 113.
Iod - Bestimmung d. Eisenoxydsalze 103.
Iod - Bestimmung in Gegenwart von Chlor und Brom 115.
Iod-Destillations-Apparat 106.
Iod-Lösung, Darstellung der normirten 96.
Iodometrie 94.
Iodometrische Verfahren im Allgemeinen 99.
Iodsäuren, Bestimmung der 112.
Iodsäuren - Bestimmung bei Gegenwart anderer Säuren 226.
Iod, Verhalten zu Stärke-Lösung 97.
Iodwasserstoffsäure, acidimetrische Bestimmung der 56.
Iodwasserstoffsäure - Bestimmung neben anderen Säuren 220.
Kali - Bestimmung als KF , SiF^3 50.
Kali - Bestimmung in alkalischen Salzen 50.
Kali - Bestimmung als Weinstein 52.
Kali, Bestimmung von ätzendem und kohlen-saurem 41.
Kali, Trennung grosser Mengen von wenig Natron 156.
Kalk, alkalimetrische Bestimmung desselben 42.
Kalk, alkalimetrische Bestimmung in Lösungen 45.
Kalk - Bestimmung, oxydimetrische 77.
Kanonen-Metall, Analyse von 302.
Kaolin, Aufschliessung desselben 154.
Kesselstein - Analyse 263.
Kieselfluorcalcium, Darstellung von 51.
Kieselflussssäure, Bestimmung derselben 56.
Kieselsäure - Bestimmung 165.
Kieselsäure - Bestimmung neben anderen Säuren 212.
Kieselsäure, Entfernung derselben aus Lösungen 165.
Kieselzink - Erz 292.
Knochenkohle - Untersuchung 266.
Knochenmehl - Untersuchung 264.
Kobalt - Bestimmung und Trennung von Nickel 83.
Kochsals - Untersuchung 249.
Kohlensäure - Bestimmung 57.
Kohlensäure - Bestimmung neben anderen Säuren 212.
Kohlensaures Kali, Darstellung des Normal- 37.

- Kohlensaurer Kalk, Darstellung als Titer-Substanz 88.
 Kopolithe, Untersuchung der 288.
 Korund, Aufschliessung desselben 157.
 Kryolith, Aufschliessung desselben 157.
 Kupfer-Bestimmung als Iodür, Oxydul und Rhodanür, oxydimetrisch 79.
 Kupfer-Bestimmung als Iodür, iodometrisch 108.
 Kupfer-Erze, Analyse der 294.

 Lackmus-Tinctur, Bereitung derselben 39.
 Legirungen, Untersuchung von 302.
 Lepidolyth, Aufschliessung desselben 153.
 Lettermetall, Analyse desselben 305.

 Magnesia, Bestimmung der ätzenden und kohlensauren 42.
 Magnesia-Bestimmung, alkalimetrisch in Lösungen 45.
 Magnesia-Bestimmung als Ammon-Phosphat 138.
 Magneteseisenstein, Untersuchung desselben 285.
 Mangan-Bestimmung als Phosphat 138.
 Mangan-Bestimmung als Superoxyd 81.
 Maass-Flaschen 17.
 Messing-Untersuchung 302.
 Metalle, Gruppierung derselben und Gruppen-Trennung 159.
 Metalle, Untersuchung auf deren Beimengungen 307.
 Methoden, maassanalytische im Allgemeinen 9.
 Misch-Cylinder 17.
 Molybdänsäure-Bestimmung 93.

 Natron-Bestimmung, alkalimetr. 42.
 Natron-Bestimmung als $\text{NaF} \cdot \text{SiF}_3$ 50.
 Natron-Bestimmung in nicht alkalischen Salzen 49.
 Natron, Trennung grosser Mengen von wenig Kali 156.
 Neusilber-Analyse 304.
 Nickel-Bestimmung und Trennung von Kobalt 88.

 Normal-Flüssigkeiten, Darstellung im Allgemeinen 22.

 Organische Substanzen, Entfernung derselben aus Lösungen 165.
 Oxalsäure-Bestimmung in Gegenwart anderer Säuren 212.
 Oxalsäure-Bestimmung, oxydimetrisch 76.
 Oxalsäure-Bestimmung, acidimetrisch 56.
 Oxalsäure, Entfernung derselben aus Lösungen 165.
 Oxalsäure Salze, oxydimetrische Bestimmung derselben 77.
 Oxydations- und Reductions-Analysen 68.
 Oxydimetrie 68.

 Phosphorite, Analyse derselben 268.
 Phosphorochalcit 296.
 Phosphorsalz-Probeflösung, Darstellung der 128.
 Phosphorsäure-Bestimmung 128.
 Phosphorsäure-Bestimmung in Gegenwart anderer Säuren 212.
 Phosphorsäure, Entfernung derselben aus Lösungen 165.
 Phosphorsäure, Trennung von Chromoxyd 168.
 Phosphorsäure, Trennung von Schwermetallen 170.
 Phosphorsäure, Trennung von Thonerde und Eisen 166.
 Phosphorsäure, Trennung von Uranoxyd 169. 201.
 Pipetten 15.
 Platin-Bestimmung 89.
 Pottasche-Untersuchung 246.
 Probe-Flüssigkeiten, Darstellung im Allgemeinen 22.
 Probenahmen bei technischen Analysen 248.

 Quecksilber-Bestimmung 109.

 Raseneisenstein-Untersuchung 287.
 Reductions-Analysen 68.

- Rotheisenstein-Untersuchung 285.
 Rothguss-Analyse 302.
- Sättigungs-Analysen 32.
 Sättigungs-Analysen, Feststellen der Endreaction 40.
 Säuren-Bestimmung, allgemeine gebundener 64.
 Säuren, Bestimmung und Trennung derselben 212.
 Säuren, Gruppeneintheilung derselben 212.
 Salpetersäure-Bestimmung, acidimetrische 56.
 Salpetersäure-Bestimmung als Ammon 45.
 Salpetersäure - Bestimmung durch FeCl iodometrisch 108.
 Säuren-Bestimmung neben anderen Säuren 225.
 Salpeter-Untersuchung 252.
 Salpetrige Säure-Bestimmung 93.
 Salzsäure, Darstellung der normalen 36.
 Salzsäure-Bestimmung, acidimetrisch 56.
 Salzsäure, Gehalt der wässrigen bei verschiedenem spec. Gewicht 342.
 Saugfilter 29.
 Schiesspulver, Analyse des 253.
 Schlempekohle 254.
 Schwefelalkalien-Bestimmung 90.
 Schwefel-Bestimmung neben SO^2 und S^2O^2 224.
 Schwefelkies-Untersuchung 288.
 Schwefellebern, Untersuchung der 258.
 Schwefelnatrium-Titirungen 122.
 Schwefelquecksilber, Aufschliessung des 158.
 Schwefelsäure, Aräometrie der 339.
 Schwefelsäure-Bestimmung, acidimetrische der freien 56.
 Schwefelsäure-Bestimmung, acidimetrische der gebundenen 60.
 Schwefelsäure - Bestimmung durch Fällungs-Analyse 134.
 Schwefelsäure-Bestimmung in Sulfaten 138.
 Schwefelsäure-Bestimmung in schwerlöslichen Sulfaten 142.
 Schwefelsäure-Bestimmung neben anderen Säuren 212.
 Schwefelsäure - Bestimmung neben Wein- und Citronensäure 144.
 Schwefelsäure-Bestimmung neben S , SO^2 , S^2O^2 und Cy 143.
 Schwefel - Verbindungen, Aufschliessung derselben 157.
 Schwefelsäure-Bestimmung 100.
 Schwefelsäure-Bestimmung neben S und S^2O^2 223.
 Schwefelsäure, Verhalten zu Iod 95.
 Schwefelwasserstoff-Bestimmung, iodometrisch 100.
 Schwefelwasserstoff-Bestimmung, oxydimetrische 91.
 Schwefelwasserstoff-Bestimmung neben anderen Säuren 220.
 Schwefelwasserstoff, Verhalten zu Iod des 95.
 Seifen, Analyse der 249.
 Sesquioxyde, Aufschliessung geglühter 157.
 Silber, Bestimmung durch Fällung 123.
 Silber-Bestimmung, iodometrisch 114.
 Silber-Münzen, Analyse der 304.
 Silicate, Aufschliessung derselben 152.
 Soda-Untersuchung 247.
 Spatheisenstein-Untersuchung 287.
 Spuren-Bestimmung von Metallen 119.
 Stärke-Lösung, Bereitung der 96.
 Stickstoff-Bestimmung 46.
 Strontian, Bestimmung alkalimetrisch des ätzenden und kohlen-sauren 42.
 Strontian, Bestimmung alkalimetrisch in nicht alkalischen Lösungen 45.
 Strontian-Bestimmung als Oxalat 177.
 Superphosphat, Analyse desselben 268.
- Tabellen, aräometrische von NH^3 , SO^2 , HCl und NO^5 342 — 345.
 Tabelle der Atomgewichte 336.
 Tabelle der constanten Factoren für indirecte Analysen 337.

- Tabelle zur Erleichterung der Berechnung der oxydimetrischen und iodometrischen Analysen 339.
- Tabelle zur Uebersicht der Bestimmungs-Formen und -Methoden der wichtigsten Stoffe 340. 341.
- Thonerde-Bestimmung 130.
- Thonerde-Salze, Analyse der 271.
- Titansäure, Aufschliessung ders. 93.
- Titansäure-Bestimmung 93.
- Titansäure, Entfernung aus Lösungen 165.
- Titer im Allgemeinen 22.
- Titer-Flüssigkeiten zur Iodometrie 96.
- Titer-Flüssigkeiten zur Oxydimetrie 68.
- Titer-Flüssigkeiten zur Sättigungs-Analyse 35.
- Titrirungen, Vermeidung der Mess-Fehler bei 17.
- Tombak, Analyse von 302.
- Traubensäure-Bestimmung 235.
- Trennung der Basen in Gruppen von einander:
1. Gruppe (K, Na, NH_4 , Mg) 170.
 2. Gruppe (Ba, Sr, Ca) 174.
 3. Gruppe (Al, Cr) 180.
 4. Gruppe (Mn, Fe, Zn, U, Co und Ni) 181.
 5. Gruppe (Cu, Pb, Bi, Cd und Ag) 185.
 6. Gruppe (As, Sb, Sn, Hg, Au, Pt) 189.
- Trennungs-Verfahren, allgemeines der Basen von K, Na, NH_3 , Mg, Ba, Sr, Ca, Al, Cr, Mn, Fe, Zn, U, Co, Ni, Cu, Pb, Bi, Cd und Ag, ohne Gruppentrennung 200. 201.
- Trocknen; Cautelen dabei 243.
- Ueberführung unlöslicher Stoffe in Lösung 151.
- Unterschweiflige Säure, Bestimmung neben S und SO_2 223.
- Unterschweiflige Säure, Verhalten zu Iod 95.
- Unterschweifligsaures Natron als Titer-Substanz 97.
- Unterschweifligsaures Natron als Probe-Lösung 96.
- Unterschweifligsaures Natron, Verhalten zu $\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^3$ 108.
- Uran-Bestimmung 181. 201.
- Uran, Trennung von PO_5 189. 201.
- Uran-Probeklösung, Darstellung der 128.
- Verdampfungswerth des Wassers 334.
- Vollpipetten 15.
- Wasserstoffsperoxyd-Bestimmung 93.
- Wasser-Untersuchung 324.
- Weinsäure- u. Weinstein-Analyse 312.
- Weinsäure und Weinstein, acidimetrisch 64.
- Weinstein-Bestimmung, allgemeine 226.
- Wismuth-Bestimmung als Chromat 87.
- Zink-Bestimmung 90.
- Zink-Blende 292.
- Zinn-Bestimmung, iodometrisch 102.
- Zinn-Bestimmung, oxydimetrisch 90 und 91.
- Zinn-Erz, Aufschliessung desselben 157.
- Zinn-Erz, Untersuchung 298.
- Zinnober 298.
- Zucker-Bestimmung 317.

Druckfehler.

S. 179 Zeile 4 von oben liess statt Natron Kali.

S. 182 " 2 " " " " " vierten fünften.









