Zweiter Abschnitt.

Alkalimetrie.

Allgemeines.

§. 11. Die Alkalimetrie umfasst alle Aufgaben, welche sich auf die Operation des Sättigens von Alkalien und Säuren gründen. Es wird also die Acidimetrie ebenfalls dahin gerechnet, da man durch Uebersättigen mit einer bestimmten Menge Alkali jede acidimetrische Aufgabe in eine alkalimetrische verwandeln kann.

Die alkalimetrische Probe wird meistens nach der sichtbaren Farbenveränderung beurtheilt, welche gewisse organische Farbstoffe durch Alkalien oder Säuren erleiden. Als solche sind allgemein angewendet: Lackmus, Cochenille, Curcuma und Campechenholz. Lackmus scheint in den meisten Fällen den Vorzug zu verdienen. Es giebt zwei verschiedene Arten von Grundlagen der Alkalimetrie, nämlich 1. chemisch reines, wasserleeres kohlensaures Natron und 2. krystallisirte Kleesäure mit 3 At. Wasser. Die erste Grundlage wurde von Gay-Lussac angenommen, die zweite von dem Verfasser in der ersten Auflage dieses Lehrbuches. Beide Methoden geben dieselben Resultate.

Erste Methode. Nach Gay-Lussac.

Kohlensaures Natron als Grundlage der Alkalimetrie.

§. 12. Da die Alkalimetrie zuerst zur Prüfung der Stärke der Soda angewendet wurde, so war es natürlich, dass man sich des kohlensauren Natrons als Grundlage bediente. Aber auch abgesehen von diesem Umstande besitzt das kohlensaure Natron vor dem kohlensauren Kali gewisse Vorzüge, die seine Wahl besonders rechtfertigen. Das kohlensaure Natron krystallisirt sehr leicht und lässt sich dadurch von allen fremden Stoffen vollkommen rein darstellen; das doppelt kohlensaure Natron ist schwerlöslich, und es lassen sich aus demselben alle fremden Stoffe

durch Wasser ausziehen. Durch ein blosses Glühen geht es in einfach kohlensaures Natron über. Das reine kohlensaure Natron zieht mit mässiger Begierde Feuchtigkeit an und lässt sich in gut verschlossenen Gefässen wasserfrei aufbewahren. Dagegen krystallisirt das kohlensaure Kali fast gar nicht; sein Bicarbonat ist zu löslich, um fremde Salze mit Wasser ausziehen zu können, im wasserleeren Zustande zieht ersteres bis zum Zerfliessen Wasser mit grosser Begierde an. Die Normalflüssigkeit von kohlensaurem Natron wird durch Lösen von 1 Atom frisch erhitzten kohlensauren Natrons in der Literflasche bei 14° R. bereitet. Nach dieser Normalflüssigkeit wird eine Säure bereitet, welche die erstere zu gleichen Volumen mit einigen Tropfen übersättigt. Ehe wir uns aber dieser Operation bedienen, müssen wir die Vorgänge und Erscheinungen bei Sättigung kohlensaurer Alkalien durch Säuren unter Mitwirkung der Lackmustinctur, und zunächt die Bereitung dieser Tinctur etwas genauer betrachten.

Die Pflanzenpigmente.

§. 13. Man hat verschiedene Pflanzenstoffe, welche durch ihre Farbenveränderung das Vorwalten von Alkali oder Säure anzeigen, immer zur Alkalimetrie angewendet. Der wichtigste und brauchbarste darunter ist der Lackmus. Er stellt bekanntlich kleine blaue, würfelförmige Körper dar, in denen der eigentliche Farbstoff mit einer grossen Menge kohlensauren Kalkes vermischt ist. Man bereitet die Lackmustinctur am besten aus den ganzen Stücken, welche man in ein Glas bringt und mit destillirtem Wasser übergiesst. Den ersten schwachen Auszug gebraucht man lieber nicht, weil er das freie Alkali des Lackmus enthält und dadurch weniger empfindlich ist; oder man fügt dem Lackmuskuchen sogleich eine kleine Menge gepulverten Gypses hinzu, wodurch das kohlensaure Alkali in neutrales schwefelsaures umgewandelt wird. Da es ausserdem von Wichtigkeit ist, bei gewissen Arbeiten eine von Schwefelsäure und Chlor freie Lackmustinctur zu haben, so benutzt man diesen ersten Auszug, um kleine Spuren dieser Körper, die nicht einmal immer vorhanden sind, vollkommen zu entfernen. Man giesst nun wieder destillirtes Wasser auf, lässt über Nacht stehen und giesst die klare Flüssigkeit am anderen Tage ab. So kann man durch wiederholte Auszüge die Lackmuskuchen so erschöpfen, dass der kohlensaure Kalk, nur hellblau gefärbt, zurückbleibt. Die Lackmustinctur wird auf den höchsten Grad von Empfindlichkeit gebracht, wenn man ihr tropfenweise so lange verdünnte Salpetersäure zufügt, bis sie eine violette Färbung angenommen hat. Sie ist nun gleich bereit, mit Alkali die blaue und mit Säure die zwiebelrothe

Färbung zu zeigen. Berthelot und Fleurieu[1]) haben gesucht der Lackmuslösung die höchste Empfindlichkeit zu geben, indem sie den wässerigen Auszug mit reiner verdünnter Schwefelsäure sauer machten, die Kohlensäure durch Kochen vertrieben und durch Barytwasser die Schwefelsäure wieder bis zur alkalischen Reaction hinwegnahmen, endlich durch etwas Kohlensäure, Aufkochen und Filtriren den Baryt hinwegnahmen. Der Nutzen dieses Verfahrens scheint auf einer Täuschung zu beruhen, denn wenn man erst das freie Alkali durch Schwefelsäure gesättigt hat, so wird es doch durch den Aetzbaryt wieder in Freiheit gesetzt, und die Grösse der Empfindlichkeit hängt nicht von einem schützenden Verfahren ab, sondern von der Genauigkeit, womit der Laborant die alkalische Reaction eben wieder hervorruft. Dann kann man aber auch ganz einfach den wässerigen Lackmusauszug in zwei Theile theilen, den einen mit Schwefelsäure sauer machen, und dann vom anderen so lange zusetzen, bis dieselbe alkalische Reaction wieder eingetreten ist.

Einen anderen Theil, der zu den mit Röthung endenden Versuchen gebraucht wird, färbt man durch ferneren Zusatz von Salpetersäure bis zur zwiebelrothen Färbung. Diese Farbe verliert sich jedoch bald wieder, vielleicht durch Ammoniakbildung. Es muss also die rothe Färbung vor dem Versuche wieder hergestellt werden. Die Lackmustinctur stand bei den Chemikern im Rufe einer geringen Haltbarkeit. Das Geheimniss, dieselbe unbestimmt lange und ohne alle Verderbniss zu bewahren, besteht darin, sie in offenen, nur zum Theil gefüllten Flaschen zu bewahren. Den Staub kann man allenfalls durch einen Baumwollenpausch oder Papierkappe abhalten. Die Lackmustinctur in gut verschlossenen und ganz gefüllten, sogar in offenen bis in den engen Hals gefüllten Flaschen entmischt sich bald, verliert ihre blaue Farbe und wird übelriechend. Giesst man diese verdorbene Tinctur auf einen flachen Teller, so nimmt sie nach einiger Zeit ihre blaue Farbe wieder an. Man ersieht also, dass die blaue Farbe durch Reduction verändert, aber nicht zerstört war. Giebt man dem reducirenden Stoffe durch Luftzutritt Gelegenheit, Sauerstoff von Aussen aufzunehmen, so lässt er das blaue Pigment unangefochten. Erwärmung, Filtration und Zusatz von Weingeist sind ganz überflüssig.

Die Lackmusfarbe ist ursprünglich blau und nicht violett, wie Einige annehmen. Sie wird durch schwache Säuren, wie Kohlensäure, Boraxsäure, violett und durch starke Säuren hellzwiebelroth gefärbt. Wird kohlensaures Alkali mit Lackmustinctur versetzt, so bleibt die blaue Farbe derselben unverändert. Fügt man nun verdünnte Säure unter Umschütteln langsam hinzu, so bemerkt man lange Zeit keine Veränderung der Farbe. Erst nachdem 60 bis 64 Procent des kohlensauren Alkalis gesättigt sind, giebt sich die violette Farbe zu erkennen. So lange nämlich die von der starken Säure verdrängte Kohlensäure noch einfach koh-

[1]) Annal. chim. phys. (4) 5, 189; Fresenius' Zeitschr. 5, 100.

lensaures Alkali findet, um damit ein Bicarbonat zu bilden, findet keine Farbenveränderung statt. Man ersieht hieraus, dass die doppelt kohlensauren Alkalien vollkommen neutral auf Lackmuspigment reagiren, was man auch durch einen directen Versuch beweisen kann. Ist die Hälfte des Alkalis von der starken Säure gesättigt, so bemerkt man auch jetzt noch keine Farbenveränderung und wie man aus den obigen Zahlen ersieht, muss die in Freiheit gesetzte Kohlensäure eine gewisse Grösse erreicht haben, ehe sie sich durch Färbung zu erkennen giebt. Von nun an bleibt im Verlaufe der Sättigung die violette Färbung des Gemisches; bei einiger Concentration oder Erwärmung entwickelt sich Kohlensäure unter Aufbrausen, wenn die Normalsäure allmälig zugesetzt wird. An der Einfallstelle der Säure entsteht vorübergehend die zwiebelrothe Farbe, weil hier kurze Zeit die freie starke Säure vorwaltet. Durch Umschütteln verschwindet diese Farbe jedoch wieder, so lange doppelt kohlensaures Alkali vorhanden ist. Wenn man eine solche Flüssigkeit erwärmt und schüttelt, so reisst sich die Kohlensäure los und es tritt nun die rein blaue Farbe wieder auf. Man ersieht hieraus, dass, so lange sich die Flüssigkeit blau kochen lässt, noch nicht alles Alkali von der stärkeren Säure gesättigt ist. Bei fernerem tropfenweisen Zusatze von Säure werden die hellrothen Einfallstellen immer grösser, und wenn nun endlich die starke Säure in einem geringen Ueberschusse vorhanden ist, so nimmt die Flüssigkeit eine helle zwiebelrothe Farbe an, wird durch Kochen nicht mehr blau und beim ferneren Einfallen von Säure kann man die Einfallstelle nicht mehr unterscheiden. Diese letztere Erscheinung, dass man die Einfallstelle der Säure nicht mehr unterscheiden kann, ist das eigentliche Kennzeichen, wonach man das Ende der Operation beurtheilt.

Es kommt nun darauf an, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen man dies am leichtesten und sichersten unterscheiden kann.

1. Da die Lackmustinctur um so dunkler gefärbt ist, je blauer sie ist, also je weniger Kohlensäure vorhanden ist, so ist es zweckmässig, die Flüssigkeit zu erwärmen, wenn sie kein flüchtiges Alkali enthält. Es wird durch anhaltendes Kochen und Umschütteln alle Kohlensäure vertrieben, und der Uebergang aus Blau oder schwachem Violett in die helle zwiebelrothe Farbe ist am sichtbarsten.

2. Man legt unter das Becherglas, welches einen ganz reinen Boden haben muss, ein weisses Papier oder einen Porzellanteller, wozu auch der Porzellanfuss der Etagere dient, und hält das Glas einige Zolle darüber. Setzt man das Glas unmittelbar auf die weisse Unterlage, so erscheint diese dunkler, weil sie von der Flüssigkeit beschattet wird. Oder man macht den Versuch in einer Porzellanschale, worin sich die Erscheinung sehr deutlich wahrnehmen lässt.

3. Da die Normalsäure im ungefärbten Zustande sich schon von der rothen Flüssigkeit etwas unterscheidet, so färbt man erstere beim Bereiten sogleich mit Lackmustinctur. Dasselbe thut man auch bei der

normal kohlensauren Natronlösung. Diese beiden Flüssigkeiten unterscheiden sich dann schon bei dem blossen Anblick durch die blaue und rothe Farbe, und es hat dies den Nebenvortheil, dass man beim Eingiessen in die Bürette sich nicht leicht irrt, indem es zu augenfällig ist, wenn man eine rothe Flüssigkeit in die blaue und umgekehrt giessen würde, was sonst leicht geschehen könnte. Durch diese unbedeutende Verbesserung wird das Unterscheiden der Einfallstelle ungemein erleichtert und die alkalimetrische Operation erhält die grösste auf diesem Wege überhaupt erreichbare Schärfe.

Da die Gay-Lussac'sche Probe mit einem kleinen Ueberschusse der Mineralsäure endigt, so müsste man demselben entweder Rechnung tragen oder ihn auf eine andere Weise beseitigen. Das letztere geschieht ganz leicht, wenn man die Lackmustinctur im Ganzen vorsichtig so lange mit Schwefelsäure versetzt, bis sie verdünnt diejenige zwiebelrothe Färbung zeigt, die eine verdünnte Lackmustinctur mit einer sehr kleinen Menge freier Säure zeigt. Zu diesem Zwecke tröpfelt man zu der blauen Lackmustinctur aus einer Bürette verdünnte Schwefelsäure und giesst von Zeit zu Zeit etwas davon in eine Porzellanschale, um bei dem Abfliessen die Farbe einer dünnen Schicht erkennen zu können. Dieser gerötheten Lackmustinctur bedient man sich immer, wenn der Versuch mit Röthung der Lackmustinctur endigt, und der violetten Tinctur, wenn der Versuch mit Bläuung endigt.

Einen sehr schätzbaren Zuwachs haben die alkalianzeigenden Mittel in der von Luckow[1]) empfohlenen Cochenilletinctur erhalten. Man stellt sie nach Luckow aus etwa 3 Grm. gepulverter Cochenille mit $^1/_4$ Liter eines Gemenges von 3 bis 4 Vol. Wasser und 1 Vol. Weingeist her. Auch lassen sich die Cochenillen ohne alle Verkleinerung durch längeres Maceriren mit verdünntem Weingeist ausziehen. Die Menge des Farbestoffs ist ungeheuer gross. Der frische Auszug mit destillirtem Wasser reagirt entschieden sauer auf Lackmuspapier und es hat deshalb auch den Namen Carminsäure erhalten. Die Farbe des mit reinem Wasser gemachten Auszuges ist gelbroth, und geht durch Alkalien und Erden in Violett über, und umgekehrt findet der Farbenwechsel beim Titriren mit Säuren aus Violett in Gelbroth statt. Da die Flüssigkeit beim Eintreten des Farbenwechsels aus Violett in Gelb entschieden sauer reagirt, so ist es richtig, dass sie auch schon vor dem Zusatz des zu messenden Alkalis dieselbe Reaction habe; es ist alsdann die zugesetzte Säure das genaue Maass des gesättigten Alkalis, weil die Reaction vor und nach dem Versuch dieselbe ist. Titrirt man dagegen Säuren mit Normalalkali oder Ammoniak, so giebt man der Cochenilltinctur durch Eintauchen eines mit Ammoniak befeuchteten und abgeschleuderten Glasstabes dieselbe violette Farbe, welche nach Beendigung des Messung wieder eintreten muss.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 84, 424; Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 386.

Die Cochenilltinctur hat vor Lackmus einige Vorzüge, dass sie nämlich kohlensaure Erden ganz deutlich anzeigt und zu messen erlaubt, was bei Lackmus unmöglich ist. Dies verdankt sie ihrer Eigenschaft als Säure, womit sie den ganzen Kalk bindet, ungeachtet der Gegenwart von Kohlensäure. In der Siedhitze treibt die Carminsäure Kohlensäure aus. Wenn man verdünnte Cochenilltinctur mit einem Tropfen Säure gelbroth macht und dann mit gestossenem Marmor schüttelt, so tritt nach einiger Zeit wieder die violette Farbe ein, und man hat so den schlagendsten Beweis von der Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in blossem Wasser. Ebenso wird kohlensaure Bittererde, kohlensaurer Baryt und Strontian, rothes Quecksilberoxyd durch die violette Farbe anzeigt, und damit die Löslichkeit dieser Körper in Wasser erwiesen.

Das Messen kohlensaurer Alkalien mit Normalsäure geschieht passend warm, wenn auch nicht nothwendig. Es findet dabei das mehrmalige Wiedereintreten der violetten Farbe, nachdem schon Gelbroth sichtbar war, ebenso statt, wie der blauen beim Lackmuspigment. Dies geschieht in der Wärme rascher als in der Kälte. Die Gegenwart von Kohlensäure stört nicht so sehr, wie bei Lackmustinctur. Die Erscheinung bei reinen Alkalien und Erden ist sehr scharf und brillant. Einige Tropfen reines Kali oder Natron mit Cochenilletinctur violett gefärbt, werden durch eingeleitete Kohlensäure allerdings etwas entfärbt, aber nicht so stark, als wenn eine Spur Mineralsäure vorwaltet. Man kann die Operation der Alkalimetrie entweder in weissen Porzellanschalen vornehmen, und das Unsichtbarwerden der Einfallstelle als Ende annehmen, oder man arbeitet in Gläsern mit sehr verdünnten Flüssigkeiten und nimmt die gelbrothe Färbung ohne Stich ins Violette als Zeichen der Beendigung.

Die Cochenilltinctur lässt sich nicht bei schwachen Säuren anwenden. Essigsaures Kali und Natron ruft die violette Farbe hervor, wie kohlensaures Alkali, und bei Zusatz von Säure findet kein deutlicher Farbenwechsel statt.

Phosphorsaures Natron bringt die violette Farbe hervor, und diese kann mit $^1/_{10}$ Salpetersäure weggenommen werden. Dabei wird soviel $^1/_{10}$ NO_5 verbraucht, als wenn 1 At. Natron frei wäre. 1,474 Grm. phosphorsaures Natron erforderten 41 CC. $^1/_{10}$ NO_5. Der Werth eines CC. $^1/_{10}$ NO_5 ist also $\frac{1,474}{41} = 0,0359$. Im System wäre er 0,0358. Ebenso erforderten 1,140 Grm. phosphorsaures Natron 31,8 CC. $^1/_{10}$ NO_5, und dies giebt für 1 CC. genau $\frac{1,140}{31,8} = 0,0358$. Das pyrophosphorsaure Natron erforderte eben so viel Säure als das ungeglühte Salz. Ein ähnliches Verhalten zeigte phosphorsaures Kali vor und nach dem Glühen.

Fernambuc und Rhabarber bieten als alkalimetrische Pigmente keinerlei Vorzüge und können hier übergangen werden. Wilden-

stein[1]) empfiehlt lebhaft das Hämatoxylinpapier und die Hämatoxylinlösung. Statt des theuren Hämatoxylins wendet er eine weingeistige Lösung oder eine unmittelbar vor dem Gebrauche bereitete Abkochung von reinem Blauholz an. Es kann dazu nicht das im Handel vorkommende gemahlene *Lignum campechianum* verwendet werden, weil dasselbe beim Vermahlen mit kalkhaltigem Brunnenwasser befeuchtet wurde, wodurch es die im Handel gewünschte rothe Farbe angenommen hat. Man muss also ein massives Stück Blauholz ohne Risse und Spalten anwenden, und aus demselben, nachdem die äussere Schicht abgehobelt ist, sich reine Spähne von gelber, dem Mahagoni ähnlicher Farbe verschaffen. Der Farbstoff des Blauholzes ist sehr der Veränderung an Luft und Licht ausgesetzt, und es empfiehlt sich deshalb ein weingeistiger Auszug. Kocht man die Spähne mit Wasser, so erhält man selbst mit destillirtem Wasser eine violett gefärbte Flüssigkeit, welche durch Eintauchen eines mit verdünnter Säure benetzten Glasstabes sogleich ins Gelbe umschlägt. In alkalischer Lösung ist der Farbstoff so oxydirbar wie Gerb- und Gallussäure und das ist sein grösster Fehler. Färbt man ihn in starker Verdünnung mit Alkali blau oder blauschwarz, so verschwindet diese Farbe nach kurzer Zeit durch Oxydation und geht in eine schmutzige Missfarbe über. Die Empfindlichkeit dieses Farbstoffs gegen Ammoniak ist sehr gross und es gelingt kaum in einem Laboratorium ein schönes Hämatoxylinpapier darzustellen, weil es während des Trocknens schon eine bläuliche Farbe annimmt. Das Papier muss vorher mit Salzsäure und destillirtem Wasser von seinem kleinen Gehalte an kohlensaurem Kalk, aus der Fabrikation her, befreit werden. Gewöhnliches Filtrirpapier färbt sich blau, wenn man die wässerige Abkochung hindurch filtrirt.

Ueber fernere Anwendung dieser Tinctur, um kleine Mengen Metall zu erkennen und zu unterscheiden, sehe man die oben citirte Stelle der Zeitschrift für analytische Chemie. Der Farbstoff des Blauholzes ist ein modificirter Gerbstoff, wie auch seine tintenartige Färbung mit Eisenoxydsalzen beweist. Zur Alkalimetrie im eigentlichen Sinne ist er nicht gut zu verwenden, weil er sich während der Erwärmung mit dem kohlensauren Alkali in seiner Natur verändert, und nachher beim Neutralisiren eine ganz andere Farbe giebt, als er vorher gethan hat, wodurch eine gewisse Unsicherheit im Erkennen entsteht. Ueberhaupt sind alle Farbstoffe sehr empfindlich, wenn man nur wenige Tropfen in destillirtes Wasser giebt und dann mit Säuren und Alkalien darauf wirkt. Es kommt aber darauf an, wie sie sich bei Gegenwart grösserer Mengen neutraler Salze verhalten, wodurch ihre Empfindlichkeit wesentlich beeinträchtigt wird.

Cochenilletinctur und Blauholzabkochung werden durch reinen kohlensauren Kalk, Kreide, Marmorpulver sehr rasch ins Violette gefärbt; selbst gewöhnlicher Basalt, welcher kohlensauren Kalk als Bestandtheil

[1]) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 9.

enthält, färbt beim Erwärmen oder längerem Stehen die Cochenilletinctur violett. Diese Farbstoffe der Cochenille und des Blauholzes sind am haltbarsten in etwas angesäuerter Lösung, während sie in neutraler und alkalischer Lösung, wie alle Gerbsäuren, durch den atmosphärischer Sauerstoff oxydirt werden.

Böttger hat einen weingeistigen Auszug der rothen Blätter von *Coleus Verschaffelti* zu alkalimetrischen Arbeiten empfohlen. Der Farbstoff löst sich nicht in Wasser, kann also nur im weingeistigen Auszug auf Papier übertragen werden. Das passt schon nicht für die Titrirmethode. Vor Cochenille hat er keinen Vorzug.

Das Cyanin wird schon von Kohlensäure entfärbt, und ist deswegen in den meisten, man kann fast sagen in allen Fällen, nicht anwendbar.

Pettenkofer hat das Pigment der Curcumawurzel in einer besonderen Weise zur Bestimmung von Kohlensäure verwendet. Es ist harziger Natur und kann nur durch Weingeist vollkommen ausgezogen werden. Beim Vermischen mit Wasser entsteht eine Trübung. Die Empfindlichkeit ist nicht so gross als bei Cochenille und Blauholz, indem der Kalk im Brunnenwasser nicht davon angezeigt wird. Alkali färbt braungelb, Säure lichtgelb. Diese beiden Farben unterscheiden sich nicht so scharf als gelb und blau oder roth und blau; und aus diesem Grunde wird die Curcuma seltener zur Alkalimetrie verwendet. Einige Sodafabriken bedienen sich dennoch des Curcumaauszuges.

Pettenkofer wendet das Curcumapapier an, um das Verschwinden der alkalischen Reaction zu erkennen. Reines und etwas verdünntes Barytwasser wird mit der Pipette abgemessen und aus einer Bürette mit $^1/_{10}$ Kleesäure oder $^1/_{10}$ Salpetersäure (welche ich vorziehe) allmälig gesättigt. Von Zeit zu Zeit macht man mit einem Glasstab einen Tupf auf das Curcumapapier, wobei sich besonders der äussere Rand des Tropfens stark braun färbt. Es findet hier eine Art Filtration statt, wozu gerade die harzige Beschaffenheit des Farbstoffes günstig wirkt, da derselbe ungelöst bleibt, also seine Stelle nicht verändern kann. Es muss die ganze alkalische Flüssigkeit durch diesen Rand nach aussen dringen. Jenseits dieses Randes entsteht ein nasser Kranz ohne Färbung. Durch diesen Umstand wird die Farbenveränderung auf einen sehr schmalen Raum beschränkt, und erscheint dadurch um so deutlicher. Gegen Ende der Sättigung bleibt der mittlere Theil des Tropfens ganz ungefärbt und nur der Rand zeigt eine schmale braune Linie. Diese Reaction gehört zu den empfindlichsten, welche bekannt sind und hat das Eigenthümliche, dass sie mit keinem Ueberschuss der titrirten Flüssigkeit endigt, wie alle anderen alkalimetrischen Proben. Das Nähere wird im praktischen Theil berührt werden.

Um das Curcumapapier herzustellen, benutzt man ein vollkommen weisses Filtrirpapier von lockerer Consistenz und nicht zu dünn. Man giesst die weingeistige Tinctur in einen flachen Teller und zieht schmale Streifen des Papiers durch die Flüssigkeit hindurch, lässt etwas abtröpfeln

und das getränkte Papier in einem dunkeln Raume trocknen. Man zerschneidet es in kleine Stücke, die in einer Blechdose mit Charnierdeckel oder Schachtel gegen Licht geschützt aufbewahrt werden.

Das Curcumapapier ist nicht bei kohlensaurem Natron oder Kali zu gebrauchen, sondern nur bei ätzendem Alkali oder Erden. Wenn man 10 CC. normalkohlensaures Natron mit Normalsalpetersäure auf Curcumapapier prüft, so hört die Färbung schon bei 6,6 bis 7 CC. der Säure auf, während 10 CC. hatten sollen verbraucht werden. Setzt man Lackmustinctur zu, so tritt die Farbenveränderung erst bei Zusatz von 10 CC. Normalsalpetersäure ein. Lackmuspapier und Tinctur geben dieselbe Zahl, dagegen Curcumatinctur und Papier nicht.

Bereitung der normalen kohlensauren Natronlösung.

§. 14.

Diese Lösung soll 53 Grm. chemisch reines wasserleeres kohlensaures Natron in einem Liter enthalten. Diese Bedingung ist nicht ganz leicht zu erfüllen. Zunächst muss man sich ein chemisch reines krystallisirtes kohlensaures Natron verschaffen. Man kann sich ein solches durch öfteres Umkrystallisiren des reinsten im Handel vorkommenden hohlensauren Natrons bereiten. Dies lässt man erst an der Luft verwittern, wodurch es zu einem feinen Mehl zerfällt. Man bringt dieses dann in einen Trockenraum und lässt es so weit austrocknen, als es hier geschehen kann. Das so getrocknete Pulver wird in einer Porzellan- oder Platinschale bei starkem Feuer erhitzt und mit einem Spatel so lange umgerührt, bis eine darauf gelegte kalte und trockne Glasplatte keinen Hauch von Feuchtigkeit mehr annimmt. Die ganze Schale lasse man mit einem Teller bedeckt, womöglich neben Chlorcalcium in einem geschlossenen Raume erkalten. Unterdessen hat man auf der Wage eine leere Porzellanschale und 53 Grm. auf der rechten Seite mit Tara auf der linken ins Gleichgewicht gebracht. Man nimmt nun die 53 Grm. weg und ersetzt das Gewicht rasch mit dem trocknen kohlensauren Natron.

Es muss nun dieses Salz ohne Verlust in die Literflasche gebracht werden, was bei dem unvermeidlichen Stauben nicht ganz leicht ist. Man wird deshalb besser thun, dasselbe in einem geräumigen Becherglase erst zu lösen und dann in die Literflasche mit Nachspülen einzugiessen. Man setzt etwa 150 bis 200 CC. Lackmustinctur hinzu und füllt bei 14° R. bis an die Marke. Die Flüssigkeit wird durch Schütteln innig gemischt.

Bei dieser Arbeit liegt eine kleine Unsicherheit darin, dass das kohlensaure Natron, in einer Porzellanschale erhitzt, wohl noch kleine Mengen Feuchtigkeit enthalten, und dann, dass es beim Wägen in der offenen Schale noch eine kleine Menge anziehen kann. In jedem Falle ist die Arbeit mühsam und giebt leicht zu Unrichtigkeit Veranlassung.

Die Anwendung des krystallisirten kohlensauren Natrons mit 10 At.

Wasser ist nicht anzurathen, da dasselbe immer Mutterlauge eingeschlossen hält, selbst wenn es chemisch rein ist. Man ist dadurch über die Menge des darin enthaltenen wasserleeren Salzes ungewiss. Auch lässt sich der Wassergehalt nicht leicht ohne Verlust bestimmen, weil das Salz in seinem Krystallwasser geschmolzen spritzt und Tröpfchen über den Rand der Schale wirft. Man versuche nicht, dasselbe in einem Platintiegel einzutrocknen und zu glühen, weil es sich beim Trockenwerden stark ausdehnt und den Boden des Platintiegels zersprengt, eine Erfahrung, die ich zu grossem Nachtheil an einem ganzen Tiegel gemacht habe.

Für den technischen Betrieb ist es zweckmässig, eine grosse vorräthige Menge reinen Salzes in verwittertem Zustande zu besitzen, aus welcher man sich in jedem Augenblick die normale Titrirflüssigkeit herstellen kann. Es wird also vorausgesetzt, man habe krystallisirtes, chemisch reines kohlensaures Natron. Man lasse dasselbe stark verwittern und siebe es durch ein eisernes Sieb auf einen reinen Bogen Papier und bringe es in diesem Zustande in eine weithalsige Flasche, in welcher man es durch Schütteln vollständig vermischen kann. In diesem Salze bestimmt man den Wassergehalt durch eine Glühung einer gewogenen Menge in einem Platintiegel. Da es in diesem Zustande nicht mehr in Wasser schmilzt, so ist keine Gefahr für den Platintiegel vorhanden. Gesetzt, das Salz enthielte noch 10 Procent Wasser, so hätte man für wasserleeres Salz $^1/_9$ mehr zu nehmen, also für 53 Grm. wasserleeres Salz $53 + \frac{53}{9} = 53 + 5{,}888 = 58{,}888$. Zieht man davon $^1/_{10}$ für Wasser ab, also

$$\begin{array}{r} 58{,}888 \\ -\ 5{,}888 \\ \hline 53 \end{array}$$

so bleiben 53 Grm. reines Salz, welche man haben wollte; oder allgemein, wenn m Grm. verwittertes Salz n wasserleeres geben, so hat man für 53 Grm. $\frac{53\,m}{n}$ zu nehmen.

Alle Unsicherheiten der Grundlage des Systems folgen in jedem einzelnen Versuch nach. Es war dies einer der Gründe, weshalb in der ersten Auflage dieses Werkes die krystallisirte Kleesäure als Ausgangspunkt der Alkalimetrie gewählt wurde. Es ist keine alkalische Verbindung bekannt, welche mit derselben Schärfe wie die Kleesäure abgewogen werden kann.

Das doppelt kohlensaure Natron kommt im Handel häufig chemisch rein vor. Man kann sich auch dieses Salzes bedienen, um durch Glühen ein reines, einfach kohlensaures Natron herzustellen. 84 Grm. doppelt kohlensaures Natron geben durch Glühen 53 Grm. einfach kohlensaures Natron. Wenn man also in einen gewogenen Platin- oder Silbertiegel $84^1/_2$ Grm. doppelt kohlensaures Natron einwägt und dasselbe durchglüht, dann neben Chlorcalcium erkalten lässt, so hat man nach dem Erkalten mit Hülfe der vorgerichteten Wage nur eine kleine Menge des Salzes herauszunehmen, um die richtige Menge von 53 Grm. übrig zu behalten.

Bereitung der Normalsäure.

§. 15. Gay-Lussac wandte zur Sodaanalyse die Schwefelsäure an. Dieselbe ist auch zu dieser und vielen anderen Arbeiten vollkommen zweckdienlich. Die normale Salpetersäure, welche zum Messen der alkalischen Erden dient, gehört nicht hierhin, sondern in die folgende Methode, weil die Reaction mit Blau beendigt wird.

Auf 1 Liter würden 49 Grm. Schwefelsäurehydrat kommen, und bei dem specif. Gewichte von 1,83 würden 49 Grm. ein Volum von $\frac{49}{1,83}$ oder 26,8 CC. einnehmen. Da jedoch die Schwefelsäure niemals die monohydratische Stärke besitzt, so muss man eine etwas grössere Menge nehmen. Es wird vorausgesetzt, dass man richtige normale kohlensaure Natronlösung besitzt, und dass man die Schwefelsäure derselben gleichwerthig machen wolle, das heisst, ihr diejenige Stärke geben, dass der letzte Tropfen eines gleichen Volums die Farbe der Lackmustinctur aus Violett in Zwiebelroth umwandle.

Man sauge in eine Pipette Schwefelsäure bis an die 0-Marke und lasse etwa 29 oder 30 CC. in einen Mischcylinder fliessen, der schon eine gewisse Menge Wasser enthält. Man färbe die Säure mit 50 bis 100 CC. Lackmustinctur und fülle bis zur 1000-CC.-Marke an. Man schüttele um und lasse auf nahe 14° R. erkalten. Jetzt macht man die erste Probe. Man pipettirt 10 CC. gebläuete normale kohlensaure Natronlösung in ein weites Becherglas; dann sauge man in eine etwa 12 CC. haltende, in 10tel CC. getheilte Pipette die eben bereitete Schwefelsäure bis an die 0-Marke. Indem man nun die Natronlösung in der linken Hand schwenkt, lässt man mit der rechten die geröthete Schwefelsäure einfallen und zwar rasch bis zum Violetten, dann tropfenweise bis zum Umschlag der Farbe. Hat man mehr als 10 CC. gebraucht, so ist die Säure zu schwach und man muss noch etwas Schwefelsäurehydrat zusetzen; hat man weniger als 10 CC. gebraucht, so ist die Säure zu stark und man muss Wasser zusetze . Beide Fälle berechnet man nach dem Resultate der ersten Probe, führt die Correction durch die entsprechenden Zusätze aus und wiederholt die Probe, bis auf 10 CC. Normalnatronlösung genau 10 CC. Schwefelsäure gebraucht werden.

Am deutlichsten erhellt diese Operation aus einem bestimmten Falle.

Es wurden 27,5 CC. englische Schwefelsäure in einen Mischcylinder gebracht, der schon etwa 500 CC. Wasser enthielt, mit Lackmus gefärbt, bis 1000 CC. angefüllt und erkalten gelassen. Die erste Probe ergab:

10 CC. Natronlösung waren gleich 10,7 CC. Schwefelsäure.

Da die verbrauchten CC. in einem umgekehrten Verhältnisse zu der Stärke der Flüssigkeit stehen, so kann man berechnen, wie viel Schwefelsäure

man hätte nehmen müssen, damit gerade 10 CC. verbraucht worden wären. Es ist demnach $10 : 10{,}7 = 27{,}5 : x$.

In dieser Proportion stehen die den 27,5 CC. Schwefelsäure entsprechenden 10,7 CC. an den ungleichen Stellen, was das umgekehrte Verhältniss bedingt. Danach ist $x = \frac{10{,}7 \times 27{,}5}{10} = 29{,}425$ CC. Wir hätten also 29,4 CC. Schwefelsäure nehmen sollen statt der 27,5 CC., welche genommen wurden. Es fehlten also noch 1,9 CC. Schwefelsäure, abgesehen von den in dem Mischcylinder jetzt fehlenden 10 CC. Es wurden nun 1,9 CC. Schwefelsäure zugefügt, umgeschüttelt und eine neue Probe gemacht.

10 CC. normale Natronlösung waren jetzt = 9,9 CC. Schwefelsäure, also etwas zu stark. Zu 9,9 CC. der Säure musste 0,1 CC. Wasser kommen, um 10 CC. auszumachen, also zu den im Mischcylinder noch vorhandenen 980 CC. mussten 9,9 CC. Wasser gesetzt werden. Dies geschah und nun zeigten sich 10 CC. Natronlösung = 10 CC. Schwefelsäure.

In ganz gleicher Art wird Salpetersäure, Salzsäure und jede andere Säure zuerst gestellt. Allein da hier nur kleine Volumen von 10 CC. angewendet wurden, so kann man diese Säure noch nicht für richtig genug halten, weil man beim Verbrauch grösserer Mengen Säure den Fehler multipliciren würde. Es verlangt dehalb diese Säure, sowie auch die Natronlösung, noch eine fernere Prüfung, zu deren Ausführung wir erst die alkalimetrische Operation genauer betrachten müssen.

Die alkalimetrische Operation nach der ersten Methode.

§. 16. Man bringt das zu prüfende Alkali, nachdem es gewogen, in Lösung, wobei nur im Falle eines unlöslichen Rückstandes eine Filtration und Auswaschung vorzunehmen ist. Die Flüssigkeit färbt man mit Lackmustinctur möglichst gleich stark blau und lässt nun aus der Bürette die Normalsäure zufliessen, bis nach dem Eintritte der violetten Farbe das lebhafte Aufbrausen etwas nachgelassen hat. Nun erwärmt man bis nahe zum Kochen, schüttelt um, lässt die Blasen etwas platzen und führt dann die Operation mit Aufmerksamkeit zu Ende. Das Darüberschwimmen der von der Kohlensäure herrührenden Blasen verhindert sehr das richtige Erkennen, weil man den Boden der Schale nicht sehen kann. Ein kleines Stückchen Paraffin oder frische Butter, welches man in die Schale wirft, befördert sehr das Platzen der Blasen und giebt eine reine Oberfläche.

Gay-Lussac färbte zwar seine Flüssigkeiten mit Lackmustinctur,

allein er beendete die Operation selbst mit Lackmuspapier. Die freie Kohlensäure der Flüssigkeit wirkt röthend auf das Lackmuspapier; lässt man aber den Strich trocknen, so wird er wieder blau, wenn Kohlensäure die Ursache der Röthung war, dagegen bleibt der Strich geröthet, wenn die Säure der Maassflüssigkeit vorwaltet. Mit Anwendung dieses Kennzeichens wird die alkalimetrische Operation zeitraubend, indem sie dadurch eine Tüpfeloperation wird, und man auch das Abtrocknen der Striche abwarten muss. Ausserdem ist die Wirkung der sehr dünn aufgestrichenen Flüssigkeit ungleich auf ein stark blaues oder schwach geröthetes Lackmuspapier, weil eine so kleine Menge der Probeflüssigkeit damit in Berührung kommt. In einem besonderen Falle blieb ein rein blaues Lackmuspapier nach dem Trocknen blau, dagegen ein violettes Lackmuspapier wurde deutlich geröthet. Der Punkt der Neutralität nach dem Erkennen der Einfallstelle war schon um mehrere Tropfen Normalsäure überschritten. Es ist in jedem Falle wünschenswerth, eine Tüpfeloperation in eine glatte Zusatzmethode zu verwandeln. Durch den Zusatz der Lackmustinctur zur Säure und dem Alkali ist diese Schärfe erreicht. Gay-Lussac operirte mit ungefärbter Schwefelsäure; er sah also den einfallenden farblosen Tropfen an der Einfallstelle als schwächer gefärbt. Um diese Unsicherheit zu vermeiden, wandte er das Trocknen des Lackmuspapieres an.

Es ist jedoch auch hier gut, das Urtheil durch den Augenschein zu unterstützen. Um dies bei allen Versuchen durch denselben Körper zu thun, bereite man drei kleine Flaschen, welche in 100 CC. Wasser 2 CC. Lackmustinctur enthalten. Das eine Glas bleibt unverändert blau, das zweite wird durch hineingeleitete Kohlensäure violett und das dritte durch einen Tropfen Normalsäure zwiebelroth gefärbt. Stellt man diese Gläser vor sich auf, so hat man im Verlauf der Operation immer einen Gegenstand des Vergleiches vor sich, nach welchem man beurtheilen kann, in welchem Zeitpunkte der Arbeit man sich befindet. Zuletzt geht die Farbe bei kleinen Mengen durch einen Tropfen Normalsäure, bei grösseren durch zwei oder drei Tropfen aus der violetten Kohlensäure-Färbung in die zwiebelrothe über. Sobald die Probe dem dritten Glase ähnlich wird, beobachtet man die Einfallstelle genau und beendigt danach die Operation.

Richtigstellung der Normalflüssigkeiten und Urprüfung derselben.

§. 17. Wir haben oben gesehen, wie man mit der 10 CC.-Vollpipette und einer gleich grossen, in 10tel CC. getheilten Pipette der Normalsäure eine annähernde Richtigkeit geben kann. Diese Flüssigkeit ist aber wahr-

scheinlich noch mit einem Fehler behaftet, der erst gefunden wird, wenn man grössere Mengen derselben gebraucht. Man könnte diese Flüssigkeit mit der normalen kohlensauren Natronflüssigkeit durch die alkalimetrische Operation vergleichen, wenn man beide aus grösseren in 5tel CC. getheilten Büretten auslaufen liesse und die zusammengehörigen Zahlen notirte. Dies setzt die Richtigkeit der Natronflüssigkeit voraus. Wenn aber diese auch schon längere Zeit bereitet ist und ihre Richtigkeit selbst bezweifelt wird, so mus man zur Wage zurückkehren. Man kann diese Operation die Urprüfung nennen, weil man damit auf die ursprüngliche Substanz zurückgeht. Sie sollte bei genauen Analysen jedesmal vorgenommen werden, wenn die titrirten Flüssigkeiten längere Zeit bereitet waren. Die Urprüfung gestattet, jede fehlerhafte Flüssigkeit ohne irgend einen Zusatz durch eine einfache Berechnung in eine richtig normale zu verwandeln; sie corrigirt den absoluten Fehler der Bürette und den Fehler der Temperatur für den Tag.

Die Urprüfung wird zuerst mit der Säure vorgenommen, und dann mit der richtig gestellten Säure auf das kohlensaure Natron übertragen. Man bedarf dazu absolut chemisch reiner Substanzen. Diese können in jeder beliebigen, aber genau durch die Wage bestimmten Menge angewendet werden.

Am besten lassen wir hier einen bestimmten Fall vortreten.

Es ist eine mit Normalsalpetersäure bezeichnete Säure vorhanden, deren Gehalt mit der grössten Schärfe festgestellt werden soll.

Chemisch reines doppelt kohlensaures Natron wurde in einen Platintiegel gebracht und geglüht. Es bedarf hier eigentlich nur der Wägung nach dem Glühen, allein der Belehrung wegen wurde es auch vor dem Glühen gewogen und 4,1015 Grm. schwer gefunden. Nach dem Glühen wog es 2,590 Grm. Da 84 doppelt kohlensaures Natron 53 wasserleeres einfach kohlensaures Natron enthalten, so würden 4,1015 Grm. doppelt kohlensaures Natron 2,588 Grm. einfach kohlensaures geben müssen, während der Versuch 2,59 Grm. ergeben hat. Das doppelt kohlensaure Natron hat also genau die Zusammensetzung, welche die Atomzahl 84 ergab. Die 2,59 Grm. einfach kohlensaures Natron alkalimetrisch gesättigt, erforderten 49,1 CC. der zu prüfenden Säure. Im System müssten 2,59 Grm. kohlensaures Natron, nach der Proportion

$$53 : 1000 = 2{,}59 : x, \text{ woraus}$$

$$x = 48{,}87$$

48,87 CC. Normalsäure sättigen; in Wirklichkeit wurden aber 49,1 CC. gebraucht. Wir suchen also, mit welcher Zahl man die gebrauchten 49,1 CC. multipliciren müsse, damit die richtige Zahl 48,87 herauskomme, oder

$$x \,.\, 49{,}1 = 48{,}87$$

$$x = \frac{48{,}87}{49{,}1} = 0{,}9953.$$

In gleicher Art wurden zur Controle und Beurtheilung der Schärfe der Bestimmung 4,6725 Grm. doppelt kohlensaures Natron geglüht und

2,947 Grm. Rest erhalten. Die Berechnung nach der Formel ergiebt 2,948 Grm. Dazu wurden alkalimetrisch verbraucht 55,9 CC. derselben Säure. Nach der Proportion

$$53 : 1000 = 2{,}947 : x$$

würden 55,6 CC. haben verbraucht werden müssen. Der corrigirende Factor ist also

$$\frac{55{,}6}{55{,}9} = 0{,}9946.$$

Das Mittel beider Factoren ist 0,9949, oder abgerundet:

0,995.

Man hat also die verbrauchten CC. dieser Säure mit 0,995 zu multipliciren, um sie in normale zu verwandeln und ihre Angaben nach den systematischen Tafeln berechnen zu können. Die obige Säure war demnach um $^1/_2$ Procent zu schwach und man würde alle alkalimetrischen Bestimmungen um $^1/_2$ Procent zu hoch gefunden haben. Da es sehr schwer ist, einen so kleinen Fehler in Wirklichkeit zu verbessern, so bleibt es gerathener, den Fehler genau zu bestimmen und ihm Rechnung zu tragen, gerade wie man bei einer astronomischen Uhr nicht die Zeiger stellt, sondern nur den Fehler durch Berechnung beseitigt.

Man wird sich leicht überzeugen können, dass unter den Umständen, wo die Urprüfung gemacht worden ist, der Fehler der Temperatur ebenfalls beseitigt ist, wenn man bei gleichgebliebener Temperatur wirkliche Bestimmungen vornimmt. Endlich ist auch noch der absolute Fehler der Bürette corrigirt. Unter absolutem Fehler der Bürette versteht man die Abweichung der Zahlen der Bürette gegen die Literflasche. Es ist sehr leicht, die Theile der Bürette unter sich richtig und proportional zu machen, dagegen ist es sehr schwierig, den absoluten Inhalt der Bürette zu dem Liter richtig darzustellen. Dass der Inhalt einer Bürette, wo sie z. B. 50 CC. zeigt, gerade zwanzigmal in die Literflasche gehe, ist schwieriger zu erreichen, als dass die Abtheilungen von 0 bis 10, von 10 bis 20 u. s. w. einander ganz gleich seien. So wie man mit Gewichten, welche unter sich richtig sind, aber zum Kilogramm in keinem richtigen Verhältnisse stehen, genaue Analysen machen kann, ebenso kann man mit einer Bürette, deren Theile unter sich richtig, zum Liter aber in keinem richtigen Verhältnisse stehen, richtige Analysen machen. Man muss dazu die Urprüfung der Säure mit derselben Bürette vornehmen, womit man die Analysen machen will. Dies heisst den absoluten Fehler der Bürette corrigiren.

Mit der richtig gestellten Säure wird nun die kohlensaure Natronlösung festgestellt. Man füllt diese Lösung in eine Bürette und lässt 50 CC. in ein Becherglas einlaufen, oder man fasst 50 CC. in einer Vollpipette ab und bestimmt alkalimetrisch mit der bereits festgestellten Säure.

Es war eine grössere Menge ursprünglich als normalkohlensaures Natron bereitete Flüssigkeit vereinigt worden, und sollte nun der alkali-

metrische Werth genau ermittelt werden. 50 CC. dieser Flüssigkeit waren in zwei Versuchen = 48,5 CC. Salpetersäure gefunden worden. Da die Salpetersäure erst mit 0,995 musste multiplicirt werden, so stellen die 48,5 CC. nur 48,26 CC. Normalsalpetersäure vor.

Nach der Gleichung $x \,.\, 50 = 48{,}26$ ist der Factor für die vorliegende Natronlösung

$$= \frac{48{,}26}{50} = 0{,}965.$$

Diese Zahl giebt nun auch zugleich die Stärke der Flüssigkeit, die normale = 1 gesetzt, an. Wollte man die Flüssigkeit wirklich richtig stellen, so kann man dies nun leicht durch eine Berechnung. Es verhält sich die normale Stärke zur gefundenen, wie das in der normalen enthaltene kohlensaure Natron zu dem in der untersuchten enthaltenen, also:

$$1 : 0{,}965 = 53 : 51{,}145.$$

Es fehlen also noch (53 weniger 51,145 oder) 1,855 Grm. wasserleeres kohlensaures Natron auf das Liter. Setzt man diese nachträglich zu, so findet sich, dass die Flüssigkeit normal oder doch sehr nahe daran ist. Im vorliegenden Falle geschah dies, und es zeigten sich 50 CC. Natronlösung = 50,2 CC. Salpetersäure, corrigirt man diese mit ihrem Factor 0,995, so erhält man 49,949 CC. normal, und diese durch 50 dividirt geben 0,99898 oder abgekürzt 0,999 als die wirkliche Stärke der in Rede stehenden kohlensauren Natronlösung, also richtig bis auf $^1/_{10}$ Proc.

Den gefundenen Factor bemerkt man auf einem Schildchen an der Flasche selbst.

Es ist einleuchtend, dass man nach diesem Verfahren mit jeder beliebigen Flüssigkeit arbeiten könne, indem alle durch die Urprüfung auf normale zurückgeführt werden. Sicherlich kann man den Fehler leichter bestimmen und demselben Rechnung tragen, als ihn in Wirklichkeit wegschaffen. Dabei würde man zu beachten haben, dass man sich von den normalen Flüssigkeiten nicht zu weit entferne, weil alsdann die Färbungen ungleich auftreten können. In technischen Anstalten würde jedoch jede Art von Berechnung unangenehm sein, und der vorstehende Chemiker würde sich hier die Mühe geben müssen, die Flüssigkeiten möglichst normal zu stellen, damit die Resultate ohne Weiteres an der Bürette abgelesen werden können. Die kleine Mühe der Multiplication mit einer dreistelligen Zahl wird durch Anwendung der Rechentafeln sehr erleichtert; und hier mache ich die Chemiker auf den Gebrauch der Crelle'schen Rechentafeln aufmerksam, die ich in chemischen Laboratorien noch gar nicht gefunden habe, während man sich vielfach der Logarithmen bedient. Die Crelle'schen Rechentafeln, zuerst in Berlin 1820 erschienen, und vor einigen Jahren von Bremiker neu herausgegeben, enthalten alle Producte aus allen ganzen Zahlen bis 1000, und sind also ein grosses Einmaleins. Sie haben vor den Logarithmen den Vortheil, dass sie absolut richtige Zahlen geben, während man bei Logarithmen

in den letzten Stellen verschiedene Zahlen erhält, je nachdem man 5-, 6- oder 7stellige angewendet hat.

Jede Multiplication und Division mit dreistelligen Zahlen ist bei Anwendung der Crelle'schen Tafeln ein blosses Ablesen, oder eine kleine Addition. Schlägt man z. B. im obigen Falle die Seite 995 auf, so findet man alle Producte, die man gebraucht, da die Ablesungen an der Bürette höchstens drei Stellen haben. Bei einer Division mit einer dreistelligen Zahl liest man die drei ersten Zahlen des Quotienten ohne Weiteres in der Tafel ab.

Da die Stellung der Normalsäure aus Schwefelsäure einige Schwierigkeit hat, während man früher ganz einfach die englische Schwefelsäure als das Monohydrat nahm, was sie aber nach den Versuchen von Marignac niemals ist, so möchte es wünschenswerth erscheinen, eine solche Säure durch einfache Lösung herstellen zu können. Dies kann geschehen, wenn man 65 Grm. krystallisirte Kleesäure zu 1 Liter auflöst. Diese Säure ist um 2 Grm. Säure stärker als die eigentlich normale, welche nur 63 Grm. Kleesäure enthält. Es darf deshalb diese Säure auch nicht anders als mit derselben Enderscheinung, mit dem Verschwinden der Einfallstelle, angewendet werden.

Zweite Methode, vom Verfasser.

Kleesäure als Grundlage der Alkalimetrie.

§. 18.

Die krystallisirte Kleesäure ($C_2O_3 + 3$ aq. $= 63$) stellt luftbeständige, farblose Krystalle von bedeutend saurem Geschmack und starker Wirkung auf Pflanzenfarben dar. Sie kommt in ziemlicher Reinheit im Handel vor und lässt sich durch Umkrystallisiren sehr leicht in noch grösserer Reinheit darstellen.

Wenn man die rohe Kleesäure des Handels in Wasser auflöst, so bleibt ein weisses Pulver ungelöst zurück, welches kleesaurer Kalk ist. Er wird, im verschlossenen Platintiegel geglüht, grau, braust dann mit Säuren und giebt die Reactionen von Kalk. Er rührt offenbar von Anwendung des Brunnenwassers zum Umkrystallisiren her.

Eine andere Verunreinigung besteht in einem kleinen Rückhalte von saurem kleesauren Kali. Wenn man die umkrystallisirte Säure in einem Platintiegel sublimirt und zuletzt zerstört, so bleibt eine kleine Menge eines weissen Körpers übrig, der sich als kohlensaures Kali herausgestellt hat. Er ist in Wasser löslich, reagirt dann stark alkalisch und giebt mit Chlorplatin den bekannten krystallinischen Niederschlag. Bei einem

Versuche hinterliess eine zweimal krystallisirte Säure von 50 Grm. Säure 0,118 Grm. kohlensaures Kali, welche als saures kleesaures Kali vorhanden waren. Man hätte nun hieraus schon eine corrigirte Zahl für diese Kleesäure berechnen können, allein es war vorzuziehen, dieselbe lieber ganz rein darzustellen.

Bei dem Lösen der Kleesäure bemerkt man, dass gegen Ende ein sehr schwerlöslicher Salzrest bleibt, welcher nur mittelst Anwendung von Wärme in Lösung übergeht. Wenn man diesen Salzrest ganz zurücklässt, statt ihn durch Wärme zu lösen, so erhält man aus der Lösung fast ganz reine Krystalle.

Man führt die Reinigung der Säure in der Art aus, dass man die rohe Säure mit lauwarmem destillirten Wasser in einen Kolben übergiesst und durch Umschwenken löst, so dass noch ein grosser Theil der Säure ungelöst bleibt.

Man filtrirt und stellt zur Krystallisation hin. Die Krystalle lasse man auf einem Trichter abtröpfeln oder bringe sie auf die Centrifugalmaschine, dann lasse man auf Filtrirpapier abtrocknen, bis nicht mehr das geringste Haften einzelner Theilchen an frischem Papiere stattfindet. Ganz damit übereinstimmend hat auch Maumené (Compt. rend. 58) vorgeschrieben, die filtrirte Lösung etwas krystallisiren zu lassen, dann die Mutterlauge abzugiessen und in einer neuen Schale auskrystallisiren zu lassen. Die fremden Salze sind vorzüglich in dem ersten Anschuss enthalten. Er empfiehlt deshalb folgendes Verfahren. Man löse die gewöhnliche Säure in soviel Wasser auf, dass sie nur 10 bis 20 Procent Krystalle giebt, je nach dem Grade der Unreinheit. Die ersten Krystalle beseitigt man. Die Mutterlauge dampft man ab, und wenn man die Krystalle, welche sie liefert, zwei- bis dreimal umkrystallisirt, hat man eine Säure, welche ganz frei von kleesauren Alkalien ist. Die so gereinigte Säure dient zur Grundlage der Alkalimetrie. Sie empfiehlt sich zu diesem Zwecke durch folgende Eigenschaften:

1) Sie ist stark sauer und steht der Schwefelsäure in ihrer Wirkung auf Pflanzenpigmente kaum nach.

2) Sie ist im trocknen Zustande unveränderlich. Sie zerfliesst nicht und verwittert nicht. Man kann sie deshalb mit der grössten Ruhe und Sicherheit auf der Wage in beliebiger Menge auswägen. Hierin hat sie einen wesentlichen Vorzug vor der Schwefelsäure, welche als eine Flüssigkeit an sich nicht leicht in beliebiger Menge abgewogen werden kann, dann auch während des Abwägens rasch Wasser anzieht.

Die Reinheit der Schwefelsäure als wirkliches erstes Hydrat ist schwer festzustellen; wenn sie auch gleich nach der Bereitung dieser Bedingung entsprochen hätte, so wird sie doch durch öfteres Oeffnen der Flasche und schlechten Verschluss allmälig wasserhaltiger und man kann den ganzen Inhalt einer Flasche nicht mit absoluter Sicherheit ausgebrauchen. Nach den Versuchen von Marignac ist aber selbst die durch Abdestillation concentrirte Schwefelsäure nicht das erste Hydrat,

sondern hält constant $^1/_{12}$ Atom Wasser mehr. Die Kleesäure ändert sich aber weder in der Flasche, noch an freier Luft.

3) Die Kleesäure zersetzt sich nicht in Lösung, sie schimmelt nicht wie Weinsäure und Citronensäure, mit denen sie die Eigenschaft des festen Zustandes gemein hat.

4) Sie ist nicht flüchtig in heissen und kochenden Flüssigkeiten.

5) Einzelne verschüttete Tropfen trocknen ein, ohne eine Zerstörung von Kleidungsstücken nach sich zu ziehen. Schwefelsäuretropfen erscheinen auch anfänglich nur als Feuchtigkeit, durch Eintrocknen concentriren sie sich und zerstören das damit befeuchtete Gewebe. Beim Arbeiten im Sitzen ist dies nicht zu übersehen.

Die Anwendung der Kleesäure als alkalimetrisches Mittel ist im November 1854 von Astley Price in der Chemical-Gazette veröffentlicht worden. Ich bemerke, dass ich die Methode schon im September 1852 bei der Versammlung deutscher Naturforscher in Wiesbaden vorgetragen habe.

Um Zehntelsäure zu bereiten, löse man 6,3 Grm. Kleesäure zu 1 Liter. Erdmann empfiehlt die durch Verwitterung auf 1 At. Wasser gebrachte Kleesäure. Dazu ist erfahrungsmässig gar keine Veranlassung, denn es giebt wenige krystallinische Körper, die sich in so glänzenden Krystallen erhalten und an der Luft so wenig verwittern, als gerade die Kleesäure. Das höhere Atomgewicht der dreifach gewässerten Kleesäure ist hierbei als sehr nützlich beim Abwägen mitzunehmen. Dagegen ist die Lösung der Kleesäure nicht ganz unempfindlich gegen Licht, besonders die verdünnte Zehntellösung. Durch Oxydation zu Kohlensäure, ob unter Wasserstoffentwicklung oder nicht, steht dahin, wird sie allmälig schwächer. Es empfiehlt sich also, sie in Porzellankrügen, oder innerhalb undurchsichtiger Umhüllung aufzubewahren.

Darstellung der Normalkleesäure.

§. 19. Man wäge auf einer guten Wage 63 Grm. = 1 Atom in Grammen ausgedrückt, krystallisirte Kleesäure ab, bringe sie auf Glanzpapier gelegt in eine Literflasche, fülle diese zwei Drittel mit destillirtem Wasser und bewirke die Lösung durch Umschwenken; dann fülle man die Flasche mit Wasser bis an die Marke, indem man dieselbe gerade schwebend an dem Rande des Halses vor die Augen bringt. Die Temperatur von 14° R. beachte man ebenfalls. Wenn man mit Lackmus arbeitet, so kann man auch diese Säure mit 150 bis 200 CC. Lackmustinctur roth färben. Man verschliesse die Literflasche und schüttele tüchtig durch. Wenn die Säure nicht gefärbt ist, so bezeichne man sie durch ein rothes Schildchen, um Missgriffe im Ein- und Ausgiessen zu vermeiden.

Darstellung der alkalischen Normalflüssigkeit.

§. 20. Die alkalische Normalflüssigkeit ist ein reines kohlensäurefreies Alkali von derselben Stärke wie die Normalkleesäure. Man kann dazu Kali, Natron oder Ammoniak nehmen. Das ätzende Natron zeigte sich sehr zerstörend auf die Büretten wirkend, weshalb es durch Aetzkali ersetzt wurde, was weit weniger das Glas angriff. Die Ursache dieses Unterschiedes ist noch nicht aufgefunden. Das Ammoniak hat einigermaassen seine Flüchtigkeit gegen sich, wodurch es sich leicht bei öfterem Ausgiessen aus derselben Flasche im Gehalte etwas vermindert, dagegen hat es den grossen Vorzug, dass man es leicht ohne Gehalt an Kohlensäure und sonst chemisch rein haben kann, und dass es auch die Kohlensäure minder begierig, als die beiden fixen Alkalien anzieht.

Das reine Aetzkali stellt man in der bekannten Weise dar, dass man gereinigtes kohlensaures Kali in seinem zehnfachen Gewichte Wasser löst, in einem gusseisernen Grapen zum Kochen bringt und nun eine aus der Hälfte des kohlensauren Kalis an Gewicht gebrannten Aetzkalkes bereitete dünne Kalkmilch allmälig zusetzt, bis ein Filtrationsversuch keine Kohlensäure mehr bei Zusatz überschüssiger Säure anzeigt. Die Flüssigkeit lässt man absetzen und zieht sie nach dem Erkalten mit einem Glasheber in gläserne Flaschen über. Durch Verdünnen mit Wasser und Absetzenlassen erhält man eine zweite schwächere Lösung. Diese Flüssigkeiten können vollkommen kohlensäurefrei sein. Sie dienen vereinigt und umgeschüttelt zur Darstellung der normalen Aetzkaliflüssigkeit. Nachdem man sie auf 14° R. gebracht hat, ziehe man mit einer Pipette 10 CC. Normalkleesäure in ein Becherglas über und lasse aus einer getheilten Pipette das Aetzkali hinzulaufen, bis die Farbe in Blau übergeht. Es ist hierbei wesentlich, dass dieser Uebergang plötzlich stattfindet, und nicht erst durch Violett. Wenn dieses eintritt, so ist Kohlensäure vorhanden und der Versuch ist undeutlich. In diesem Falle muss auch das Eintreten der violetten Farbe als das Ende der Operation angesehen werden. Wenn der Uebergang durch Violett nur 1 bis 2 Tropfen Normalkaliflüssigkeit erfordert, um in Blau überzugehen, so kann man die Flüssigkeit als gut ansehen. Gesetzt nun, man habe eine Aetzkaliflüssigkeit, die etwas zu stark sei, und man brauche beispielsweise zu 10 CC. Normalkleesäure 7,5 CC. Kalilösung; so müssen 7,5 CC. davon zu 10 CC. verdünnt werden, oder 75 CC. zu 100 CC., oder 750 CC. zu 1000 CC. Zu diesem Zwecke bediene man sich des Mischcylinders, der auf seiner ganzen Länge von 10 zu 10 CC. graduirt ist. In dem eben beschriebenen Falle würde man von dem Aetzkali bis an 750 CC. den Mischcylinder füllen und dann mit kohlensäurefreiem destillirten Wasser bis zu 1000 CC. verdünnen. Nachdem man gut umgeschüttelt hat, macht man mit dem

Gemenge eine Probe. Man hebt 10 CC. Normalkleesäure mit der Pipette aus der Flasche und lässt 10 CC. Aetzkaliflüssigkeit zufliessen. Es muss dabei der letzte Tropfen die blaue Farbe der bis dahin rothen Mischung hervorbringen. Sollte dies nicht der Fall sein, so ist die Flüssigkeit schon früher blau geworden, in welchem Falle die Aetzkaliflüssigkeit noch zu stark ist. Man setzt alsdann etwas Wasser zu, schüttelt um und wiederholt die Probe. Wenn sie damit stimmt, so macht man den Versuch mit zwei ganz genauen und gleichen 50 CC.-Pipetten, oder noch besser aus der Bürette selbst, die man zu den Versuchen gebraucht. Es ergiebt sich dann vielleicht noch ein Fehler, welcher bei der kleineren Pipette unbemerkbar war und den man durch kleine Zusätze von Wasser oder starkem Aetzkali und nachherige Prüfung corrigirt. Zuletzt kommt man mit Tasten schneller zum Ziele als mit Berechnung.

Der zweite Fall ist der, dass man von der Bereitung zwei verschiedene Aetzkaliflüssigkeiten habe, von denen die eine stärker, die andere schwächer als normal ist. Durch Vermischung bestimmter Mengen beider Flüssigkeiten kann man eine normale Flüssigkeit herstellen.

Man messe 10 CC. Normalkleesäure ab, versetze sie mit Lackmus und titrire sie aus der getheilten Handpipette auf blau.

Angenommen, man verbrauche von der stärkeren Flüssigkeit a Cubikcentimeter, welche Zahl kleiner ist als 10, und von der schwächeren b CC., welche Zahl grösser ist als 10.

Nehme man nun von der stärkeren Flüssigkeit x Maasse, so sättigen diese so oft 10 CC. Normalsäure als a in x enthalten ist, also im Ganzen $\frac{10\,x}{a}$; von der schwächeren Flüssigkeit werden y Maasse genommen, so sättigen diese aus demselben Grunde $\frac{10\,y}{b}$ CC. der Normalsäure. Beide sättigen also zusammen $\frac{10\,x}{a} + \frac{10\,y}{b}$ und die Maasse der gesättigten Normalsäure sollen gleich sein der Summe beider Flüssigkeiten, also

$$\frac{10\,x}{a} + \frac{10\,y}{b} = x + y,$$

woraus

$$10 \,.\, bx + 10 \,.\, ay = abx + aby$$

$$bx\,(10 - a) = ay\,(b - 10)$$

woraus zuletzt

$$\frac{x}{y} = \frac{a\,(b - 10)}{b\,(10 - a)}.$$

Wir erhalten also hier das Verhältniss, welches zwischen beiden Flüssigkeiten stattfinden muss, und das genügt.

Ein concreter Fall war folgender:

10 CC. Normalkleesäure waren = 6,2 CC. der stärkeren Flüssigkeit,

also $a = 6{,}2$;

und ebenso war $b = 14{,}3$.

Es sind also zu nehmen von der stärkeren Flüssigkeit

$$6\ (14{,}3 - 10) = 26{,}66 \text{ Maasse}$$

und von der schwächeren

$$14{,}3\ (10 - 6{,}2) = 54{,}34 \text{ Maasse.}$$

Als 266,6 CC. der stärkeren und 543,4 CC. der schwächeren gemischt wurden, zeigte sich die Normalstärke richtig, und wenn hier noch eine kleine Differenz stattfindet, so gleicht man sie tastend aus, indem man kleine Mengen Wasser oder der stärkeren Flüssigkeit zusetzt.

Auch hier kann man, ohne die Flüssigkeiten richtig zu stellen, den Factor berechnen, mittelst dessen sie in normale Flüssigkeiten verwandelt werden. Für die stärkere Flüssigkeit war

$$6{,}2\ x = 10, \text{ also } x = \frac{10}{6{,}2} = 1{,}62,$$

und für die schwächere $14{,}3\ x = 10$,

also für diese $$x = \frac{10}{14{,}3} = 0{,}7.$$

Sobald die Flüssigkeit richtig gestellt ist, kommt es darauf an, sie ohne Veränderung zu bewahren. Das ätzende Kali zieht in allen noch so gut verschlossenen Gefässen Kohlensäure an, indem der Wechsel des Barometerstandes und der Wärme ein beständiges Ein- und Austreten der Luft veranlasst. Da man nun durch den besten Verschluss diesen Luftwechsel nicht verhindern kann, so erschien es besser, denselben ganz frei zu geben und nur der Luft auf dem einzig zugänglichen Wege alle Kohlensäure zu entziehen. Man bringt deshalb in den Kork eine sogenannte Chlorcalciumröhre an, die mit einem ausgetrockneten Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk angefüllt ist (Fig. 65) und oben durch eine Glasröhre in die freie Luft offen ist. Dieses, von Graham empfohlene Gemenge absorbirt die Kohlensäure mit grosser Begierde. Man stösst krystallisirtes Glaubersalz und gebrannten Kalk, etwa gleiche Volumina, in einem Mörser zusammen und lässt sie vollständig ausquellen, dann trocknet man das Gemenge auf freiem Feuer aus. Man füllt die kleinen Stücke ohne Pulver in die Glasröhre auf einen eingeschobenen Baumwollenpausch, damit nichts durchfalle. Man prüft die Röhre, ob sie nach beiden Seiten Luft durchlässt. In gleicher Art bewahrt man im Keller seinen Vorrath von ätzenden Alkalien und Erden auf. Es findet sich niemals eine Zunahme der Kohlensäure in diesen Flaschen, so lange die Röhre noch wirksame Substanz enthält, was über ein Jahr dauert. Eine Verbindung der Bürette mit dem Vorrathsgefäss ist in Fig. 66 dargestellt. Mittelst der Kautschukkugel presst man Luft in die Flasche, und Aetzkaliflüssigkeit in die Bürette, nachdem man die Klemme *a* durch Drücken geöffnet.

Als alkalimetrische Substanzen sind ausser den kohlensauren und reinen Alkalien noch Borax und Wasserglas versucht worden. Jedoch bietet keiner dieser Körper einen besonderen Vorzug. Die freie Bor-

säure reagirt ungefähr wie Kohlensäure auf Lackmus; da man sie aber nicht durch Kochen entfernen kann, so verzichtet man für immer auf

Fig. 65.



Aufbewahrung von Aetznatron.

Fig. 66.



Ab- und Zuflussbürette mit Kalilösung.

den Uebergang aus Roth in Blau und muss sich mit Violett begnügen. Auch ist der Borax so schwerlöslich, dass man weder normale, selbst nicht einmal viertel normale Lösungen darstellen kann, ohne dass sie Krystalle absetzen. Das Wasserglas gelatinirt in den Ausflussspitzen der Büretten und verstopft sie. Zudem nehmen beide Lösungen leicht Kohlensäure auf, was der eigentliche Grund zu ihrer Einführung wäre, wenn sie es nicht thäten.

Nach der richtig gestellten normalen Kalilösung kann nun eine andere Säure ebenfalls als normal hergestellt werden. Es giebt viele Ar-

beiten, bei denen man die Kleesäure nicht anwenden kann, weil sie mit den alkalischen Substanzen, Kalk, Baryt, Strontian, unlösliche Verbindungen erzeugt. Dies allein würde jedoch der Anwendbarkeit nicht schaden; dagegen verhindert die Bildung eines unlöslichen Körpers auf der Oberfläche unlöslicher Stoffe den ferneren Angriff der Säure und die vollständige Aufschliessung. Aus diesem Grunde muss man eine andere Säure wählen. Da eignet sich nun keine besser als die Salpetersäure, weil sie gar keine unlösliche neutrale Salze hat. Man stellt sich eine der Kleesäure gleich starke Salpetersäure mit Hülfe des richtig gestellten Normalätzkalis dar. Zunächst verdünnt man die reine starke Salpetersäure mit destillirtem Wasser bis zum Farblosen und kocht sie eine Zeit lang, um alle Reste von niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffes zu vertreiben. Die erkaltete Säure prüft man mit den Maassinstrumenten und stellt ihre Stärke richtig.

Man fasse 10 CC. der auf 14° R. erkalteten Säure mit einer Pipette ab, giesse sie in Wasser und lasse nun Normalätzkali aus einer Bürette hinzufliessen, bis der Uebergang aus Roth in Blau stattfindet. Die 10 CC. Salpetersäure müssen nun zu dem Volum verdünnt werden, welches von dem Normalkali verbraucht wurde. Man berechnet dies auf 1000 CC., oder eine beliebige Menge, und vermischt die Säure mit Wasser in dem gefundenen Verhältnisse.

Gesetzt, 10 CC. Salpetersäure hätten 30 CC. Kali erfordert, so hat man 100 CC. Salpetersäure zu 300 CC., oder 1000 CC. zu 3000 CC. zu verdünnen, oder auch, wenn man nur ein Liter bereiten will, $333\frac{1}{3}$ CC. zu 1 Liter. Nach diesem Verdünnen lasse man wieder erkalten, da eine geringe Erwärmung stattfindet, und prüft die Richtigkeit mit grösseren Massen. 50 CC. Salpetersäure müssen von 50 CC. Normalkali im letzten Tropfen blau gefärbt werden.

Die alkalimetrische Operation nach der zweiten Methode.

§. 21. Während nach Gay-Lussac jede alkalimetrische Bestimmung mit der Normalsäure beendigt wird, findet sie hier in dem Uebergang der rothen Farbe des Lackmuspigments in Blau durch Zusatz von Normalkali statt.

Die Substanz wird gewogen, in Wasser gebracht und Lackmustinctur zugesetzt; alsdann lässt man aus der Bürette Normalsäure zufliessen, bis nach Entwickelung aller Kohlensäure die Farbe der Lackmustinctur durch einen kleinen Ueberschuss der Säure entschieden ins Zwiebelrothe übergegangen ist. Man vertreibt nun die absorbirte Kohlensäure durch Ko-

chen, und lässt dann aus einer anderen Bürette Normalkali zufliessen, bis die Farbe aus Roth in Blau übergeht. Sollte hier nicht alle Kohlensäure vertrieben gewesen sein, so tritt dazwischen die violette Farbe ein. Es muss alsdann diese als das Ende der Operation angesehen werden, was freilich nicht so deutlich ist als die blaue Farbe. Die letzten Spuren von Kohlensäure können nur durch ein lebhaftes Kochen ganz vertrieben werden.

Vergleicht man diese Methode mit der ersten, nach Gay-Lussac, so findet man, dass sich diese erste am meisten zur Bestimmung alkalischer Stoffe, dagegen die zweite zur Bestimmung saurer Substanzen eignet. Nach Gay-Lussac werden alkalische Stoffe in einer Operation bestimmt und saure in zwei Operationen; nach der zweiten Methode werden saure Substanzen in einer, alkalische in zwei Operationen bestimmt. Alkalische Erden werden am besten nach der zweiten Methode behandelt, da sie jedenfalls nur in zwei Operationen bestimmt werden können, weil sie sich nur bei einem gewissen Ueberschusse der lösenden Säure vollständig auflösen. Sodafabrikanten, Seifensieder und Pottaschesieder werden am bequemsten nach Gay-Lussac arbeiten, Fabrikanten von Säuren jedoch bequemer nach der zweiten Methode.

Die beiden Normalsäuren nach der ersten und zweiten Methode dürfen nicht promiscue gebraucht werden. Die Methode Gay-Lussac endigt immer mit Roth, und die Säure ist in Betracht der zwiebelrothen Farbe etwas stärker, nämlich 65 Grm. Kleesäure gegen 63 Grm. der zweiten Methode. Man bezeichnet die Flaschen in diesem Sinne, um nicht einen Fehler zu begehen.

Natron. §. 22.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
1. Natrium . . .	Na	23	2,3 Grm.	0,023 Grm.
2. Natron, wasserleer	NaO	31	3,1	0,031
3. Natronhydrat .	NaO + HO	40	4,0	0,040
4. Trocknes kohlens. Natron . .	$NaO + CO_2$	53	5,3	0,053
5. Krystallisirtes kohlens. Natron	$NaO + CO_2 + 10\,aq.$	143	14,3	0,143
6. Doppelt kohlensaures Natron .	$NaO + 2\,CO_2 + HO$	84	8,4	0,084

Bei der Prüfung der Methoden auf die Richtigkeit der Resultate beschäftigen wir uns nur mit reinen Stoffen, indem die Anwendung der Methoden auf unreine Stoffe dem praktischen Theile vorbehalten bleibt. Es kann also hier nur vom reinen Natron und reinem kohlensauren Natron die Rede sein, während die Untersuchung der Sodaarten in den angewandten oder praktischen Theil fällt.

Es ist auch von selbst gegeben, dass jeder Abschnitt des Werkes mit demjenigen Körper beginnt, welcher die Grundlage der Bestimmung ist, also im vorliegenden Falle mit dem Natron. Dass man Natron mit Natron bestimmen könne, ist einleuchtend, und die Prüfung der Grundlage betrifft deshalb nur die Schärfe der Uebereinstimmung.

Es war eine nahezu normale Schwefelsäure vorhanden, und wurde der Factor, womit man sie zu multipliciren habe, um sie in normale zu verwandeln, gesucht. Die mehr oder minder grosse Uebereinstimmung dieser Factoren aus Versuchen mit demselben reinen Stoffe giebt den Maassstab zur Beurtheilung der Schärfe der Methode an.

In einem Platintiegel wurden Stücke von chemisch reinem kohlensauren Natron geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Sie wogen 2,764 Grm. Darauf wurden, nach der ersten Methode (Gay-Lussac), 54,7 CC. der Schwefelsäure gebraucht, damit die Einfallstelle nicht mehr sichtbar war. Von einer richtigen normalen Säure würden 1000 CC. auf 53 Grm. kohlensaures Natron kommen. Wir haben also

$$53 : 1000 = 2{,}764 : x = 52{,}15 \text{ CC.}$$

Wäre dio Säure richtig normal gewesen, so hätten wir 52,15 CC. verbrauchen müssen; nun haben wir aber 54,7 CC. verbraucht; es ist also

$$x \,.\, 54{,}7 = 52{,}15$$

oder der Factor 0,9533.

In gleicher Art wurden 3,091 Grm. geglühtes kohlensaures Natron mit 61,2 CC. derselben Säure aus derselben Bürette roth gefärbt.

Es ist nun $53 : 1000 = 3{,}091 : 58{,}32$

und $x \,.\, 61{,}2 = 58{,}32,$

also der Factor $\frac{58{,}32}{61{,}2} = 0{,}9529.$

Die beiden Zahlen 0,9533

und 0,9529

sind wirkliche Resultate, die über die Schärfe der Methode ein Urtheil zulassen. Die Differenz derselben ist 0,0004, also sehr klein.

Jeder dieser beiden Versuche kann als Titerstellung für den anderen gelten, und es lässt sich mit einer Proportion diejenige Menge kohlensaures Natron berechnen, welche wir gefunden haben würden, wenn es ein wirklicher Versuch gewesen wäre. Da wir aber die Menge der Substanz von jedem Versuche genau kennen, so giebt die Vergleichung ebenfalls einen Maassstab der Schärfe der Methode ab.

Nach dem ersten Versuche wurden auf 2,764 Grm. kohlensaures Natron 54,7 CC. Säure verbraucht; im zweiten Versuche verbrauchten wir 61,2 CC. Säure.

Es ist also $54{,}7 : 2{,}764 = 61{,}2 : x$

$x = 3{,}092$ Grm.

Wir hatten genommen 3,091 Grm.

Nach dem zweiten Versuche ist

$61{,}2 : 3{,}091 = 54{,}7 : x$

$x = 2{,}7627$ Grm.

Wir hatten genommen 2,764 Grm.

Das Mittel der beiden obigen Factoren ist 0,9531, wofür man ohne merkbaren Fehler 0,953 nehmen kann. Diese Zahl würde so lange gelten, als die so gemischte Säure ausreicht, und dann bei einer neuen Säure in gleicher Art wieder gesucht werden.

Kali. §. 23.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
7. Kalium	K	39,11	3,911 Grm.	0,03911 Grm.
8. Kali	KO	47,11	4,711	0,04711
9. Kalihydrat . .	KO + HO	56,11	5,611	0,05611
10. Kohlens. Kali .	KO + CO_2	69,11	6,911	0,06911
11. Doppelt kohlens. Kali . .	KO + 2 CO_2 + HO	100,11	10,011	0,10011

Bei der Prüfung der Bestimmung des Kalis handelt es sich darum, ob man mit einer auf kohlensaures Natron titrirten Säure richtige Resultate in Kali erhält.

Es wurde ein reines, aus doppelt kohlensaurem Kali durch Glühen bereitetes einfach kohlensaures Kali angewendet, und dasselbe jedes Mal frisch geglüht und nach dem Erkalten gewogen.

2,92 Grm. kohlensaures Kali erhielten von der im vorigen Capitel

festgestellten Schwefelsäure 44,5 CC. Diese mit dem Factor 0,953 multiplicirt, geben 42,41 CC. normal, und diese nach der Tabelle auf kohlensaures Kali berechnet, geben 2,930 Grm. statt 2,92 Grm., welche genommen wurden.

4,744 Grm. kohlensaures Kali erhielten 72 CC. Säure. Diese mit 0,953 multiplicirt, geben 68,616 CC. normal, und diese nach der Tabelle berechnet, geben 4,742 Grm. statt 4,744, welche genommen wurden.

Es ist hier der complicirte Fall genommen worden, dass eine nicht normale Säure angewendet wurde. Wäre die Säure normal gewesen, so hätten wir direct an der Bürette 42,4 und 68,6 CC. abgelesen und sehr nahezu dieselben Resultate erhalten.

1. 2,2035 Grm. chemisch reines kohlensaures Kali aus Weinstein durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Eindampfen in einer silbernen Schale dargestellt. Die Menge war willkürlich und wurde nach dem Glühen im Platintiegel bestimmt. Das Abwägen bestimmter Mengen hat bei diesem Körper wegen seiner grossen wasseranziehenden Kraft weniger Sicherheit. Es wurden 35 CC. Normalprobesäure zugelassen und nachher durch 3,1 CC. Normalkalilösung die blaue Farbe wieder hergestellt. Es waren also 35 — 3,1 = 31,9 CC. Säure verbraucht worden. Diese berechnen sich nach der Tabelle:

30	CC.	= 2,0733
1	„	= 0,06911
0,9	„	= 0,062199
Summa . .		2,204609 Grm. statt 2,2035 Grm.

2. Eine Portion frisch geglühtes reines kohlensaures Kali wog 2,373 Grm. Es wurde dazu das Aequivalent Kleesäure zu 2,160 Grm. berechnet und diese Menge ganz genau abgewogen. Beide Körper wurden vorsichtig in eine Kochflasche gebracht, Wasser hinzugefügt und abgekocht. Nun wurde Lackmustinctur hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde violett roth. 1 Tropfen Normalkalilösung machte klar blau, der zweite Tropfen stark blau ohne allen rothen Schein, der dritte Tropfen that nichts mehr; 1 Tropfen Normalsäure zugesetzt that nichts; der zweite Tropfen machte etwas violett, der dritte Tropfen roth violett, der vierte Tropfen sichtbar roth. Man sieht also, dass die Aequivalente dieser Stoffe in der Ausführung sich vollkommen sättigen, dass man höchstens nur um einen Tropfen der Probeflüssigkeit im Unklaren ist und dass man die Sättigung bis zur violetten Farbe treiben muss, ohne darüber hinaus zu gehen. Man lese deshalb ab, wenn die Farbennüance violett ist und lasse noch einen Tropfen Kalilösung nachfallen; wenn dieser dann ganz blau macht, so lasse man es bei der vorherigen Ablesung bewenden; bringt er aber nicht Blau hervor, so lese man nach dem Tropfen ab und lasse noch einen Tropfen Kalilösung hinzukommen, der jetzt fast immer die Wirkung hervorbringt.

3. 3,129 Grm. chemisch reines kohlensaures Kali wurden gelöst, mit Lackmus versetzt und aus zwei neben einander stehenden Büretten, die eine mit Normalsäure, die andere mit Normalkali gefüllt, abtitrirt. Da beide Büretten immer die ausgelaufene Quantität Flüssigkeit zeigen, so kann man jede verdorbene Analyse sogleich wieder in Ordnung bringen, wenn man von Neuem mit Säure übersättigt und dann mit Alkali nachfolgt, so dass der letzte Tropfen violett macht. Es wurden deshalb die Ablesungen immer gleich nach der Sättigung gemacht. Das erste Mal wurden 50 CC. Säure gegeben und dagegen 4,9 CC. Kali gebraucht. Nun wurde die Säure in beliebigem Gusse hinzugelassen und nach der Sättigung abgelesen. Jede Ablesung ist eine Analyse. Es zeigten sich die folgenden Zahlen:

Stand der Säurebürette.	Stand der Alkalibürette.	Verbrauchte CC. Säure.
50	4,9	45,1
52,4	7,3	45,1
53,3	8,2	45,1
53,9	8,8	45,1
55,6	10,45	45,15
56,2	11,1	45,1

Die überwiegende Zahl der Ablesungen gab 45,1 CC. Säure und diese berechnen sich nach der Tafel:

40 CC. = 2,7644
5 „ = 0,34555
0,1 „ = 0,006911
Summa . . **3116861** Grm. statt 3,129 Grm.

4. 2,3555 Grm. reines kohlensaures Kali, dazu 37 CC. Säure und rückwärts 2,9 Kalilösung = 34,1 CC. Säure.

Diese berechnen sich zu **2,356651** Grm. statt 2,3555. Differenz 1 Milligramm.

5. 1,857 Grm. reines kohlensaures Kali, dazu 32 CC. Säure und 5,1 Kalilösung = 26,9 CC. Säure = **1,859** Grm. kohlensaures Kali statt 1,857. Differenz 2 Milligramm.

Alle diese Proben waren Controlproben, indem die Menge der Substanz bekannt war. Das kohlensaure Kali war aufs Schärfste auf Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure geprüft und frei gefunden worden. Man ersieht aus diesen Beispielen, dass sich die Methode in der vorliegenden Form weit über die Anforderungen des technischen Bedürfnisses hinaus-

bewegt und vollkommen den analytischen Methoden anschliesst, ja bei diesen Körpern, den Alkalien, welche zufällig keine guten analytischen Methoden darbieten, dieselben bei Weitem übertrifft. Wie wollte man kohlensaures Natron analytisch bestimmen, wenn es noch mit Chlornatrium gemischt wäre? Mit Schwefelsäure zu sättigen und als Glaubersalz zu bestimmen, nöthigt zu einer quantitativen Bestimmung des Chlornatriums; ebenso die Zersetzung mit Salmiak und Bestimmung des Chlors durch Silber. Es erreicht demnach in diesem Falle die analytische Methode nicht das Titrirverfahren an Genauigkeit, geschweige an Ersparung von Zeit und Mühe.

Ein ganz wesentlicher Vorzug des Titrirverfahrens besteht darin, dass man von dem unsichern Gewichte grosser Gefässe, der Platintiegel, der Entwickelungsapparate, der Filteraschen ganz befreit ist. Die so schöne Methode von Fresenius und Will zur Bestimmung der Alkalien aus dem Verlust von Kohlensäure giebt wegen der grossen hygroskopischen Fläche der Apparate kein so sicheres Resultat, als man davon erwarten sollte. Die Gefässe müssen zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure erwärmt werden und nehmen nachher nicht leicht wieder ihr voriges Gewicht an. Dasselbe gilt von der Braunsteinanalyse.

Aetzendes Natron und Kali mit kohlensauren Alkalien.

§. 24. Die reinen ätzenden Alkalien werden mit rother Lackmustinctur versetzt und mit titrirter Säure roth gemacht. Die Mengen berechnen sich nach den in den Rubriken der beiden vorhergehenden Capitel befindlichen Zahlen. Wenn die Lösungen nicht vollkommen ätzend waren, sondern auch etwas Kohlensäure enthielten, so stellt sich die violette Farbe vor dem Ende ein, selbst wenn man ein Aufbrausen nicht bemerkt. In diesem Falle, oder wenn reine und kohlensaure Alkalien gemischt vorkommen, wie bei vielen Sorten Pottasche und Soda, muss man eine besondere Bestimmung für beide vornehmen.

Man löst die gewogene Substanz in viel Wasser auf, erhitzt bis zum Kochen und setzt dann einen Ueberschuss von Chlorbaryum hinzu. Durch dieses Salz geht das kohlensaure Alkali in einen äquivalenten Niederschlag von kohlensaurem Baryt über, und das ätzende Alkali bleibt als ein Aequivalent von gelöstem Barythydrat über. Man kann beide Körper durch ein Filtrum trennen, heiss waschen und dann jeden einzeln alkalimetrisch bestimmen. Bei der Fällung ist zu beachten, dass die Menge des zugesetzten Chlorbaryums mindestens dem kohlensauren Alkali äquivalent oder überschüssig sein müsse, indem es gleichgültig ist,

ob das ätzende Alkali als solches, oder als Barythydrat in der Lösung sei. Man kann demnach zwei Wege in Anwendung bringen:

1. Man bestimmt die Alkalität im Ganzen und dann das ätzende Alkali nach dem eben beschriebenen Verfahren im Filtrat besonders; man erhält das kohlensaure Alkali durch Abzug.
2. Man trennt beide Formen durch Chlorbaryum und bestimmt das kohlensaure Alkali aus dem Niederschlag, der kohlensauren Baryt enthält, und das ätzende aus der klaren Flüssigkeit.

Die zweite Methode ist vorzuziehen, wenn die Menge des kohlensauren Alkalis, wie in Aetzlaugen, kaustischer Soda, überhaupt gering ist, und die erste, wenn das reine Alkali wenig ist im Verhältniss zum kohlensauren, wie in den Pottaschen, Sodaarten.

Da das Filtriren von barythydrathaltigen Flüssigkeiten leicht durch Kohlensäureanziehung einen Verlust giebt, so umgeht man dasselbe gern durch Decantiren. Man löse die Substanz in einer 300 CC. Flasche auf, fälle mit Chlorbaryum, koche, fülle bis an die Marke an und lasse absetzen. Die Contraction der Flüssigkeit unter die Marke ergänzt man mit Wasser, schüttelt nochmals um, lässt absetzen und zieht nun 100 CC. klare Flüssigkeit mit der Pipette heraus, welche man titrirt. Die Menge der Säure dreimal genommen, giebt das ganze ätzende Alkali.

Eine noch bequemere Methode, beide Proben ohne Filtration auszuführen, besteht in Folgendem:

Man zersetzt die heissgelöste Substanz durch Chlorbaryum wie oben, und misst den entstehenden kaustischen Baryt durch Normal-Salpeter- oder Salzsäure, indem man Curcumapapier mit einem Glasstabe betupft, bis kein rother Rand um den Tropfen mehr entsteht. Es ist dies das Pettenkofer'sche Verfahren, welches S. 66 beschrieben ist. Der kohlensaure Baryt übt keine Wirkung auf das Curcumapapier aus, und es kann deshalb die Filtration oder Sedimentirung umgangen werden.

Eine gleiche Menge der Substanz misst man auf die ganze Alkalität und aus der Differenz berechnet man das reine und kohlensaure Alkali.

Ammoniak. §. 25.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
12. Ammoniak . .	NH_3	17	1,7 Grm.	0,017 Grm.
13. Salmiak . . .	$NH_3 + ClH$	53,46	5,346	0,05346

Das reine, in Wasser gelöste Ammoniak, sowie das kohlensaure, titriren sich mit der grössten Leichtigkeit nach der ersten Methode (Gay-Lussac) durch normale oder richtig reducirte Säure bis zum Verschwinden der Einfallstelle. Selbst bei Gegenwart von doppelt kohlensaurem Ammoniak bleibt die Farbe des Lackmus viel länger blau, als bei doppelt kohlensaurem Kali und Natron. Bedient man sich der normalen Kleesäure nach der zweiten Methode, mit 63 Grm. Kleesäure im Liter, so geht man nur bis zur violetten Farbe und nicht bis zum vollständigen Blau.

Um jedoch nicht das Ammoniak zu wägen, was zeitraubend ist, bestimmt man dessen specifisches Gewicht in beliebiger Weise und zieht mit der Pipette eine Anzahl Cubikcentimeter heraus, welche, mit dem specifischen Gewichte multiplicirt, das absolute Gewicht des Ammoniaks in Grammen geben. Gesetzt, man habe das specifische Gewicht = 0,96 gefunden, so wiegen 10 CC. genau zehnmal 0,96 oder 9,6 Grm. Wenn nun auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes ungefähr eben so viele Arbeit macht, als eine einmalige Abwägung von Ammoniak, so kann man diese Bestimmung zu Wiederholungen der Analyse benutzen, indem man nur mit der Pipette immer ganz gleiche genau gewogene Mengen Flüssigkeit mit einem Griffe herausnehmen kann. Man kann sich deshalb dieser Methode sehr bequem zur Bestimmung des specifischen und absoluten Gewichtes einer Flüssigkeit bedienen.

Fig. 67.



10 CC. Pipette.

Man nehme dazu die Pipette Fig. 67, welche bis an den Strich gefüllt genau 10 CC. destillirtes Wasser von 14° R. ausfliessen lässt, und zwar, wie immer, mit Abstrich. Man bringe auf einer empfindlichen Wage ein leichtes Gläschen, welches 15 bis 20 CC. fassen kann, ins Gleichgewicht, fülle die Pipette bis an den Strich mit der zu prüfenden Flüssigkeit und lasse den Inhalt in das Gläschen laufen, indem man zuletzt an den nassen Hals des Gläschens anstreicht. Nun wäge man die eingegossene Menge der Flüssigkeit aus. Man erhält so direct das absolute Gewicht der Flüssigkeit in Grammen ausgedrückt, und wenn man das Komma um eine Stelle zur Linken setzt, das specifische Gewicht gegen destillirtes Wasser bei 14° R. Denn da das Volum des Wassers genau 10 CC. ist, so ist das absolute Gewicht eines gleich grossen Volums einer anderen Flüssigkeit das specifische Gewicht derselben gegen Wasser als 10 angenommen und durch Versetzung des Kommas um eine Stelle zur Linken gegen Wasser als 1 angenommen.

Eine Aetzammoniakflüssigkeit von 14° R. wurde auf einer Wage (Pharmaceutische Technik 2. Aufl. S. 349, Fig. 297, 3. Aufl. S. 377, Fig. 298) gewogen und das specifische Gewicht zu 0,9618 gefunden.

Die 10 Cubikcentimeter-Pipette wurde von Neuem geprüft und genau zu 10 Grm. destillirtem Wasser von 14° R. richtig gefunden. Es wurde diese Pipette mit dem Aetzammoniak gefüllt und in das vorher genau tarirte Gläschen auslaufen gelassen und das Gewicht mit Grammen ausgewogen; es fanden sich das erste Mal 9,6175 Grm. und bei einer Wiederholung das zweite Mal 9,618 Grm. Nach der letzten Angabe war das specifische Gewicht 0,9618, welches vollkommen mit dem auf anderem Wege gefundenen specifischen Gewichte stimmt, und zwar vollkommener, als ich es erwarten konnte. Man hat also in dieser Pipette immer 9,618 Grm. Flüssigkeit gefasst.

Fasst man eine Fünf-Cubikcentimeter-Pipette voll Ammoniak, so hat man fünfmal 0,9618 = 4,809 Grm. Ammoniak. Eine solche Menge forderte 26,9 CC. Normalkleesäure zur Hervorbringung der violetten Farbe. 26,9 CC. Säure entsprechen nach der oben gesetzten Tabelle 0,4573 Grm. wasserleerem Ammoniak, enthalten in 4,809 Grm. flüssigem Ammoniak = 9,509 Proc.

10 CC. = 9,618 Grm. Ammoniak forderten 54,2 CC. Probesäure = 0,9214 Grm. Ammoniak in 9,618 Grm. enthalten = 9,552 Proc.

20 CC. Probesäure wurden in ein Gläschen gebracht und aus einer in 10tel CC. getheilten Pipette das Ammoniak bis zum Farbenwechsel hinzugetröpfelt. Es waren 3,7 CC. Ammoniak verbraucht worden. Diese wiegen 3,7mal 0,9618 oder 3,558 Grm. 20 CC. Probesäure entsprechen nach der Tafel 0,34 Grm. Ammoniak, folglich sind in 3,558 Grm. flüssigem Ammoniak 0,34 Grm. wasserfreies enthalten. Dies berechnet sich zu 9,555 Proc.

Wir haben also in drei mit ganz verschiedenen Instrumenten und Methoden gemachten Versuchen die Zahlen 9,509, 9,552 und 9,555 Proc. gefunden. Diese stimmen in den Zehntelprocenten vollständig und variiren erst in den Hundertstelprocenten.

Otto hat in seiner Tabelle für ein Ammoniak von 16° C. = 12,8° R. bei einem specifischen Gewichte von 0,9616 die Procentzahl 9,375, welches etwas weniger ist, als oben gefunden wurde.

In jedem Falle sieht man die Anwendbarkeit und Schärfe der Methode zur Genüge.

Dagegen ist es umgekehrt schwierig, mit Natron eine mit Säure übersättigte Lösung eines Ammoniaksalzes blau zu titriren. Dies liegt an der Eigenschaft der Ammoniaksalze, selbst im neutralen Zustande die Lackmustinctur violett zu machen.

Es wurden zu zwei gleichen Mengen destillirten Wassers mit einer Pipette gleiche Mengen Lackmustinctur gegeben. Beide Flüssigkeiten wurden tief violett. Zu der einen wurde eine kleine Menge sublimirten Salmiaks gesetzt, und beide wurden zum Kochen erhitzt. Die reine Flüs-

sigkeit kochte sich ein wenig blauer, indem die Kohlensäure des destillirten Wassers entwich; die mit Salmiak versetzte Flüssigkeit kochte sich hellroth, indem das freie Alkali des Lackmus sich mit der Säure des Salmiaks verband und das Ammoniak entwich.

Bei sehr starkem ätzenden Ammoniak und bei dem Dzondi'schen Spiritus hat man Ursache, einen Verlust von Ammoniak in offenen Gefässen zu befürchten.

Man kann sich dagegen sicher stellen, dass man einmal in gewöhnlicher Weise die 10 CC. Ammoniak mit der Säure abstumpft. Zu dem genaueren Versuche lässt man aus der Bürette die oben gebrauchte Menge Säure weniger 1 CC. in das Probeglas fliessen, giebt nun die 10 CC. Ammoniak in die Säure unmittelbar hinein, wodurch der grösste Theil des Ammoniaks sogleich gebunden wird, und vollendet dann die Operation aus der Säurebürette bis zum Verschwinden der Einfallstelle. In dieser Weise ist jeder Verlust von Ammoniak vollkommen vermieden.

Die verschiedenen Arten des kohlensauren Ammoniaks werden auf ihren Ammoniakgehalt ohne Weiteres nach der ersten Methode ausgemessen, dagegen lassen sich dieselben nicht durch Uebersättigen mit Säuren und Rückwärtsgehen mit Alkali aus dem angeführten Grunde bestimmen.

Es mag hier die Untersuchung eines kohlensauren Ammoniaksalzes nach den beiden Methoden einen Platz finden, welches sich in der hiesigen Steinkohlengasfabrik häufig in grossen Massen ausscheidet. Es ist schwach gelblich gefärbt, von starkem Geruche nach Steinkohlentheer, vollkommen flüchtig, entwickelt mit Säuren Kohlensäure und mit Kalk Ammoniak. Es riecht gar nicht nach Ammoniak und verflüchtigt sich selbst nicht auf einem ziemlich warmen Stubenofen.

3,02 Grm. des lufttrockenen Salzes erhielten 40 CC. Normalkleesäure und bis zur violetten Farbe 2,2 CC. Normalkali. Es waren also 37,8 CC. Normalkleesäure gesättigt. Diese Zahl mit 0,017 multiplicirt (nach Nr. 12 der Tabellen) giebt 0,6426 Grm. Ammoniak oder 21,27 Proc. Ammoniak.

Von demselben noch vorhandenen Salze wurden jetzt (nach 8 Jahren) 3,653 Grm. durch 46 CC. einer Salpetersäure eben übersättigt, welche mit geglühtem kohlensauren Natron geprüft, den Factor 0,992 erhalten hatte. Obige 46 CC. Säure sind also reducirt gleich 45,632 CC. Normal, und diese mit 0,017 multiplicirt, geben 0,775744 Grm. Ammoniak in 3,653 Grm. Salz oder 21,23 Proc. Ammoniak, sehr nahe mit der ersten Bestimmung übereinkommend.

3,088 Grm. desselben Salzes mit reinem Ammoniak versetzt und dann mit Chlorbaryum im Ueberschuss gefällt und gekocht, gab einen reichlichen Niederschlag von kohlensaurem Baryt, welcher mit heissem Wasser ausgewaschen und nach der unter „Baryt" näher zu beschreibenden Methode mit Normalsalpetersäure und Normalkalilösung bestimmt wurde. Der Niederschlag hatte 88,9 CC. Normalsalpetersäure und 12,2 CC. Normalkali erhalten, als die Lackmustinctur die Abstumpfung der freien Säure anzeigte. Es waren also 76,7 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden.

Diese mit 0,022 (dem tausendsten Theile des Atomgewichtes der CO_2) multiplicirt, geben 1,6874 Grm. CO_2. Diese auf 3,088 berechnet, geben 54,64 Proc. CO_2.

Unter den von Rose*) untersuchten Arten des kohlensauren Ammoniaks findet sich das doppelt kohlensaure Ammoniak von der Zusammensetzung:

		das vorliegende Salz
1 At. Ammoniak . . .	21,6	21,27
2 „ Kohlensäure . . .	55,72	54,64
2 „ Wasser	22,68	23,09

Es ist demnach das in den Gasreinigungsapparaten sich absetzende feste Salz reines doppelt kohlensaures Ammoniak mit 2 At. Wasser. Im vorliegenden Falle kommt der kleine Gehalt an brenzlichem Oel unter die Columne Wasser, und es erscheinen demnach die beiden anderen Bestandtheile in gleichförmig verminderter Menge. Es erklärt sich durch diese Zusammensetzung die Geruchlosigkeit des Salzes.

Boussingault**) hat in einer Reihe von Versuchen den Ammoniakgehalt von Regen, Schnee, Fluss-, Quell- und Brunnenwasser durch Maassanalysen bestimmt. Seine Methode gründet sich darauf, dass bei der Destillation von Wasser, welches nur wenig Ammoniak enthält, dies in den ersten Portionen des Destillats vollständig enthalten sei. Er destillirt von 1 Litre Wasser, welchem zur Zersetzung der Ammoniaksalze und Bindung der Kohlensäure etwas Aetzkali oder Kalkmilch zugesetzt ist, 400 CC. ab, bei guter Abkühlung und der Vorsicht, dass nichts mechanisch überspritze. Die Menge des Ammoniaks bestimmt er mit einer titrirten Schwefelsäure, welche $^1/_{10}$ Atom der grossen Berzelius'schen Atomgewichte, also 61,250 Grm. Schwefelsäurehydrat im Liter enthält. Da unsere Normalsäure nur 49 Grm. Schwefelsäurehydrat enthalten würde, so ist sie noch schwächer, also genauer, und kann unbedenklich statt dieser Säure genommen werden. Bei sehr geringem Ammoniakgehalt nimmt er die Säure noch schwächer, was uns auch bei unserer Säure freisteht.

Ferner bedient er sich eines verdünnten Aetzkalis, welches vorher auf die Schwefelsäure titrirt oder ihr gleichgestellt ist. Hierbei bemerkt er auch, dass die bereits blau gewordene Flüssigkeit später wieder in Roth übergehe; es sei also abzulesen, wenn die Flüssigkeit zuerst in ihrer ganzen Masse eine blauliche Farbe zeige. Er übersättigt also das ammoniakalische Destillat mit einer gemessenen Menge seiner Normalschwefelsäure und geht dann mit dem Aetzkali rückwärts. Es ist dies das Verfahren, welchem ich wegen der Wirkung der neutralen Ammoniaksalze auf Lackmustinctur eine geringere Schärfe zugeschrieben habe.

*) Annal. der Pharmacie, Bd. 30, S. 82.

**) *Annal. de Chim. et Phys.* [3.] XXXIX, 257; Annal. der Chem. u. Pharm. 88, 391, Dingler's polytechn. Journal 133, 453.

Es will mir scheinen, als seien Mengen von 1 Liter von so schwach ammoniakalischen Flüssigkeiten, als die natürlichen Wässer der Erde, zu klein, um zuverlässige Resultate zu erhalten, und auch, dass man Brüche von Milligrammen weder mit der Maass- noch mit der Gewichtsanalyse genau bestimmen könne. Bei etwas grösseren Mengen geht dies ganz gut.

Sehr verdünntes Ammoniak, wie bei dem Destillat von Regenwasser, wird sehr scharf mit Cochenilletinctur und Zehntel-Säure gemessen.

Gebundenes Ammoniak in neutralen Salzen.

§. 26. Zur Bestimmung des Ammoniaks in Salzen kann man sich einer indirecten oder Restmethode bedienen, oder einer directen, indem man das Ammoniak ausscheidet und misst. Die erstere Methode ist am leichtesten auszuführen und macht keine besondere Apparate nothwendig. Wenn ein neutrales Ammoniaksalz mit überschüssigem ätzenden oder kohlensauren Kali oder Natron anhaltend gekocht wird, so verflüchtigt sich das Ammoniak vollständig und die Säure bleibt an das Alkali gebunden zurück. Dieses hat dann einen, dem Ammoniak äquivalenten Theil seiner Alkalität verloren, und wenn man nun den Rest des Alkalis mit titrirter Säure abmisst, so erhält man durch Abzug denjenigen Antheil, welcher dem Ammoniak entspricht. Am besten bedient man sich des normalen kohlensauren Natrons mit 53 Grm. des wasserleeren Salzes im Liter, mit dem man auch zugleich den Titre der Säure nehmen kann, wenn sie nicht schon normal ist. In jedem Falle muss man einen Ueberschuss von kohlensaurem Natron anwenden, weil man sonst nicht sicher sein kann, alles Ammoniak ausgetrieben zu haben.

Hat man eine auf kohlensaures Natron titrirte Säure, so kann man jede beliebige alkalische Lösung anwenden und ihren Werth vorher gegen die Säure feststellen.

Die Zersetzung des Ammoniaksalzes durch kohlensaures Natron geschieht durch Kochen in einer gewöhnlichen Kochflasche, bis die austretenden Dämpfe geröthetes Lackmuspapier nicht mehr blau färben oder bis sie, nach Otto (Annalen der Chem. u. Pharm. Bd 93, S. 375), ein mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getränktes Papier nicht mehr schwärzen. Zu diesem Zwecke tupft man mit einem Glasstabe in eine verdünnte Lösung dieses Salzes und bringt einen Tropfen auf ein Filtrirpapier; die befeuchtete Stelle hält man nun über die Oeffnung der Kochflasche. So lange noch Ammoniak entwickelt wird, färbt sich die befeuchtete Stelle augenblicklich schwarz, sogar mit metallischem Glanze. Ein sehr schwach gefärbtes rothes Lackmuspapier wurde noch

empfindlicher gefunden, indem hier noch Bläuung bemerkt wurde, als die Quecksilberlösung schon nicht mehr ansprach.

Ueber die Genauigkeit der Bestimmung geben die folgenden Versuche Anhaltspunkte.

1. Mit normalen Flüssigkeiten.

Zu 25 CC. normalen kohlensaurem Natron wurde 1 Grm. sublimirter Salmiak gesetzt und das Ammoniak weggekocht. Es wurden nach dem Vertreiben des Ammoniaks noch 6,25 CC. normale Salpetersäure gebraucht. Es waren also 18,75 CC. normale kohlensaure Natronlösung gesättigt worden. Diese mit 0,05346 multiplicirt (nach Nr. 13 der Tabellen), geben 1,002375 Grm. Salmiak statt 1 Grm., das genommen war.

2. Mit nicht normalen titrirten Flüssigkeiten.

Es war eine Salpetersäure vorhanden, welche, auf kohlensaures Natron gestellt, den Factor 0,992 hatte; ferner eine kohlensaure Natronlösung von unbekanntem Gehalt. 25 CC. Natronlösung zeigten sich = 25,2 CC. der Salpetersäure.

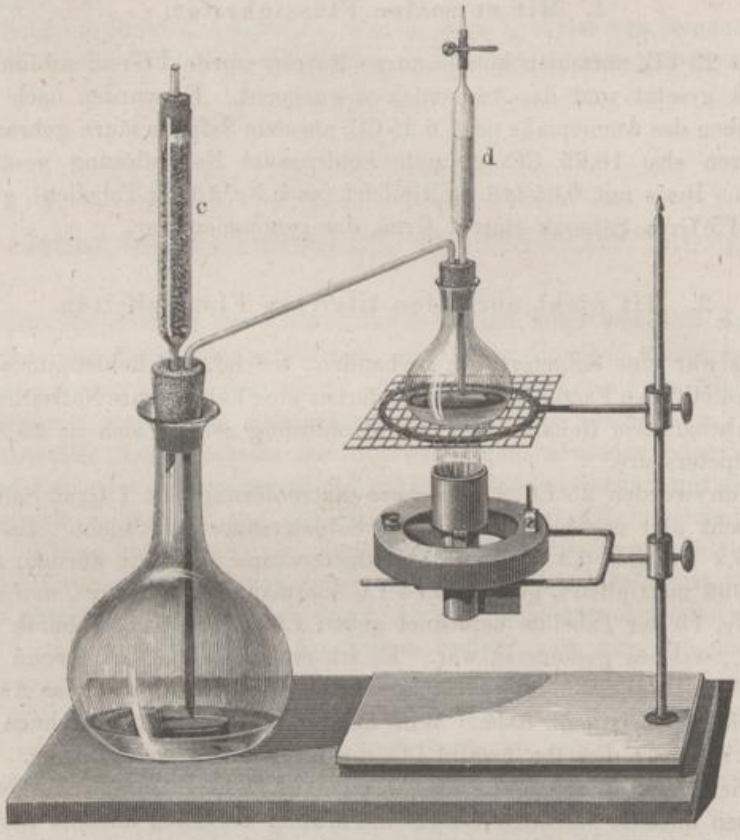
Nun wurden 25 CC. kohlensaure Natronlösung mit 1 Grm. Salmiak abgekocht und nachher noch 6,3 CC. Salpetersäure verbraucht. Es sind also 25,2 weniger 6,3 = 18,9 CC. Salpetersäure gesättigt worden; diese mit 0,992 multiplicirt, geben 18,74 CC. normale Salpetersäure, und diese nach Nr. 13 der Tabellen berechnet geben 1,0018404 Grm. Salmiak statt 1 Grm., welches genommen war. Es ist einleuchtend, dass, wenn man das Gewicht des Salmiaks richtig wieder bekommt, man auch das Ammoniak richtig bestimmt habe. Will man auf Ammoniak berechnen, so nimmt man für dieselbe Anzahl CC. die Nummer 12 der Tabellen.

Die directe Bestimmung des Ammoniaks geschieht durch Austreiben desselben mittelst ätzenden Alkalis und Messen desselben mittelst titrirter Säure. Man bedient sich dazu des Apparates Fig. 68 (a. f. S.).

Die kleine Kochflasche enthält die ammoniakhaltige Substanz. Die Röhre *d* ist mit starkem ätzenden Kali oder Natron gefüllt. Die Röhre *c* ist mit Glassplittern gefüllt und wird mit einer gemessenen Menge der titrirten Säure benetzt, von der auch ein Theil in die grössere Flasche abfliesst. Diese letztere enthält ebenfalls gemessene titrirte Säure oder eine grössere Menge destillirtes Wasser. Will man das Ammoniak in einer einzigen Operation direct durch Säure bestimmen, so schlägt man soviel Wasser vor, dass jedenfalls alles Ammoniak zu einer sehr verdünnten Lösung aufgenommen werden kann. Man bringt nun die gewogene Substanz mit etwas Wasser in die kleine Flasche, fügt den Apparat zusammen und lässt aus *d* durch Oeffnen des Quetschhahns Alkali hinzufliessen, indem man zugleich die Lampe unter der Entwicklungsflasche anzündet. Durch lebhaftes Kochen treibt man alles Ammoniak aus. Die

Gasleitungsröhre ist vor der Entwicklungsflasche abwärts gebogen, damit die Flüssigkeit sich in der Kochflasche concentrire, wodurch die vollständige Zersetzung befördert wird. Das Uebersteigen der kochenden Flüssigkeit ist sorgfältig zu verhindern, was durch Reguliren der Flamme und

Fig. 68.



Ammoniakbestimmungsapparat.

Blasen auf den Hals der Kochflasche geschehen kann. Man sieht unter der Gasleitungsröhre die geröthete Säure stellenweise blau und durch Umschütteln wieder roth werden. Fehlt es an Säure oder hat man nur destillirtes Wasser vorgeschlagen, so wird die Flüssigkeit ganz blau. In den oberen Theil der Röhre *c* legt man ein befeuchtetes Stückchen rothes Lackmuspapier. So lange dies nicht blau wird, ist kein Ammoniak verloren gegangen. Bei einigermaassen vorsichtigem Arbeiten geschieht dies niemals. Es ist zweckmässig, das Kochen eine Zeit lang einzustellen, um zur Absorption Zeit zu geben, und nach 5 bis 10 Minuten noch einmal zu kochen.

Die Vorlegeflasche enthält entweder eine geröthete Flüssigkeit mit freier Säure, oder eine verdünnte Ammoniaklösung. Man öffnet den

Apparat erst nach einer Stunde, nachdem man die Röhre *c* mit destillirtem Wasser in die grosse Flasche ausgespült hat. Ist die Flüssigkeit blau, so bestimmt man direct mit titrirter Säure das Ammoniak, nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren, bis zum Verschwinden der Einfallstelle. Ist dagegen titrirte Säure im Ueberschuss und die Flüssigkeit noch roth, so bestimmt man die freie Säure durch titrirtes Alkali bis zur violetten Farbe. Man zieht dann den reducirten Werth des Alkalis von dem reducirten Werth der Säure ab, oder wenn sie normal sind, ohne Weiteres, und berechnet den Rest auf Ammoniak nach Nr. 12 der Tabellen.

Sehr kleine Mengen Ammoniak können nicht mit Sicherheit alkalimetrisch bestimmt werden, da die normalen Flüssigkeiten zu concentrirt sind. Man bedient sich dazu der Bestimmung durch Silber, welche später beschrieben werden wird.

Alkalische Erden.

§. 27. Die alkalischen Erden im reinen und kohlensauren Zustande werden am besten mit normaler Salpetersäure bestimmt, weil diese Säure mit ihnen lösliche Salze bildet. Die reinen alkalischen Erden in wässeriger Lösung, wie Kalkwasser, Barytwasser, werden einfach mit rother Lackmustinctur und normaler Salpetersäure versetzt, bis der einfallende Tropfen nicht mehr sichtbar ist. Man beendigt den Versuch in einer Operation. Dagegen können die kohlensauren Verbindungen derselben Erden nicht mit einer eben genügenden Menge Säure gelöst werden, sondern sie bedürfen eines merkbaren Ueberschusses, besonders bei krystallisirten und zerriebenen Substanzen, und man muss mit einer Restanalyse endigen. Wenn die Salpetersäure auf reines kohlensaures Natron richtig gestellt ist, so ist sie auch zu diesen Versuchen anwendbar, und die Resultate sind so richtig, als das Atomgewicht zu einander richtig bestimmt ist.

Pincus hat den kohlensauren Kalk, in seiner reinsten Form als Doppelspath, als Grundlage der Alkalimetrie empfohlen. Aus dem eben angeführten Grunde kann man auf den kohlensauren Kalk keine Säure unmittelbar stellen, sondern muss immer rückwärts gehen mit Alkali und mit Blau endigen. Das Stellen der Flüssigkeit wird dadurch etwas umständlich. Erst muss man sich eine Salpetersäure- und Kalilösung zurecht machen, welche gleichwerthig sind, in der Art, dass man die geröthete Säure mit Kali blau titrirt. Dann wägt man reinen kohlensauren Kalk ab, löst ihn in etwas überschüssiger und gemessener Salpetersäure, und geht dann rückwärts mit Kalilösung auf Blau. Man erfährt dadurch, wieviel Salpetersäure durch die gewogene Menge kohlensauren Kalkes gesättigt waren. Will man nun die Flüssigkeiten in das System stellen, so be-

rechnet man, wieviel Cubikcentimeter Salpetersäure hatten gesättigt werden müssen, wo der kohlensaure Kalk, bei seinem schönen Atomgewicht von 50, sich leicht zur Berechnung darbietet, und nach diesem Resultate verdünnt man die Flüssigkeiten, von denen also vorausgesetzt war, dass sie stärker als normal waren. Mit der so gestellten Salpetersäure kann man aber nicht kohlensaure Alkalien direct durch Titriren auf Roth messen, sondern man muss immer mit Blau endigen. Zehntel-Salpetersäure greift Kalkspathkrystalle sehr schwach an, und die letzten gröbsten Körnchen der Probe verschwinden oft in einer halben Stunde nicht trotz Erwärmen.

Zur Bestimmung von kohlensaurem Kalk ist das Verfahren gewiss sehr geeignet, da hier der Grundsatz Anwendung findet, jeden Körper wo möglich mit sich selbst zu messen.

Reiner carrarischer Marmor hat sich mir als vollkommen rein gezeigt. Durch seine krystallinische Beschaffenheit lässt er sich leicht in ein gröbliches Pulver, ähnlich dem feinsten Jagdpulver, verwandeln, nachdem man allen Staub abgesiebt hat.

---

§. 28. Kalk.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
14. Calcium . . .	Ca	20	2 Grm.	0,020 Grm.
15. Kalk	CaO	28	2,8	0,028
16. Kohlensaurer Kalk	$CaO + CO_2$	50	5	0,050
17. Chlorcalcium .	CaCl	55,46	5,546	0,05546
18. Krystallisirtes Chlorcalcium .	$CaCl + 6HO$	109,46	10,946	0,10946
19. Schwefelsaurer Kalk	$CaO + SO_3$	68	6,8	0,068
20. Gyps	$CaO + SO_3 + 2HO$	86	8,6	0,086
21. Salpetersaurer Kalk	$CaO + NO_5$	82	8,2	0,082

Die Anwendbarkeit einer nach kohlensaurem Kalk gestellten Salpetersäure zur Bestimmung von reinem und kohlensaurem Kalk ist von selbst

einleuchtend. Es durfte hier nur die Gleichheit verschiedener Bestimmungen derselben Menge und ihre Richtigkeit im System nachgewiesen werden. Beides ist im vorigen Paragraphen geschehen.

Kohlensaurer Kalk in natürlichen Wässern.

§. 29. Es ist schon oben bei den Pigmenten angedeutet worden, dass die Cochenilletinctur zur Messung kohlensaurer Erden in Lösung verwendet werden könne. Es ist dies die kürzeste und einfachste Methode zu dieser Bestimmung. Die Tinctur ist durch Eintauchen eines mit Salzsäure benetzten Glasstabes entschieden gelbroth gefärbt, weil man mit dieser Farbe auch die Messung beendigt.

Man pipettire oder messe in Flaschen 100 oder 200 bis 300 CC. Wasser ab, bringe sie in ein Becherglas und giesse die Cochenilletinctur hinzu, etwa 1 CC., wodurch eine schöne violette Farbe entsteht. Nun messe man mit Zehntel-Salpetersäure oder Kleesäure aus, bis im durchscheinenden Lichte keine Spur von Violett mehr zu erkennen ist und auch nach einiger Zeit nicht wiederkehrt. Man sieht das Ende am besten, wenn man das Glas gegen das Tageslicht oder den blauen Himmel hält; weniger gut auf dem Tische über Porzellan. Die Anzeigen sind ungemein scharf. 100 CC. gewöhnliches Brunnenwasser erforderten dreimal hintereinander gemessen genau 7 CC. $^1/_{10}$ NO_5. Dies macht $7 \times 0{,}005 = 0{,}035$ Grm. kohlensauren Kalk, oder 0,350 Grm. im Liter.

100 CC. Cisternenwasser aus einer mit Kalkcement ausgemauerten Cisterne zeigten den Gehalt an gelöstem kohlensauren Kalk sogleich durch die Farbe an. Dreimal gemessen, wurden jedesmal 0,6 CC. $^1/_{10}$ NO_5 verbraucht = 0,003 Grm. kohlensauren Kalks oder 0,030 Grm. im Liter.

Gefällter kohlensaurer Kalk wurde mit Wasser aufgeschlämmt und dann mit Kohlensäure durch Schütteln gesättigt, bis keine Absorption mehr stattfand. Nach dem Absetzen wurden 50 CC. herausgezogen und mit Cochenilletinctur und $^1/_{10}$ NO_5 gemessen. Es wurden 11,1 CC. davon verbraucht. Diese geben 0,0555 Grm. kohlensauren Kalk oder 1,11 Grm. im Liter. Die Gleichheit dieser Zahl mit den verbrauchten CC. Säure beruht darauf, dass in den angewandten 50 CC. das Atomgewicht des kohlensauren Kalkes enthalten ist.

50 CC. desselben Wassers wurden in einer Platinschale eingedampft und der Rest gewogen; er wog 0,058 Grm. und dies giebt 1,16 Grm. kohlensauren Kalk auf das Liter, was mit der titrimetrischen Bestimmung sehr nahe übereinkommt.

---

§. 30. Baryt.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
22. Baryum . . .	Ba	68,59	6,859 Grm.	0,06859 Grm.
23. Baryt	BaO	76,59	7,659	0,07659
24. Barythydrat .	BaO + HO	85,59	8,559	0,08559
25. Barytkrystalle	BaO + 9HO	157,59	15,759	0,15759
26. Kohlens. Baryt	BaO + CO_2	98,59	9,859	0,09859
27. Chlorbaryum .	BaCl	104,05	10,405	0,10405
28. Salpeters. Baryt	BaO + NO_5	130,59	13,059	0,13059

Reiner und kohlensaurer Baryt werden mit gemessener Normalsalpetersäure gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten ist; dann wird neutrales schwefelsaures Kali oder Natron und Lackmustinctur zugesetzt, und mit Normalkali der Ueberschuss der Säure bestimmt. Durch den Zusatz von neutralem schwefelsauren Kali oder Natron wird in der Neutralität nichts geändert, dagegen die Reaction ganz unter löslichen und gelöst bleibenden Stoffen beendigt. Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt verhindert nicht das Erkennen des Endes der Erscheinung. Die Zahlen sind im System richtig.

§. 31. Strontian.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
29. Strontium . .	Sr	43,67	4,367 Grm.	0,04367 Grm.
30. Strontian . .	SrO	51,67	5,167	0,05167
31. Kohlensaurer Strontian . . .	SrO + CO_2	73,67	7,367	0,07367
32. Chlorstrontium	SrCl	79,13	7,913	0,07913
33. Salpetersaurer Strontian . . .	SrO + NO_5	105,67	10,567	0,10567

Wird wie Kalk und Baryt bestimmt nach Anleitung der beiden vorangehenden Paragraphen.

Rohrzucker.

§. 32. Dr. Grouven hat die Löslichkeit des Kalkes in einer Zuckerlösung als Princip der Bestimmung angewendet. Leider ist diese Löslichkeit verschieden je nach der Concentration der ganzen Flüssigkeit, wodurch ungleiche Resultate hervorkommen, je nachdem man mehr oder weniger Wasser bei gleicher Zuckermenge in der Lösung hat. Es wäre sonst die alkalimetrische Bestimmung des Kalkes durch Säure eine sehr leichte und sichere Arbeit. Vielleicht, dass durch Tabellen dem Verfahren eine grössere Sicherheit gegeben werden könnte, die es in dem jetzigen Zustande noch nicht gewährt.

Salpetersäure.

§. 33. Die folgende Bestimmung der Salpetersäure ist wesentlich eine alkalimetrische, da eine der Salpetersäure äquivalente Menge Ammoniak bestimmt wird.

Martin*) hat eine Bestimmung der Salpetersäure auf ihre Umwandlung in ein Aequivalent Ammoniak gegründet. Die Thatsache, dass Salpetersäure, mit Schwefel- oder Salzsäure gemischt, durch metallisches Zink in Ammoniak übergehe, war schon früher bekannt (s. Gmelin, I. 828). Wird Zink in ein Gemenge beider Säuren gebracht, so findet keine Gasentwicklung statt, und die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak geht vor sich. Der im Zustande des Entstehens auftretende Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff der Stickstoffverbindung, die von Salpetersäure allein erzeugt werden würde.

Es ist bekannt, dass metallisches Zink mit verdünnter Salpetersäure Stickoxydulgas entwickelt, und lässt man 1 At. Stickoxydulgas mit 4 At. Wasserstoff in Wechselwirkung treten, so kann sich Wasser und Ammoniak bilden:

$$NO + 4H = NH_3 + HO.$$

Indem allmälig sämmtliche Salpetersäure an das Zink tritt, wird sie Aequivalent für Aequivalent in Ammoniak verwandelt. Sobald dies vollständig geschehen ist, stellt sich Wasserstoffentwicklung am Zink ein, die man eine Zeit lang duldet. Es bliebe nun noch eine maassanalytische

*) Compt. rend. T. XXXVII, p. 947; Journ. f. prakt. Chem. Bd. 61, S. 247.

Bestimmung des Ammoniaks vorzunehmen übrig. Dies kann aber in der Chlorzink und Salzsäure haltigen Flüssigkeit nicht ohne eine Destillation stattfinden, und dies ist der Umstand, der diese Methode weniger empfehlungswerth macht. Eine Destillation oder Entwicklung eines Gases ist eine Operation, welche leicht zu Verlusten führt. Will man die Operation ausführen, so würde man am besten in reiner Salzsäure das Ammoniak auffangen, im Wasserbade zur Trockne abdampfen und in dem Rückstande den Chlorgehalt mit chromsaurem Kali und Silberlösung bestimmen. Natürlich könnte man auch in überschüssiger Normalsäure auffangen und den Rest der Säure durch titrirtes Alkali bestimmen. In diesem Falle würde man sich des zur Entwicklung des Ammoniaks S. 96 empfohlenen Apparates und Verfahrens bedienen. Die Zersetzung der salpetersauren Verbindung mit Zink und Schwefelsäure würde man gleich in der kleineren Flasche vornehmen, und bei geschehener Umbildung in Ammoniak und beginnender Wasserstoffgasentwicklung das Alkali zusetzen und die Destillation nach der gegebenen Anleitung einleiten.

Diese Methode ist mit einer Anzahl Modificationen bedacht worden, ohne dass sie im Wesentlichen gewonnen habe.

Vernon Harcourt*) benutzt eine Beobachtung Griffin's, dass Zink und Eisen in alkalischer Lösung Wasserstoff (am Eisen) entwickeln, um die Salpetersäure auf diesem Wege in Ammoniak zu verwandeln. Er behandelte die salpetersäurehaltige Flüssigkeit mit einem Gemenge von granulirtem Zink und Eisenfeile und destillirte das gebildete Ammoniak in einem etwas complicirten Apparate**) sogleich ab, fing es in einer gemessenen Menge titrirter Schwefelsäure auf, und maass den Ueberschuss der Schwefelsäure mit ebenfalls titrirtem Alkali zurück. Schulze***) nahm platinirtes Zink an Stelle von Zink und Eisen. Beide haben insofern eine wirkliche Verbesserung angebracht, als sie ein galvanisches Element construirten. Bekanntlich gehen in der geschlossenen Kette eine Menge Zersetzungen vor sich, welche ohne dieselbe ganz ausbleiben. So löst sich amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefelsäure, wenn es mit einem gegen Sauerstoff unthätigen Metalle verbunden ist, aber nicht allein.

Mit gleichem Erfolge hat man sich des Aluminiums bedient, um in alkalischer Lösung Salpetersäure in Ammoniak umzusetzen. Die Einwirkung ist kräftig. Man destillirt das Ammoniak ab und misst es titrimetrisch, oder man bestimmt bei gewogener Menge Aluminium den entwickelten Wasserstoff in einer Glasröhre, wo dann aus dem fehlenden Wasserstoff die Salpetersäure berechnet wird.

Es hindert uns aber nichts, auch in saurer Lösung ein Element zu construiren, und wir haben dann den Vortheil der viel rascheren Wir-

*) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 14 und 400.
**) Ebend. 2, 16.
***) Chem. Centralblatt 1861, Nr. 53.

kung, da bekanntlich Zink in Säuren sich viel leichter löst als in freiem Alkali. Die ganze Zersetzung kann in offenen Gefässen stattfinden, weil eine Verflüchtigung von Ammoniak wegen der freien Säure nicht stattfinden kann. Es kann passend dazu jeder Platintiegel, den man mit einem Uhrglase bedeckt, oder eine Platinschale, wenn solche vorhanden ist, dienen. Man bringt die zu untersuchende Flüssigkeit in die Platinschale, setzt etwas Zink im zerstossenen oder granulirten Zustande und dann soviel Schwefelsäure oder Salzsäure hinzu, dass eine leichte Gasentwicklung eintritt und lässt diese mehrere Stunden ruhig vor sich gehen. Es folgt nun die Destillation mit Alkali und Bestimmung des Ammoniaks.

Kohlensäure. §. 34.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
34. Kohlenstoff . .	C	6	0,6 Grm.	0,006 Grm.
35. Kohlensäure .	CO_2	22	2,2	0,022

a. Im gebundenen Zustande.

Die Kohlensäure wird nicht direct, sondern die mit ihr verbundenen Mengen von Basen alkalimetrisch gemessen. Am besten eignen sich zu diesen Basen Kalk oder Baryterde, da sie mit ihnen im festen Zustande nur die eine neutrale Verbindung eingeht.

Es kommt also darauf an, die vorhandene Kohlensäure in kohlensauren Kalk oder Baryt überzuführen. Dies geschieht in den einzelnen Fällen verschieden, immer aber sehr leicht und sicher. Ist die Kohlensäure in löslicher Verbindung mit Alkalien, so werden diese durch eine Lösung von Chlorbaryum oder Chlorcalcium zersetzt, und sind die Alkalien doppelt kohlensauer, oder nur zum Theil, so setzt man beiden Ammoniak zu. Da das Ammoniak selbst leicht etwas Kohlensäure enthält, so lässt man dieses Gemenge aus Chlorbaryum oder Chlorcalcium und Ammoniak warm werden und absetzen oder filtrirt es in eine Flasche, die mit einer offenen Kalkröhre verschlossen ist (siehe Fig. 65, S. 81).

Wenn die Alkalien einfach kohlensaure sind, so ist die alkalimetrische Bestimmung auch direct eine Kohlensäurebestimmung, gerade so, wie in der Fresenius-Will'schen Methode die Bestimmung der Kohlensäure

auch eine Bestimmung des damit verbundenen Alkalis ist. Ich werde unten zeigen, dass auch in meiner Methode die Bestimmungen des Alkalis und der Kohlensäure ganz gleiche Resultate liefern.

Um nun die Methode selbst zu prüfen und zu begründen, wurden folgende Versuche angestellt:

1 Grm. stark erhitztes chemisch reines kohlensaures Natron wurde mit Lackmustinctur versetzt und erhielt 24 CC. Normalsalpetersäure, rückwärts 5,1 CC. Normalkali. Es sind also verbraucht 18,9 CC. Normalsalpetersäure. Bei drei Repetitionen wurden erhalten 18,89 CC.

Berechnen wir die letzte Zahl auf kohlensaures Natron, so erhalten wir **1,001** Grm. statt 1 Grm., und berechnen wir dieselbe auf Kohlensäure, indem wir sie mit 0,022 multipliciren, so erhalten wir 0,41558 Grm. = 41,558 Proc. Kohlensäure. Nach den Atomgewichten berechnet, sind darin 41,51 Proc. Kohlensäure enthalten. Dies ist jedoch nur eine Berechnung der Kohlensäure, welche sich auf die bekannte Neutralität des angewendeten Salzes gründet. Es wurde deshalb ferner

1 Grm. desselben trocknen kohlensauren Natrons in Wasser gelöst, mit einem Ueberschuss von gelöstem Chlorbaryum gefällt, der Niederschlag auf einem Filtrum ausgewaschen und mit dem Filtrum in die Flasche, worin gefällt wurde, zurückgebracht. Nachdem Lackmustinctur zugesetzt war, wurde Normalsalpetersäure zugesetzt, und zwar 24,5 CC. Die Lösung geschah vollständig und das Filtrum schwamm in Stücken in der klaren, rothen Lösung herum. Es wurde nun mit Normalkali rückwärts titrirt und 5,7 CC. desselben gebraucht. Es sind demnach 18,8 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden. Diese mit 0,022 multiplicirt, geben 0,4136 Grm. Kohlensäure = 41,36 Proc. Die Berechnung verlangt 41,51 Proc.

2 Grm. desselben kohlensauren Natrons erhielten aus einer Pipette 50 CC. Normalsalpetersäure und 12,4 CC. Normalkali; es sind also verbraucht 37,6 CC. Normalsalpetersäure = **1,9928** Grm. kohlensauren Natrons, statt 2 Grm.

2 Grm. desselben kohlensauren Natrons mit Chlorbaryum und Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, bis rothes Lackmuspapier von den abfallenden Tropfen nicht mehr blau wurde, und mit dem Filtrum wie oben behandelt, erhielten 50 CC. Normalsalpetersäure und dagegen 12,4 CC. Normalkali; ebenso 50,5 CC. Säure und 12,9 CC. Normalkali. In beiden Fällen sind also hier 37,6 CC. wie im vorhergehenden Versuche erhalten worden. Multipliciren wir diese Zahl mit 0,022, so erhalten wir an Kohlensäure 0,8272 Grm. = 41,36 Proc. Berechnung 41,51 Proc.

Man wird die Bedeutung des Versuches nicht verkennen. Durch das Fällen des kohlensauren Alkalis mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium ist die Alkalität ganz auf den Baryt oder Kalk übergegangen. Die filtrirte Flüssigkeit, welche Chlornatrium und Chlorbaryum enthält, ist nothwendig ganz neutral, so wie sie sich auch erwiesen hat. Lackmus-

tinctur blieb damit blau, ein Tropfen Probesäure machte Alles hellroth. Der Niederschlag kann als unlöslicher Körper keine andere alkalische Baryt- oder Kalkverbindung als kohlensauren Baryt oder Kalk enthalten, indem Aetzbaryt und Kalk löslich sind, wenn bis zum Aufhören der alkalischen Reaction im Filtrat ausgewaschen wird und alle anderen unlöslichen Baryt- und Kalkverbindungen neutral sind. Es ist demnach die Menge des kohlensauren Baryts und Kalks ein genaues Maass der Kohlensäure. Als solchen hat man ihn auch schon in der gewöhnlichen Analyse angewendet, nur haben wir ihn hier nicht zu trocknen, das Filtrum zu verbrennen und nach dem Glühen zu wägen, sondern wir wägen ihn mit der Bürette. Die Schärfe dieser Wägung steht der der feinsten Wage nicht nach, abgesehen davon, dass man nicht in der Lage ist, für Filterasche, hygroskopischen Zustand des Platintiegels, mögliche Zersetzung des Niederschlags durch Glühen, Mehrgewicht durch unvollständiges Auswaschen Fehler zu machen.

Es ist wesentlich, aus dem kohlensauren Baryt oder Kalk durch die überschüssige Normalsalpetersäure sämmtliche Kohlensäure durch Erhitzen und Aussaugen zu entfernen, da in einem mit kohlensaurem Gase gefüllten Glase die schon blaue Flüssigkeit des Gemenges durch Umschütteln wieder in Violett übergeht. Es werden dann mehrere Tropfen Normalkali zu viel gebraucht.

Da die Grundlage einer Methode immer durch den bekannten Gehalt reiner Stoffe gewonnen wird, so habe ich auch noch reines kohlensaures Kali hineingezogen.

1 Grm. scharf getrocknetes kohlensaures Kali erhielt 18 CC. Normalsalpetersäure und 3,5 CC. Normalkali. Es sind also 14,5 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden. Diese multiplicirt mit 0,06911, geben 1,002095 Grm. statt 1 Grm.

1 Grm. desselben kohlensauren Kalis mit Chlorbaryum gefällt und der Niederschlag wie oben behandelt, erhielt 18 CC. Normalsalpetersäure und 3,55 CC. Normalkali. Es sind also verbraucht 14,45 CC. Säure. Diese multiplicirt mit 0,022, eben 0,3179 Grm. = 31,79 Proc. Die Berechnung verlangt 31,83 Proc.

Eine bessere Uebereinstimmung konnte nicht erwartet werden. In allen diesen Fällen zeigte der gefällte kohlensaure Baryt eine ganz gleiche Alkalität, wie das kohlensaure Alkali selbst, aus welchem er entstanden war.

Statt des Chlorbaryums nahm man auf 1 Grm. trocknes kohlensaures Kali eine Lösung von krystallisirtem Chlorcalcium. Der Niederschlag, ausgewaschen, erhielt 18 CC. Normalsalpetersäure und 3,5 CC. Normalkali = 14,5 CC. Normalsalpetersäure, genau wie im vorletzten und sehr nahe wie im letzten Versuche.

Es ist demnach in der Wirksamkeit ganz gleich, ob man das kohlensaure Salz mit einem Baryt- oder Kalksalz fällt. Hat man doppelt kohlensaures Alkali, so setzt man demselben eine ammoniakhaltige Lösung von

Chlorbaryum im Ueberschuss zu. Die ablaufende Flüssigkeit muss man mit der Fällungsflüssigkeit prüfen, ob sie keinen Niederschlag mehr giebt. Man süsst heiss und rasch aus, indem man den Luftzutritt mit einer Glasscheibe möglichst abhält, und titrirt den Niederschlag sammt dem Filtrum in der angegebenen Weise.

Als Beispiel folge hier die vollständige Analyse des doppelt kohlensauren Natrons.

2 Grm. schön krystallisirtes doppelt kohlensaures Natron wurden, nachdem sie mit Lackmustinctur versetzt waren, mit 26 CC. Normalsalpetersäure versetzt, erhitzt und die Kohlensäure ausgeblasen. Es wurden 2,3 CC. Normalkali zum Hervortreten der violetten Farbe erfordert = 23,7 CC. Normalsalpetersäure. Eine Repetition gab 26,5 CC. Säure und 2,8 CC. Natron, also ebenfalls 23,7 CC. Diese mit dem tausendsten Theile des Atomgewichts des Natrons = 0,031 multiplicirt, geben 0,7347 Grm. = 36,73 Proc. Natron.

2 Grm desselben Salzes mit Ammoniak gelöst und mit Chlorcalcium statt des Chlorbaryums versetzt, erhitzt und heiss filtrirt, dann der Niederschlag sammt dem Filtrum mit Normalsalpetersäure titrirt, erhielten 50 CC. Salpetersäure, und nach dem Erhitzen und Vertreiben der Kohlensäure 3,2 CC. Normalnatron. Es sind also 46,8 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden. Diese mit 0,022 (dem tausendsten Theil von 22, dem Atomgewicht der Kohlensäure) multiplicirt, geben 1,0296 Grm. Kohlensäure in 2 Grm. Salz = 51,48 Proc.

Die Titrirung des Natrons erforderte 23,7 CC. Normalflüssigkeit, die des kohlensauren Kalks, der aus der Kohlensäure des Salzes entstanden war, forderte 46,8 CC. Aus dem blossen Anblick dieser Zahlen ergiebt sich deutlich, dass die Kohlensäure zu 2 Atomen vorhanden ist, weil alle Normalflüssigkeiten gleich stark sind und ein Atom im Liter enthalten. Das doppelt kohlensaure Natron sättigt nur ein Aequivalent Salpeter- oder Kleesäure, der daraus entstandene kohlensaure Kalk sättigt aber so oft sein Aequivalent derselben Säure, als Atome Kohlensäure vorhanden waren, um ihn zu fällen. Die Analyse hat uns demnach gegeben:

	gefunden	berechnet
Natron	36,73	36,90
Kohlensäure . .	51,48	52,38
Wasser	11,79	10,72

Zur Controle wurden 2 Grm. desselben Salzes im Platintiegel geglüht und der Gewichtsverlust bestimmt. Er betrug 0,745 Grm. Nehmen wir die Hälfte der Kohlensäure mit 26,19 und dazu das Wasser mit 10,72, so erhalten wir einen muthmaasslichen Glühverlust von 36,91 Proc. Der Versuch gab 37,25 Proc.

Die Frage, ob man bei diesen Versuchen vorzugsweise Chlorbaryum oder Chlorcalcium wählen solle, erfordert einige Erörterungen. Betrachten wir die Löslichkeitsverhältnisse beider kohlensaurer Salze, so ist der

kohlensaure Baryt, nach Fresenius (Anleitung zur quantit. chem. Analyse, 3. Aufl. S. 566; 4. Aufl. S. 753), in reinem kalten Wasser in 14137 Theilen löslich, der kohlensaure Kalk in 10601 Theilen. Von ammoniakhaltigem Wasser erfordert der kohlensaure Baryt 141000 Theile, der kohlensaure Kalk 65246 Theile. Es erscheint demnach der kohlensaure Baryt schwerer löslich. Dagegen nimmt der kohlensaure Baryt ein mehr als sechsfach grösseres Volum als der kohlensaure Kalk ein, und verstopft das Filtrum sehr dicht, wodurch die Filtration langsam geht. Es muss dann zuletzt doch weit mehr Wasser aufgegossen werden, wodurch die geringere Löslichkeit mehr wie aufgewogen wird. Die Länge der Operation des Filtrirens giebt bei dem Barytsalze Veranlassung zu Fällung von kohlensaurem Baryt durch atmosphärische Kohlensäure. Dagegen bildet sich der kohlensaure Kalk bei heisser Fällung sogleich zu Arragonitkrystallen, setzt sich sehr leicht ab und lässt sich bei gutem Filtrirpapier ohne abzusetzen aufgiessen und vollständig auswaschen. Durch das Auswaschen muss nothwendig das freie Ammoniak entfernt werden, weil es alkalische Eigenschaften besitzt, dagegen kommt es nicht darauf an, ob Reste neutraler Salze in dem feuchten Niederschlage zurückbleiben. Das sonst so widrige Haften des kohlensauren Kalks an den Gefässen ist hier ohne alle Bedeutung, da die Auflösung in demselben Gefässe geschieht, wobei sich alle Theilchen von selbst lösen.

Die Entfernung des Ammoniaks wird durch dieselben Erscheinungen erkannt, wodurch auch nachher die alkalische Beschaffenheit des kohlensauren Erdsalzes gemessen wird, nämlich durch die Wirkung auf das Pflanzenpigment, und deshalb kann man mit Auswaschen aufhören, sobald die alkalische Reaction des ablaufenden Wassers verschwunden ist. Die Chlorreaction des auszuwaschenden Kochsalzes dauert aber noch viel länger, wodurch bei der gewöhnlichen Gewichtsanalyse das Auswaschen eine andere Bedeutung hat.

Der kohlensaure Baryt, welcher beim Wägen durch sein hohes Atomgewicht sehr willkommen ist, hat vor dem kohlensauren Kalk beim Titriren keinen Vorzug. Die Wirkung äquivalenter Mengen, und wären sie im Gewichte noch so verschieden, ist absolut gleich, und das kleine Volum ist uns eben so willkommen, wie dem wägenden Chemiker das hohe Atomgewicht.

Es folge hier noch die Analyse des doppelt kohlensauren Kalis, welches wegen seiner plattenförmigen Krystalle leichter Mutterlauge einschliesst und deshalb zu kleine Zahlen giebt.

2 Grm. krystallisirtes doppelt kohlensaures Kali = 19,8 CC. Normalsalpetersäure. Diese multiplicirt mit 0,04711, geben 0,9327 Grm. wasserleeres Kali = 46,63 Proc.

2 Grm. desselben Salzes mit Chlorcalcium und Ammoniak gefällt und der Niederschlag vom Filter abgespritzt, mit Normalsalpetersäure titrirt, erforderten 38,9 CC. Diese mit 0,022 multiplicirt, geben 0,8559 Grm.

Kohlensäure = 42,79 Proc. Die Zahlen 19,8 und 38,9 zeigen, dass 2 Atome Kohlensäure vorhanden sind. Wir haben also

	gefunden	berechnet
Kali	46,63	47,058
Kohlensäure . .	42,79	43,951
Wasser	10,58	8,991

Jede Bestimmung der Kohlensäure ohne Entwicklung derselben ist solchen Operationen vorzuziehen, worin die Kohlensäure erst frei gemacht und in einem anderen Gefässe wieder gebunden werden muss. Es sind dabei nämlich leicht Verluste möglich, die man nirgendwo wahrnehmen kann und die sich demnach in dem Resultate als Fehler finden, Gleichwohl giebt es Fälle, worin man zur Entwicklung seine Zuflucht nimmt, wenn nämlich kleine Mengen kohlensaurer Verbindungen mit grösseren Mengen fremder Stoffe vermischt vorkommen, und wenn es wahrscheinlich ist, dass alkalische Stoffe nur theilweise im kohlensauren Zustande vorhanden sind.

Diese Frage kann bei Mörtelanalysen vorkommen, wo bestimmt werden soll, ein wie grosser Theil des Kalks nach einer gegebenen Zeit in den kohlensauren Zustand übergegangen sei, wie viel sich noch im Zustande des Hydrats darin befinde, ferner wenn man eine unlösliche Kohlensäureverbindung von unbestimmtem Gehalte an Kohlensäure analysiren will, also bei der Analyse des kohlensauren Zinkoxyds, Eisenoxyduls, Kupferoxyds, der kohlensauren Bittererde, des Bleiweisses, kurz aller solcher Verbindungen, welche wechselnde Mengen dieser Säure enthalten.

Bei dieser Analyse ist es erforderlich, dass der ganze Apparat sehr luftdicht schliesse, damit keine Kohlensäure durch die Fugen entweiche, welche in diesem Falle dem Resultate ganz entginge, während bei der Verlustanalyse nur der mitgeführte Wasserdampf den Fehler bilden würde. Es ist dadurch angedeutet, dass der Apparat möglichst einfach sei, wenige extemporale Fugen und Verbindungen habe und bei vollständiger Absorption einen sehr geringen oder gar keinen Druck dem zu entwickelnden Gase darbiete, damit es kein Bestreben habe, zu entweichen und nur dem vorgeschriebenen Wege der Absorption folge. Es sind zu diesem Zwecke zwei verschiedene Apparate construirt, welche beide dem Zwecke sehr gut entsprechen und sehr übereinstimmende und genaue Resultate geben. Der erste Apparat stellt dem Gase einen schwachen Druck entgegen, der zweite gar keinen.

Der erste Absorptionsapparat ist in Fig. 69 a. abgebildet. Eine in einen stumpfen Winkel gebogene, ziemlich weite Glasröhre *a* ist auf der einen Seite, um Verbindungen zu vermeiden, in ein dünnes gebogenes Ende ausgezogen, mit dessen absteigendem Theile sie durch den Kork der Entwicklungsflasche *b* geht. Diese enthält die zu analysirende Substanz in genau gewogener Menge. Durch den Kork dieser Flasche geht das spitze, offene Ende einer Glasröhre, welche die entwickelnde Säure

enthält. Das obere, ausgezogene Ende ist mit einer Kautschukröhre versehen und diese mit einem Quetschhahn geschlossen. Man taucht das untere Ende dieser Röhre in ein Gefäss, welches eine aus gleichen Volumen reiner Salzsäure und Wasser gemischte Säure enthält, drückt den Quetschhahn auf und saugt an dem oberen Ende diese Röhre voll Säure.

Fig. 69 b.

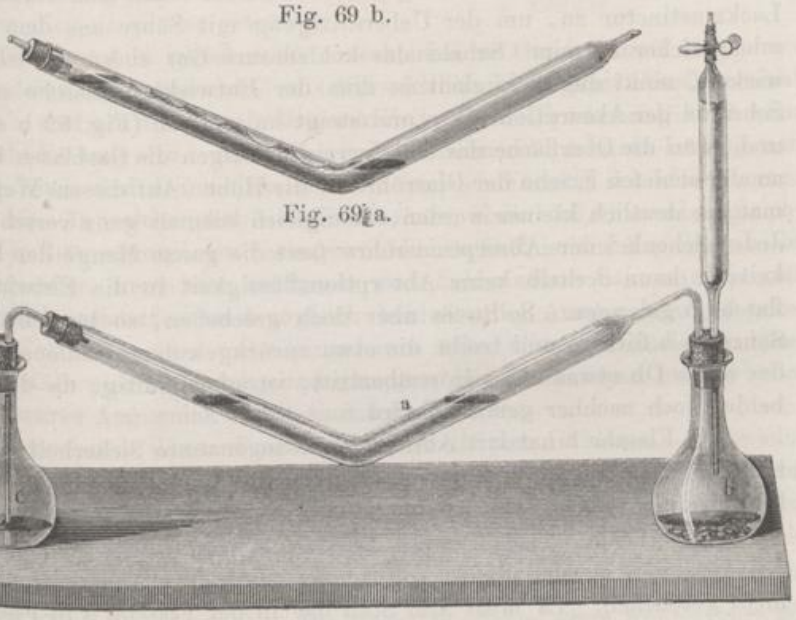


Fig. 69 a.

Kohlensäurebestimmung.

Darauf lässt man den Quetschhahn los, dessen Druck das Ausfliessen der Säure nun verhindert. Wenn man nun den letzten etwa noch anhängenden Tropfen Säure mit Papier weggenommen hat, setzt man den benetzten Stopfen fest auf die Entwicklungsflasche *b*.

Die Röhre *a* ist bis zur Hälfte ihrer Höhe mit einem kohlensäurefreien Ammoniak gefüllt. Man prüft dies Ammoniak, indem man es mit etwas Kalkwasser oder Chlorcalcium versetzt und dann zum Kochen erhitzt, wobei es ganz klar bleiben muss. Sollte es trübe werden, so vermischt man eine grössere Menge des Ammoniaks mit etwas Chlorcalcium, erhitzt bei mässigem Verschlusse bis zum Trübwerden und lässt dann absetzen. Das Chlorcalcium muss von jeder Beimengung von Chlormagnesium frei sein, worauf man es vorher mit Kalkwasser zu prüfen hat.

Ich ziehe es vor, das Ammoniak ohne Zusatz von Kalksalz vorzulegen, weil man dann die Röhre *a* mit Wasser reinspülen kann, was nicht der Fall ist, wenn sich in derselben kohlensaurer Kalk, welcher festhaftet, gebildet hat.

Die vorgelegte Flasche *c* enthält noch einmal Ammoniak oder Barytwasser, um etwa entgangene Kohlensäure festzuhalten. Bei vorsichtiger

Entwicklung hat sie zwar eine Trübung mit Chlorcalcium gegeben, jedoch eine sehr schwache.

Sobald der Apparat so zusammengesetzt ist und man den Stopfen von *b* noch einmal festgesetzt und aussen mit Wasser bespritzt hat, lässt man die Salzsäure durch leises Drücken des Quetschhahns tropfenweise zu der kohlensauren Verbindung laufen. Dieser setze man vorher etwas Lackmustinctur zu, um der Uebersättigung mit Säure aus dem Augenschein sicher zu sein. Sobald das kohlensaure Gas sich reichlicher entwickelt, sinkt die Flüssigkeit in dem der Entwicklungsflasche nächsten Schenkel der Absorptionsröhre und steigt im anderen (Fig. 69 b a. v. S.), und wenn die Oberfläche das Knie erreicht, steigen die Gasblasen langsam an der schiefen Fläche der Glasröhre in die Höhe. Auf diesem Wege sieht man sie deutlich kleiner werden, wenngleich niemals ganz verschwinden. Jeder Schenkel der Absorptionsröhre fasst die ganze Menge der Flüssigkeit; es kann deshalb keine Absorptionsflüssigkeit in die Entwicklungsflasche *b* gelangen. Sollte es aber doch geschehen, so lässt man mehr Säure in *b* fliessen und treibt die etwa zurückgetretene Kohlensäure wieder aus. Ob etwas aus *c* in *a* übertritt, ist gleichgültig, da der Inhalt beider doch nachher gemischt wird.

Die Flasche *b* hat mit Absicht keine sogenannte Sicherheitsröhre erhalten. Als dritte Oeffnung verdirbt sie den Kork zu sehr und macht leicht undicht; das Zurücksteigen der Flüssigkeit aus *a* in *b* kann, wie eben gezeigt wurde, schon durch die Gestalt von *a* nicht geschehen, und ein Ansaugen an der Röhre von *c* kann wegen des Ammoniaks an sich nicht geschehen. Es muss also noch das in der Flasche *b* in Flüssigkeit und Luft enthaltene kohlensaure Gas in die lange Röhre getrieben werden. Man klemmt die Röhre *a* in einen Retortenhalter, dass beide Flaschen, *b* und *c*, frei in der Luft schweben. Unter *b* bringt man jetzt eine Weingeistflamme, erhitzt zum Kochen und hält dasselbe eine Zeit lang an. Dann sauge man bei geöffnetem Quetschhahn langsam an der Flasche *c* durch eine mit Kohlenstückchen gefüllte Röhre, um alle Kohlensäure in die Absorptionsröhre überzuführen.

Die Flüssigkeit in der Röhre *a* enthält den ganzen Gehalt der Kohlensäure im gebundenen Zustande. Man löst nun die Absorptionsröhre von allen Theilen ab und lässt die Flüssigkeit durch das dünne Ende in eine Kochflasche laufen, indem man in das weite Ende einen Strahl gekochten destillirten Wassers hineintreibt; den Inhalt der Flasche *c* giesst und spült man in dieselbe Kochflasche. Man setzt dem Ammoniak eine Lösung von Chlorcalcium zu.

Seltsamer Weise entsteht hierbei nicht immer ein Niederschlag, besonders nicht, wenn die Absorptionsflüssigkeit kalt geblieben ist. Sogar löst sich die beim ersten Zugiessen des Chlorcalciums zuweilen entstehende schwache Trübung wieder vollständig auf. Wenn man aber die Kochflasche lose bedeckt auf eine Weingeistflamme setzt, so entstehen am Boden weisse, trübe Wolken, welche sich mit der zunehmenden Hitze ver-

mehren und sich, wenn die Flüssigkeit einmal gekocht hat, rein absetzen. War die Flüssigkeit nicht genug erhitzt, so giebt sie nach dem Filtriren durch ferneres Erhitzen neue Niederschläge, oft nach zwei- bis dreimaligem Filtriren. Es ist deshalb am sichersten, die Flüssigkeit bis zum sichtbaren Kochen zu erhitzen. Dies fand bei 77° R. wegen des Ammoniakgehaltes statt. Eine einmal zum Kochen erhitzte Flüssigkeit hat sich nachher niemals wieder getrübt.

Leitet man in gleicher Weise kohlensaures Gas in eine Lösung von Chlorcalcium in Ammoniak, so trübt sich die Flüssigkeit ebenfalls nicht sogleich, und oft nicht nach längerer Zeit; durch Erwärmung tritt aber sogleich Fällung ein. Leitet man das Gas in eine erhitzte Lösung von Chlorcalcium und Ammoniak, so tritt sogleich Fällung des kohlensauren Kalks ein. In welcher Art hier Kohlensäure, Kalk und Ammoniak gleichzeitig in Lösung sind, ist nach gewöhnlichen chemischen Ansichten nicht zu begreifen, wenn man annimmt, dass kohlensaures Gas, zu flüssigem Ammoniak geleitet, damit sogleich kohlensaures Ammoniumoxyd gebe. Dieses Salz muss aber mit Chlorcalcium unter allen Umständen kohlensauren Kalk niederschlagen, und dies geschieht auch, wenn man gelöstes kohlensaures Ammoniak damit zusammenbringt.

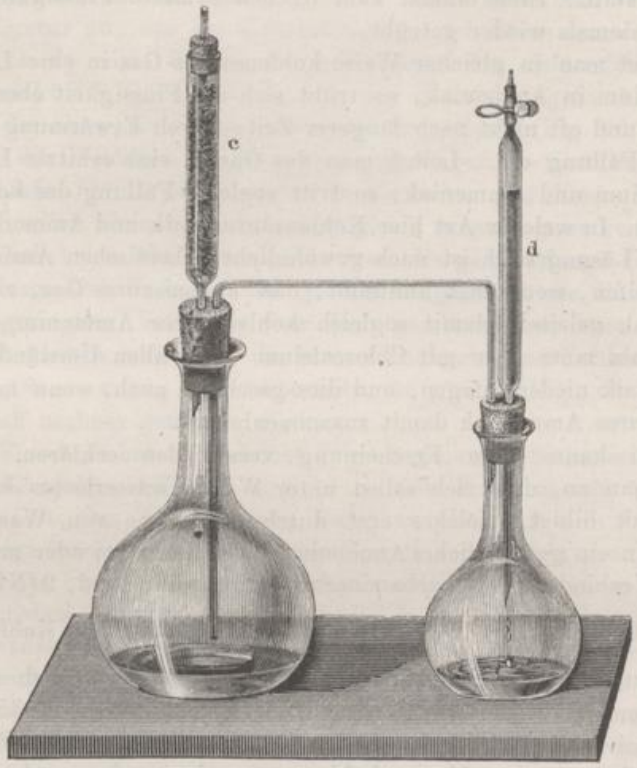
Man kann diese Erscheinung verschieden erklären. Entweder nimmt man an, dass sich selbst unter Wasser wasserleeres kohlensaures Ammoniak bildet, welches erst durch Aufnahme von Wasser in der Wärme in ein gewöhnliches Ammoniumoxyd übergeht; oder man betrachtet die Verbindung als carbaminsaures Ammoniumoxyd, $2(NH_3 + CO_2) = NH_4O + \frac{CO}{NH_2} + CO_2$. Hier wäre in einem Atom Kohlensäure ein Atom Sauerstoff durch Amid vertreten (s. Handwörterbuch der Chemie I. Supplem. S. 157; Otto-Graham, 2. Bds. 2. Abth. S. 350). Allein diese Ansicht erklärt die Erscheinung auch nicht, denn die Formel zeigt einen Gehalt an gemeinem kohlensauren Ammoniumoxydsalz, welches Chlorcalcium wenigstens zum Theil fällen müsste, was aber nicht stattfindet; sodann soll Kohlensäure von einem Körper zersetzt werden, der gar keine Affinität zu Sauerstoff zeigt. Dies ist unwahrscheinlich. Ich betrachte den Körper als eine Verbindung ohne innere Gliederung von der Zusammensetzung CH_3NO_2, welche durch Aufnahme von Wasser in ein gemeines Ammoniumoxydsalz übergeht.

Der zweite Apparat, dessen man sich mit sehr gutem Erfolge bedient und welcher bei einer vollständigen Absorption des kohlensauren Gases demselben gar keinen Druck darbietet, ist in Fig. 70 (a. f. S.) abgebildet. Das Gas wird, wie in Fig. 69, in der Flasche *b* zur rechten Seite durch hinzutröpfelnde Salzsäure entwickelt und geht durch die Glasröhre in die grössere Flasche *a*, welche zur linken Hand gezeichnet ist, über. Diese enthält flüssiges Ammoniak, welches durch die mit groben Glassplittern gefüllte Röhre *c* nach Wegnahme der oberen losen Verschliessung eingegossen wird. Diese Glassplitter bleiben dadurch mit Ammoniak befeuch-

tet und verschlucken die Reste von kohlensaurem Gase, welches nicht in der Flasche *a* selbst verschluckt worden ist.

Die Arbeit wird in der folgenden Ordnung vorgenommen. Man macht die Flasche *a* mit der Röhre *c* zuerst fertig, füllt die Röhre *d* mit

Fig. 70.



Kohlensäurebestimmung.

Salzsäure und steckt sie in den Kork. Jetzt bringt man die gewogene Substanz mit etwas Wasser und Lackmustinctur in *b* und setzt den vorher befeuchteten Korkstopfen fest ein. Man lässt nun die Säure zur Substanz und treibt endlich, wie oben beschrieben wurde, durch mehrmaliges Kochen und Ansaugen alle Reste von Kohlensäure aus *b* in *a*. Die Glasröhre taucht in *a* nicht bis in das Ammoniak, sondern endigt etwa ganz nahe darüber. Es ist zweckmässig, das Ammoniak in *a* etwas zu erwärmen, damit der leere Raum der Flasche mit Ammoniakdämpfen gefüllt sei. Bei reichlicher Entwicklung von Kohlensäure sieht man das kohlensaure Ammoniak in Gestalt leichter Nebel in dem Glase *a* entstehen. Diese können nicht entweichen, weil sie jedenfalls die mit wässerigem Ammoniak benetzten Glassplitter passiren müssen.

Nachdem Alles erkaltet ist, nimmt man die Flasche *b* weg und den durchbohrten Kork der Röhre *c*, und spült mit ausgekochtem destillirten

Wasser alles an den Glassplittern haftende in die Flasche. Jetzt hebt man sämmtliche Röhren von *a* ab, spritzt das Ende der Entwicklungsröhre mit destillirtem Wasser ab und legt sie zur Seite. In die Flasche *a* giesst man eine Lösung von Chlorcalcium, erhitzt bis zum Kochen, filtrirt und bringt das gut ausgewaschene Filtrum in die gereinigte Flasche *a* zurück, in welcher man den kohlensauren Kalk mit Salpetersäure und Natron titrirt.

Es bleibt nun noch übrig, die Zuverlässigkeit dieser Methode durch Analysen von Körpern von bekannter Zusammensetzung nachzuweisen. Die strengste Probe, welcher man die Methode unterwerfen kann, besteht darin, dass man eine gewogene Menge kohlensauren Kalk direct mit der Salpetersäure titrire, dann eine gleiche Menge kohlensauren Kalk im Apparate zersetze und die Kohlensäure wieder in kohlensauren Kalk überführe, was durch die Operation von selbst geschieht. Wenn der aus der Kohlensäure gebildete kohlensaure Kalk eben so viel Säure sättigt, als der ursprüngliche kohlensaure Kalk, so ist die Methode richtig.

1 Grm. reiner kohlensaurer Kalk erforderte 20 CC. Normalsalpetersäure.

1 Grm. reiner kohlensaurer Kalk im Apparate Fig. 69 zersetzt und wiedergebildet, erhielt 23,5 CC. Salpetersäure und 3,4 CC. Normalkali; es sind also 20,1 CC. Salpetersäure verbraucht worden. Zwei Repetitionen gaben die Zahlen 23,8 CC. Säure und 3,8 CC. Natron, und 24,05 CC. Säure gegen 4,05 CC. Natron; also in beiden Fällen 20 CC. Säure.

Derselbe Versuch, im Apparate Fig. 70 wiederholt, gab 21 CC. Säure gegen 1 CC. Natron = 20 CC. verbrauchter Säure. Zur Vergleichung mit der Gewichtsanalyse würde ich ersuchen, aus 1 Grm. kohlensaurem Kalk durch Entwicklung und Wiederverdichtung genau wieder 1 Grm. herzustellen.

Die Absorption ist so vollständig, dass man in vielen Fällen eher einen kleinen Ueberschuss an Kohlensäure, als ein Manco erhält. Dies rührt wahrscheinlich von hinzutretender atmosphärischer Kohlensäure her.

So erhielt ich bei demselben Versuche, wenn er langsamer geführt wurde und die Luft nicht sorgfältig vom Filtrum abgehalten war, die Zahlen 20,35 und 20,5 statt 20. Namentlich wurde das letzte Resultat in einem Falle erhalten, wo die filtrirte Flüssigkeit durch Kochen sich noch einmal trübte und also wieder auf das Filtrum gebracht werden musste. Es war bei diesem Versuche der Niederschlag in vier Gläsern enthalten. Der Versuch wurde zu Ende geführt, um die Wirkung einer übereilten Filtration kennen zu lernen, und sie stellte sich ganz einfach als ein unberechtigter Ueberschuss an Kohlensäure heraus.

§. 35. Zinkoxyd.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. schwefels. Kupferoxyd-Ammon. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak ist gleich
36. Zink	Zn	32,53	3,253	0,03253
37. Zinkoxyd . .	ZnO	40,53	4,053	0,04053

Das Zink und Zinkoxyd kann nicht gut direct mit Normalsäure und Alkali gemessen werden, wohl aber mit dem von Kieffer vorgeschlagenen Kupferoxyd-Ammoniak. Die Zusammensetzung und Anwendung dieser Flüssigkeit wird unter Acidimetrie (S. 126) beschrieben werden. Wenn es sich um reines Zinkoxyd oder kohlensaures handelt, so löse man dasselbe in gemessenen Mengen normaler Salpetersäure, und bestimme den Ueberschuss der Säure durch normales schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak. Das Ende der Erscheinung ist eingetreten, wenn die ganz klare, auf einem schwarzen Untergrunde stehende Flüssigkeit eine leichte nicht mehr verschwindende Trübung zeigt. Ist das Zinkoxyd mit anderen Oxyden oder Erden gemengt, so muss es erst analytisch davon getrennt werden. Die Beschreibung dieser Operationen gehört in den praktischen Theil.

Bei der Concentration der normalen Flüssigkeit ist es zweckmässig, nicht mit zu kleinen Mengen Substanz zu arbeiten.

1 Grm. frisch geglühtes reines Zinkoxyd wurde in 30 CC. Normalsalpetersäure gelöst und es mussten 5,3 CC. normale Kupferoxyd-Ammoniak-Flüssigkeit zugesetzt werden, bis eine bleibende Trübung entstand. Es sind demnach 24,7 CC. Normalsalpetersäure gesättigt worden. Diese mit 0,04053 multiplicirt geben 1,001 Grm. Zinkoxyd.

Die Bestimmung des freien Zinkoxydes hat keinen Werth, denn wenn es rein ist, so kann man es wägen, und wenn es nicht rein ist, kann man es nicht titriren.

Bittererde. §. 36.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. schwefels. Kupferoxyd-Ammon. = 1 Prc. Substanz.	1 CC. schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak ist gleich
38. Bittererde . .	MgO	20	2	0,02

Die Bittererde im reinen und kohlensauren Zustande wird wie das Zinkoxyd im vorhergehenden Paragraphen, mit Normalsalpetersäure und rückwärts mit normalschwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak bestimmt.

Blei. Bleioxyd. §. 37.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. N.-Salpeters. = 1 Pc. Substanz.	1 CC. N.-Salpeters. ist gleich
39. Blei	Pb	103,57	10,357	1,10357 Grm.
40. Bleioxyd . . .	PbO	111,57	11,157	0,11157 „

Das Blei lässt sich als Oxyd und im kohlensauren Zustande leicht alkalimetrisch bestimmen, indem man es in normaler Salpetersäure löst, und den Ueberschuss mit normalem kohlensauren Natron zurück misst. Lackmus wird dabei nicht angewendet, sondern das Ende der Erscheinung wird dadurch erkannt, dass die klare, auf schwarzer Unterlage stehende Flüssigkeit milchig trüb wird und bleibt. Es zeigt dies das Ende der Sättigung der freien Säure und den Anfang einer Fällung von kohlensaurem Bleioxyd an. Dieser Körper ist so eigenthümlich leicht sichtbar,

dass man darin einen sehr empfindlichen Indicator besitzt. Gäben die Bleisalze nicht mit so vielen Körpern Niederschläge, so könnte man einen kleinen Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd statt der Lackmustinctur als Indicator in der Alkalimetrie benutzen. Säuren, die keinen Niederschlag damit geben, wie Salpetersäure, lassen sich in der That in dieser Art sehr scharf bestimmen. Dagegen Essigsäure trotz dieser Bedingung doch nicht, weil eine verdünnte Essigsäure kohlensaures Bleioxyd nicht mehr zersetzt, wie dies aus der Fabrikation des gefällten Bleiweisses bekannt ist.

Man wendet die Normalsalpetersäure zur Bestimmung des Bleioxydes unter gleichzeitiger Erwärmung an.

Die Angaben sind im System richtig, auch kann die Salpetersäure auf Blei oder Bleioxyd gestellt werden.

2 Grm. gefälltes kohlensaures Bleioxyd wurden in der Wärme mit 16,2 CC. Salpetersäure (von dem Factor 0,996) gelöst und dagegen 1,2 CC. eines gleichwerthigen kohlensauren Natrons verbraucht. Es bleiben also 15 CC. Salpetersäure übrig, welche mit 0,996 multiplicirt 14,94 CC. Normal geben. Diese mit 0,11159 multiplicirt geben **1,666** Grm. Bleioxyd.

2 Grm. desselben kohlensauren Bleioxyds im Platintiegel gelb geglüht hinterliessen **1,664** Grm. Bleioxyd; also mit genügender Uebereinstimmung.

Man kann sich auch der Lackmustinctur als Indicator bedienen und mit ätzendem Kali rückwärts titriren, bis die violette Farbe eintritt. In diesem Falle ist es räthlich, mit neutralem schwefelsauren Natron oder Kali sämmtliches Blei zu fällen, und ohne Filtration fort zu operiren. Es wird dadurch in der Neutralität nichts geändert, indem schwefelsaures Bleioxyd gefällt wird und salpetersaures Natron entsteht.

So wurden aus 1 Grm. gelösten Bleies als Mittel zweier Versuche 0,9995 Grm. Blei erhalten.

Hat man das Blei als schwefelsaures Oxyd erhalten, oder ist letzteres mit Gangart gemengt, so lassen sich beide durch Digestion mit kohlensaurem und reinem Ammoniak vollständig in kohlensaures Bleioxyd verwandeln und dies dann in obiger Weise bestimmen. Von allen Maassbestimmungen des Bleies hat die alkalimetrische noch die besten Resultate gegeben.

Gebundene Schwefelsäure. §. 38.

a. Als Restmethode durch Barytsalze.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. N.-Salpeters. = 1 Pc. Substanz.	1 CC. N.-Salpeters. ist gleich
41. Schwefelsaures Natron . . .	$SO_3 + NaO$	71	7,1 Grm.	0,071 Grm.
42. Glaubersalz . .	$SO_3 + NaO + 10\,HO$	161	16,1 „	0,161 „
43. Schwefelsaures Kali	$SO_3 + KO$	87,11	8,711 „	0,08711 „

Obgleich hier eine Säure bestimmt wird, so ist die Operation dennoch eine alkalimetrische, da man eine unbekannte Menge kohlensauren Baryts alkalimetrisch bestimmen muss, um das Maass der Schwefelsäure aus dem Rest zu erhalten.

Die hier zu beschreibende Methode der Schwefelsäurebestimmung auf alkalimetrischem Wege wurde von meinem Sohne Carl*) gefunden. Sie schliesst sich an die Kohlensäurebestimmung an.

Wenn ein lösliches Barytsalz mit reinem kohlensauren Ammoniak oder Natron gefällt wird, so ist der ausgewaschene kohlensaure Baryt das Maass für den Gehalt an Baryt oder an Kohlensäure. Derselbe wird nämlich durch Normalsalpetersäure gelöst und durch ein gleichwerthiges Aetzkali rückwärts zur blauen Farbe des Lackmus geführt. Man ersieht daraus die CC. der gesättigten Salpetersäure, welche selbst vorher auf kohlensauren Baryt gestellt war. War aber der bekannten Menge des Barytsalzes vorher durch Schwefelsäure eine unbekannte Menge Baryt entzogen worden, so kann man durch Ausfällung des überschüssigen Baryts, welcher in jedem Falle vorhanden sein muss, im kohlensauren Zustande und Titrirung desselben diese Menge finden, und aus der bekannten ganzen Menge des Barytsalzes diejenige Menge, welche durch die Schwefelsäure gefällt war, und somit auch die Schwefelsäure selbst.

Man sollte also vermuthen, dass bei dieser Operation zwei Filtrationen nöthig wären. Es hat sich jedoch ausgewiesen, dass man mit einer Fil-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 90, S. 165.

tration ausreicht und dass man nach der Fällung durch das schwefelsaure Salz in derselben Flüssigkeit die Fällung des überschüssigen Baryts durch kohlensaures Ammoniak vornehmen kann, indem bei dem kleinen Ueberschusse des Fällungsmittels und auch überhaupt der schwefelsaure Baryt nicht durch das kohlensaure Ammoniak zersetzt wird.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu begründen, wurden die Versuche mit reinen Salzen in bekannter Menge vorgenommen.

3 Grm. feingeriebener und heiss getrockneter salpetersaurer Baryt wurde mit kohlensaurem Ammoniak kochend gefällt, filtrirt und heiss ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser nicht mehr auf rothes Lackmuspapier wirkte. Das nasse Filtrum wurde mit dem Niederschlage in die Fällungsflasche zurückgebracht, Lackmustinctur zugefügt und aus der Bürette 25 CC. Normalsalpetersäure zugefügt. Nach dem Wegkochen und Aussaugen der Kohlensäure wurde mit Normalkali zurücktitrirt und genau 2 CC. davon verbraucht. Es waren also 23 CC. Salpetersäure gesättigt. Das Atomgewicht des salpetersauren Baryts ist 130,54. Multipliciren wir davon den tausendsten Theil mit 23, so erhalten wir 3,0024 Grm. salpetersauren Baryt statt 3 Grm., welche genommen worden sind. Es geht daraus hervor, dass die Normalflüssigkeit richtig ist und dass der gefällte kohlensaure Baryt ein Maass des Baryts ist.

Nun wurden wiederum 3 Grm. salpetersaurer Baryt abgewogen, gelöst und demselben 1,5 Grm. trocknes schwefelsaures Kali zugesetzt und die Zersetzung durch längere Digestion in der Wärme befördert; alsdann wurde ohne Filtration der Rest des Barytsalzes kochend mit kohlensaurem Ammoniak unter Zusatz von etwas reinem gefällt. Es folgte Filtration und Auswaschung.

Das nasse Filtrum wurde in der Fällungsflasche mit 10 CC. Normalsalpetersäure erwärmt und mit Normalkali blau titrirt. Es wurden 4,3 CC. desselben gebraucht, folglich waren von dem kohlensauren Baryt 10 — 4,3 = 5,7 CC. Salpetersäure gesättigt gewesen. Ohne den Zusatz des schwefelsauren Kalis hätten wir, wie im ersten Falle, 23 CC. gebraucht; es sind deshalb 23 — 5,7 = 17,3 CC. Salpetersäure weniger verbraucht worden. Diese sind das Maass des schwefelsauren Kalis. Wenn sein Atomgewicht 87,11 ist, so ist 0,08711 mal 17,3 = 1,507 Grm. schwefelsaurem Kali statt 1,500 Grm.

Die Wiederholung desselben Versuches ergab genau dieselben Zahlen.

4 Grm. salpetersaurer Baryt und 2 Grm. schwefelsaures Kali, wie oben, zersetzt, sättigten 7,7 CC. Normalsalpetersäure. Ohne Zusatz des schwefelsauren Kalis hätten sie 30,66 CC. gesättigt.

30,66 — 7,7 oder 22,96 Normalsalpetersäure sind also das Maass des schwefelsauren Kalis. Es ist aber 22,96 . 0,08711 = 2,000045 Grm. schwefelsauren Kalis statt 2 Grm., welche angewendet waren.

Da die jedesmalige Abwägung des salpetersauren Baryts zu mühsam erschien, derselbe aber zu schwer löslich ist, um eine Normallösung desselben zu machen, so wurde reines krystallisirtes Chlorbaryum versucht

und eine Normallösung von 122,05 Grm. im Liter dargestellt. Diese Lösung mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, musste die Normalsalpetersäure Volum gegen Volum sättigen.

In zwei Versuchen wurden auf 10 CC. der Normalchlorbaryumlösung 10,09 und 9,95 CC. Salpetersäure verbraucht, im Mittel 10,02 CC. Die Flüssigkeit war also gut.

Zu den folgenden Versuchen wurde diese Flüssigkeit gebraucht.

1 Grm. trocknes schwefelsaures Natron erhielt 20 CC. Normalchlorbaryumlösung. Der ungefällte Baryt, in kohlensauren verwandelt, forderte 5,9 CC. Normalsalpetersäure. Diese von 20 CC. abgezogen, lassen 14,1 CC. als Maass des schwefelsauren Natrons übrig.

14,1 mal 0,071 geben **1,001** statt 1 Grm. trocknen schwefelsauren Natrons.

Die Zuverlässigkeit der Methode ist auch durch diesen Versuch genügend bewiesen.

Es wurde deshalb diese Bestimmungsmethode zu technischen Zwecken in Aussicht genommen und bei Gegenwart fremder Salze geprüft. Es wurde ein Gemenge von 4 Thln. reinem kohlensauren Natron und 1 Thl. trocknem schwefelsauren Natron gemacht, und 2,5 Grm dieses Gemenges, was also 0,5 Grm. schwefelsaures Natron enthielt, abgewogen. Es konnte damit zuerst die alkalimetrische Titrirung mit Normalsalpetersäure und Normalkali (welches schwefelsäurefrei sein musste) vorgenommen werden und dieselbe Probe zweckmässig zur Schwefelsäurebestimmung angewendet werden. Nachdem alsdann die Flüssigkeit blau geworden und der Gehalt an kohlensaurem Natron bestimmt ist, wird sie schwach angesäuert und die Normalchlorbaryumlösung hinzupipettirt.

Es wurden im vorliegenden Falle 10 CC. derselben zugegeben und dann wie oben verfahren. Der kohlensaure Baryt erforderte 2,98 CC. Normalsalpetersäure; es waren also 10 — 2,98 = 7,02 CC. gesättigt, welche das Maass des schwefelsauren Natrons sind. Diese mit 0,071 multiplicirt, geben 0,49842 Grm. schwefelsaures Natron statt 0,5 Grm. Es fehlen also hier 0,00158 Grm.

2 Grm. geglühte Landpottasche von der Mosel wurden gelöst, mit Salzsäure übersättigt, mit 10 CC. Normalchlorbaryumlösung versetzt und wie oben behandelt. Es wurden 4,17 CC. Normalsalpetersäure gesättigt, folglich waren 10 — 4,17 = 5,83 CC. zersetzt. Diese mit 0,08711 multiplicirt, geben 0,5078 Grm. = 25,39 Proc. schwefelsaures Kali.

Eine zweite Analyse derselben Pottasche gab 25,1 Proc. schwefelsaures Kali.

Um die Schwefelsäure in solchen Salzen zu bestimmen, deren Basen mit Kohlensäure unlösliche Verbindungen geben, muss die Basis erst mit kohlensaurem Natron gefällt werden. Wenn diese Zersetzung vollständig ist, so enthält das Filtrat die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaures Natron mit Ueberschuss von kohlensaurem Natron; man hat alsdann die Zusammensetzung einer rohen Soda und behandelt sie auch

ebenso. Es wird mit Salzsäure übersättigt, mit Normalchlorbaryumlösung gefällt und der Rest des Barytsalzes alkalimetrisch bestimmt.

1 Grm. krystallisirter chemisch reiner Zinkvitriol wurde mit kohlensaurem Natron kochend zersetzt, das Filtrat mit 20 CC. Normalchlorbaryumlösung versetzt und die Operation in bekannter Weise zu Ende geführt. Der kohlensaure Baryt sättigte 13 CC. Säure. Es sind also 20 — 13 = 7 CC. Säure das Maass des schwefelsauren Zinkoxyds. Das Atomgewicht ist 143,2, und 7 mal 0,1432 geben **1,002** Grm. krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxyd statt 1 Grm.

Bei dieser Analyse hat man nur eine Filtration mehr. Man muss so lange auswaschen, als die ablaufende Flüssigkeit, mit Salzsäure übersättigt, noch auf Schwefelsäure reagirt. Man bedient sich dazu der Normalchlorbaryumlösung selbst, die man in einer Quetschhahnbürette hat, so dass die zur Reaction verbrauchten Mengen selbst in der Analyse eingeschlossen sind.

Dem Filtrat setzt man sogleich Lackmusauszug hinzu, wodurch man den Sättigungspunkt mit Salzsäure nachher leichter erkennt. Ebenso erkennt man auch nachher die Uebersättigung mit kohlensaurem Natron oder Ammoniak, wenn der Ueberschuss des Baryts gefällt wird.

Ein Kupfervitriolkrystall wog 2,082 Grm.,

Normalchlorbaryumlösung 20 CC.,

Normalsalpetersäure auf den kohlensauren Baryt 3,35 CC.

Es sind also 20 — 3,35 = 16,65 CC. Normalsalpetersäure das Maass des Kupfervitriols. Atomgewicht 125; also 16,65 mal 0,125 = **2,08125** Grm. statt 2,082 Grm. krystallisirten Kupfervitriol.

b. Directe Methode, als kohlensaures Bleioxyd.

Man fällt die Schwefelsäure mit einem Bleioxydsalz als schwefelsaures Bleioxyd, und wäscht dasselbe mit Wasser aus, welches mit schwefelsaurem Bleioxyd durch Schütteln gesättigt ist. Den ausgewaschenen Niederschlag spritzt man vom Filter in eine Kochflasche und versetzt mit kohlensaurem und reinem Ammoniak. Das schwefelsaure Bleioxyd wird dadurch sehr leicht zersetzt, und in kohlensaures verwandelt. Man wäscht auf demselben Filtrum mit heissem Wasser aus, worin das kohlensaure Bleioxyd so gut wie unlöslich ist.

Man spritzt wieder vom Filtrum herunter in ein Becherglas und setzt gemessene Normalsalpetersäure zu, bis unter Erwärmen das kohlensaure Bleioxyd gelöst ist. Man filtrirt wieder durch dasselbe Filtrum, wäscht aus, erhitzt bis nahe zum Kochen und misst die freie Salpetersäure rückwärts mit normalkohlensaurem Natron. Sobald die erste Trübung stehen bleibt ist der Versuch beendigt (s. S. 116).

0,4355 Grm. neutrales schwefelsaures Kali, als kohlensaures Bleioxyd gemessen, erhielt 7 CC. Normalsalpetersäure, dagegen 2 CC. Normalkali = 5 CC. Normalsalpetersäure = **0,43555** Grm. schwefelsaures Kali. **0,8711** Grm. schwefelsaures Kali gab **0,862389** Grm. schwefelsaures Kali-

c. Directe Methode, als kohlensaurer Strontian.

In ganz ähnlicher Art kann man die Schwefelsäure direct durch Strontiansalze bestimmen. Es ist bekannt, dass der schwefelsaure Baryt schwerer löslich ist als der schwefelsaure Strontian. Gerade aus diesem Grunde lässt sich der gefällte schwefelsaure Baryt nicht durch Digeriren mit kohlensaurem Natron vollständig zersetzen, wohl aber der schwefelsaure Strontian, wie Rose*) nachgewiesen hat. Dagegen ist der schwefelsaure Strontian nicht so empfindlich gegen freie Salpetersäure wie das schwefelsaure Bleioxyd. Auf diese Eigenschaften gründet sich die folgende maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure.

Man fällt die Schwefelsäure aus einer angesäuerten Flüssigkeit durch Chlorstrontium oder salpetersauren Strontian, und lässt jedenfalls den Niederschlag mit der Flüssigkeit längere Zeit stehen. Man bringt auf ein Filtrum, lässt ablaufen, und süsst dann mit möglichst wenig warmem destillirten Wasser aus, welches mit schwefelsaurem Strontian gesättigt ist, bis die ablaufenden Tropfen mit kohlensaurem Natron keine Trübung mehr erzeugen. Den Niederschlag spritzt man von dem Filtrum in ein Becherglas, was sehr leicht vollständig geschieht, da dieser Niederschlag gar nicht haftet. Man digerirt mit kohlensaurem Natron, bringt auf dasselbe Filtrum zurück und süsst mit heissem destillirten Wasser so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit auf violettes Lackmuspapier nicht mehr reagirt. Das Filtrum bringt man mit dem Niederschlag in dasselbe Becherglas, worin die Zersetzung des schwefelsauren Strontians stattgefunden hat, setzt Lackmustinctur hinzu und zersetzt mit einer überschüssigen und gemessenen Menge normaler Salpetersäure, digerirt, um die Kohlensäure zu vertreiben und misst die freie Säure rückwärts mit Normalkali. Man erkennt die vollkommene Zersetzung des schwefelsauren Strontians daran, dass die Flüssigkeit nach der Zersetzung mit Normalsalpetersäure ganz klar wird, indem ein Rest von unzersetztem schwefelsauren Strontian die Klärung desselben verhindern würde. Der schwefelsaure Strontian zersetzt sich übrigens sehr leicht vollständig und die Bestimmung der freien Salpetersäure geschieht mit der grössten Schärfe. Man geht so weit, bis die zwiebelrothe Farbe der Lackmustinctur in Violett übergegangen ist.

Zur Prüfung wurden zweimal 100 CC. zehent-schwefelsaure Kalilösung = 0,8711 Grm. schwefelsaurem Kali in der angeführten Art behandelt. Es wurden gebraucht:

1) 9,9 CC. Normalsalpetersäure,
2) 9,95 „ „

Bei absoluter Richtigkeit hätten müssen dem Systeme nach 10 CC. Normal = 100 CC. Zehent gebraucht werden. Dies war jedoch nicht zu er-

*) Poggend. Annal. Bd. 95, S. 284.

warten, da die, wenngleich geringe, Löslichkeit des schwefelsauren Strontians einen kleinen Verlust bewirken musste. So gab der Versuch

1) 0,862389 Grm. schwefelsaures Kali,
2) 0,866744 „ „ „

statt des angewendeten 0,8711 Grm. Das Resultat ist sehr befriedigend, und in allen Fällen, wo nicht eine analytische Schärfe erforderlich ist, genügend.

Die beiden letzten Methoden unterscheiden sich von der unter a. beschriebenen dadurch, dass sie directe und keine Restmethoden sind. Bei kleinen Mengen schwefelsaurer Salze ist eine Restmethode immer gefährlich. Erhält man durch Bleisalze und Strontiansalze unter den richtigen Bedingungen keine Niederschläge, so ist auch keine Schwefelsäure vorhanden, während bei grösseren Mengen von Barytsalzen die blosse Differenz zweier Bestimmungen als ein Gehalt von Schwefelsäure angesehen werden würde.

Acidimetrie.

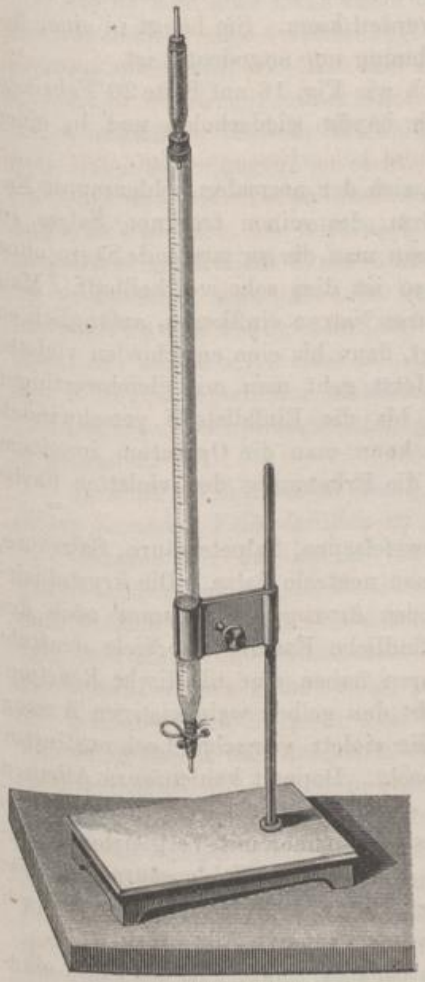
§. 39. Die Acidimetrie oder Säuremessung ist die umgekehrte Operation der Alkalimetrie. Es wird dabei die alkalische Lösung als gegeben vorausgesetzt, und die Wirkung der sauren Substanz gefunden. Man kann dies in einer Operation ausführen oder in zweien. Im ersten Falle bedient man sich einer normalen kohlensäurefreien Aetzkaliflüssigkeit und geht so weit, bis die rothe Farbe der Lackmustinctur in Blau übergeht. Es ist übrigens schwer diese Bedingung vollkommen zu erfüllen, und bei dem kleinsten Gehalte an Kohlensäure, sei es der zu messenden Substanz oder der Maassflüssigkeit, ist eine kurze Zeit die Flüssigkeit violett. Tritt dies ein, so ist auch die violette Farbe das Ende der Operation, weil nun schon doppelt kohlensaures Alkali und freie Kohlensäure vorhanden ist.

Es ist deshalb wesentlich, das normale Kali gegen Absorption von Kohlensäure zu schützen. Dies geschieht in der Bürette, indem man sie oben mit einer Kalkglaubersalzröhre verschliesst (Fig. 71). Es kann nun allein die kleine Menge Flüssigkeit in der Ausflussröhre Kohlensäure anziehen; diese Flüssigkeit lässt man vor jeder Arbeit durch einen kräftigen Druck auf den Quetschhahn vollkommen abfliessen. Um aber auch beim Füllen der Bürette gegen Kohlensäure geschützt zu sein, bedient man sich des in Fig. 72 abgebildeten Apparates.

Das Aetzkali ist in einer etwa 1 Liter grossen Flasche enthalten, und diese ist luftdicht mit einem Korke verschlossen, der mit zwei Bohrungen versehen ist. In der einen befindet sich eine Kalkglaubersalzröhre und darüber eine etwa $2^1/_2$ bis 3 Zoll dicke Kautschukkugel mit

einem seitlich gebohrten Loche. In der zweiten Oeffnung ist eine Glasröhre, welche innen nahe auf den Boden der Flasche geht, und äusser-

Fig. 71.



Kalibürette mit Kalkröhre.

Fig. 72.



Aetzkalibürette mit Aufbewahrung.

lich durch eine Kautschukröhre mit der Bürette in Verbindung steht. Auf dieser Röhre sitzt eine Klemme *a*, und eine zweite *b* nach der Ausflussröhre der Bürette. Ein keines Dreiwegröhrchen von Glas verbindet die Bürette mit der Vorrathsflasche. Oeffnet man die Klemme *a* mit der linken Hand und drückt zugleich auf die Kautschukkugel mit der rechten, indem man mit dem Finger das Loch an der Kugel schliesst, so steigt die Flüssigkeit in die Bürette auf. Dies kann auch in mehreren Operationen geschehen, wenn man dazwischen die Klemme *a* loslässt, und die Kautschukkugel durch Ausdehnen freie Luft schöpfen lässt. Jeder

Zutritt von Kohlensäure ist dadurch verhindert. Der Apparat ist äusserst bequem in der Handhabung. Oeffnet man *a* allein, so fliesst alle Flüssigkeit in die Flasche zurück und es tritt kohlensäurefreie Luft in die Bürette ein. Es ist dadurch eine grössere Dauer der Bürette bedingt, da sie ohne Mühe leicht jedesmal entleert werden kann. Sie hängt in einer beliebigen Befestigung, die in der Zeichnung nur angedeutet ist.

Auch diese Vorrichtung lässt sich wie Fig. 16 auf Seite 20 Fabriken empfehlen, wo gleiche Arbeiten sich häufig wiederholen und in einer Operation abgemacht werden sollen.

Bei zwei Operationen kann man sich der normalen kohlensauren Natronlösung bedienen, die aus 53 Grm. des reinen trocknen Salzes zu 1 Liter Flüssigkeit bereitet wird. Kann man die zu messende Säure ohne Gefahr vor Verdunstung erwärmen, so ist dies sehr vortheilhaft. Man lässt in die Säure normales kohlensaures Natron einfliessen, anfänglich so lange sich sichtbares Aufbrausen zeigt, dann bis eine entschieden violette oder blaue Farbe eingetreten ist. Jetzt geht man mit gleichwerthiger Salpeter- oder Kleesäure rückwärts bis die Einfallstelle verschwindet. Aber auch mit kohlensaurem Natron kann man die Operation in einem Zuge vollenden, wenn man sich auf die Erkennung der violetten Farbe etwas einübt.

Die starken Mineralsäuren Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, geben mit Natron und Kali vollkommen neutrale Salze. Die krystallisirten Verbindungen verändern weder den Auszug des Lackmus noch des Fernambukholzes, noch andere empfindliche Farbstoffe. Viele neutrale Salze von schwachen organischen Säuren haben eine alkalische Reaction. Krystallisirtes essigsaures Natron färbt den gelben weingeistigen Auszug des Fernambukholzes leicht violett; die violett gemachte Lackmustinctur wird von diesem Salze rein blau gemacht. Doppelt kohlensaure Alkalien machen die violette Lackmustinctur ebenfalls blau. Um die besondere Wirkung eines Salzes zu prüfen, muss man immer mit Vergleichung operiren. Man färbt destillirtes durch Kochen von Kohlensäure befreites Wasser mit violetter Lackmustinctur, vertheilt die Flüssigkeit in zwei gleiche Gläser und fügt dem einen das zu prüfende Salz hinzu.

Schön krystallisirter Tartarus natronatus zeigte eine deutliche alkalische Reaction, ebenso weinsaures und citronensaures Kali. Dagegen zeigte sich kleesaures Natron vollkommen indifferent.

Ein neues Princip der Acidimetrie ist von Ludwig Kieffer*) mitgetheilt worden. Es liegt darin, dass zur Abstumpfung der Säure nicht ein basischer Körper, sondern zwei derselben angewendet werden, von denen der eine in Wasser löslich, der andere aber in Wasser unlöslich ist; dagegen muss der in Wasser unlösliche Bestandtheil in dem in Wasser löslichen selbst löslich sein. Eine Säure messen kann man überhaupt mit jedem Körper, der sie abstumpft, wenn man die Grenze er-

*) Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 93, S. 386.

kennen kann, wo die letzte Spur Säure verschwunden, und die erste Spur des basischen Körpers noch nicht im Ueberschusse vorhanden ist, statt welchen Momentes man jedoch gewöhnlich den schon begonnenen Ueberschuss als bereits überschrittene Grenze wahrzunehmen pflegt. Basische Körper sind aber nicht allein einfache Oxyde, als Kali, Natron, Ammoniak, sondern auch Verbindungen zweier basischer Körper mit einander, die zwar unter sich wie Base und Säure stehen, einer freien und ausgesprochenen Säure gegenüber aber zusammen als Basis wirken. Diese gemeinschaftliche basische Wirkung geht so lange fort, als noch eine Spur freier Säure gegenüber steht. Ist der letzte Punkt erreicht, so tritt ein neues Spiel der Verwandtschaften ein; die stärkere der beiden Basen macht sich geltend, sie tritt nach Maassgabe ihres Zusatzes an das entsprechende Aequivalent Säure über, welches durch den früheren Zusatz der schwächeren Base gebunden war, scheidet diese Menge der schwächeren Basis ab und lässt gleichzeitig das mit ihr verbunden gewesene Aequivalent der schwächeren Base fallen. Es entsteht also eine Ausscheidung von 2 Aequivalenten der schwächeren Base, und die leiseste Spur des Ueberschusses des Fällungsmittels giebt sich durch eine deutliche Fällung zu erkennen.

Es wird am leichtesten sein, das Spiel dieser Verwandtschaften an einem concreten Falle deutlich zu machen.

Nehmen wir das zuerst von Kieffer angewendete schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak als Bestimmungsmittel an, welches aus einer Bürette in eine Säure fällt. Dieses Salz besteht aus schwefelsaurem Ammoniak und Kupferoxyd-Ammoniak. Das schwefelsaure Ammoniak ist bei der Operation ganz gleichgültig, und nur das Kupferoxyd-Ammoniak ist der acidimetrische Körper. Das Kupferoxyd ist die schwache Base, in Wasser unlöslich, aber löslich in der starken Base, dem Ammoniak. Fällt diese azurblaue Flüssigkeit in eine freie Säure, z. B. in Schwefelsäure, so entsteht schwefelsaures Ammoniak und schwefelsaures Kupferoxyd, beide werden in Wasser gelöst, und die Flüssigkeit bleibt vollkommen klar. Die azurblaue Farbe ist verschwunden und die weit schwächere grüne des Kupfersalzes eingetreten. Beide Farben sind aber ganz unwesentlich und werden nicht beachtet.

Nehmen wir an, es wäre die letzte Spur Schwefelsäure durch Kupferoxyd und Ammoniak eben gebunden worden, so ist noch alles im selben Zustande. Fällt aber nun ein Tropfen der Kupferoxyd-Ammoniaklösung darüber hinein, so bemächtigt sich das Ammoniak der Schwefelsäure, welche im bereits gebildeten schwefelsauren Kupferoxyd schon gebunden war, schlägt das mit der Schwefelsäure verbundene Kupferoxyd als grünes Hydrat nieder, und lässt, da es nun selbst gesättigt ist, auch das mit ihm verbunden gewesene Kupferoxyd ebenfalls als Hydrat fallen. Es muss also bei dem kleinsten Ueberschusse ein deutlicher Niederschlag entstehen, der in den neutralen Salzen der Flüssigkeit ganz unlöslich ist. Diese Trübung ist das eigentliche Zeichen der Beendigung der Operation,

und nicht das Verschwinden der azurblauen Farbe des Kupferoxyd-Ammoniaks.

Statt des Kupferoxyd-Ammoniaks kann man in gleicher Art Zinkoxyd in Natron, Kali oder Ammoniak gelöst, Thonerde in Natron oder Kali gelöst anwenden.

Es wird im ersten Falle Zinkoxydhydrat, im zweiten Thonerdehydrat niederfallen, und es fragt sich nun, welchen dieser Körper man am besten darstellen und bewahren kann, und welcher die deutlichsten Erscheinungen zur Beobachtung darbietet. Bei den dieserhalb angestellten Versuchen fand sich kein Grund, das von Kieffer zuerst vorgeschlagene Kupferoxyd-Ammoniak gegen einen der anderen Körper zu vertauschen. Diese Lösung ist sehr leicht darzustellen, haltbar und giebt die deutlichsten Erscheinungen. Das Thonerdehydrat ist zu kleisterartig durchsichtig, das Zinkoxyd-Natron lässt nach dem Filtriren noch Zinkoxyd fallen.

Die Bereitung und Titrestellung des Kupferoxyd-Ammoniaks geschieht sehr leicht. Man löst schwefelsaures Kupferoxyd in einer genügenden Menge lauwarmen Wassers auf, und setzt Aetzammoniak allmälig hinzu, bis der niedergeschlagene hellgrüne Körper sich wieder beinahe gelöst hat. Es ist wesentlich, dass das Ammoniak mit Kupferoxyd gesättigt sei, damit der Niederschlag copiös werde. Mehr als 1 At. Kupferoxyd kann aber das Ammoniak nicht aufnehmen, so viel nämlich in dem krystallisirten Doppelsalze vorhanden ist, und dies erreicht man sicher, wenn man noch einige Flocken von Kupferoxydhydrat ungelöst zurücklässt. Man filtrirt in den Mischcylinder oder die Mischflasche hinein und stellt den Titre gleichwerthig auf Normalsalpetersäure oder Schwefelsäure. Auf Normalkleesäure kann man ihn nicht stellen, weil sogleich kleesaures Kupferoxyd niederfällt, was die Beobachtung einer ferneren Trübung unmöglich macht.

Zinkoxyd- und Thonerdelösungen kann man auf Kleesäure stellen. Da jedoch die Normalsalpetersäure sehr leicht durch einige Operationen abgeleitet werden kann, so kann darin kein Hinderniss der Anwendung der Methode liegen.

Wenn die Flüssigkeit den normalen Titre hat, so wird sie genau wie das Natron und Ammoniak angewendet, nur dass keine Lackmustinctur gebraucht wird, sondern das Entstehen des Niederschlages als Ende der Operation angesehen wird.

Hat man eine ältere Flüssigkeit, deren Titre zweifelhaft ist, so bestimmt man seinen constanten Factor auf normale Salpetersäure, oder auf eine Salpetersäure, deren constanter Factor auf kohlensaures Natron oder kohlensauren Kalk festgestellt ist. Wir wollen den complicirtesten Fall annehmen.

Es ist eine Salpetersäure vorhanden, deren Factor 0,996 ist. In drei Proben waren:

10 CC. Salpetersäure = 11,3 CC. schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak,
20 „ „ = 22,6 „ „ „ „
30 „ „ = 33,8 „ „ „ „

Nehmen wir die letzte Zahl als die genauere, weil mit der grössten Menge Substanz erhalten, so stellen 30 CC. der Salpetersäure $30 \times 0{,}996$ oder 29,88 CC. Normalsalpetersäure vor.

Es ist nun $33{,}8\ x = 29{,}88,$

also $x = \frac{29{,}88}{33{,}8} = 0{,}883$

und diese Zahl ist der constante Factor für das in Rede stehende schwefelsaure Kupferoxyd-Ammoniak.

Wenn man statt des schwefelsauren Kupferoxydes zur Bereitung der Flüssigkeit salpetersaures Kupferoxyd nimmt, so ist auch die Gegenwart von Baryt, Strontian, Blei, Silber in den sauren Flüssigkeiten nicht ausgeschlossen.

Bei reinen Säuren bietet die Methode keine besondere Vorzüge vor der gewöhnlichen mit Lackmus. Wohl aber findet sie ihre sehr gute Anwendung bei Bestimmung freier Säure in solchen Metallsalzen, die im neutralen Zustande schon röthend auf Lackmus wirken. Ganz ausgezeichnet ist sie bei Bestimmung der freien Säure in den Flüssigkeiten der galvanischen Batterien und bei der fabrikmässigen Darstellung der Vitriole auf Hütten. Ueberhaupt aber ist das Kupferoxyd-Ammoniak zur Säuremessung bei allen jenen Salzen zu gebrauchen, und also auch zur quantitativen Bestimmung der Basen anzuwenden, mit denen es im neutralen Zustande durch den ersten Tropfen einen bleibenden Niederschlag erzeugt. Prüft man die Reihe der Salze durch, so zerfallen sie in Bezug auf das Kupferoxyd-Ammoniak in drei Kategorien.

1. Die neutralen Salze aller Basen, die von Ammoniak nicht gefällt werden, geben mit dem Kupferoxyd-Ammoniak keinen Niederschlag; dahin gehören Kali, Natron, Kalk, Baryt, Strontian.

2. Die neutralen Salze aller Metalloxyde RO, welche von Ammoniak gefällt werden, geben mit dem ersten Tropfen einen bleibenden Niederschlag. Es sind dies die Salze der Zinkreihe, nämlich von Bittererde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, Kobalt- und Nickeloxydul, Eisenoxydul, Manganoxydul. Alle diese Oxyde können acidimetrisch mit dem Kupferoxyd-Ammoniak bestimmt werden.

3. Die neutralen Salze der Thonerdereihe R_2O_3 werden anfänglich durch das Kupferoxyd-Ammoniak nicht getrübt; später aber folgt eine Fällung der Base R_2O_3 allein, und zuletzt erst wird Kupferoxydhydrat gefällt. Dieses Verhalten hängt innig mit der sauren Natur der Oxyde R_2O_3 zusammen und hat zu einer alkalimetrischen Bestimmung der Thonerde (S. 136) geführt. Diese Oxyde können nicht mit dem Kupferoxyd-Ammoniak gemessen werden, selbst nicht der Ueberschuss der Säure, da sie im neutralen Zustande keine Trübung veranlassen. Es gehören hierhin Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd.

Von dieser Methode haben wir schon in der Alkalimetrie bei Zinkoxyd und Bittererde Anwendung gemacht und sie lässt sich überhaupt bei den gewöhnlichen Mineralsäuren mit Vortheil anwenden.

Das Princip der Kieffer'schen Methode ist nicht frei von dem Einwurf, dass der die Endreaction bedingende Niederschlag von basischem Kupfersalz in dem entstehenden Ammoniaksalz nicht unlöslich ist, also erst entstehen kann, wenn dies damit gesättigt ist, und da dieser Zustand der Sättigung abhängig ist von dem Grade der Concentration, sowie davon, ob noch andere und welche, namentlich Ammoniaksalze, vorhanden sind, so entbehrt die Methode der strengen wissenschaftlichen Schärfe, bleibt aber für gewisse technische Untersuchungen vollkommen brauchbar. Dagegen hat die Veränderlichkeit des Gehaltes der ammoniakalischen Kupferlösung dieser Methode bei den Praktikern am meisten geschadet.

§. 40. Salzsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
44. Salzsäure . . .	ClH	36,46	3,646 Grm.	0,03646 Grm.

Eine chemisch reine officinelle Salzsäure wurde zu dieser Bestimmung zuerst genommen.

Bei 12° R. = 15° C. wurden 5 CC. in eine Pipette gesogen und in ein tarirtes Gläschen fliessen gelassen. Sie wogen 5,603 Grm. Dies giebt für diese Temperatur ein specif. Gewicht von $\frac{5{,}603}{5} = 1{,}1206$. Direct auf einer hydrostatischen Wage gewogen, ergab sie das specif. Gewicht von 1,1239. Die letztere Zahl ist unbedenklich die richtigere, weil die Synnaphie der Salzsäure und des destillirten Wassers verschieden sind, bei der hydrostatischen Wage aber diese Eigenschaft nicht influirt.

Die 5 CC. Salzsäure wurden mit destillirtem Wasser zu 300 CC. verdünnt und daraus jedesmal 100 CC. mit einer Pipette herausgesogen.

1. 100 CC. = 12,6 CC. Normalkali,
2. 100 CC. = 12,6 CC. (von 12,6 bis 25,2 CC.),
3. 100 CC. = 12,6 CC. (von 25,2 bis 37,8 CC.).

Da diese drei Resultate absolut übereinstimmen, so können wir sie als Ganzes nehmen.

Es haben also 5,603 Grm. Salzsäure 37,8 CC. Normalkali gesättigt. 37,8 mal 0,03646 ist = 1,378 Grm. wasserleerer Salzsäure = 24,59 Prc.

Die Ure'sche Tabelle (Graham-Otto, 3. Aufl., Bd. 2., S. 382) giebt für eine Salzsäure von 1,1206 specif. Gewicht den Salzsäuregehalt zu 24,466 Proc. an.

Um den Gehalt an wasserleerer Salzsäure sogleich in Procenten zu erhalten, kann man in der folgenden Art verfahren:

Da 1 Atom = 36,46 Grm. wasserleerer Salzsäure gerade 1 Liter Normalkali sättigt, so müssen 3,646 Grm. Salzsäure genau 100 CC. Normalkali sättigen. Wägt man also 3,646 Grm. der wässerigen Salzsäure ab, so sind die verbrauchten CC. Normalkali die Procente der Salzsäure. Um aber die Salzsäure, deren specif. Gewicht man einmal kennt, nicht zu wägen, kann man sie auch mit einer in Zehntel-CC. getheilten Pipette abmessen. Da die Flüssigkeit einen um so kleineren Raum einnimmt, je grösser ihr specif. Gewicht ist, so muss man das Gewicht in Grammen erst durch das specif. Gewicht dividiren, um die Anzahl CC. zu erhalten, welche dem Gewicht in Grammen gleich sind. 3,646 Grm. Salzsäure von dem specif. Gewicht 1,1239 nehmen einen Raum von $\frac{3{,}646}{1{,}1239} = 3{,}24$ CC. ein.

Es wurden demnach $3^1/_4$ CC. derselben Salzsäure aus einer Pipette in destillirtes Wasser einlaufen gelassen und dieselben, nach Zusatz von Lackmustinctur, mit Normalkali bis zum Erscheinen der blauen Farbe versetzt. In zwei Versuchen wurden gebraucht:

1. von 0 — 24,5 CC.,
2. von 24,5 — 49 CC.

Es waren also direct 24,5 Proc. in zwei Versuchen gefunden worden, welche mit obigen 24,59 Proc. fast analytisch genau stimmen.

Rohe Salzsäure:

5 CC. wogen 5,784 Grm. Specif. Gewicht 1,1568.

Zu 300 CC. verdünnt; davon

1. 100 CC. = 16 CC.,
2. 100 CC. = 15,8 CC.,
3. 100 CC. = 15,8 CC.

Die ganze Menge = 47,6 CC. Normalkali. Diese sind gleich 47,6 mal 0,03646 = 1,735496 Grm. Salzsäure = 30,006 Proc.

§. 41. Salpetersäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
45. Wasserleere Salpetersäure .	NO_5	54	5,4 Grm.	0,054 Grm.

Die Stärke der Salpetersäure lässt sich ebenfalls leicht und sicher auf alkalimetrischem Wege bestimmen. Die Erscheinungen sind ganz normal.

5 CC. einer wasserhellen, ganz reinen officinellen Salpetersäure wogen in ein vorher tarirtes Gläschen gelassen, 6,042 Grm. Dies giebt ein specif. Gewicht von $\frac{6,042}{5} = 1,2084$.

Direct mit der Wage bestimmt, stellte es sich bei 14° R. zu 1,2056 heraus. Die letztere Zahl ist, wie oben, die richtigere.

Diese 5 CC. = 6,042 Grm. Salpetersäure erforderten zum Hervorbringen der blauen Farbe 32,1 CC. Normalkali, und da das Atom der Salpetersäure 54 ist, so stellen diese 32,1 mal 0,054 = 1,7334 Grm. NO_5 dar, welche in 6,042 Grm. enthalten sind. Dies macht 28,69 Proc.

Da das specif. Gewicht der Salpetersäure sich zu 1,2056 herausgestellt hatte, so nehmen 5,4 Grm. Salpetersäure einen Raum von $\frac{1}{1,2056}$ = 4,48 CC. ein.

Es wurden nun $4^1/_2$ CC. dieser Salpetersäure, was bis auf die verschwindende Grösse von $^2/_{100}$ CC. der obigen Zahl gleich ist, aus einer Pipette in Wasser auslaufen gelassen, und dieses mit Lackmustinctur und Normalkali gemessen.

In zwei vollkommen übereinstimmenden Versuchen wurden jedesmal 28,6 CC. Normalkali verbraucht, welche Zahl dann direct den Procentgehalt an wasserfreier Säure angiebt.

Nach der Tabelle von Ure (Graham-Otto, 3 Aufl., 2. Bd., S. 149) hat eine Salpetersäure von 1,208 specif. Gewicht einen Gehalt von 28,7 Proc., welche Zahl insbesondere mit dem ersten Resultat sehr genau übereinstimmt, indem in der Ure'schen Tabelle sowohl das specif. Gewicht als der Procentgehalt um eine Kleinigkeit höher stehen.

5 CC. einer gelben rauchenden Salpetersäure wogen 7,204 Grm. Dies giebt ein specif. Gewicht von 1,4408. Direct mit der Wage be-

stimmt, wurde es zu 1,4336 gefunden. Obige 5 CC. Salpetersäure sättigten 83,5 CC. Normalkali; diese entsprechen 83,5 mal 0,054 = 4,509 Grm. = 62,59 Proc. Salpetersäure.

Das specif. Gewicht einer Salpetersäure, welche 62,59 Proc. enthält, ist nach der obigen Tabelle 1,433.

Das specif. Gewicht der Normalsalpetersäure stellte sich zu 1,0336 heraus. Der Gehalt dieser Säure muss offenbar in Procenten der zehnte Theil eines Atoms, also 5,4 Proc. sein.

Die Tabelle von Ure führt die Säure von 1,037 specif. Gewicht zu einem Procentgehalt von 5,6 an. Davon steht 5,4 um 0,2 ab. Interpolirt man in der Art, dass man die Differenz des Procentgehaltes und des specif. Gewichtes für proportional nimmt, so findet sich in dieser Gegend der Tabelle eine Differenz für 0,8 Proc. gleich einer Differenz von 5 in der dritten Decimale des specif. Gewichts. Demnach ist 0,2 Proc. = 0,0012, und ziehen wir diese von 1,037 ab, so bleiben, nach der Tabelle, 1,0358 als specif. Gewicht einer Säure von 5,4 Proc. Gehalt, wofür wir 1,0336 gefunden haben. Die Differenz ist nur 0,0022, und wo das Rechte liegt, ist damit noch nicht gesagt. In jedem Falle zeigt sich auch hier die Anwendbarkeit der alkalimetrischen Methode für Salpetersäure vollkommen.

Schwefelsäure. §. 42.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
46. Wasserleere Schwefelsäure.	SO_3	40	4 Grm.	0,040 Grm.
47. Schwefelsäurehydrat	$SO_3 + HO$	49	4,9	0,049
48. Saures schwefelsaures Kali .	$KO + 2SO_3 + HO$	136,11	13,611	0,13611
49. Saures schwefelsaures Natron	$NaO + 2SO_3 + HO$	120	12,0	0,120

Die vielfache Anwendung der Schwefelsäure zu alkalimetrischen Messungen lässt schon die umgekehrte Messung der Schwefelsäure durch

Alkalien mit Recht vermuthen. In der That bietet sie auch nicht die geringste Schwierigkeit dar, da die Schwefelsäure eben so intensiv die Lackmustinctur roth färbt, als die Kalilauge blau.

Officinelle verdünnte Schwefelsäure.

10 CC. wogen 11,239 Grm. Specif. Gewicht 1,1239. Sie erforderten zur Sättigung 39,9 CC. Normalkali. Diese sind gleich 39,9 mal 0,049 = 1,9551 Grm. Schwefelsäurehydrat. Da diese in 11,239 Grm. enthalten sind, so machen sie 17,4 Proc. aus. Der Mischung nach sollen sie $^1/_6$ oder 16,66 Proc. enthalten.

Um den Gehalt an Schwefelsäurehydrat sogleich in Procenten zu erhalten, müsste man den zehnten Theil eines Atoms Hydrat oder 4,9 Grm. abwägen. Da die Schwefelsäure ein specif. Gewicht von 1,1239 hatte, so nehmen diese 4,9 Grm. ein Volum von $\frac{4,9}{1,1239} = 4,36$ CC. ein. Dieses Volum aus einer Pipette ausfliessen gelassen, erforderte 17,3 CC. in zwei ganz gleichen Versuchen. Es giebt also diese Methode einen Procentgehalt von 17,3, d. h. $^1/_{10}$ Proc. weniger, als das obige Resultat.

Die Tabelle von Bineau (Graham-Otto, 3. Aufl., 2. Bd., S. 279) giebt für eine Schwefelsäure von 17,3 Proc. das specif. Gewicht 1,1234, was mit obigem Gewichte fast absolut stimmt.

Eine reine destillirte Schwefelsäure, welche aber schon längere Zeit gestanden hatte. Es wurden beliebige Mengen in ein tarirtes Gläschen einfliessen gelassen und dann gewogen.

3,027 Grm. Schwefelsäure erforderten 59,4 CC. Normalkali = **2,9106** Schwefelsäurehydrat; auf die angewandte Menge berechnet = 96,15 Proc.

5,912 Grm. Schwefelsäure zu 300 CC. verdünnt und davon 100 CC. abpipettirt, erforderten

1. 38,65 CC.,
2. 38,65 CC.,

die ganze Menge also 3 . 38,65 = 115,95 CC. Diese sind gleich **5,68155** Grm. Schwefelsäurehydrat, und auf die angewandte Menge berechnet, 96,102 Proc.

Das specif. Gewicht, mit meiner hydrostatischen Wage bestimmt, stellte sich zu 1,838 heraus, bei 15° R.

Die Bineau'sche Tabelle giebt für 96 Proc. Schwefelsäurehydrat ein specif. Gewicht von 1,8384 (12° R.) an. Die Uebereinstimmung ist sehr gross.

Von dieser Schwefelsäure wurde eine kleine Menge in einem offenen Kölcbhen ins Kochen gebracht und eine Viertelstunde lang darin gehalten. Es gingen dicke Dämpfe von Schwefelsäure weg. Der Kolben wurde, mit einem Uhrglase bedeckt, erkalten gelassen.

Von dieser abgekochten Schwefelsäure wurden abgewogene Mengen mit Normalkali abtitrirt.

2,464 Grm. dieser Schwefelsäure erforderten 49 CC. Normalkali. Diese sind 49 mal 0,049 = 2,401 Grm. Schwefelsäurehydrat oder 97,44 Proc.

2,72 Grm. derselben Säure erforderten 54,1 CC. Normalkali. Diese sind = 2,6509 Grm. Schwefelsäurehydrat oder 97,45 Proc.

Es hatte sich demnach die Schwefelsäure durch längeres Kochen unter Verlust von viel Säure nur um 1,3 Proc. verstärkt, woraus ersichtlich ist, dass bei einer hochgradigen Schwefelsäure durch ferneres Einkochen nur wenig gewonnen wird, namentlich nicht entsprechend dem Verlust an Brennmaterial und Arbeit, und dass man, wie auch Marignac gefunden, niemals durch Einkochen das eigentliche reine Hydrat erhält, vielmehr eine geringerhaltige Schwefelsäure übrig bleibt. Ferner leuchtet ein, wie unsicher, ja unrichtig die früheren maassanalytischen Methoden zur Bestimmung der Alkalien sein mussten, welche die durch Abdestilliren von etwas Säure dargestellte Schwefelsäure als das wirkliche Hydrat zur Grundlage nahmen. Nur dadurch, dass die beim Sättigen entstehenden doppelt kohlensauren Alkalien lange vor dem Ende der Zersetzung eine Färbung der Lackmustinctur bewirkten, blieb dies Sachverhältniss unerörtert. Bei der so langsam verlaufenden Farbenänderung konnte man nicht daran denken, eine so feststehende Thatsache in Zweifel zu ziehen.

Nordhäuser Vitriolöl.

1. 1,737 Grm. desselben forderten 37,4 CC. Normalkali,
2. 1,456 Grm. desselben forderten 31,3 CC. Normalkali.

Die erste Quantität berechnet sich zu

105,504 Proc. Schwefelsäurehydrat

oder 85,12 Proc. wasserleerer Schwefelsäure,

und die zweite Menge zu

105,34 Proc. Schwefelsäurehydrat

oder 86 Proc. wasserleerer Schwefelsäure.

Die nach der Formel $SO_3 + HO$ zusammengesetzte Schwefelsäure, welche aber nicht vorkommt und nur durch Vermischen von englischer Schwefelsäure und Nordhäuser dargestellt werden kann, würde 81,63 Proc. wasserleerer Schwefelsäure enthalten, was zum Vergleiche mit obigen Zahlen dient.

Auch das saure schwefelsaure Kali und Natron kann hier betrachtet werden, indem seine freie Säure sehr leicht auf alkalimetrischem Wege bestimmt werden kann.

3 Grm. gepulvertes, längere Zeit aufbewahrtes saures schwefelsaures Kali, in Wasser gelöst und mit Normalkali abgestumpft, erforderten 20,4 CC. Da das Atomgewicht des Salzes $KO + 2SO_3 + HO = 136,11$ ist, so müssen die CC. Normalkali mit 0,13611 multiplicirt werden. In diesem Falle geben 20,4 CC. 2,77664 Grm. = 92,55 Proc. saures schwefelsaures Kali von obiger Formel.

3 Grm. desselben Salzes, aber vorher etwas getrocknet, forderten 20,6 CC. Normalkali = 2,804 Grm. = 93,46 Proc. des reinen Salzes.

Als von diesem Salze ein Theil mit etwas Schwefelsäurehydrat zusammengeschmolzen und im Platintiegel bis zur dunklen Rothglühhitze erwärmt wurde, erhielt man ein sehr schön weisses Salz, welches sich an der Luft gut trocken hielt, aber dennoch etwas freie Schwefelsäure enthielt. Es waren nämlich

1. 2 Grm. = 15,1 CC. Normalkali = 2,0552 Grm. = 102,76 Proc. saures schwefelsaures Kali,
2. 3 Grm. = 22,5 CC. Normalkali = 3,0624 Grm. = 102,08 Proc. saures schwefelsaures Kali,
3. 3 Grm. = 22,6 CC. Normalkali = 3,076 Grm. = 102,53 Proc. saures schwefelsaures Kali.

Man ersieht daraus, dass sich das geschmolzene saure schwefelsaure Kali nicht als alkalimetrisches Mittel an die Stelle der Kleesäure setzen lässt, da es mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure zusammenschmilzt und diesen hartnäckig längere Zeit zurückhält. Ich hatte früher auch einmal diesen sauren Körper an der Stelle der Schwefelsäure in Aussicht genommen, vor welcher er die leichte Abwägbarkeit und das Nichtanziehen von Wasser voraus hätte. Allein die vorstehenden Versuche haben mich davon abgebracht.

Auch das saure schwefelsaure Natron kann in derselben Art analysirt werden. Die verbrauchten CC. Normalkali werden mit 0,12 multiplicirt.

---

§. 43. Kohlensäure.

Kersting*) hat eine Methode beschrieben, die Kohlensäure direct durch ihre Wirkung auf Lackmustinctur zu bestimmen. Es soll dies in zweierlei Weise geschehen können: einmal, indem man durch Alkali die violette Färbung eben wegnimmt; das anderemal, indem man durch Alkali übersättigt und nun mit normaler Säure die violette Färbung wieder herstellt.

Die Bezeichnung violett meint im gewöhnlichen Leben ein Gemenge von Roth und Blau. In der Farbe des Veilchens ist allerdings das Blaue vorwiegend, während in der halbgerötheten Lackmustinctur mehr das Rothe vorwiegt. Wir meinen damit immer die letzte Modification von der Farbe des Rothweins.

Bei den von mir dieserhalb angestellten Versuchen hat sich diese Methode als sehr unzuverlässig, ja als falsch herausgestellt.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 94, S. 112.

Man gebe in zwei gleiche Gläser gleichviel Wasser und Lackmustinctur und dann eine gleiche Menge kohlensaures Wasser. Beide Flüssigkeiten nehmen dieselbe violette Färbung an. Setzt man nun zu der einen eine beliebige Menge doppelt kohlensaures Natron, so geht diese violette Färbung ganz entschieden in Blau über, und man kann eine bedeutende Menge kohlensaures Wasser hinzufügen, ehe die violette Färbung wieder eintritt.

Sättigt man kohlensaures Kali oder Natron mit normaler Säure, so findet stellenweise lebhaftes Aufbrausen statt, ohne dass die blaue Farbe des Lackmus verändert wird. Verhindert man das Aufbrausen durch Verdünnen und gutes Umschütteln, so tritt, wie schon Gay-Lussac bemerkt hat, die weinrothe oder violette Farbe von Lackmustinctur erst dann ein, wenn $^{11}/_{20}$ oder 55 Proc. des kohlensauren Alkalis gesättigt sind; es sind also 5 Proc. Kohlensäure in Freiheit gesetzt, ehe die Wirkung eintritt, während sie in reinem destillirten Wasser in sehr kleinen Mengen die weinrothe Färbung hervorbringt. Offenbar verhindert die Gegenwart des doppelt kohlensauren Alkalis die Wirkung der Kohlensäure auf das Lackmuspigment, und es werden gleiche Mengen freier Kohlensäure mit und ohne Beimischung von doppelt kohlensaurem Natron ganz verschiedene Werthe geben.

Etwas Aehnliches ist sogar schon von starken Mineralsäuren bemerkt, und hier ist es wieder Gay-Lussac, welcher die Beobachtung machte, dass die Gegenwart von neutralem schwefelsauren Kali die Lackmustinctur minder empfindlich mache. Fast bei jeder alkalimetrischen Operation bemerkt man, dass der Farbenwechsel mit der zunehmenden Menge der gebildeten Salze weniger deutlich wird. Man hat von dieser Erscheinung noch keine befriedigende Erklärung gegeben.

Am passendsten scheint hier die merkwürdige Aeusserung von Bunsen *) herangezogen werden zu können, mit der er eine ähnliche Erscheinung erläutert: „Man sieht sich gezwungen, anzunehmen, dass die chemische Affinität die Resultirende der Anziehungskräfte ist, welche von allen im Bereiche der chemischen Action vorhandenen Molekülen ausgeübt werden, mögen diese Moleküle an den chemischen Verbindungen theilnehmen oder nicht.“

So hat das doppelt kohlensaure Natron nach unseren Begriffen keine Affinität mehr zu Kohlensäure, und dennoch hemmt es die Wirkung derselben auf Pigmente, wenn sie in seiner Wirkungssphäre zur Wirkung kommen sollen. Da in den meisten Fällen, wo Kohlensäure gemessen werden soll, noch doppelt kohlensaures Natron vorhanden ist, wie bei natürlichen und künstlichen Mineralwässern, so wird uns gerade da die Methode im Stiche lassen, wo sie am nützlichsten sein könnte.

*) Gasometrische Methoden S. 266.

§. 44. Thonerde.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc.	1 CC. Norm.-Kali ist gleich
50. 1/3 Atom Thonerde . .	$\frac{Al_2O_3}{3}$	17,17	1,717 Grm.	0,01717 Grm.
51. 1/3 Atom Kalialaun . . .	$\frac{1}{3}(Al_2O_3, KO + 4SO_3 + 24\ Aq.)$	158,2	15,82 „	0,1582 „

Die Thonerde als solche hat sich bis jetzt allen Versuchen entzogen, durch eine leichte maassanalytische Operation bestimmt zu werden. Nun ist aber der Werth der verschiedenen Alaunsorten ganz proportional ihrem Thonerdegehalt, und es war ein Verfahren wünschenswerth, den relativen Werth der Thonerdesalze zu bestimmen. Ich habe in der ersten Auflage dieses Werkes eine Bestimmung der Thonerde durch Ammoniak angegeben, welche darauf beruht, dass die mit der Thonerde verbundene Schwefelsäure so gut wie im freien Zustande vorhanden ist, weil die blaue Farbe des Lackmuspigmentes erst eintritt, wenn die letzte Spur Thonerde gefällt ist, so dass der Farbenwechsel erst mit der vollendeten Zersetzung eintritt, während er bei anderen Fällungen, von Bittererde, Zinkoxyd und ähnlichen schon mit dem Anfange der Zersetzung eintritt. Die Anwendung schwefelsaurer Thonerdesalze hatte aber den Nachtheil, dass sich basisch schwefelsaure Thonerde ausschied, welche allmälig wieder Schwefelsäure abgab, so dass die bereits eingetretene blaue Farbe wieder in Roth überging. Alle diese Schwierigkeiten werden nach E. Erlenmeier und Löwinstein vermieden, wenn man das schwefelsaure Thonerdesalz durch Chlorbaryum vollständig zersetzt. Der schwefelsaure Baryt braucht nicht entfernt zu werden, indem er die Erkennung des Farbenwechsels nicht nur nicht erschwert, sondern im Gegentheil deutlicher macht. Dieselben haben auch ein Mittel entdeckt, um zu erkennen, ob in einer Flüssigkeit mehr Schwefelsäure vorhanden ist, als dem Thonerdegehalt entspricht. Sie behandeln nämlich die zu prüfende Flüssigkeit mit frisch gefälltem phosphorsaurem Bittererde-Ammoniak. Freie Schwefelsäure zersetzt dieses Salz in phosphorsaure Bittererde, welche unlöslich ist, und in schwefelsaures Ammoniak, welches neutral ist. Schwefelsaure Thonerde bildet damit phosphorsaure Thonerde, welche unlöslich ist und also nicht reagirt, und schwefelsaures Bittererde-Am-

moniak, welches neutral reagirt. Die Säure der Thonerde tritt in Freiheit und kann gemessen werden. Das Verfahren ist also folgendes:

Den gewogenen Alaun löst man in Wasser, zersetzt ihn warm mit überschüssigem Chlorbaryum, fügt dann Lackmus hinzu und titrirt mit kohlensäurefreiem Normalkali auf Blau. Der Farbenübergang ist sehr scharf und bleibt auch stehen, weil Chloraluminium keinen chlorhaltigen basischen Niederschlag giebt. Man gebraucht mehr Normalkali als bei Ausmessung des schwefelsauren Alauns, und ist über das Ende der Zersetzung in keinem Zweifel.

Die Alaune enthalten 4 At. Schwefelsäure, von denen nur eins gesättigt ist; die drei mit der Thonerde verbundenen werden alkalimetrisch gemessen. Es entspricht also 1 CC. Normalkali $^1/_3$ von $^1/_{1000}$ At. Thonerde, wie in der Rubrik aufgestellt ist.

Es ist zweckmässig, alle als Alaun dienende Thonerdesalze auf Kalialaun zu beziehen. Der Fabrikant kann also den Titer seines Normalkalis mit reinem Thonerdealaun nehmen, von dem 15,812 Grm. 100 CC. Normalkali erfordern.

Essigsäure. §. 45.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
52. Wasserleere Essigsäure . .	$C_4H_3O_3$	51	5,1 Grm.	0,051 Grm.
53. Eisessig . . .	$C_4H_3O_3 + HO$	60	6	0,060

Bei den verschiedenen Arten der Essigsäure ist die maassanalytische Methode mehr als bei anderen Säuren angezeigt, weil das specif. Gewicht hier von so geringer und unsicherer Bedeutung ist. Enthalten aber die Flüssigkeiten noch andere Stoffe, welche sie leichter oder schwerer als reines Wasser machen, wie Extractivstoff, Weingeist, Holzgeist, Aceton, so ist die Maassmethode die einzige sichere und zugleich rasch fördernde. Ich fange mit den farblosen Essigen an.

Officineller *Acetum concentratum.*

5 CC. wogen 5,204 Grm., woraus das specif. Gewicht zu 1,0408 sich herausstellt. Mit der aräometrischen Wage bestimmt, fand es sich zu 1,042.

Die in gleicher Art abgefassten 5 CC. forderten

1. 27 CC. Normalkali,
2. 27,05 „ „
3. 27 „ „

Nehmen wir die Mehrzahl der Versuche zu 27 CC., so geben diese, da das Atom der wasserleeren Essigsäure, $C_4H_3O_3$, = 51 ist, 27 mal 0,051 = 1,377 Grm. wasserleere Essigsäure oder 26,46 Proc.

Da das specif. Gewicht des *Acetum concentratum* immer nahe an 1,04 steht, so kann man für pharmaceutisch-chemische Zwecke auch den *Acetum concentratum* mit der Pipette abmessen, statt ihn abzuwägen. Da nach unserem System 51 Grm. wasserleere Essigsäure 1 Liter Normalkali, also 5,1 Grm. genau 100 CC. Normalkali sättigen würden, so hätten wir diejenige Menge abzumessen, welche gerade 5,1 Grm. wiegt. Diese ist aber $\frac{5,1}{1,04} = 4,904$ CC. Wir können also ohne grosse Gefahr 4,9 CC. *Acetum concentratum* herauspipettiren und diese mit Normalkali bestimmen.

Vom obigen Essig wurden 4,9 CC. genommen und darauf genau 26,4 CC. Normalkali verbraucht. Der Procentgehalt ist also 26,4, fast genau wie oben.

Die preussische Pharmacopoe verlangt für *Acetum concentratum* einen Gehalt von 25 Proc. wasserleerer Essigsäure.

Ueber *Acetum glaciale* habe ich eine Reihe Versuche in meinem Commentar zur preussischen Pharmacopoe (2 Aufl., 1. Bd., S. 29) mitgetheilt, auf welche ich hier verweise. Sie zeigen die leichte Anwendbarkeit der Methode auf diese flüchtige Säure.

Ich bemerke noch, dass der Farbenübergang bei schwachen Säuren nicht so rasch und deutlich ist, als bei starken, indem hier auch die letzte Spur noch freier Säure das Lackmuspigment stark röthet.

Bei der Essigsäure gehe man bis auf die vollständig blaue Farbe, d. h. bis ein Tropfen der Kaliflüssigkeit in der bereits gefärbten Flüssigkeit nicht mehr als ein blauer Flecken erscheint.

Der farblose oder schwach gefärbte Spritessig kann ebenfalls direct mit Normalkali abgelesen werden. Ein guter gewöhnlicher Essig hat ein specif. Gewicht von 1,01 bis 1,011. Wollte man nun 5,1 Grm. herauspipettiren, so müsste man $\frac{5,1}{1,011} = 5,04$ CC. herausnehmen. Wenn man die $^4/_{100}$ CC. vernachlässigt, so stellt sich die einfache praktische Formel heraus, dass, wenn man 5 CC. Essig herauszieht, die verbrauchten CC. Normalkali gerade die Procente an wasserleerer Essigsäure angeben. Nimmt man 10 CC. Essig, so hat man natürlich die verbrauchten CC. zu halbiren.

Ein ganz klarer Schnellessig wurde zu diesen Versuchen verwendet.

1. 10 CC. = 11,8 Normalkali = 5,9 Proc.
2. 5 „ = 5,9 „ = 5,9 „
3. 5 „ = 5,9 „ = 5,9 „

Bei stark gefärbten Essigen, wie Fruchtessig, Bordeauxessig, Holzessig lässt jedoch die Methode in dieser Form im Stich. Bei Holzessig entsteht eine schwarzbraune Färbung, welche gar nichts mehr erkennen lässt. In diesem Falle hilft man sich mit Lackmuspapier.

Nachdem man die Flüssigkeit abpipettirt hat, macht man einen Strich auf blaues Lackmuspapier, um die vollständige Wirkung der unvermischten Säure zu erkennen. Dann lässt man unter Umrühren das Normalkali hinzufliessen. Zum Rühren bediene man sich des Büschels der Fahne einer Feder, welche selbst nach dem Abstreichen am Glase noch feucht genug ist, um einen Strich auf dem Lackmuspapier zu machen. Man wiederholt nun die Striche so häufig, als es die Erscheinung fordert, d. h. gegen Ende häufiger, fast nach jedem Tropfen Zusatz. Man hält die Operation für beendigt, wenn das blaue Lackmuspapier nicht mehr geröthet und das rothe noch nicht gebläuet wird. Bei sehr brandigem Holzessig ist aber auch diese Erscheinung schwer zu erkennen und es bleibt ein unwillkommener Spielraum in der Beurtheilung übrig. Die schärfste Bestimmung der freien Essigsäure geschieht nach Pettenkofer's Methode. Man übersättigt den gemessenen oder gewogenen Essig mit titrirtem und gemessenem Barytwasser, und misst den überschüssigen Baryt mit Zehntel-Kleesäure und Curcumapapier (S. 66) zurück.

Weinsäure. §. 46.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
54. Wasserleere Weinsäure . .	$C_4H_2O_5$	66	6,6 Grm.	0,066 Grm.
55. Krystallisirte Weinsäure . .	$C_4H_2O_5 + HO$	75	7,5	0,075

Die krystallisirte Weinsäure hat die Formel $C_4H_2O_5 + HO = 75$.
Es sind also die CC. Normalkali mit 0,075 zu multipliciren.

1. 2 Grm. kryst. Weinsäure = 26,9 CC. Normalkali = 2,0175 Grm. Weinsäure,
2. 2 „ „ „ = 26,9 „ „ = 2,0175 Grm. Weinsäure,
3. 3 „ „ „ = 40,3 „ „ = 3,0225 Grm. Weinsäure.

Es ist hierbei ein kleiner Ueberschuss erhalten worden, dessen Ursache sich nicht gleich ermitteln liess. Da aber die Differenz nur etwas über $^1/_2$ Proc. beträgt, so kommt sie in diesem Falle nicht über die einer guten Gewichtsanalyse.

Weinstein.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
56. Weinstein . .	$KO + 2\,C_4H_2O_5 + HO$	188,11	18,811 Grm.	0,18811 Grm.

Man wägt das Weinsteinpulver ab, übergiesst es in einem weiten Glase mit heissem destillirten Wasser, setzt Lackmustinctur zu und lässt Normalkali aus der Bürette bis zur blauen Farbe einlaufen.

Kalkfreier reiner Weinstein in warmer Zimmerluft getrocknet.

1. 1 Grm. = 5,3 CC. Normalkali,
2. 1 „ = 5,3 „ „
3. 2 „ = 10,6 „ „
4. 2 „ = 10,6 „ „

Da das Atomgewicht des krystallisirten Weinsteins 188,11 ist, so werden die CC. Normalkali mit 0,18811 multiplicirt.

Es ist demnach erhalten worden:

1. 0,997 Grm. für 1 Grm.,
2. 0,997 „ „ 1 „
3. 1,994 „ „ 2 „
4. 1,994 „ „ 2 „

Es lässt sich demnach der Weinstein sehr scharf alkalimetrisch bestimmen.

2 Grm. gewöhnlicher venetianischer Weinstein:

1. 9,7 CC. Normalkali = 1,82466 Grm. = 91,23 Proc.,
2. 9,7 „ „ = 1,82466 „ = 91,23 „

Roher weisser Weinstein in Krusten.

1. 2 Grm. = 9,2 CC. = 1,7306 Grm. = 86,53 Proc.
2. 2 „ = 9,2 „ = 1,7306 „ = 86,53 „

Der rohe Weinstein nimmt bei der Sättigung eine grüne Farbe an, welche sehr charakteristisch ist und mit grosser Schärfe das Ende der Sättigung anzeigt. Da der Weinstein schwer löslich ist, so muss man die Flüssigkeit jedesmal nach dem Grünwerden eine Zeit lang erhitzen, ob sie nicht wieder durch noch ungelösten Weinstein in die rothe Farbe übergehe.

Um die Procente an reinem Weinstein direct zu erhalten, musste man 18,811 Grm. Weinstein abwägen. Da diese Menge jedoch absolut zu gross ist, so könnte man die Hälfte, 9,4 Grm., oder $^1/_4$ davon = 4,7 Grm. abwägen und die erhaltenen CC. mit 2 oder 4 multipliciren.

Von dem letzten rohen Weinstein wurden 4,7 Grm. abgewogen und zu deren Sättigung 21,7 CC. Kali verbraucht. Dies 4 mal genommen macht 86,8 Proc., welches mit obiger Zahl genau genug stimmt.

An dieser Stelle ist es passend einzuschalten, dass auch die freie Säure saurer Säfte, der Trauben, Johannisbeeren, Stachelbeeren, Citronen, des Weins, in gleicher Weise gemessen werden kann. Es ergiebt diese Bestimmung die Quantität der Säure, aber nicht ihre Natur, welche in anderer Weise festgestellt werden muss. Kennt man bereits die Natur der Säure, so hindert nichts, die Berechnung auf die bestimmte Säure zu stellen. In vielen Fällen ist die Natur der Säure gleichgültig, und es kommt nur darauf an, die Menge zu wissen, wie z. B. beim Entsäuren von Weinen aus geringen Jahrgängen. Das Entsäuren geschieht bekanntlich durch Zusatz von *Kali carbonicum* oder *tartaricum*. Es ist gut, hier einen Anhalt zu haben, da man durchaus nicht alle Säure wegnehmen darf. Es ist passend, ein conventionelles Maass zu gebrauchen, d. h. festzustellen, wie viel CC. Normalkali man zur Sättigung von 100 CC. der sauren Flüssigkeit oder Substanz gebraucht. Wäre z. B. Wein oder Most zu prüfen, so hätte man 100 CC. abzumessen und mit Lackmus versetzt blau zu titriren. Häufig enthalten die natürlichen sauren Säfte schon einen Farbstoff, welcher gegen Alkali Farbenwandel zeigt.

In diesem Falle tritt meistens eine grüne statt einer blauen Farbe ein, die aber fast noch erkennbarer ist.

Frische Trauben kann man als solche, oder auch den ausgepressten Saft prüfen, was in diesem Falle freilich eine andere Bedeutung hat. Die zerquetschten Beeren koche man mit destillirtem Wasser und lasse, nach Zusatz von Lackmus, das Kali zutröpfeln. So erforderten 40 Grm. Traubenbeeren von dem Jahre 1854 7,6 CC. Normalkali, also 100 Grm. Trauben = 19 CC. Normalkali. Wollte man von dieser Säure so viel abstumpfen, dass nur 10 CC. Normalkali gesättigt wurden, so hatte man auf 100 Grm. 9 mal 0,06911 = 0,622 Grm. kohlensaures Kali zuzusetzen, also auf 100 Kilo 622 Grm.

Ermittelt man den Säuregehalt eines edlen und wohlschmeckenden Weines, so erhält man einen Maassstab, wie viel Säure man darin zu lassen habe. Hätte man die Säure eines bereits fertigen Weines gemessen, so würde die Menge des zuzusetzenden kohlensauren Kalis aufs Hectoliter sich ohne Weiteres ergeben.

§. 48. Citronensäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
57. Wasserleere Citronensäure	$C_4H_2O_4$	58	5,8 Grm.	0,058 Grm.
58. Krystallisirte Citronensäure	$C_4H_2O_4 + HO$	67	6,7	0,067

Die krystallisirte käufliche Citronensäure hat die Formel $C_4H_2O_4 + HO$ und das Atomgewicht 67.

2 Grm. derselben erforderten 28,8 CC. Normalkali. Dies giebt 1,9296 Grm. Säure.

2 Grm. derselben mit Campechenholztinctur forderten 29 CC.; dies giebt 1,943 Grm. statt 2 Grm.

§. 49. Kleesäure und Kleesalz *(Oxalium)*.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
59. Wasserleere Kleesäure . .	C_2O_3	36	3,6 Grm.	0,036 Grm.
60. Krystallisirte Kleesäure . .	$C_2O_3 + 3\,HO$	63	6,3	0,063
61. Kleesalz . . .	$KO + 2\,C_2O_2 + 3\,aq.$	146,11	14,611	0,14611
62. Vierfach kleesaures Kali .	$KO + 4\,C_2O_3 + 3\,aq.$	218,11	21,811	0,21811

Es bedarf keines Beleges, dass man freie Kleesäure mit Normalkali messen könne, da dieses auf jene gestellt ist. Wir gehen also zu sauren kleesauren Salzen über.

Ein aus dem Handel bezogenes käufliches Kleesalz wurde dieser Untersuchung unterworfen.

2 Grm. dieses Salzes erforderten in zwei ganz gleichen Versuchen 23,7 CC. Normalkali. Von der Voraussetzung ausgehend, dass das Kleesalz die gewöhnliche Zusammensetzung $KO + 2C_2O_3 + 3$ aq. $= 146{,}11$ habe, multiplicirte ich die 23,7 CC. mit 0,14611 und erhielt als gefunden 3,4628 Grm. statt 2 Grm., also bedeutend mehr, als angewendet wurde. Es ist daraus einleuchtend, dass das vorliegende Kleesalz nicht die gewöhnliche Zusammensetzung, sondern viel mehr freie Säure hatte. Um dies zu bestimmen, wurden 2 Grm. desselben Kleesalzes im Platintiegel geglüht, in kohlensaures Kali verwandelt und dies alkalimetrisch bestimmt. Es sättigte 7,7 CC. Normalkleesäure.

Obige 23,7 CC. Normalkali zeigen die freie Kleesäure an, und da das Atom der wasserleeren Kleesäure (C_2O_3) 36 wiegt, so stellen die 23,7 CC. Normalkali 23,7 mal 0,036 = 0,8532 Grm. Kleesäure vor.

Die 7,7 CC. Normalkleesäure, welche das Kali sättigten, stellen erstlich $7{,}7 \times 0{,}04711 = 0{,}36274$ Grm. wasserleeres Kali, und zweitens $7{,}7 \times 0{,}036 = 0{,}2772$ Grm. gebundene Kleesäure dar.

Wir haben also direct gefunden in 2 Grm. Salz:

freie Kleesäure . . .	0,8532 Grm.,
gebundene Kleesäure .	0,2772 „
wasserleeres Kali . .	0,3627 „

Der Anblick dieser Zahlen zeigt schon, dass die freie Kleesäure dreimal so viel als die gebundene beträgt, dass also das Salz das von Wollaston im Jahre 1808 (*Philosoph. Transactions* von diesem Jahre, S. 99) entdeckte *Quadrioxalas Potassae* sei.

Addiren wir nämlich die beiden Portionen Kleesäure, so erhalten wir 1,1304 Grm. Kleesäure auf 0,3627 Grm. Kali, und dividiren wir jede dieser Zahlen durch ihr Atomgewicht, so ist $\frac{1{,}1304}{36} = 0{,}0314$ und $\frac{0{,}3627}{47{,}11} = 0{,}0077$; und hier ist der zweite Quotient im ersten viermal enthalten, denn 4 . 0,0077 ist 0,0308; folglich sind im Salze 4 Atom Kleesäure auf 1 Atom Kali enthalten. Addiren wir Kleesäure und Kali, so geben sie 1,4931 Grm. und diese von den angewendeten 2 Grm. abgezogen, lassen 0,5069 = 25,3 Proc. Wasser.

Das Wollaston'sche Salz mit 7 Atom Wasser (Gmelin, IV, S. 831) enthält aber 24,78 Proc. Wasser. Es findet also auch hier vollkommene Uebereinstimmung statt, und es geht daraus hervor, dass dieses als Kleesalz im Handel vorkommende Salz die Zusammensetzung des bis jetzt nur in den Lehrbüchern der Chemie bekannten Wollaston'schen Salzes

hatte. Dies ist um so auffallender, als dieses Salz 56,65 Proc. Kleesäure, das eigentliche Oxalium aber nur 49,38 Proc. Kleesäure enthält. Dagegen enthält aber das Quadrioxalas 18,57 Proc. Kali, das Oxalium aber 32,23 Proc.

Eine Angabe über das Vorkommen dieses Salzes im Handel ist bereits von Berard gemacht worden und in Gmelin, IV., S. 831 aufgenommen.

---

§. 50. Gebundenes Kali als Weinstein bestimmt.

1 CC. Normalkali oder Ammoniak = 0,04711 Grm. Kali.

Die Methode gründet sich auf die Ausscheidung des Kalis als Weinstein und Messen desselben durch normales Natron oder Ammoniak. Die ganze Sorge geht auf die richtige Ausscheidung des Weinsteins.

Wenn das zu bestimmende Kali in einer neutralen Verbindung ist, so dürfen keine Erden und Metalloxyde dabei sein, eine Bedingung, die gewöhnlich schon von selbst eintritt. Sollte es nicht der Fall sein, so fällt man mit kohlensaurem Natron, kocht, filtrirt und sättigt das überschüssige kohlensaure Natron mit Salzsäure, wobei man Lackmustinctur zu Hülfe nimmt. Ein kleiner Ueberschuss von Salzsäure oder kohlensaurem Natron schadet nicht.

Das gewogene Kalisalz wird in einer Porzellanschale in Wasser gelöst, dann setzt man ihm eine etwas überschüssige Menge doppelt weinsteinsaures Natron zu, und dampft im Wasserbade zur Trockne ein.

Alle neutrale Kalisalze setzen sich mit doppelt weinsteinsaurem Natron in Weinstein und ein lösliches Natronsalz um. Freie Mineralsäure ist deshalb zu vermeiden, weil sie lösend auf Weinstein wirkt, und kohlensaure Alkalien sind zu vermeiden, weil sie einen Theil des doppelt weinsauren Natrons sättigen, wodurch man über die vorhandene Menge der freien Weinsteinsäure im Unklaren bleibt. Das doppelt weinsteinsaure Natron mit 2 At. Wasser hat das Atomgewicht 190, und da das reinste neutrale Kalisalz mit dem grössten Kaligehalt Chlorkalium ist, mit dem Atomgewicht 74,57, so sind 3 Theile doppelt weinsteinsaures Natron auf 1 Thl. Kalisalz in jedem Falle hinreichend. Hat man schwefelsaures Kali oder eine Verbindung, die entschieden noch Natron enthält, so reicht man mit kleineren Mengen doppelt weinsteinsauren Natrons aus.

Es kommt nun darauf an, den Ueberschuss dieses Salzes wegzuschaffen. Dies geschieht durch Auswaschen mit einer kalt gesättigten Weinsteinlösung. Man bereitet diese Lösung mit kalkfreiem Weinstein und mit destillirtem Wasser durch Schütteln in einer Stöpselflasche, in wel-

cher Lösung sich der Weinstein leicht absetzt. Die Lösung ist dem Schimmeln unterworfen, was dann beim Gebrauche eine Filtration nothwendig macht. Man bewahrt sie im Sommer im Keller. Die Flasche enthält immer einen Ueberschuss von Weinstein.

In dieser Lösung lösen sich alle Salze wie in reinem Wasser, nur der Weinstein nicht, und man hat also darin ein Mittel, die übrigen Salze zu entfernen.

Die getrocknete Salzmasse lasse man vollständig erkalten, und zerreibe sie in der Schale mit Weinsteinlösung zu einem Brei, spült diesen auf ein kleines Filtrum und wäscht mit Weinsteinlösung aus, wobei man den Trichter mit einer Glastafel bedeckt hält, um Verdunstung zu verhüten.

Die vollständige Entfernung des überschüssigen doppelt weinsteinsauren Natrons erkennt man an folgenden Zeichen.

Man pipettirt 10 CC. Weinsteinlösung ab, versetzt sie mit Lackmus und titrirt sie mit einzelnen Tropfen Normalkali blau. Man braucht 6 bis 8 Tropfen Normalkali auf 10 CC. Weinsteinlösung. Von der zuerst ablaufenden Flüssigkeit pipettire man ebenfalls 10 CC. in ein Glas und titrire sie mit Normalkali blau.

Gebraucht man zuerst mehr als 6 bis 8 Tropfen, etwa 25 bis 30, so hat man hieran ein Zeichen, dass eine genügende und überschüssige Menge doppelt weinsteinsaures Natron vorhanden war. Gebraucht man aber gleich im Anfang nur 6 bis 8 Tropfen, so ist der Versuch zweifelhaft, indem nun bloss Weinstein vorhanden ist. Man kann den Versuch wieder in Ordnung bringen, wenn man alle Flüssigkeit mit gepulvertem doppelt weinsteinsaurem Natron versetzt, einige Zeit bedeckt stehen lässt und dann wieder auf dasselbe Filtrum bringt, bis die ablaufende Flüssigkeit mehr als bloss 6 bis 8 Tropfen Normalkali zur blauen Farbe gebraucht. Wenn man die filtrirte Flüssigkeit jedesmal weggiesst, so sieht man an der abnehmenden Zahl der Tropfen, dass man sich dem Auswaschen des doppelt weinsteinsauren Natrons nähert, und wenn zuletzt 10 CC. Waschwasser eben so viel Normalkali erfordern, als die reine Weinsteinlösung, so ist das Auswaschen beendigt.

Man bringt jetzt das Filtrum mit dem Weinstein in ein Becherglas, setzt Lackmustinctur zu und erwärmt bis zum Kochen, damit sich der Weinstein grösstentheils löse. Jetzt lässt man Normalkali zufliessen, bis die violette Farbe stehen bleibt. Jeder CC. ist gleich $\frac{1}{1000}$ At. Kali oder Kalisalz.

1 Grm. Chlorkalium in dieser Weise in Weinstein umgesetzt, erforderte 13,4 CC. Normalkali. Das Atom des Chlorkaliums ist 74,57, also haben wir erhalten $13{,}4 \times 0{,}07457 = 0{,}999238$ Grm. Chlorkalium statt 1 Grm.; oder auf Kali berechnet $13{,}4 \times 0{,}04711 = 0{,}6312$ Grm. Kali; berechnet 0,632 Grm.

2 Grm. Chlorkalium in Weinstein verwandelt, erforderten 26,8 CC.

Normalnatron. Dies giebt 1,9985 Grm. Chlorkalium statt 2 Grm., und 1,2625 Grm. Kali statt 1,264 Grm.

2 Grm. einfach schwefelsaures Kali in einer zweiten Operation behandelt gaben 2,0002 Grm. schwefelsaures Kali, und als zu einer gleichen Menge die Hälfte Kochsalz gesetzt wurde, kam dasselbe Resultat heraus.

Man kann bei diesen Versuchen Normalnatron dem Kali vorziehen, weil unter Umständen die Flüssigkeiten zu dem Versuche zurückgebracht werden müssen, wo dann ein Gehalt an Kali hinderlich wäre.

Das Filtrum ist allerdings mit Weinsteinlösung benetzt, allein seine Wirkung ist höchst unbedeutend. Ein Filtrum von 115^{mm} Durchmesser mit Weinsteinlösung benetzt und bedeckt ablaufen gelassen, wurde bei Zusatz von Lackmus durch 1 Tropfen Normalkali gebläuet.

Der Weinstein hat vor vielen anderen Salzen die Eigenschaft der Ueberschmelzung, d. h. in Flüssigkeiten, in denen er ihrer Temperatur nach nicht gelöst bleiben kann, lange gelöst zu bleiben und sich erst sehr langsam abzusetzen. Seine erste Absetzung in den Weinfässern, die Jahre lang dauert, giebt davon das schönste Beispiel. Aus diesem Grunde haben andere Methoden der Fällung immer zu geringe Resultate gegeben. Wenn man eine mit doppelt weinsteinsaurem Natron gesättigte Lösung auch noch ferner mit Weinstein sättigt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche mit neutralen Kalisalzen sogleich starke Niederschläge von Weinstein bildet. Da aber wegen der Schwerlöslichkeit des doppelt weinsteinsauren Natrons viel Wasser vorhanden ist, so setzt sich der Weinstein, trotzdem dass alle Flüssigkeiten damit gesättigt sind, dennoch nicht sogleich ab, und man erhält durch Titriren des Niederschlags zu schwache Resultate.

Es wurde ferner versucht, den abgesetzten Weinstein durch seine Höhe in einer Glasröhre zu bestimmen. Auch dies Verfahren gab keine vergleichbare Zahlen. Es muss hier nothwendig das doppelt weinsteinsaure Natron ebenfalls in gesättigter Lösung angewendet werden, und es tritt wieder der Fall der langsamen Ausscheidung ein.

Ist das Kali in einer alkalischen Verbindung, so ist die Operation noch viel einfacher. Die alkalimetrische Operation genügt hierbei allein nicht, weil noch kohlensaures Natron vorhanden ist, was ebenfalls alkalimetrisch wirkt, und dennoch nicht gemessen werden soll. Dem Salpeterfabrikanten ist es mehr um das Kali als um das Natron zu thun. In diesem Falle bringe man die gewogene Probe in Lösung und sättige sie aus einem tarirten Glase mit gepulverter Weinsteinsäure unter Zuziehung von Lackmuspapier. Ist die Flüssigkeit aber genau gesättigt, so wäge man die verbrauchte Weinsteinsäure ab, und nehme dann noch eine gleiche Menge aus dem Glase und füge es der Probe zu. Dadurch sind Kali und Natron in doppelt weinsteinsaure Salze verwandelt. Man dampft zur Trockne ein, und zieht das Salzgemenge, wie oben, durch kaltgesättigte Weinsteinlösung aus, wodurch nur Weinstein übrig bleibt, der acidimetrisch gemessen wird.

Bolley*) hat diese Methode unter seiner Leitung prüfen lassen und gefunden, dass die Resultate genauer werden bei vermehrtem Zusatz von doppelt weinsaurem Natron. Er leitet dies davon ab, dass Weinstein in Wasser und Natronsalpeterlösung leichter auflöslich ist, als in doppelt weinsaurem Natron, weil eine gesättigte Weinsteinlösung mit einer gesättigten Lösung doppelt weinsauren Natrons einen Niederschlag von Weinstein erzeugt. Er sieht es als eine Schwierigkeit an, das anhängende Natronbitartrat aus dem Niederschlag zu entfernen, erwähnt aber nicht, dass dies in meiner Methode durch eine kaltgesättigte Weinsteinlösung bereits geschehen ist. Es ist ferner nicht mitgetheilt, in welcher Weise die Kalibestimmung aus dem Weinstein geschehen solle, denn wenn man den gefällten Weinstein, wie bei ihm geschah, durch Glühen, Verwandeln in Chlorkalium und Bestimmung dieses als metallisches Platin aus dem Kaliumplatinchlorid bestimmen wollte, so konnte man diesen Weg mit dem angewandten Salpeter selbst einschlagen, ohne den genommenen Umweg. Ich hatte für den Weinstein die alkalimetrische Probe vorgeschlagen.

Gebundenes Kali und Natron als Kieselfluorkalium und -Natrium bestimmt.

1 CC. Normalkali = 0,01955 Grm. Kalium = 0,02355 Grm. Kali.

§. 51. Die beiden Verbindungen Kieselfluorkalium und Kieselfluornatrium besitzen eine entschieden saure Reaction, worauf Stolba**) ein Verfahren gründet, dieselben maassanalytisch zu bestimmen. Die Doppelfluoride sind schwerlöslich, die Verbindung des Kaliums mehr als jene des Natriums. Dagegen sind sie unlöslich in Weingeist, und müssen dadurch ausgeschieden werden. Kali und Natron können dadurch aus jeder löslichen Verbindung ausgeschieden, aber nicht von einander getrennt werden.

Man beginnt mit Bereitung des Kieselfluorwasserstoffs, indem man feingepulverten Flussspath mit Glaspulver innig mengt, und in einem geringen gläsernen Kolben, der mit einer doppelt gebogenen Glasröhre versehen ist, mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst. Sand eignet sich nicht so gut als Glaspulver, weil er krystallinisch ist, und von Siliciumwasserstoff nur schwach angegriffen wird. Wohl aber wird zerstossener Feuerstein oder Quarz, den man vorher in einem Töpferofen der stärk-

*) Journ. f. prakt. Chem. 103, 495; Zeitschr. des österr. Apothekervereins 1868, S. 354.

**) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 3, 298.

sten Hitze ausgesetzt hat, leicht angegriffen. Glaspulver überhebt aber allen diesen Schwierigkeiten. Die anzuwendende Glasröhre soll nicht zu enge sein und 8 bis 10 Millimeter im Durchmesser haben.

Um hier richtig zu verfahren, füllt man das Entwicklungsgefäss mit seinen Bestandtheilen, setzt das Auffanggefäss fest an, und giesst auf den Boden desselben eine Schicht Quecksilber, worin man die Spitze des Entwicklungsrohrs eintauchen lässt. Jetzt giesst man Wasser auf das Quecksilber, so dass es nicht in die Glasröhre gelangen kann. Das Quecksilber steigt in dieser Röhre um den $13^1/_2$ Theil von der Höhe des Wassers. Wird nun das Entwicklungsgefäss erhitzt, so sinkt das Quecksilber aus der Röhre und endlich treten Blasen aus dem Quecksilber in das Wasser, anfänglich ohne sichtbare Erscheinung. Allmälig scheiden sich Kieselerdeflocken ab, und wenn das Fluorsiliciumgas später rein kommt, so ist die Ausscheidung der Kieselerde so reichlich, dass sich vollkommene Schläuche von Kieselerde bilden, welche bis an die Oberfläche des Wassers reichen und das Gas unverschluckt in die Luft entweichen lassen. Man muss deshalb den Kieselerdebrei öfter mit einem Holzstäbchen, weniger gut mit einem Glasstabe, umrühren. Will man überhaupt jede vorherige Einmengung von Kali und Natron vermeiden, so hat man das Glasgefäss, worin die Absorption geschieht, warm mit einem dünnen Ueberzuge von Wachs zu überziehen. Die Flüssigkeit lässt man eine Zeit lang bedeckt stehen, und filtrirt sie dann in ein mit Wachs innen bekleidetes Glas oder in eine Guttaperchaflasche.

Die Kieselflusssäure hat die Zusammensetzung $HF, SiFl_2$, und ist in Wasser löslich. Beim Zusammenbringen mit einem Kalisalz tauscht sich das Atom Wasserstoff gegen ein Atom Kalium aus, und es entsteht die Verbindung $KFl, SiFl_2$, welche sich wegen ihrer grösseren Schwerlöslichkeit ausscheidet. In dieser Verbindung ist das Fluorkalium neutral, aber das Fluorsilicium reagirt sauer, und erfordert zu seiner Zersetzung 2 At. einer Base, woraus dann 2 fernere Atome einer neutralen Fluorverbindung und 1 At. Kieselerde entsteht, nach der Gleichung:

$$KFl, SiFl_2 + 2KO = KFl, 2KFl + SiO_2.$$

Die Neutralität entsteht also, weil an die Stelle von 1 At. Silicium 2 At. Kalium treten, und das Silicium, welches mit Fluor sauer reagirt, mit Sauerstoff als Kieselerde keine Reaction hat. Von den 3 At. Fluorkalium, welche entstehen, war nur eins in der zu untersuchenden Verbindung und die beiden anderen sind in der Messflüssigkeit (oder Natron) hinzugebracht worden. Man hat also nur die Hälfte der Cubikcentimeter mit dem vollen Atomgewichte oder die ganze Zahl der CC. mit dem halben Atomgewichte anzuwenden. 1 CC. Normalkali repräsentirt also $\frac{0{,}03911}{2} = 0{,}01955$ Grm. Kalium und $\frac{0{,}04711}{2} = 0{,}02355$ Grm. Kali, ebenso 0,0115 Grm. Natrium und 0,0155 Grm. Natron.

Dieser Umstand vermehrt offenbar die Genauigkeit der Bestimmung, dass man eine doppelt so grosse Menge Messflüssigkeit anzuwenden hat.

Das Verfahren ist also folgendes:

Man löse das gewogene Kalisalz in einer möglichst kleinen Menge Wasser auf, setze eine genügende Menge Kieselflusssäure hinzu, bewirke die vollständige Zersetzung durch Erwärmen, und füge dann ein gleiches Volum 90procentigen Weingeist hinzu, vermische tüchtig, und lasse bedeckt absetzen. Der anfangs kaum sichtbare Niederschlag sammelt sich als eine wenig durchsichtige krystallinische Masse auf dem Boden. Man sammelt es auf einem gut durchlassenden Filtrum, spült die Wände des Gefässes mit einem Gemenge von gleichviel Weingeist und Wasser nach und wäscht mit demselben Gemenge vollständig aus, bis die abfallenden Tropfen nicht mehr auf Lackmuspapier wirken. Das Filtrum bringt man sammt Inhalt in eine Porzellanschale, fügt Lackmustinctur hinzu, und titrirt mit Normal-Aetzkali auf Blau. Da sich das Kieselfluorkalium schwer löst, so springt die blaue Farbe noch öfter zurück, so lange von der Verbindung noch etwas ungelöst am Boden liegt, ähnlich wie beim Titriren von Weinstein. Sie muss also zuletzt dauernd stehen bleiben. Die ausgeschiedene Kieselerde verhindert nicht das genaue Erkennen des Endes.

Stolba hat eine grosse Anzahl Kalibestimmungen in reinen Salzen gemacht, um die Methode zu prüfen, und die Resultate sind sehr befriedigend. Dahin gehören Kaliumplatinchlorid, Chlorkalium, chlorsaures Kali, doppelt chromsaures Kali, Weinstein, Blutlaugensalz, neutrales oxalsaures, salpetersaures, schwefelsaures Kali. In soweit sind die Resultate ganz gut, obgleich man bei vielen dieser Salze, wenn man sicher ist, dass nur Kali vorhanden ist, auch auf andere und einfachere Weise verfahren kann. Der grösste Mangel der Methode besteht darin, dass man auch nothwendig das Natron mit bestimmt, weil das Kieselfluornatrium ebenfalls von Weingeist niedergeschlagen wird. Sie hat also einen entschiedenen Nachtheil gegen die Kalibestimmung mit Chlorplatin oder mit doppelt weinsaurem Natron, da diese das Kali allein fällen. Nun ist aber der Fall, dass Kali und Natron zusammen vorkommen, der allerhäufigste, wie bei Chlorkalium, Salpeter, Pottasche, Basalten, Feldspathen, Phonolithen, Zeolithen, Aschen, Kalidüngmittel und ähnlichen, wo gerade eine leichte und gute Kalibestimmung wünschenswerth wäre. Die Vorschläge Stolba's eine indirecte Analyse einzuleiten, können nicht Platz greifen, weil man entweder nicht wissen kann, ob Kali und Natron allein vorhanden sind, oder weil man die Summe derselben nicht kennen kann. Ist nur eine Säure vorhanden, wie Chlor oder Schwefelsäure, und steht es fest, dass nur Kali und Natron vorliegen, so kann man auch durch die Chlorbestimmung oder die Fällung der Schwefelsäure eine indirecte Analyse einleiten. Will man das Kali allein durch Platin ausscheiden und nachher im Rest das Natron durch Kieselflusssäure, so ist der Nutzen der Methode zu beschränkt.

Die indirecte Analyse ist aber unter allen Methoden die schlechteste,

weil sie die Fehler multiplicirt und aus kleinen Differenzen grosse Resultate herausrechnet.

Es ist somit von der gut ausgesonnenen und durchgeführten Methode wenig Anwendung zu erwarten.

Säuremessung im Harn.

§. 52. Die alkalimetrische Säuremessung der natürlichen sauren Reaction des Harns hat ihre besonderen Schwierigkeiten. Wie wir durch Liebig's Untersuchungen wissen, ist es die Harnsäure, welche einen Theil der Phosphorsäure in Freiheit setzt, und obgleich selbst kaum sauer reagirend, dadurch eine entschieden saure Reaction hervorbringt. Gesunder Menschenharn röthet das Lackmuspapier ganz deutlich und ebenso auch die Lackmustinctur. Es gelingt jedoch nicht, durch Zusatz von Lackmustinctur zum Harne und allmäliges Zutröpfeln von Probekali mit Bestimmtheit den Farbenwechsel zu erkennen, was wesentlich durch die natürliche Farbe des Harns verhindert wird. Es entsteht ein trüber Farbenton, in welchem die neu hinzufallenden Tropfen sich als eine entschieden tiefer gefärbte Stelle zu erkennen geben, und fährt man mit Zutröpfeln fort, bis die ganze Flüssigkeit diesen Farbenton angenommen hat, so hat man längst die Neutralität überschritten, und erhält eine rothes Lackmuspapier stark bläuende Flüssigkeit. Dasselbe findet bei Fernambuk und Campechenholztinctur statt. In der Flüssigkeit selbst kann man das Eintreten der Neutralität nicht so scharf erkennen, dass man nicht nach Beendigung der Operation eine bereits alkalische Flüssigkeit erzeugt hat. Bei allen gefärbten Flüssigkeiten muss man sich des Lackmuspapiers bedienen. Ein solches Papier wird aus einem nicht mit Chlor gebleichten weissen Schreibpapiere durch Ueberpinselung der einen Seite mit einem wässerigen Lackmusauszuge (1 zu 6 Wasser) dargestellt. Ungeleimtes Papier ist entschieden minder gut. Die Flüssigkeit zieht tief hinein, und man sieht doch nur die Wirkung auf der oberen Fläche. Ungeleimtes Papier nimmt schon durch die blosse Befeuchtung mit Wasser einen anderen Ton an.

Wenn das angewendete Papier Chlorbleiche hatte, so wird es nach dem Trocknen fleckig roth.

Das rothe Papier stellt man sich aus dem blauen durch Ueberpinselung mit einer schwachen Säure dar. Sehr zweckmässig ist es, über die blauen Bogen mit dem ausgedrückten sauren Pinsel an einem Lineal ganz gerade Striche zu ziehen, so dass eben so breite Streifen blau stehen bleiben, als der Pinsel roth streicht. Schneidet man nun einen rothen und blauen Streifen in der Mitte mit einer Scheere durch, so erhält man

Streifen, die der Länge nach halb roth und halb blau sind. Diese geben in jeder Flüssigkeit sogleich eine bestimmte Anzeige.

Mit einem solchen Lackmuspapierstreifen prüfe man den Harn auf seine freie Säure. Man messe 50 oder 100 CC. Harn ab, bringe sie in ein offenes Becherglas und tauche eine kleine Feder von einem Feldhuhn oder einem anderen Vogel hinein, sowohl zum Rühren, als um die Striche damit auf Papier zu ziehen. Man ziehe nun zuerst mit der abgestrichenen Feder einen Querstrich über beide Papiere, um die natürliche Reaction des Harns zu sehen. Das blaue wird sogleich roth werden und das rothe unverändert bleiben. Man lässt nun 4 bis 5 Tropfen Aetzkali hinein, rührt um, und streicht mit der Feder wiederum quer über die beiden Farben. Indem man so von 4 zu 4 Tropfen weiter geht, bemerkt man die rothe Färbung allmälig schwächer werden und endlich ganz verschwinden. Man muss die Farbe gleich nach dem Streichen beurtheilen, indem auch die bereits blau gebliebenen Striche nach dem Trocknen roth werden, bekanntlich wegen der im Harne enthaltenen Ammoniaksalze. Sobald der frische Strich mit der Feder blau ist und einige Secunden so bleibt, höre man auf und lese ab. Die erhaltenen Zahlen geben nur den Säuregehalt im Aequivalent von Kali, aber nicht seiner Natur nach an. Allein dies ist bei pathologischen Untersuchungen, wo die saure Reaction des Harns ein Symptom ist, vollkommen genügend. Man erkennt das Ab- oder Zunehmen des Säuregehaltes in Folge eingeschlagener Diät, Bäder oder innerlicher arzneilicher Behandlung.

Nach dem Trocknen des Streifens sind alle Striche auf dem blauen Lackmuspapier entschieden roth geworden, und die letzten auf dem rothen Papiere blau, so dass diese Flüssigkeit scheinbar beide Reactionen zugleich gegeben hat.

Essigäther.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-kali = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkali ist gleich
63. Essigäther . .	$C_8H_8O_4$	88	8,8 Grm.	0,088 Grm.

Der Essigäther wird durch verdünnte und warme Lösungen von ätzenden Alkalien leicht zersetzt, und es gehen essigsaures Alkali und §. 53.

Weingeist daraus hervor. Indem nun ein Theil des Alkalis durch die gebildete Essigsäure gesättigt wird, kann man aus der Bestimmung des nicht zersetzten die Menge des Essigäthers finden. Der Essigäther darf natürlich zu dieser Analyse nicht sauer sein, weil sonst freie Essigsäure als Essigäther in Rechnung käme. Da dieser Körper sehr flüchtig ist, so muss man solche Verfahrungsarten wählen, welche jeden Verlust durch das Wägen und Umgiessen zu vermeiden erlauben. Man verfahre in der folgenden Art.

Ein leichtes leeres Gläschen mit daneben liegendem Korke wird auf einer empfindlichen Wage ins Gleichgewicht gebracht, und von dem zu prüfenden Aether mit einer Pipette 3 bis 5 CC. hineingelassen, dann der Kork aufgesetzt und das Gewicht bestimmt. Wenn die Pipette richtig ist, so geben die Gramme, dividirt durch die Anzahl der CC., bekanntlich das specifische Gewicht. Diese Probe wird nicht zur Analyse genommen, sondern wenn der Essigäther sauer ist, um seine Säure wegzunehmen oder zu bestimmen. Man füge einige Tropfen Lackmustinctur hinzu, welche sich in diesem Falle röthet, und lässt nun aus der Bürette tropfenweise Probekali hinzufliessen, bis der letzte Tropfen blau macht. Wenn man die Tropfen eines CC. zählt, so erhält man in den gebrauchten Tropfen, weniger einen, ein Maass der freien Säure. Man kennt nun das Gewicht von einer bestimmten Anzahl CC. des Essigäthers. Wäre der Essigäther absolut rein, so würden 8,8 Grm. desselben genau 100 CC. Normalkali sättigen, daraus kann man leicht finden, wie viel Normalkali man zu nehmen habe, um selbst im Falle vollkommener Reinheit noch einen Ueberschuss an Kali zu haben. Man kann demnach auf jedes Gramm Aether 12 CC. Normalkali nehmen. Dies lässt man genau aus der Bürette in ein mit Glasstöpsel versehenes Glas fliessen, mit der Vorsicht, den Hals nicht zu benetzen. Nun saugt man wieder Aether in die Pipette, und lässt dieselbe Anzahl CC., als man vorher gewogen hat, in das Kali einlaufen, indem man die Spitze der Pipette eintaucht. Man zieht die Pipette heraus, setzt den Glasstopfen fest auf, und schüttelt einige mal gut um. Anfänglich schwimmt der Aether auf der Kaliflüssigkeit, nach sehr kurzer Zeit verschwinden die trüb machenden Aethertröpfchen und die Flüssigkeit wird ganz klar. Man verbindet den Stopfen mit einer Schnur und stellt die Flasche an einen warmen Ort, oder legt sie in warmes Wasser. Zeit und Wärme können sich vollständig ersetzen, so dass es keine bestimmte Temperatur giebt, bis zu welcher man die Flüssigkeit erwärmen müsse. Nach 1 bis $1^1/_2$ Stunden kann man wieder öffnen, wo dann jede Spur des Geruches nach Essigäther verschwunden ist, sich häufig aber ein Geruch nach Birnäther zeigt, wenn der Aether aus nicht entfuseltem Weingeist bereitet worden ist.

Der zu diesen Versuchen verwendete Aether zeigte sich beim Oeffnen der Flasche vollkommen neutral; auf blauem Lackmuspapier abgetrocknet, machte er einen rothen Fleck. In einem Schüttelgläschen mit einem

gleichen Volum des Wassers geschüttelt, gab er 8 Proc. an das Wasser ab. Das Gläschen fasste 10 CC. Aether und war in 100stel CC. getheilt, so dass man bequem 200stel ablesen konnte.

Ein Stöpselglas, welches bei 14° R. 11,773 Grm. destillirtes Wasser fasste, enthielt bei derselben Temperatur 10,622 Grm. Essigäther. Dies giebt ein specifisches Gewicht von 0,9022.

Von diesem Aether wurden 4,4 Grm. in eine Flasche gelassen, welche 54 CC. Normalkali enthielt, und gleich etwas Lackmustinctur zugesetzt. Nachdem das wohlverschlossene Glas eine Stunde lang warm gestanden hatte, wurde es geöffnet, und es zeigte sich jeder Geruch nach Essigäther verschwunden, dagegen bemerkte man einen deutlichen Geruch nach Birnäther. Die blaue Flüssigkeit wurde mit Normalkleesäure zwiebelroth gemacht, und dazu 6,8 CC. verbraucht. Es wären also 54 — 6,8 = 47,2 CC. Normalkali gesättigt worden. Diese berechnen sich zu 4,1536 Grm. Essigäther = 94,4 Proc.

Die Titrirung des Essigäthers ist keine von den schärfsten alkalimetrischen Operationen, wegen der Gegenwart des essigsauren Alkalis. Kommt nämlich Kleesäure zu dieser Lösung, so wird nach der Sättigung des freien Alkalis das essigsaure zersetzt, und die in Freiheit gesetzte Essigsäure bewirkt die Reaction. Da deren Menge überhaupt gering ist und dieselbe auch nicht stark auf Lackmus wirkt, so erscheint der Farbenwechsel etwas verdunkelt. Sobald die blaue Flüssigkeit einmal violett geworden ist, bleibt sie selbst bei Zusatz von mehreren Tropfen so, und man muss dann mit Kali rückwärts auf Blau gehen.

Allgemeine Bestimmung gebundener Säuren.

§. 54. Diese Bestimmung lässt sich ausführen, wenn die mit der Säure verbundene Basis durch reines oder kohlensaures Alkali vollkommen ausgefällt werden kann. Die alkalische Eigenschaft des normalen reinen oder kohlensauren Alkalis geht in einen in Wasser unlöslichen Körper über und verschwindet dadurch für die Reaction. Die Säure der gefällten Basis verbindet sich mit dem fällenden Alkali und sättigt dieses. Hat man nun einen Ueberschuss von Alkali angewendet, so bleibt nur noch dieser Ueberschuss im Filtrat zu bestimmen, um aus der Menge des gesättigten Alkalis die Säure bestimmt zu haben. Diese Methode rührt ursprünglich von Roucher her und ist in Schwarz's Anleitung zur Maassanalyse, 1853, S. 106 kurz beschrieben. Auch finden sich in der ersten Auflage dieses Werkes mehrfache Anwendungen dieser Methode; unter anderen ist im 2. Thle., S. 157, die Bestimmung der Schwefelsäure im Gyps darauf gegründet, und an dieser Stelle ist deutlich ausgespro-

chen, dass das kohlensaure Natron so viel an Alkalität verloren hat, als der vorhandenen Schwefelsäure entspricht. Später haben Langer und Wawnikiewicz*) diese Methode als von Bunsen vorgeschlagen auf eine Anzahl Salze angewendet.

Das Verfahren ist im Allgemeinen folgendes:

Man löst das gewogene Salz in Wasser auf, und lässt aus einer Bürette reines oder kohlensaures Alkali, je nach der Natur der Basis, hinzu, bis eine deutliche alkalische Reaction eingetreten ist. Man filtrirt, wäscht mit warmem Wasser aus, bis das ablaufende Waschwasser rothes Lackmuspapier nicht mehr bläuet, und bestimmt nun den Ueberschuss des Alkalis mit einer titrirten Säure. Oder kürzer: man fällt das Salz in einer 300 CC. Flasche mit überschüssigem Alkali, füllt bis an die Marke an, schüttelt um, lässt absetzen und zieht mit einer Pipette 100 CC. klar heraus, in welchen man das Alkali bestimmt. Dies 3 mal genommen und vom ganzen Alkali abgezogen, giebt das Maass der Säure. Gewöhnlich macht man die Fällungen in der Siedhitze, um die Niederschläge zu verdichten und leichter zum Absetzen zu bringen. Bei Betrachtung der einzelnen Basen ergiebt sich Folgendes zu bemerken.

1. Die Salze der fixen Alkalien bleiben ausgeschlossen, weil man ein Alkali nicht mit sich selbst fällen kann. Das Ammoniak kann weggekocht werden, und dies leistet genau dasselbe, was eine Filtration thut. Es wurde jedoch auch schon so der Säuregehalt des Salmiaks (1 Aufl. Thl. I., S. 66 und oben S. 94) bestimmt, wie von Langer und Wawnikiewicz (loc. cit. S. 235) die Säure des salpetersauren Ammoniaks, weshalb wir diesen Fall hier übergehen können.

2. Die alkalischen Erden, Kalk, Strontian, Baryt, sind im reinen Zustande in Wasser löslich, können also nicht mit reinem, sondern mit kohlensaurem Alkali gefällt werden. Da die kalt gefällten kohlensauren Erden amorph und in Wasser etwas löslich sind, so müssen die Fällungen in der Siedhitze geschehen. Statt vieler Belege möge eine Analyse hier Platz finden.

2 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum erhielten 18,6 CC. normalkohlensaures Natron und das Filtrat 2,2 CC. Normalsalpetersäure. Es sind also 16,4 CC. gesättigt worden. Diese mit 0,122 multiplicirt, geben 2,0008 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum. Selbstverständlich ist auch die Säure oder das Chlor mit gleicher Schärfe darin bestimmt. Es ist nämlich $0{,}03546 \times 16{,}4 = 0{,}581544$ Grm. Chlor und die Formel fordert 0,5813 Grm. Von den schwefelsauren Erden kann nur der Gyps und der schwefelsaure Strontian (Coelestin) mit kohlensaurem Natron zersetzt werden, der Schwerspath aber nicht.

Bittererdesalze können von reinem und kohlensaurem Alkali gefällt werden; Kalialaun durch kohlensaures Alkali, da gefällte Thonerde in reinem Alkali löslich ist.

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 230 (Februar 1861).

3. Von den Metallsalzen eignen sich folgende zur Bestimmung der Säure nach dieser Methode:

a. Zinkoxydsalze werden siedend, auch um die Bildung von basischen Verbindungen zu verhindern, mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron gekocht; reines Zinkoxyd ist in Kali auflöslich.

b. Kupferoxydsalze, siedend heiss, mit reinem Kali, wobei sich schwarzes wasserleeres Kupferoxyd bildet.

c. Silberoxydsalze werden durch ätzendes Kali zersetzt, sogar Chlorsilber; letzteres aber nicht durch kohlensaures Alkali.

d. Wismuthoxydsalze kochend durch kohlensaures Natron. Es muss eine halbe Stunde gekocht werden (Langer und Wawnikiewicz l. c. S. 235).

e. Nickel und Kobaltoxydulsalze mit kohlensaurem Natron.

f. Bleioxydsalze, auch schwefelsaures und Chlorblei, mit kohlensaurem Natron.

g. Eisenoxydul und Oxydsalze mit reinem und kohlensaurem Alkali in der Siedhitze.

h. Quecksilberchlorid und Chlorür, sowie andere Salze mit reinem Alkali.

i. Manganoxydulsalze kochend mit kohlensaurem Natron.

k. Chromoxydsalze werden durch Kochen mit reinem Kali vollständig zersetzt. In einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron löst sich etwas Chromoxyd auf (H. Rose).

Ohne Zweifel können noch viele andere Salze hierhin gezogen werden, und es ist noch hinzuzufügen, dass, wenn man die Reinheit der Verbindung anderweitig festgestellt hat, in dieser Analyse auch eine Bestimmung der Basis enthalten ist.