

Dritter Abschnitt.

Oxydations- und Reductionsanalysen.

Allgemeines.

- §. 55. Die Oxydations- und Reductionsanalysen bilden einen sehr wichtigen Theil der Maassanalysen, indem dadurch eine Menge von Stoffen quantitativ mit einer Leichtigkeit und Genauigkeit analysirt werden können, wovon die Gewichtsanalyse keine Beispiele hat. Die Erscheinungen der vollendeten Oxydation sind im Allgemeinen so leicht zu erkennen, dass man in den meisten Fällen nicht über einen Tropfen der zuzusetzenden Flüssigkeit im Ungewissen ist. Sauerstoff aufnehmende Stoffe werden direct durch ein Oxydationsmittel von bekannter Zusammensetzung bis zur völligen Oxydation titrirt; Sauerstoff abgebende Körper werden erst durch eine bestimmte, aber überschüssige Menge eines reducirenden Körpers reducirt und dann der überschüssige Theil des Reductionsmittels durch Zusetzen des titrirten Oxydationsmittels bestimmt.

Durch die Bemühungen ausgezeichneter Forscher sind unsere Mittel in diesem Felde zu einer bedeutenden Summe angewachsen, und da mehrere der angewandten Mittel sich auf viele Stoffe in gleicher Art anwenden lassen, so entstehen durch Combination eine solche Menge von Analysen und Methoden, dass unser Reichthum fast verwirrend ist. Allein die Methoden sind nicht alle gleich gut und nicht alle gut. Wir haben also bei der systematischen Behandlung dieses Gegenstandes durchaus nicht alle einmal vorgeschlagenen und angewendeten Mittel in historischer Vollständigkeit mitzutheilen, sondern nur die nach allen Erfahrungen besten Methoden voranzustellen, und die minder guten, in einzelnen Fällen immer noch brauchbaren, gelegentlich zu erwähnen. Zunächst müssen wir die angewendeten Oxydations- und Reductionsmittel einzeln und in ihrer Verbindung kennen lernen und darunter eine passende Auswahl treffen.

Als Oxydationsmittel sind angewendet worden: 1. das übermangansaure Kali (*Chamaeleon minerale*), 2. das Chlor, 3. das Jod, 4. das doppelt chromsaure Kali, 5. das Ferridcyankalium; und als Reductionsmittel: 1. die schweflige Säure, 2. das unterschwefligsaure Natron, 3. Zinnchlorür, 4. Eisenoxydulsalze, 5. Kleesäure, 6. arsenige Säure, 7. arsenigsaures Natron, 8. gelbes Cyaneisenkalium, 9. metallisches Zink, 10. Jodwasserstoff.

Diese Stoffe sind nicht alle gleich an Werth und wir müssen die Eigenschaften hervorheben, welche ihren Werth bedingen. Die vorzüglichsten dieser Eigenschaften sind: 1. leichte Darstellbarkeit im chemisch reinen Zustande, 2. Haltbarkeit in verdünnter Lösung, bei den Reductionsmitteln insbesondere Unempfindlichkeit gegen atmosphärischen Sauerstoff, 3. Deutlichkeit der Enderscheinung, 4. fester, nicht flüssiger oder gasförmiger Zustand, 5. keine hygroskopische Eigenschaft, 6. hohes Atomgewicht.

Wenn man jedes der oben genannten Oxydationsmittel mit jedem der Reductionsmittel in Wechselwirkung bringen könnte, so würden daraus 10×5 oder 50 verschiedene Operationsmethoden hervorgehen. Allein diese Combinationen sind nicht alle möglich, weil einige dieser Paare, wie Jod und Kleesäure, oder chromsaures Kali und Kleesäure, gar nicht auf einander wirken, wenigstens nicht in der Kälte und in verdünnten Lösungen, auch sind diese Combinationen nicht alle nothwendig, indem man mit einigen der besten Combinationen alle nur vorkommenden Fälle der Analyse unterwerfen kann; ja selbst durch diese wenigen Combinationen entstehen eine Menge Doppelmethoden, wodurch man einen und denselben Körper bestimmen kann.

Das Zinnchlorür hat die grossen Erwartungen, die man von ihm anfangs fasste, nicht ganz erfüllt, indem seine Wirkung von der Verdünnung abhängt. Es hat sich aber zu einzelnen Fällen, namentlich zur Bestimmung des Eisenoxydes, als ganz brauchbar bewährt. Zink wird zu Reductionen, aber nicht zu Bestimmungen verwendet. Die besten Combinationen, welche sich vollkommen bewährt haben, und deren wir uns im Verlaufe zu unseren Zwecken bedienen werden, sind die folgenden:

- 1) a. Chamäleon gegen Eisenoxydul mit dem Erkennungszeichen der rothen Farbe.
b. Chamäleon gegen Kleesäure mit demselben Erkennungszeichen.
- 2) Doppelt-chromsaures Kali gegen Eisenoxydul.
- 3) a. Jod gegen unterschwefligsaures Natron mit der Jodstärke-reaction.
b. Jod gegen arsenigsaures Natron ebenfalls mit der Jodstärke-reaction.

Chamaeleon minerale.

Uebermangansaures Kali gegen Eisenoxydul oder Klee säure.

Allgemeines Verhalten.

§. 56. Das übermangansaure Kali ist zuerst von Marguerite*) in die Maassanalyse eingeführt worden. Es stellt im reinen Zustande schwarze, glänzende Nadeln dar, welche sich in Wasser mit wunderschöner violett rother Farbe lösen. Es besitzt eine ungemein stark färbende Kraft, so dass man in durchsichtigen, farblosen Flüssigkeiten gegen weissen Hintergrund die kleinsten Mengen wahrnehmen kann. Auf dieser Eigenschaft und auf jener, dass es an oxydable Körper $\frac{5}{7}$ seines Sauerstoffgehalts abgibt und dann in ein bei dieser Verdünnung farbloses Manganoxydulsalz übergeht, beruht seine Anwendung.

Das übermangansaure Kali krystallisirt ohne Wasser und hat dann die Formel $KO + Mn_2O_7$ und das Atomgewicht 158,25. Da wir uns mit diesem Körper vielfach zu beschäftigen haben, so müssen wir sein Verhalten gegen die meisten Substanzen, mit denen er absichtlich oder zufällig zusammenkommen kann, genau kennen.

Das übermangansaure Kali wird durch starkes Glühen zerstört, indem es 10,8 Proc. Sauerstoff abgibt und sich in ein schwarzes Pulver verwandelt, aus welchem Wasser grünes mangansaures Kali auszieht und 54 Proc. schwarzes Manganoxyd zurücklässt. Die Krystalle verpuffen beim Reiben mit Phosphor, stärker beim Erhitzen, mit Schwefel schwächer als mit Phosphor, mit Kohle aber gar nicht durch Reiben, wohl aber durch Erhitzen, indem die Kohle wie Zunder verglimmt.

Starke Säuren zersetzen das übermangansaure Kali; die ausgeschiedene Säure hat dieselbe Farbe wie das Salz in Lösung, allein sie zerfällt nun durch Selbstentmischung bald. Die wässerige Lösung des Salzes mit Salpetersäure oder Schwefelsäure gekocht, entwickelt reichlich Sauerstoffgas, während Manganoxyd niederfällt.

Es interessirt uns aber am meisten das Verhalten des Salzes in der gewöhnlichen Temperatur und in verdünnter Lösung zu anderen Stoffen, da wir es nur so angewendet sehen. Die Krystalle lösen sich in 16 Thln. Wasser von 15° C. mit hochpurpurrother Farbe. Zusatz von concentrirter

*) *Annal. de Chim. et de Phys.* 18, 244.

Kalilösung verwandelt die Farbe in Grün, Verdünnung und Zusatz von etwas Säure bewirkt wieder die rothe Farbe.

Verdünnte Schwefelsäure zerstört das Salz nicht. Die rohe englische Schwefelsäure enthält nichts, was das Salz verändert. Man kann sich deshalb dieser Säure zur Versetzung der zu prüfenden Flüssigkeiten bedienen. Da das gewöhnliche Salz einen Ueberschuss an freiem Alkali hat, das durch Zersetzung gebildete Manganoxydul aber nur in saurer Lösung existiren kann, so muss der zu prüfende Körper einen bedeutenden Ueberschuss an freier Säure besitzen. Ohne diese Vorsicht schlägt sich braunes Manganoxyd nieder, dieses nimmt der Flüssigkeit die Durchsichtigkeit und trübt die Erscheinung in einer Weise, die das Erkennen des Endes der Operation unmöglich macht. Es ist in allen Fällen die freie Uebermangansäure, welche die Zersetzungen bewirkt. Wenn sich einmal durch zu starke Concentration und durch zu wenig Säure die Flüssigkeit getrübt hat, so ist es nicht mehr thunlich, durch Zusatz von Säuren wieder Klarheit hervorzubringen, besonders wenn die Flüssigkeit, wie bei der Braunsteinanalyse, schon Manganoxydulsalz enthielt. Die Trübung bei eisenoxydhaltigen Flüssigkeiten kann durch Zusatz von Säuren leicht weggenommen werden.

Die Salzsäure wird bei starker Concentration schon in gewöhnlicher Temperatur, bei geringerer Concentration in höherer Temperatur zersetzt, indem Chlor frei wird. Verdünnte kalte Salzsäure zersetzt das Salz nicht gleich, insbesondere nicht in jener kurzen Zeit, welche zur Vollendung einer Analyse nothwendig ist. Wenn die zu behandelnde Flüssigkeit Salzsäure enthält, wie die Lösungen der Eisenerze, oder wenn sie Schwefelsäure enthält, welche aus dem im gewöhnlichen Chamäleon (nach seiner Bereitung mit chlorsaurem Kali) enthaltenen Chlorkalium Salzsäure in Freiheit setzt, muss man immer eine starke Verdünnung und Abkühlung bis mindestens zur Wärme des Blutes eintreten lassen. Da bei den meisten Stoffen, mit Ausnahme der Kleesäure, die Entfärbung des Salzes augenblicklich und in jeder Temperatur eintritt, so ist es zweckmässig, die Flüssigkeiten bis zur gewöhnlichen Temperatur abzukühlen. In jedem Falle hat man aber durch den Geruch zu prüfen, ob sich Chlor entwickelt hat. In diesem Falle ist die Analyse als unrichtig anzusehen, indem nun auch von dem Salze ein Theil durch die Salzsäure zerstört worden ist, welche nicht gemessen werden soll. Oefters ist jedoch bemerkt worden, dass selbst bei Wahrnehmung eines leichten Chlorgeruches die Analyse ganz dieselben Zahlen gegeben hat, als wenn er auch vermieden war. Wenn man also genöthigt ist, Salzsäure zuzufügen, um die Flüssigkeit sauer zu machen, so versäume man nicht, immer stark zu verdünnen.

Reine Salpetersäure in starker Verdünnung zersetzt das Chamäleon nicht, ebensowenig salpetersaure Salze in Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn aber die kleinste Spur einer niederen Oxydationsstufe des Stickstoffs vorhanden ist, so findet Entfärbung statt. Verdünnt

man die rauchende gelbe Salpetersäure mit Wasser bis zur Farblosigkeit, so entfärbt sie dennoch das Chamäleon; nur längeres Kochen kann sie von diesen Stoffen, Stickoxyd, salpetrige Säure, in der Art befreien, dass sie auf das Chamäleon nicht mehr zerstörend wirkt. Man wird jedoch niemals in die Lage kommen, Salpetersäure zu den zu prüfenden Körpern zuzusetzen, da sie selbst oxydirend wirkt und demnach den Zustand des Körpers bereits vor der Analyse verändert hätte.

Aetzendes Ammoniak zu verdünntem Chamäleon gesetzt, entfärbt dasselbe nicht, ebensowenig Ammoniaksalze, welcher letztere Fall der allein mögliche ist, da die zu prüfenden Flüssigkeiten alle stark sauer sein müssen. Die Gegenwart von Ammoniaksalzen hindert also nicht die Anwendung des Chamäleons.

Die bis jetzt erwähnten Stoffe sind nur nebenbei, als Lösungsmittel, und einer derselben immer vorhanden. Die eigentlich zu prüfenden Stoffe sind meistens Metalle in Lösung, welche zwei Oxydationsstufen haben, von denen die niedere das Chamäleon zerstört, die höhere aber nicht, wie bei Eisen, Zinn, Kupfer. Es ist also das Chamäleon das Maass des Sauerstoffs, welcher nothwendig ist, das Metall von der niederen auf die höhere Oxydationsstufe zu erheben, und indem man die Natur des Metalls und seiner Oxyde, sowie die Stärke des Chamäleons vorher kennt, kann man die Zusammensetzung oder den Gehalt an Metall finden.

1. Eisen. Die sauren Oxydulsalze des Eisens und das entsprechende Chlorür entfärben das Chamäleon, welches denselben zugesetzt wird, augenblicklich. Der rothe Strahl der Lösung verschwindet beim Umschwenken wie ein abgebrochener Stab in der Eisenlösung. Die rothen Stellen werden bei fortdauerndem Zusatze immer grösser, ehe sie verschwinden, bis plötzlich eine licht rothe Färbung die ganze Flüssigkeit durchdringt. Die Lösungen des Eisenoxyds oder Chlorids sind wirkungslos.

2. Zinn. Zinnchlorür entfärbt eben so rasch wie die Eisenoxydulsalze das Chamäleon, und unter denselben Erscheinungen. Zinnoxysalze sind wirkungslos.

3. Kupfer. Saure Kupferoxydulsalze entfärben eben so wie die beiden zuerst genannten Metalle das Chamäleon. Es entsteht aus dem farblosen Oxydulsalz ein blaues Oxydsalz, welches die Erscheinung ein wenig trübt. Kupferoxydsalze sind wirkungslos.

4. Zink hat nur eine Oxydationsstufe, ist also wirkungslos gegen Chamäleon. Da sich bei der Desoxydation der Eisenoxydsalze immer ein Zinksalz bildet, so ist dies Verhalten zu beachten.

5. Mangan. Stark verdünnte und gut angesäuerte Lösungen von Manganoxysalzen wirken, ungeachtet das Mangan noch höhere Oxydationsstufen hat, nicht auf das Chamäleon. Der erste Tropfen färbt rosenroth und die Farbe bleibt lange stehen.

Neutrale Lösungen von Manganoxydulsalzen geben mit dem Chamäleon, unter Entfärbung desselben, einen braunen flockigen Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat, der sich in überschüssiger Säure nicht leicht löst, es sei denn in Salzsäure bei Erwärmung unter Chlorbildung.

Saure Lösungen von Manganoxydul, die aber nicht sehr verdünnt sind, werden anfangs von Chamäleon gefärbt; nach einiger Zeit tritt Entfärbung ohne Trübung ein; bei mehr Zusatz von Chamäleon nimmt die Flüssigkeit eine bräunliche Farbe an, in der man einen Ueberschuss von Chamäleon nicht mehr erkennen kann, und nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit trüb. Diese Erscheinung ist jedoch viel zu unklar, um darauf eine Bestimmung des Manganoxyduls gründen zu können. Auch ist sie falsch, weil in dem Manganhyperoxydhydrat noch Sauerstoff enthalten ist, der durch Reduction auf Oxydul hätte verwendet werden sollen. Man hat also festzuhalten, dass bei Gegenwart von Manganoxydulsalzen, wie bei der Braunsteinanalyse, durch starke Verdünnung und starke Ansäuerung jede Wirkung des Oxyduls verhindert werden muss.

6) Schweflige Säure, Schwefelwasserstoff entfärben augenblicklich. Man macht jedoch davon keinen Gebrauch, da man in der Jodlösung ein weit besseres Bestimmungsmittel dieser Körper hat.

7) Verdünnte, mit Salpetersäure angesäuerte Quecksilberoxydulsalze entfärben augenblicklich, Sublimat und Quecksilberoxydsalze nicht. Quecksilberoxydulsalze fallen jedoch aus dem Chlorkalium des Chamäleons Quecksilberchlorür, welches sich sehr lange als unlöslich der ferneren Wirkung des Chamäleons entzieht.

8) Mit Salpetersäure angesäuerte Bleioxydsalze entfärben nicht.

9) Viele organische Stoffe in verdünnter, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung, wie Weingeist, Weinsäure, Essigsäure, entfärben nicht sogleich. Man hat jedoch grundsätzlich alle organischen Stoffe fern zu halten, was keine Schwierigkeit hat.

10) Eigentliche Neutralsalze, Salpeter, die schwefelsauren Salze von Kali, Natron, Bittererde, Zinkoxyd, Kupferoxyd, die Chloride von Kalium, Natrium, Baryum, Calcium, das phosphorsaure Natron wirken gar nicht auf das Chamäleon; unlösliche oder ungelöste Stoffe werden damit niemals zusammengebracht.

11) Kleesäure zersetzt in der Kälte die Chamäleonflüssigkeit. Das Nähere darüber weiter unten.

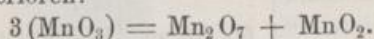
Bereitung des Chamäleons.

§. 57. Dieses Salz wird nach der von Wöhler angegebenen Methode aus Braunstein, Kalihydrat und chlorsaurem Kali bereitet. Zuerst muss man sich einen sehr reinen strahligen Braunstein, Pyrolusit, in feinsten Form verschaffen. Beim Zusammenschmelzen der Stoffe ist es wichtig, dass nicht der Braunstein und das chlorsaure Kali sich zuerst berühren, ehe das Aetzkali dabei und innig gemengt ist, weil der Braunstein schon bei sehr niederen Temperaturen aus dem chlorsauren Kali Sauerstoff austreibt. Es muss also zuerst das Aetzkali und das chlorsaure Kali innig gemischt sein. Dies kann allerdings durch Auflösen geschehen. Weil aber das Aetzkali schon zum ersten Male mit Mühe eingedampft worden ist, so ist es zweckmässiger, eine frisch bereitete Kalilauge, in der man durch Abdampfen einer kleinen gewogenen Menge den Gehalt an Kalihydrat bestimmt, sogleich mit dem chlorsauren Kali und dem Braunstein vermischt, zur Trockne einzudampfen und das trockne Gemenge in einem hessischen Tiegel oder gusseisernen Grapen mit Stiel zu glühen. Das Schmelzen kann in einem gusseisernen Stielpfännchen oder in einem gewöhnlichen Tiegel geschehen.

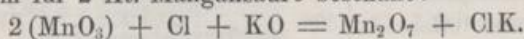
Was die anzuwendenden Mengen der einzelnen Stoffe betrifft, so giebt Pelouze 2 Theile Braunstein, 2 Theile Kalihydrat und 1 Theil chlorsaures Kali an. Gregory wendet 8 Theile Braunstein, 10 Theile Kalihydrat und 7 Theile chlorsaures Kali an und ermittelte dies Verhältniss aus der Bedingung von 3 At. Braunstein, 3 At. Kalihydrat und 1 At. chlorsaurem Kali. Dies Verhältniss giebt ein vortreffliches Präparat und eine sehr schöne Ausbeute.

Hat man das Aetzkali bereits in fester Form, so schmilzt man dasselbe mit dem chlorsauren Kali zusammen und fügt dann den gepulverten Braunstein hinzu. Durch die Bildung des mangansäuren Kalis wird das Hydratwasser des Aetzkalis disponibel und es findet ein lebhaftes Kochen statt. Man rührt mit einem eisernen Spatel um. In dem Maasse, als die schmelzbaren Salze, chlorsaures Kali und Kalihydrat, zerstört werden, wird die Masse bröcklich und das Geräusch von dem entweichenden Wasser hört immer mehr auf. Man giebt nun etwas stärkeres Feuer, dass die Wände des Tiegels oder der Boden des Pfännchens dunkelroth glühen, und rührt immer um, damit nicht einzelne Theile am spitzen Ende des Tiegels überhitzt werden. Da auch das mangansäure Kali durch sehr starkes Glühen zersetzt wird, so ist solches zu vermeiden. Nachdem die ganze Masse schwach glüht und ein bröckliches Gemenge bildet, hebt man den Tiegel oder Grapen aus dem Feuer und schüttet die heisse lockere Masse aus demselben in eine kupferne oder eiserne Pfanne. Nach dem Erkalten im Tiegel würde sie wieder fest werden und

mit Hammer und Meissel mühsam herausgenommen werden müssen. Man kann in demselben Gefässe sogleich eine zweite Schmelzung vornehmen. Die Salzmasse stösst man zu einem groben Pulver und schüttet sie in eine geräumige mit Glasstöpsel verschliessbare Flasche, und giesst darauf die 20- bis 30fache Menge kaltes Brunnenwasser. Man befördert die Auflösung durch Umschütteln. Die entstandene Lösung ist anfänglich grün von mangansaurem Kali. Durch blosses Verdünnen mit Wasser wird sie schön roth, da Wasser wie eine schwache Säure wirkt: $3 \text{MnO}_3 = \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{MnO}_2$; Uebermangansäure löst sich, und Manganhyperoxydhydrat fällt zu Boden. Unterdessen enthält die so bereitete Chamäleonlösung immer noch ansehnliche Mengen Mangansäure, die sich in der Farbe durch einen Stich ins Blaue zu erkennen giebt. Indem sich die Mangansäure allmählig zersetzt und Manganhyperoxyd absetzt, verändert sich der Titre der Lösung und die Wände der Gefässe und Büretten beschmutzen sich mit einem braunen Anfluge. Statt aller der verschiedenen Methoden, die Mangansäure durch heisses Wasser, Kohlen- säure oder Schwefelsäure zu zersetzen, kann jetzt nur mehr die vortreffliche von Städeler angegebene Umwandlung durch Hineinleiten von Chlorgas zur Anwendung kommen, denn sie giebt nicht nur rascher, sondern auch in grösserer Menge ein vollkommen reines Product. Wird die Mangansäure durch sich selbst in Uebermangansäure umgesetzt, so geht $\frac{1}{3}$ derselben ganz verloren:



3 At. Mangansäure geben 1 At. Uebermangansäure und 1 At. Manganhyperoxydhydrat, welches niederfällt. Bei Anwendung von Chlor wird durch das Chlor Kali oder Wasser zersetzt, und das fehlende Atom Sauerstoff von diesem für 2 At. Mangansäure beschafft:



Man zieht also die kalt bereitete grüne Auflösung durch einen Heber in eine reine Flasche und giesst von neuem wenig Wasser auf den Rückstand, lässt absetzen, und vereinigt die so erhaltenen Flüssigkeiten. Nun wird reichlich Chlor in die grüne Lösung geleitet, welches augenblicklich wirkt, und die an den Wänden hangende grüne Lösung sogleich in Roth umwandelt. Sobald die Farbe lebhaft roth geworden ist, lässt man absetzen, giesst die concentrirte Lösung in eine Porzellanschale und dampft stark ein. Nach dem Erkalten erhält man eine reichliche Krystallisation von übermangansaurem Kali in schwarzen glänzenden Krystallen. Die letzten Auslaugeflüssigkeiten von der Rohmasse behandelt man in ähnlicher Weise und gewinnt daraus neue Mengen Salz; ebenso aus der Mutterlauge, welche zuletzt noch immer stark gefärbt ist, aber alles Chlorkalium, Kieselerde etc. enthält. Die Krystalle müssen einmal umkrystallisirt werden, um ganz rein zu sein. Bei dieser Methode erhält man nicht nur $\frac{1}{3}$ mehr Product, sondern auch dieses mit leichter Mühe, weil man nicht so stark zu verdünnen braucht, um den Farbenwechsel zu bewirken, und deshalb die Eindampfung auch viel rascher beendigt ist.

Es kann deshalb auch nur mehr von der Anwendung des reinen Salzes die Rede sein, und wir verstehen dasselbe unter dem Ausdruck Chamäleon, um das sesquipedale Wort „übermangansaures Kali“ zu entbehren.

Die Auflösung dieses Salzes in reinem destillirtem Wasser ist ungemein haltbar, und aus diesem Grunde kann man die Lösung sogar im Atomverhältniss vornehmen.

Das übermangansaure Kali krystallisirt wasserleer und hat in diesem Zustande die Formel Mn_2O_7, KO und das Atomgewicht 158,11. Bei seiner Reduction durch Eisenoxydul oder Kleesäure geht es in $2 MnO$ über, giebt also 5 At. Sauerstoff ab. Diejenige Menge, welche 1 At. Sauerstoff abgiebt, ist $\frac{1}{5}$ At. = 31,62 Grm., und diejenige Menge Eisen, welche 1 At. Sauerstoff aufnimmt, ist das Oxydul von 56 Grm. Eisen oder 392 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak, von 1 At. = 63 Grm. krystallisirter Kleesäure.

Wenn wir nun in Bezug auf Oxydation diejenige Flüssigkeit normal nennen, welche im Liter 1 At. = 8 Grm. Sauerstoff aufnimmt oder abgiebt, so haben wir folgende Lösungen:

	Mit Grammen Substanz im Liter		
	für Normal	f. $\frac{1}{10}$ Normal	f. $\frac{1}{100}$ Normal
Uebermangansaures Kali	31,62 Grm.	3,162 Grm.	0,3162 Grm.
Schwefelsaures Eisen- oxydul-Ammoniak . . .	392 "	39,2 "	3,92 "
Metallisches Eisen . . .	56 "	5,6 "	0,56 "
Krystallisirte Kleesäure .	63 "	6,3 "	0,63 "

Wenn es sich bloss um Eisenbestimmung handelt, so gebraucht man eine empirische Eisenlösung mit 10 Grm. Eisen als Oxydul im Liter, also 0,010 Grm. Eisen in 1 CC. Dieselbe stellt man dar, wenn man 10,03 Grm. Eisendraht (die Decimale wegen des Kohlenstoffgehaltes) in Schwefelsäure löst und zu 1 Liter verdünnt, oder einfacher, wenn man 70 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul löst, mit etwas Schwefelsäure zersetzt und zum Liter anfüllt.

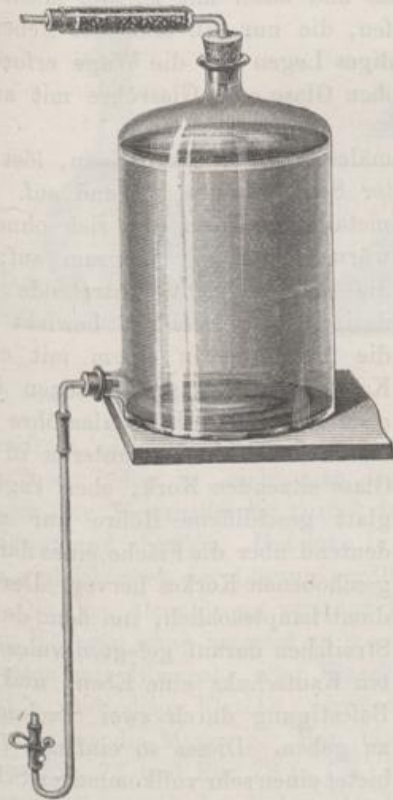
Dieser entspricht genau eine Chamäleonlösung mit $\frac{10 \cdot 31,62}{56}$
= 5,646 Grm. krystallisirten übermangansauern Kalis im Liter.

Titrestellung des Chamäleons.

Die im vorigen Capitel aufgestellten Titreflüssigkeiten sind frisch §. 58. und aus reinen Stoffen bereitet, vollkommen übereinstimmend, und gleiche Volumina der Chamäleonlösung einerseits und der drei anderen Flüssigkeiten andererseits heben sich genau auf. Die Haltbarkeit dieser Flüssigkeiten lässt aber zu wünschen übrig.

Die Eisenoxydullösungen bewahrt man unter Petroleum mit Ausflussröhre in einer Flasche mit Tubulus am Boden. Die Petroleumschichte kann 10^{mm} hoch sein. Die Flüssigkeit behält ihre Zusammensetzung sehr lange.

Fig. 73.



Aufbewahrung der Eisentitreflüssigkeit.

Zur Titrefeststellung des Chamäleons lässt man 10 oder 20 CC. in eine Pipette aufsteigen, indem man den Quetschhahn öffnet.

Die Kleesäurelösung bewahrt man vor Licht geschützt. Es ist dieselbe, die auch schon in der Alkalimetrie angewendet wurde.

Die Lösung des reinen übermangansauren Kalis ist ebenfalls sehr haltbar, aber doch nicht absolut. Hat man dafür Sorge getragen, dass sie vollkommen klar in die Flasche kam, so sieht man daran, wenn sie noch keinen Bodensatz gebildet hat, dass sie noch richtig ist. Sollte sie aber durch längeres Stehen trüb geworden sein, oder überhaupt den Verdacht einer Veränderung gegen sich haben, oder wenn man absolute Sicherheit haben will, so muss

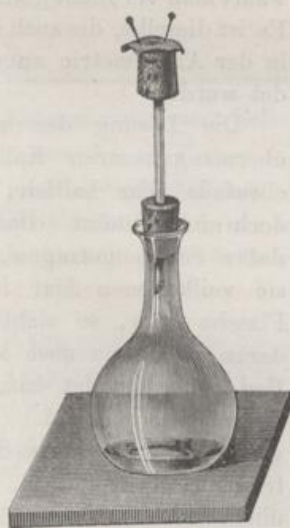
man von neuem den Titre nehmen und zur Wage zurückkehren, falls die Gegenflüssigkeiten (Eisen und Kleesäure) ebenfalls lange gestanden haben.

1. Mit metallischem Eisen.

Man wählt dazu einen dünnen, möglichst biegsamen und rostfreien Eisendraht, dessen man sich zum Verbinden der Flaschen bedient. Je weicher der Draht nach dem Ausglühen ist, desto kohlenfreier ist er. Der starre, stahlartige Klaviersaitendraht soll nicht genommen werden. Man streckt ein gutes Stück dieses Drahtes aus, zieht es einigemal durch Schmirgelpapier durch, und wägt ein Stück ab, entweder im System 0,56 Grm. oder empirisch 0,1 bis 0,3 Grm. Nachdem man die feinste Substanzenwage mit kleinem Balken zurecht gestellt und mit den Gewichten belastet hat, schneidet man mit der Drahtscheere ein Stück Draht ab und bringt es mit der Scheere und zuletzt mit der Feile ins Gleichgewicht. Man hat jetzt die Länge des Drahtes und kann mit leichter Mühe eine ganze Zahl gleicher Drähte abkneifen, die nur ein einfaches Nebeneinanderhalten, Abkneifen und einmaliges Legen auf die Wage erfordern. Dieselben bewahrt man in einem hohen Glase oder Glasröhre mit aufgeschriebenen Gewichte.

Um eine Titrestellung des Chamäleons zu bewerkstelligen, löst man ein solches Drahtstück in verdünnter Schwefelsäure kochend auf. Das

Fig. 74.



Lösung des Eisendrahts.

metallische Eisen löst sich ohne Erwärmen nur sehr langsam auf; um die hierbei leicht eintretende Oxydation zu vermeiden, bewirkt man die Auflösung in einem mit einem Kautschukventil geschlossenen Gläschen (Fig. 74). Eine Glasröhre geht luftdicht durch den unteren in dem Glase sitzenden Kork; oben ragt die glatt geschliffene Röhre nur unbedeutend über die Fläche eines darüber geschobenen Korkes hervor. Derselbe dient hauptsächlich, um dem dünnen Streifen darauf gelegten vulcanisirten Kautschuks eine Ebene und eine Befestigung durch zwei Stecknadeln zu geben. Dieses so einfache Ventil bietet einen sehr vollkommenen Schluss von aussen nach innen, während es von innen nach aussen die Gase und

Dämpfe entweichen lässt. Wenn man die Säure zum Kochen erhitzt, so entweicht das Wasserstoffgas mit den Wasserdämpfen unter dem Ventil her. Setzt man das Glas nach geschehener Auflösung von der Flamme ab, so legt sich die Platte fest auf die Glasröhre und gestattet der Luft keinen freien Zutritt. Wenn man nach mehreren Minuten auf die Flasche

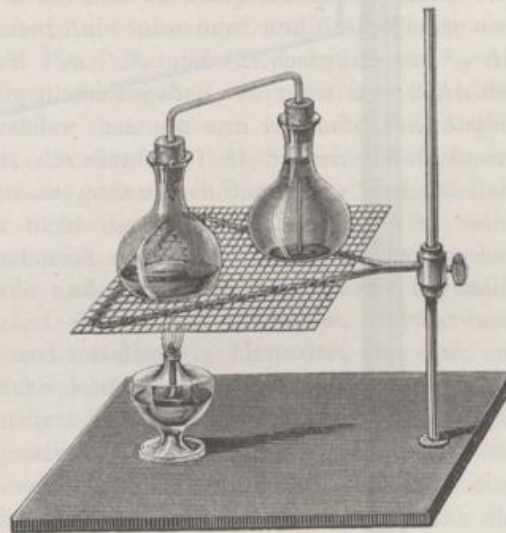
bläst, so fängt die Flüssigkeit wieder an im Vacuum zu kochen. Eine andere von Krönig angegebene Form des Ventils ist in Fig 75 gezeichnet und wird weiter unten bei Salpetersäure beschrieben werden. Man kann sich auch einer schief liegenden Proberöhre zum selben Zwecke bedienen. Sehr passend bedient man sich auch des in Fig. 76 dargestellten aus zwei Flaschen bestehenden Apparates. Die Flasche, welche den

Fig. 75.



Lösung des Eisendrahts.

Fig. 76.



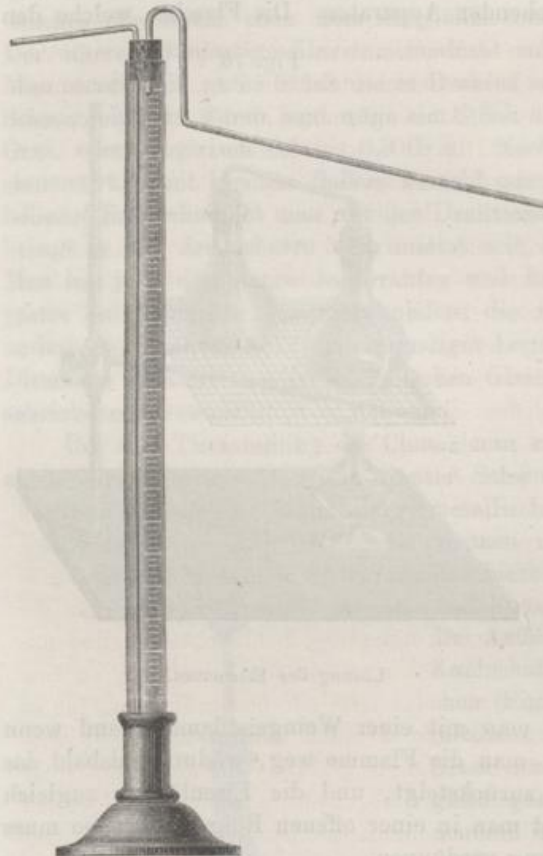
Lösung des Eisenerzes.

Eisendraht enthält, erhitzt man mit einer Weingeistflamme, und wenn aller Draht gelöst ist, zieht man die Flamme weg, wodurch alsbald das Wasser der Vorlageflasche zurücksteigt, und die Eisenlösung zugleich verdünnt und abkühlt. Hat man in einer offenen Röhre gelöst, so muss man sogleich nach der Lösung verdünnen.

Die Chamäleonlösung verträgt keine Berührung mit festen organischen Körpern ohne zersetzt zu werden. Man bedient sich deshalb der Büretten mit Blaserohr oder Blasekugel. Die Eisenlösung bringt man in eine weithalsige Flasche, verdünnt sie stark mit kaltem Wasser und beginnt nun die Messung. Man lässt die Chamäleonlösung aus den Büretten Fig. 77 und Fig. 78 (a. f. S.) im Strahl in die Eisenlösung fließen, während man mit der linken Hand die Flasche am Halse hält und umschüttelt. So lange die rothe Farbe noch rasch verschwindet, kann man im Strahl einfließen lassen; sobald aber die gefärbten Stellen grösser werden, tröpfelt man vorsichtig und schwenkt zwischen jedem Zusatz bis zum vollständigen Verschwinden der Farbe um, ehe man einen neuen Zusatz giebt. Ein Tropfen Chamäleon über das Bedürfniss färbt den ganzen Inhalt der Flasche licht rosenroth. Man liest nun, indem man

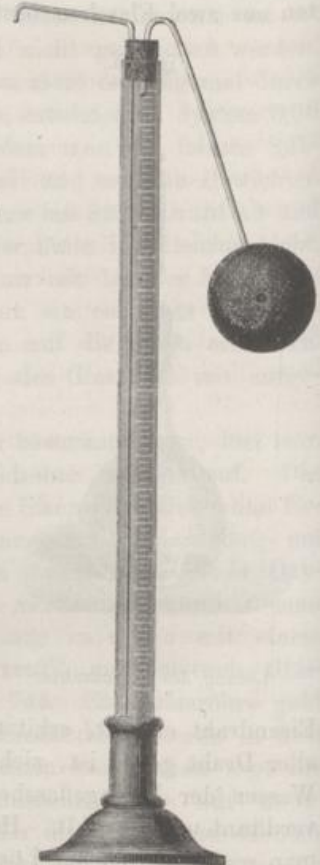
die Bürette aufrichtet, die verbrauchten CC. ab und notirt dieselben mit dem Datum des Tages und Monats auf ein aussen an die Flasche aufgeklebtes Papier. Wenn man die rothe Farbe nach vollständigem Vermi-

Fig. 77.



Handbürette mit Blaserohr.

Fig. 78.



Stehbürette.

schen einmal hat bleiben gesehen, so ist der Versuch beendet. Es schlägt nichts, dass die rothe Farbe nach einiger Zeit wieder verschwindet. Es ist dies nur Folge der Anwesenheit kleiner Mengen organischer Stoffe bei der grossen Verdünnung, während sie gleichzeitig mit Eisenoxydul nicht eine Secunde lang bestehen kann.

2. Mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak.

Die jedesmalige Lösung von Eisendraht in Schwefelsäure dauert gewöhnlich $\frac{1}{4}$ Stunde. Um dieser Mühe überhoben zu sein, bedient man

sich eines Eisenoxydul-Salzes von constanter Zusammensetzung. Der gewöhnliche Eisenvitriol ist dazu nicht zu gebrauchen, weil er in seinen sehr zerbrechlichen Krystallen Mutterlauge einschliesst und manchmal aus nicht bekannten Ursachen sich oxydirt und gelb wird. Dagegen bedient man sich mit grossem Vortheil des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks, welches Salz mit grosser Leichtigkeit chemisch rein dargestellt werden kann, und sich dann in offenen Gefässen unbestimmt lange ohne alle Veränderung aufbewahren lässt. Dieses Salz besteht aus 1 At. schwefelsaurem Eisenoxydul, 1 At. schwefelsaurem Ammoniumoxyd und 6 At. Wasser und hat demnach das Atomgewicht 196. Da aber Eisenoxydul nur $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff aufnimmt, um in Oxyd überzugehen, so muss man 2 At. des Salzes oder 392 anwenden, welches demnach sein volumetrisches Aequivalent gegen 63 Kleesäure ist, die ebenfalls 1 At. Sauerstoff aufnehmen.

Das Salz lässt sich rein nur aus ganz reinen Bestandtheilen herstellen, und die Krystallisation giebt nicht die geringste Sicherheit für seine Richtigkeit, weil die dem Ammoniak und dem Eisenoxydul isomorphen Basen Kali, Zinkoxyd, Bittererde und ähnliche immer fort mit krystallisiren. Man stelle sich also zuerst einen reinen hellblauen, nicht grünen Eisenvitriol aus Schwefelsäure und metallischem Eisen dar, und dann ein schwefelsaures Ammoniak aus Schwefelsäure und kohlsaurem Ammoniak, allenfalls das letztere bei gehöriger Sorgfalt aus Schwefelsäure und Salmiak. Beide Salze müssen krystallisirt sein. Man wäge nun 1 At. Eisenvitriol (139 Theile) und 1 At. schwefelsaures Ammoniak (66 Theile) einzeln ab, löse sie einzeln in möglichst wenigem Wasser, während man die Lösungen auf 60° bis 70° C. erwärmt, und giesse beide Flüssigkeiten unter der Voraussetzung, dass sie klar seien, sonst mit Filtration, in eine Porzellanschale. In dieser rührt man das Gemisch beständig um, bis es erkaltet ist. Ein Zusatz von wenigen Tropfen Schwefelsäure ist vortheilhaft, um jede Oxydation zu beseitigen. Während des Erkaltens setzt sich reichlich ein hellblaues Krystallmehl ab, welches man am folgenden Tage auf einem Glastrichter mit Baumwollenpausch sammelt und mit einer Centrifugalmaschine trocken schwingt; ohne eine solche Maschine aus freier Hand an einem Bindfaden nach Art einer Schleuder. Man lässt auf Filtrirpapier an einem mildwarmen Orte trocknen, bis das krystallinische Pulver sich fast wie feinkörniges Jagdpulver verhält.

Es muss von einem trocknen Papiere, aus einem trocknen Uhrglase ganz ablaufen, ohne das kleinste Körnchen sitzen zu lassen. Dieses Salz hat eine angenehme arithmetische Eigenschaft. Es enthält in 196 Theilen 28 Eisen, welches genau $\frac{1}{7}$ des ganzen Gewichtes ausmacht. Man kann also ohne weiteres den Werth jeder Menge Eisen in diesem Salze und umgekehrt ausdrücken.

In Procenten berechnet sich der Eisengehalt zu 14,286 Proc. Eine auf volumetrischem Wege gemachte Bestimmung ergab 14,35 Proc. Eisen, was von der theoretischen Zahl nur innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler abweicht. Um ein Salz auf die Richtigkeit seiner Zusammensetzung

zung zu prüfen, hat man 1 Theil Eisendraht in Säure gelöst und 7 Theile Salz, ebenfalls in Säure gelöst, einzeln mit demselben Chamäleon abzumessen, wo beide gleichviel davon entfärben müssen.

Das Doppelsalz mit schwefelsaurem Kali ist nicht so haltbar, wie das Ammoniaksalz, indem es eher verwittert, und hat auch nicht das einfache Zahlenverhältniss zu reinem Eisen.

Der Kürze wegen wird das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak häufig Eisendoppelsalz genannt werden. Die Titrestellung geschieht damit, wie bei gelöstem Eisendraht.

3. Mit Kleesäure.

Die Anwendung der Kleesäure als reducirendes Mittel dem Chamäleon gegenüber rührt von Hrn. Dr. Hempel, früherem Assistenten von Liebig, her. Die Kleesäure kann wie das Eisendoppelsalz einfach in Säure gelöst werden. Man muss natürlich ihrer richtigen Zusammensetzung gewiss sein, was in ihren durchsichtigen, trocknen, harten Krystallen und möglichst vollkommener Flüchtigkeit begründet liegt. Zur Titrestellung ist es sicherer, die Kleesäure jedesmal abzuwägen und sich dabei keiner Lösung zu bedienen, die man aus Büretten nicht so sicher ablaufen lassen, als die Menge der Säure auf der Wage bestimmen kann.

Man wäge genau die Kleesäure (etwa 0,63 Grm.) ab, löse sie in viel Wasser, dem man eine ziemliche Menge Schwefelsäure zufügt, erwärme das Ganze auf 35° bis 40° C. und setze allmählig das Chamäleon aus der auf 0 angefüllten Bürette hinzu. Anfänglich steht die rothe Farbe eine Zeit lang und verschwindet erst nach einiger Zeit. Bei grösserer Concentration und bei mehr Schwefelsäurezusatz verschwindet sie rascher, als im entgegengesetzten Falle. Wenn keine Salzsäure vorhanden ist, kann man etwas höher erwärmen, ohne das Resultat zu ändern. Bei Gegenwart von Salzsäure würde sich bei Erwärmung Chlor entbinden. Ist das erste mal Entfärbung eingetreten, so geschieht dies nachher immer geschwin- der. Die durch das Chamäleon bewirkte rothe Färbung geht in Braun- roth, dann in liches Braun, Gelb und endlich ins Farblose über. Gegen Ende geht dieser Uebergang immer rascher vor sich, und die Flüssigkeit wird zwischen jedem Zusatz, wenn sie nur stark verdünnt und genügend sauer war, wieder vollkommen farblos, bis endlich die rosenrothe Färbung stehen bleibt. Hat man die Operation einmal mit Sorgfalt und Erfolg ausgeführt, so ist man über das Ende niemals in Zweifel.

Die Kleesäure, $C_2O_3 + 3 Aq.$, geht durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in 2 At. CO_2 über, die sich unter leichtem Aufbrausen entwickeln.

Wenn die angewendeten Substanzen rein waren, so sind die Analysen auf den Eisentitre und auf den Kleesäuretitre ganz gleich laufend.

Bei einem desfalls angestellten Versuche erforderten:

0,56 Grm. Eisendraht . .	53,95 CC. Chamäleon
0,63 „ Kleesäure . .	54 „ „

4. Mit Blutlaugensalz.

Gintl*) empfiehlt das Blutlaugensalz zur Titrestellung des Chamäleon. Ich kann die Vorzüge dieses Körpers nicht finden, mit Ausnahme wenn man selbst Blutlaugensalz bestimmen wollte. Da sich immer Kaliumeisencyanid bildet, welches selbst schon eine gelbe Farbe in Lösung hat, so ist der Farbenübergang nicht so deutlich, als beim Eisenoxydsalz aus farblos in leicht rosenroth. Die sich immer einstellende uranglasartige Trübung ist ebenfalls hinderlich. Da das Eisendoppelsalz absolut haltbar ist, selbst wenn es Jahre lang in Schachteln aufbewahrt wird, so ist kein Grund vorhanden, dasselbe zu verlassen. Zudem wird das Chamäleon viel öfter zum Bestimmen von Eisensalz als von Blutlaugensalz verwendet, und da bleibt es doch immer richtig, den Körper selbst, welchen man bestimmen will, in reiner Verbindung als Titresubstanz anzuwenden.

Berechnung der mit Chamäleon gemachten Analysen.

Wenn man zu einer Analyse eine gewisse Menge Chamäleon verbraucht hat, so lässt sich dasselbe nach dem genommenen Titre, entweder auf metallisches Eisen oder auf Klee säure reduciren, d. h. man erhält den Werth des Körpers zunächst in Eisen oder Klee säure ausgedrückt. §. 59.

Ein Körper, der auf 1 At. einer niederen Oxydationsstufe 1 At. Sauerstoff aufnimmt, berechnet sich aus der äquivalenten Menge des Eisens und der Kleesäure nach dem Atomgewicht.

Es wird sich immer verhalten:

$$\left. \begin{array}{l} 2 \text{ At. Eisen} \\ (\text{oder } 1 \text{ At. Kleesäure}) \end{array} \right\} : \begin{array}{l} \text{Atomgewicht des} \\ \text{gesuchten Körpers} \\ \text{zu der gesuchten Menge} \\ \text{des Körpers;} \end{array} = \begin{array}{l} \text{die gefundene Menge} \\ \text{Eisen (oder Kleesäure)} \end{array}$$

oder

$$\begin{array}{ccc} 56 & \text{Atom} & \text{Eisen} : x \\ (\text{resp. } 63) & : & (\text{od. Kleesäure}) \end{array} =$$

also $x = \frac{\text{Atom}}{56 \text{ (resp. 63)}} \times \text{Eisen.}$

Den Bruch des Atomgewichtes eines Körpers dividirt durch 56 oder 63 kann man im Voraus für alle zur Analyse kommenden Körper berechnen, und er wird sich immer in Gestalt eines ächten oder unächtigen Bruches darstellen, mit dem man einfach die aus der Analyse resultirenden

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 6, 446.

Mengen Eisen oder Kleesäure zu multipliciren hat, um das Gewicht des unbekannten Körpers zu finden.

Z. B. Manganhyperoxyd oder MnO_2 hat das Atomgewicht 43,57; es ist also

$$\frac{43,57}{56} = 0,778.$$

Das aus dem verbrauchten Chamäleon abgeleitete Eisen mit 0,778 multiplicirt giebt das Gewicht des Manganhyperoxydes in Grammen.

Die zweite Art der Berechnung ist dieselbe wie bei der Alkalimetrie. Man bestimmt den constanten Factor des Chamäleons, reducirt damit die verbrauchten CC. auf Zehntelnormal und sucht dann die Menge des Körpers in den Tafeln.

Nach dem System würde 5,6 Grm. Eisen 1000 CC. Zehntelnormal vorstellen, also 0,56 Grm. Eisen = 100 CC. Zehntelnormal.

Gesetzt man hätte auf 0,56 Grm. Eisen 80 CC. Chamäleon verbraucht, so hat man den Ansatz $x \cdot 80 = 100$, woraus $x = \frac{100}{80} = 1,25$.

Ebenso würden 6,3 Grm. Kleesäure = 1000 CC. Zehntelnormal sein, also 0,63 Grm. = 100 CC. Hätte man nun für 0,63 Grm. Kleesäure 150 CC. Chamäleon verbraucht, so wäre der Ansatz

$$x \cdot 150 = 100; \text{ also } x = \frac{100}{150} = 0,667;$$

es waren also im ersten Falle die CC. mit 1,25, im zweiten mit 0,667 zu multipliciren, um sie als Zehntelnormal zu erhalten und dann nach den auf dies Verhältniss eingerichteten Tafeln nachzusehen.

An dieser Stelle verdient bemerkt zu werden, dass Prof. v. Kobell an der Stelle des Chamäleons das phosphorsaure Manganoxyd angewendet hat. Man bereitet diese Verbindung dadurch, dass man fein geriebenen Pyrolusit mit concentrirter Phosphorsäure in einer Porzellan- oder Platinschale im Sandbade bei starker Hitze einkocht bis die Masse syrupartig wird und eine schöne tiefblaue Farbe angenommen hat. Man nimmt die Schale vom Feuer, lässt erkalten, verdünnt den Syrup mit Wasser, lässt absetzen und giesst die klare hochrothe Flüssigkeit ab. Die concentrirte Lösung hält sich nicht gut, dagegen in einer sechsfachen Verdünnung soll sie haltbarer sein. Die Farbe der Lösung hat einen etwas verschiedenen Ton von der Chamäleonlösung, nämlich eine stärkere Beimengung von Roth und weniger von Blau. Man bestimmt den Titre gerade wie bei Chamäleon mit Eisen oder Eisendoppelsalz.

Einen Vorzug vor der Chamäleonlösung kann diese Substanz nicht in Anspruch nehmen; im Gegentheil hat sie mehrere unlängbare Nachtheile im Vergleich zu dieser. Die oxydirende Kraft ist bei dem Oxyd jedenfalls schwächer als bei der Säure, die auf gleichviel Mangan fünfmal soviel freien Sauerstoff enthält. Mn_2O_3 hat 1 At. freien Sauerstoff, und Mn_2O_7 hat 5 Atome freien Sauerstoff. Die Lösung ist ungleich weniger haltbar als Chamäleon. Nach längerem Stehen fand sich in einer

Flasche eine wasserhelle Flüssigkeit über dem gebildeten Oxyde; endlich ist die neue Substanz wegen der Phosphorsäure mit ungleich grösseren Kosten herzustellen, und der Verbrauch zu jeder Analyse wegen des kleineren Sauerstoffgehaltes bedeutend grösser.

Praktische Bemerkungen über den Gebrauch des Chamäleons.

Die Farbe des Chamäleons ist so intensiv, dass man in den meisten Fällen nicht bis in die Mitte der Bürette sehen, und den concaven Meniscus nicht erkennen kann. Man liest deshalb den Rand ab. Diesen sieht man als eine gerade Linie am besten, wenn man sich mit dem Rücken gegen ein Fenster stellt, die Bürette etwas seitlich ins volle Licht hält, und ein weisses Papier in einiger Entfernung hinter die Bürette hält. Man kann alsdann bei getheilten ganzen CC. bequem Zehntel ablesen, wenn man gewöhnt ist, an Barometern Noniusbeobachtungen zu machen.

Eine gut bereitete Chamäleonflüssigkeit ist weit haltbarer, als man gewöhnlich glaubt. Ich habe schon den Titre in 3 Monaten nicht im geringsten geändert gefunden. Die Flüssigkeit ist etwas dem Blasenwerfen und Schäumen unterworfen. Der Schaum bleibt lange stehen und hindert

Fig. 79.



Chamäleon Aufbewahrungsflasche.

Fig. 80.



Schwefelsäureflasche mit Kautschuk-
kugelpipette.

das Ablesen in der Bürette. Es ist deshalb wichtig, beim Eingiessen in die Bürette diese schief zu halten, damit die Flüssigkeit am Glase langsam herablaufe. Um den Schaum ganz sicher zu vermeiden, bewahre man die Chamäleonflüssigkeit in einer der Spritzflasche ähnlich vorgeordneten Flasche, Fig. 79. Durch den festschliessenden Kork geht die Ausgussröhre bis nahe an den Boden der Flasche, und die Blaseröhre bis in den leeren Theil der Flasche. Letztere hat die Länge der Entfernung des deutlichen Sehens, d. h. 8 bis 9 Zoll. Um einzufüllen, fasst man die geöffnete Bürette in der linken Hand, bringt das Blaserohr in den Mund und die Ausflussspitze in die Bürette und bläst kräftig in die Flasche. Da der ausfliessende Strahl schief nach unten geht, so fliesst er gewöhnlich in schraubenförmigen Windungen in der Bürette hinab. Diese wird gerade gehalten, weshalb man erkennen kann, ob man den 0 Strich erreicht hat. Diese Art, das Chamäleon zu bewahren und einzufüllen, ist ungleich zweckmässiger, als das Ausgiessen aus dem Halse. Die Flasche wird nicht mehr geöffnet, bis sie leer ist, und es kann also niemals Staub in die Flüssigkeit kommen. Der auf der Oeffnung der Flasche sitzende Staub schadet nicht, weil er nicht, wie beim Ausgiessen, abgespült wird. Der etwa vorhandene Absatz von Manganoxyd wird nicht aufgerührt. Der Kork kommt, wie sich von selbst versteht, niemals mit der Flüssigkeit in Berührung. Wenn man die zum Theil geleerte Flasche langsam seitlich neigt, so kann man beobachten, ob ein Absatz am Boden vorhanden ist. Wenn das nicht der Fall ist, hat man niemals nothwendig, einen neuen Titre zu nehmen.

Die so häufig anzuwendende Schwefelsäure hält man in einer mit einer Kautschukugel versehenen Pipette (Fig. 80 a. v. S.) vorrätig. Man drückt die Kugel aus, lässt die Schwefelsäure in die Röhre steigen, und führt sie augenblicklich über das Gefäss, wo sie hineinkommen soll. Um Spritzen bei warmen Flüssigkeiten zu verhindern, ist es zweckmässig, die Schwefelsäure etwas verdünnt anzuwenden, was sie in der halb offenen Flasche bald von selbst wird.

Man findet jedoch die mit Ansätzen versehenen Kautschukugeln nicht leicht im Handel und muss sich der zum Spielen bestimmten Kugeln bedienen, in die man mit Schellack die Glasröhre festkittet.

E i s e n.

§. 61.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Zehent- norm.=1 Prc. Substanz.	1 CC. Zehent- normal ist gleich
64. 2 At. Eisen .	2 Fe	56	0,56	0,0056
65. 2 At. Eisen- oxydul	2 FeO	72	0,72	0,0072
66. 1 At. Eisen- oxyd	Fe ₂ O ₃	80	0,80	0,0080
67. 2 At. kohlen- Eisenoxydul .	2 (FeO + CO ₂)	116	1,16	0,0116
68. 2 At. krystall. Eisenvitriol .	2 (FeO + SO ₃ + 7 H ₂ O)	278	2,78	0,0278

Wenn m Grm. Eisen = k CC. Chamäleon sind, so ist 1 CC. Chamäleon = $\frac{m}{k}$ Grm. metallisches Eisen.

Logarithmus

Metall. Eisen $\times 1,2857$ = Eisenoxydul 0,1091396" " $\times 1,4286$ = Eisenoxyd 0,1549106" " $\times 2,0714$ = kohlen. Eisenoxydul . 0,3162640" " $\times 4,9643$ = kryst. Eisenvitriol . . 0,6958580

Metall. Eisen $\times \frac{\text{Atomgewicht}}{28}$ = jeder Eisenverbindung, die 1 At.
Eisen enthält.

Metall. Eisen $\times \frac{\text{Atomgewicht}}{56}$ = jeder Eisenverbindung, die 2 At.
Eisen enthält.

$\frac{\text{Metall. Eisen} \times 9}{7}$ = Eisenoxydul.

$\frac{\text{Metall. Eisen} \times 10}{7}$ = Eisenoxyd.

$\frac{\text{Schwefelsaures Eisenoxydulammoniak}}{7}$ = metall. Eisen.

Das Eisen wird zweckmässig mit Eisen und Eisendoppelsalz und nicht mit Kleesäure gemessen. Sucht man metallisches Eisen und hat

man den Titre mit Eisendraht genommen, so ist die Berechnung eine einfache Proportion. Wenn gleiche Mengen Eisen mit Chamäleon gleiche Zahlen geben, so bedarf es keines Beweises für die Richtigkeit der Resultate.

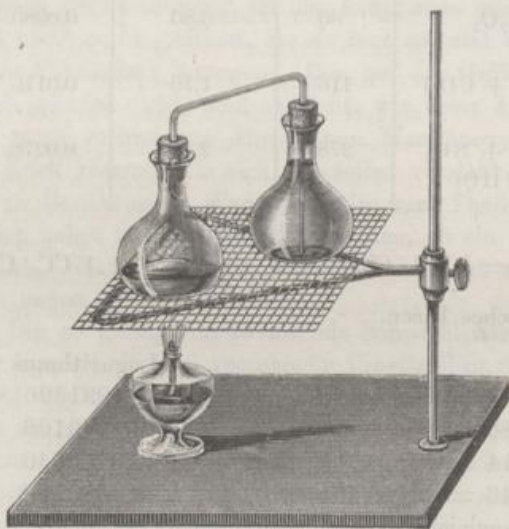
Enthält die zu untersuchende Substanz das Eisen als Oxydul, so ist sie nach dem Lösen zur Messung bereit.

Enthält sie Oxyd, so muss dies erst zu Oxydul reducirt werden.

Enthält sie Oxydul und Oxyd, die man einzeln bestimmen will, so bestimmt man nach der Lösung zuerst das Oxydul, dann reducirt man die Lösung einer gleichen Menge zu Oxydul, und erhält das Oxyd, wenn man von dem Ganzen das Oxydul abzieht.

Bei dem Auflösen einer Substanz, welche Eisenoxydul enthält, das für sich bestimmt werden soll, muss man während der Lösung jede Oxydation

Fig. 81.



Lösung des Eisenerzes.

vermeiden. Dazu dient am besten der kleine Apparat Fig. 81. In die Flasche zur Linken kommt die zu lösende Substanz mit starker Salzsäure. Man wirft eine kleine Menge doppelt kohlensaures Natron hinein, verstopft sogleich, und lässt die Gasarten durch die zweite Flasche, welche destillirtes Wasser enthält, entweichen. Die erste Flasche wird erhitzt, bis vollkommene Lösung eingetreten ist. Im ersten Augenblick füllt sich die Flasche mit kohlensaurem Gase an, welches die Luft verdrängt; nachher bilden sich Dämpfe, welche dies Gas wieder verdrängen, so dass Luft nicht hinzu kommt. Zieht man die Flamme weg, so verdichten sich die Dämpfe und das destillirte Wasser steigt in das Lösungskölbchen über. Die Flüssigkeit wird dadurch so weit verdünnt und abgekühlt, dass man sie, in ein passendes Glas übergossen, sogleich ausmessen kann. Will man alles zu Oxydul reduciren, so ist diese Sorgfalt nicht einmal nothwendig.

Die Reduction des Oxydes zu Oxydul geschieht am besten mit metallischem Zink. Dies muss natürlich möglichst eisenfrei sein, weil sich sonst sein Eisengehalt mit bestimmt. Das gewöhnliche Zink ist meistens in Eisen ausgegossen oder in eisernen Gefäßen zusammengeschmolzen und enthält dadurch eine merkbare Menge Eisen. Bei der Zinkdestil-

lution
men
sind
tende
lösung
lirter
durch
Stück
Sobal

Red

kung
Flüssi
I
Flüssi
den V
Messu
dessen
darauf
am Pl
Zinke
S
eine s
Flüssig
gas un
wickel
einer C
ersetzt
Tropfe
M

lation im Grossen kann man aus den thönernen Vorstössen Zink abnehmen, welches kein Eisen berührt hat. Diese sogenannten Zinkmännchen sind zu der Reduction rein genug. Sie enthalten meistens eine unbedeutende Spur Eisen, die sich durch Entfärben einiger Tropfen Chamäleonlösung verräth, wenn man eine Menge von 2 bis 3 Grm. Zink in destillirter Schwefelsäure aufgelöst hat. Man hat mehrere Arten, die Reduction durch Zink zu bewirken.

Man wirft in die concentrirte noch heisse salzsaure Lösung kleine Stückchen Zink ein, die sich mit stürmischer Wasserstoffentwicklung lösen. Sobald ein Körnchen gelöst ist, muss man ein neues hinzufügen, weil sonst wieder Oxydation eintritt oder wenigstens die Reduction still steht.

Fig. 82.



Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul.

Die Reduction geht zwar schnell vor sich, allein sie fordert doch eine längere Aufmerksamkeit. Die vollständige Reduction erkennt man an der vollkommenen Farblosigkeit der Flüssigkeit oder durch einen Versuch mit Schwefelcyankalium, wenn man einen in die Eisenlösung eingetauchten dünnen Glasstab in ein Reagenzglaschen mit Schwefelcyankaliumlösung eintaucht. Hierbei darf keine stärkere Röthung stattfinden. Zu dieser Reductionsmethode löst man den Körper am besten in einer etwas weiten Probir- oder Reducirglas, die man während der Zinkwirkung

schief stellt. Es entsteht dann von selbst ein lebhaftes Kreisen der Flüssigkeit, welches alle Theile derselben an das Zink bringt.

Die langsame Reduction geschieht in einer verdünnten und kalten Flüssigkeit. Sie dauert zwar etwas längere Zeit, allein man kann auch den Versuch sich selbst überlassen, und ihn nachher zu jeder Zeit der Messung unterwerfen. Sie geschieht entweder in einem Glaszylinder, auf dessen Boden man einige grössere Stücke amalgamirten Zinkes wirft, und darauf einen grossen Platinspatel setzt. Der Wasserstoff entwickelt sich am Platin und die Reduction geht sowohl auf dem Platin als auf dem Zinke vor sich.

Schnell und sicher macht man die Reduction in einer Flasche, welche eine so grosse Menge amalgamirter Zinkstücke enthält, dass die verdünnte Flüssigkeit sie eben nur überragt. Es entwickelt sich wenig Wasserstoffgas und dennoch geht die Reduction kräftig vor sich, weil der als Gas entwickelte Wasserstoff überhaupt nicht wirkt. Man bedeckt die Flasche mit einer Glasplatte, um Luftwechsel zu verhindern. Den Abgang des Zinkes ersetzt man von Zeit zu Zeit mit einigen neuen Stücken und einigen Tropfen Quecksilber, wodurch die Stücke glänzend erscheinen. Eine

solche Reductionsflasche ist sehr bequem, immer bereit, wenn man in den Zwischenzeiten die Stücke hoch mit Wasser bedeckt aufbewahrt. Die Amalgamation hat den Vortheil, dass sich nicht viel mehr Zink löst, als dem Eisenoxyd entspricht, indem eine verdünnte Säure das amalgamirte Zink nicht angreift, während bei nicht amalgamirtem Zink zuletzt alle Säure mit Zinkoxyd gesättigt wird.

Sehr rasch führt sich die Reduction des Eisenoxydes durch Zink in einer bedeckten Platinschale mit sehr wenig Zink aus. Es entsteht ein galvanisches Element und die ganze bedeckte Bodenfläche der Platinschale entwickelt Wasserstoff und reducirt.

Sucht man den Gehalt an metallischem Eisen, so nimmt man den Titre mit 0,1 Grm. Eisendraht oder mit 0,7 Grm. Eisendoppelsalz. Ein concretes Beispiel giebt Gelegenheit sämmtliche Berechnungen in Ausführung zu bringen.

Titrestellung:

0,7 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak erforderten 17,3 CC. Chamäleon.

0,7 Grm. Eisendoppelsalz sind = 0,1 Grm. Eisen, also ist 1 CC. Chamäleon = $\frac{0,1}{17,3} = 0,00578$ Grm. Fe; ferner ist $39,2 : 1000 = 0,7 : 17,85$ Zehntelnormal; da nun $17,3 \cdot x = 17,85$, also $x = 1,032$, so ist diese Zahl der constante Factor für die vorhandene Flüssigkeit.

Analyse: 1 Grm. Eisenvitriol gebrauchte 32,6 CC. Chamäleon; wie viel Eisen enthält derselbe?

Empirisch berechnet: 32,6 mal 0,00578 geben 0,188424 Grm. Eisen oder 18,84 Proc. (nach der Formel 18,79 Proc.).

Systematisch berechnet: 32,6 CC. mit dem Factor 1,032 multiplicirt geben 33,64 CC. Zehntelnormal, und diese mit dem systematischen Gehalt 1 CC. Zehntelflüssigkeit oder 0,0056 multiplicirt geben 0,1883 Grm. = 18,83 Proc. Eisen.

Die specielle Anwendung auf Eisenerze und Schlacken im praktischen Theile.

Von der ungemeinen Schärfe der Eisenbestimmung durch Chamäleon möge hier noch ein Beispiel folgen. Es waren zwei Flüssigkeiten frisch bereitet aus $\frac{1}{100}$ Atom übermangansaurem Kali = 1,583 Grm. auf das Liter, und von $\frac{10}{100}$ At. = 19,6 Grm. Eisendoppelsalz, weil die Uebermangansäure 5 At. Sauerstoff abgiebt, und das Eisenoxydul nur $\frac{1}{2}$ At. aufnimmt. Beide Flüssigkeiten waren äquivalent. Es wurden

Genommen Eisenlösung	Enthält	Gebraucht Manganlösung	Gefunden
1 CC.	0,00028 Grm. Fe	1 CC.	0,00028 Grm. Fe
1,4 "	0,000392 " "	1,4 "	0,000392 " "
1,8 "	0,000504 " "	2 "	0,00056 " "
3,2 "	0,000896 " "	3,2 "	0,000896 " "
4,8 "	0,001344 " "	4,8 "	0,001344 " "
8 "	0,00224 " "	8,2 "	0,002296 " "
8,8 "	0,002464 " "	8,9 "	0,002492 " "
20 "	0,00560 " "	20,2 "	0,005684 " "
25 "	0,00700 " "	25,2 "	0,007056 " "
30,8 "	0,008624 " "	31 "	0,00868 " "

Es erhellt aus diesen Zahlen, dass diese Bestimmung des Eisens zu den schärfsten gehört, die überhaupt in der analytischen Chemie vorkommen, und dass sie die Gewichtsanalyse um ein Bedeutendes überragt. Wenn man zu 100 CC. Wasser einige Tropfen reine Schwefelsäure setzt und dann 1 Tropfen obiger Chamäleonlösung zusetzt, so ist die Röthung schon sichtbar, bei 2 Tropfen aber ganz deutlich. 2 Tropfen sind aber

$\frac{1}{12}$ CC. und die wirklich erreichbare Grösse der Schärfe wäre $\frac{0,00028}{12} = 0,000023$ Grm., d. h. etwa $\frac{1}{50}$ Milligramm Eisen. Es wird sich deshalb die Eisenbestimmung mit sehr verdünntem Chamäleon ganz besonders empfehlen, wenn man mit sehr kleinen Mengen Eisen zu thun hat, wie bei Brunnenwasser, Mineralwasser, Pflanzenaschen, Blutasche, rohem schwefelsaurem Natron, Mergel, Mineralanalysen u. s. w., und da würde die Reduction in der Platinschale mit wenig Zink anzuwenden sein.

M a n g a n h y p e r o x y d.

§. 62.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Zehntel = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Zehntel ist gleich
69. Manganhyperoxyd	Mn O ₂	43,5	0,435 Grm.	0,00435 Grm.
70. Freier Sauerstoff	O	8	0,08	0,0008

2 At. Eisenoxydul zersetzen 1 At. MnO_2 , also 56 Eisen = 43,5 MnO_2 .

Metallisches Eisen $\times 0,777$ = Manganhyperoxyd.

Krystall. Klee säure $\times 0,682(5)$ = "

Schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak
9 = Manganhyperoxyd.

Eisendoppelsalz $\times 0,701$ = Manganmetall

" $\times 0,2015$ = Mn_2O_3

" $\times 0,292$ = Mn_3O_4

" $\times 0,111$ = MnO_2

Alle Manganoxyde, welche mehr als eine gleiche Anzahl Atome Metall an Sauerstoff enthalten, haben sogenannten freien Sauerstoff und entwickeln mit Salzsäure eine äquivalente Menge Chlor. Dieses Chlor kann von Eisenoxydulsalzen gebunden werden, die dadurch in Oxydsalze übergehen, oder es kann die Klee säure in Kohlensäure verwandeln. In beiden Fällen wird der übrig bleibende Theil von Eisenoxydul und Klee säure mit Chamäleon gemessen. Die Unlöslichkeit der Manganoxyde in Säuren ohne Zersetzung oder Chlorentwicklung bedingt, dass man diese Oxyde nicht mit einer eben genügenden Menge Eisensalz oder Klee säure zersetzen kann, sondern dass man einen Ueberschuss davon anwenden muss, wodurch die Analyse immer zu einer Restanalyse wird. Die zur Zersetzung der Manganoxyde verwendeten Stoffe müssen gewogen werden, damit man sie trocken zugeben kann, und nicht genöthigt ist, eine zu grosse Verdünnung zu bewirken, welche hinderlich auf die Lösung anderer Stoffe, z. B. des Eisenoxydes, wirkt. Bedient man sich der Normalklee säure, so löst sich durch Salzsäure das Eisenoxyd nicht mehr auf, und der etwa angewendete Braunstein ist weniger sicher aufgeschlossen.

In jedem Falle wird durch eine Oxydationsanalyse nur der freie Sauerstoff gemessen, und nicht das Manganmetall, so dass man durch eine einzige Operation nicht die ganze Zusammensetzung des Oxydes erfährt.

Die Kenntniss des freien Sauerstoffs würde genügen, wenn man die Natur des Oxydes aus anderen Thatsachen wüsste.

Das Mangan hat folgende Oxyde:

1. Manganoxydul MnO = 35,50
2. Manganoxyd Mn_2O_3 = 79,00
3. Manganoxydoxydul Mn_3O_4 = 114,50
4. Manganhyperoxyd MnO_2 = 43,50

Von diesen Oxyden hat das Oxydul gar keinen freien Sauerstoff; die drei anderen Oxyde haben in einem Atom auch 1 Atom freien Sauerstoff, aber wie man aus den Atomzahlen ersieht, auf eine ungleiche Menge Substanz. Den freien Sauerstoff bestimmt man mit Eisensalz oder Klee säure, indem man den Titre des Chamäleons auf dieselben Körper stellt.

Bei den natürlichen Manganoxiden handelt es sich meistens nur um den freien Sauerstoff, gleichgültig, ob derselbe als Mn_2O_3 oder als MnO_2 darin enthalten ist. Da aber zur Chlorbereitung für gleichviel freien Sauerstoff bei Mn_2O_3 gerade doppelt soviel Salzsäure im Rest bleibt, als bei MnO_2 , so ist es auch von Interesse, die eigentliche Zusammensetzung in Betreff der beiden gemischten Oxyde zu bestimmen.

Eine hierauf näher eingehende Untersuchung wird im praktischen Theile unter Braunstein vorkommen.

U e b e r m a n g a n s ä u r e.

Kleesäure $\times 0,352(3) =$ Uepermangansäure

§. 63.

" $\times 0,502 =$ übermangansaurem Kali.

Schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak $\times 0,0566 =$ Uepermangansäure

" " $\times 0,0806 =$ übermangans. Kali.

Die Titrestellung des Chamäleons ist zugleich seine Analyse in Bezug auf seinen Gehalt an Uepermangansäure. Diese, Mn_2O_7 , wird zu 2 At. Manganoxydul Mn_2O_3 zersetzt, und giebt 5 At. Sauerstoff ab, und diese oxydiren 5 At. Kleesäure oder 10 At. Eisenoxydul.

Man wäge 0,56 Grm. Eisen, oder 3,92 Grm. Eisendoppelsalz, oder 0,63 Grm. Kleesäure ab, löse sie in Schwefelsäure und titrire sie roth.

Die verbrauchten Cubikcentimeter Chamäleon enthalten 0,222 Grm. Uepermangansäure oder 0,3162 Grm. übermangansaures Kali, nämlich

$\frac{1}{500}$ Atom von jedem, da man die Substanzen ebenfalls im System zu

$\frac{1}{100}$ Atom abgewogen hat. Daraus kann man die Stärke leicht berechnen.

Wäre das Chamäleon Zehntellösung, so müssten 100 CC. auf obige Mengen verbraucht werden. Man berechnet also den Factor, um es in Zehntellösung zu verwandeln. Man kann aber auch beliebige Mengen der Titresubstanzen abwägen.

Z. B. 1 Grm. Eisendoppelsalz gebrauchte 22,1 CC. Chamäleon. 1 Grm. des Salzes ist $= 0,0806$ Grm. übermangansauren Kalis, und

diese sind in 22,1 CC. enthalten, also 100 CC. enthalten $\frac{100 \cdot 0,0806}{22,1}$

$= 0,364$ Proc. übermangansaures Kali.

§. 64.

K l e e s ä u r e.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm- Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Nor- malkleesäure ist gleich
71. Wasserleere Kleesäure . .	C_2O_3	36	3,6	0,036
72. Kleesäurehydrat	$C_2O_3 + 3HO$	63	6,3	0,063

Es bedarf keines ferneren Beweises, dass man Kleesäure mit Chamäleon messen könne, wenn das Chamäleon mit Kleesäure titirt ist. Es findet also hier das Princip des Messens eines Körpers mit ihm selbst statt.

Kleesaure Salze werden abgewogen, in viel Wasser gelöst (1 Theil in 400), mit Schwefelsäure stark angesäuert und dann mit Chamäleon roth titirt. Die verbrauchten CC. Chamäleon werden nach dem bekannten Titre auf CC. Normalkleesäure reducirt und diese auf den Körper berechnet. Die Resultate sind so genau, als der Titre des Chamäleons richtig genommen ist.

Ich will nur ein Beispiel anführen: 1 Grm. neutrales trocknes kleesaures Natron wurde in destillirtem Wasser gelöst und zu 500 CC. verdünnt. Davon wurden jedesmal 100 CC. herauspipettirt und mit Chamäleon bis zum Erscheinen der rosenrothen Farbe versetzt.

Es wurden verbraucht:

1. 16,2
2. 16,2
3. 16,2 CC. Chamäleon,

also auf die ganze Menge 81 CC.

Diese nach dem Tagestitre auf Normalkleesäure reducirt, gaben 14,945 CC. Normalkleesäure, und diese mit 0,067 ($NaO + C_2O_3 = 67$) multiplicirt, geben 1,00136 Grm. statt 1 Grm. kleesaures Natron. Da hier das ganze Gewicht herauskommt, so folgt daraus, dass das Salz wasserleer ist.

Die in Wasser unlöslichen kleesauren Salze lösen sich in Salzsäure oder besser Schwefelsäure und lassen sich dann mit Chamäleon bestimmen.

3 Grm. Rhabarber wurden mit Salzsäure versetzt und erwärmt; dann filtrirt und ausgewaschen. Die Flüssigkeit wurde mit Ammoniak versetzt bis die braune Farbe eintrat. Nach 24 Stunden hatte sich ein

festes weisses Pulver auf dem Boden abgesetzt, von dem die gefärbte Flüssigkeit rein abgossen werden konnte. Nach einmaligem Abwaschen und Absetzenlassen des Pulvers wurde es in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Chamäleon gemessen. Es wurden 7,2 CC. Chamäleon verbraucht. Diese waren, nach dem vorhandenen Titre, gleich 1,6214 CC. Normalkleesäure, und diese mit 0,064 (1 Atom kleesaurer Kalk = 64) multiplicirt, geben 0,10377 Grm. kleesuren Kalk = 3,44 Procent.

K a l k.

1 CC. reducirtes Zehntelchamäleon	= 0,0028 Grm. Kalk
1 CC. " "	= 0,0050 Grm. kohlens. Kalk.
Kleesäure × 0,444	= wasserleerem Kalk.
" × 0,793	= kohlensaurem Kalk.
Eisendoppelsalz × 0,07143	= Kalk.
" × 0,12755	= kohlensaurem Kalk.

§. 65.

Die Bestimmung des reinen und mit Kohlensäure verbundenen Kalkes ist bereits auf alkalimetrischem Wege ausgeführt worden, und es bleibt diese Methode für grössere Mengen Kalk im reinen und kohlensauren Zustande immer die passendste. Die Kleesäure, welche mit dem Kalk ein sehr schwer lösliches Salz von gleichbleibender Zusammensetzung bildet, gestattet den Kalk aus allen seinen Verbindungen auszuschcheiden, und mit sehr grosser Schärfe zu bestimmen, selbst wenn nur kleine Mengen davon vorhanden sind, da die Reaction des Chamäleons viel schärfer ist als die alkalimetrische.

Der Kalk wird aus seinen Lösungen nach den bekannten Regeln der analytischen Chemie mit gelösten kleesuren Salzen zu einer gewissen Zeit gefällt, und diese tritt bei den Mineralanalysen und bei Mineralwasseranalysen ein, nachdem Eisenoxyd und Thonerde aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak gefällt sind und filtrirt worden ist. Den Niederschlag des kleesuren Kalkes sammelt man auf einem Filtrum und wäscht aus. Wenn der Niederschlag noch feucht ist, so spritzt man ihn mit einem Wasserstrahl in ein Becherglas, und wäscht das Filtrum mit erwärmter verdünnter Schwefelsäure aus. In dem Filtrat löst sich der kleesaurer Kalk, man erwärmt gelinde und bestimmt die Kleesäure nach dem beschriebenen Verfahren. Den Titre des Chamäleons nimmt man mit gewogener Kleesäure.

Es ist sicherer, den kleesuren Kalk direct, als durch Restanalyse aus der überstehenden klaren Flüssigkeit der Kleesäure zu bestimmen.

0,5 Grm. trockner reiner kohlensaurer Kalk wurde in wenig Salzsäure gelöst, mit Ammoniak versetzt und mit kleesaurem Ammoniak ge-

fällt. Der ausgewaschene Niederschlag wurde vom Filtrum abgespritzt, dieses mit Salpetersäure und warmem Wasser ausgewaschen, und dann mit Chamäleon gemessen. Es wurden 54 CC. davon verbraucht. Der Titre des Chamäleons war: 0,315 Grm. Kleesäure = 5 CC. Normalkleesäure waren = 27 CC. Chamäleon.

$$27 : 5 = 54 : 10.$$

Es ist demnach die verbrauchte Chamäleonmenge = 10 CC. Normal, und diese mit 0,050 multiplicirt geben 0,5 Grm. kohlensauen Kalk, wie auch genommen war.

1 Liter Brunnenwasser mit Kleesäure gefällt, der gewaschene Niederschlag mit Chamäleon gemessen erforderte 21,5 CC. (Titre: 0,3 Grm. Kleesäure = 21,7 CC.). Die 21,5 CC. Chamäleon sind also = 0,297 Grm. Kleesäure, und diese = $\frac{0,297 \cdot 50}{63} = 0,236$ Grm. kohlensaurem Kalk in

1 Liter Brunnenwasser.

Durch Restmethode wurden 0,238 Grm. erhalten.

Die Fällung des Kalkes in der Mineral- und Mineralwasseranalyse geschieht regelmässig vor der Fällung der Bittererde, so dass der gefällte oxalsäure Kalk noch mit den gelösten Bittererdesalzen zusammenkommt. Wittstein*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass der oxalsäure Kalk in neutralen Bittererdesalzen löslich ist, man also bei Anwesenheit beider Stoffe zu wenig Kalk und zuviel Bittererde erhält, indem der gelöst bleibende oxalsäure Kalk durch die Fällung der Bittererde mit Phosphorsäure ebenfalls niederfalle. Die Sache ist jedoch nicht so gefährlich, wie sie aussieht, denn ein Ueberschuss von oxalsaurem Ammoniak, der immer vorhanden ist, verhindert wesentlich die Lösung des oxalsauren Kalkes, auch kann die Wirkung nur erheblich sein, wenn die Bittererdemenge sehr überwiegend über den Kalk ist, ein Fall, der selten vorkommt, etwa nur bei Soolmutterlaugen, wo dann die Fällung des Kalkes mit Schwefelsäure und Alkohol vorzuziehen ist.

B l e i.

$$\text{Eisendoppelsalz} \times 0,264 = \text{Blei.}$$

- §. 66. Die Bestimmung des Bleies durch Kleesäure ist ebenfalls durch Hempel vorgeschlagen worden. Es dürfen natürlich in der Lösung, aus welcher das Blei durch Kleesäure gefällt werden soll, keine anderen Metalloxyde oder Erden vorhanden sein, welche mit Kleesäure niederfallen können. Der gewaschene Niederschlag von kleesaurem Bleioxyd

*) Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 318.

wird mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und mit Chamäleon bis zum Hellrothen austitirt.

Hat man den Titre des Chamäleons mit dem Eisendoppelsalze genommen, so erhält man das verbrauchte Chamäleon in Grammen dieses Salzes, welche mit der obigen Zahl 0,264 multiplicirt metallisches Blei geben. Es ist nämlich 1 At. Blei (103,57), dividirt durch 2 At. Eisendoppelsalz (392), gleich diesem Bruche.

Da bei dieser Methode nicht das Blei selbst, sondern die mitgefällte Kleesäure bestimmt wird, so hängt die Richtigkeit der Resultate von der vollständigen Fällung im neutralen Zustande ab. Es darf nichts gelöst bleiben, und es darf nichts Fremdes mit niederfallen. Alle mit dieser Methode angestellten Versuche haben einen Verlust an Blei gegeben, und dieser ist in der Löslichkeit des kleesauren Bleioxydes zu suchen. Wenn man neutrales salpetersaures Bleioxyd mit einem kleinen Ueberschusse von neutralem kleesaurem Ammoniak fällt, warm stellt bis zum Absetzen, so giebt die abgegossene Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser eine stark bräunliche Färbung. Dasselbe geschieht, wenn kleesaures Natron zum Füllen genommen wurde. Nimmt man einen grossen Ueberschuss von kleesaurem Ammoniak, so ist die Trübung durch Schwefelwasserstoff noch stärker. Diese Löslichkeit ergiebt sich auch daraus, dass kleesaures Bleioxyd durch kohlsaures Natron mit Leichtigkeit zersetzt wird. Lässt man das salpetersaure Bleioxyd in die Lösung von kleesaurem Ammoniak fallen, so lösen sich die gebildeten Flocken ziemlich lange auf, bis endlich der Niederschlag bleibend wird. Dies zeigt eine Neigung zur Doppelsalzbildung an. Man kann deshalb die umgekehrte Fällung schon aus diesem Grunde nicht vornehmen. Denn da man die Menge des Bleioxydes, welches bestimmt werden soll, nicht kennt, so wird man leicht einen zu grossen Ueberschuss des kleesauren Ammoniaks verwenden, welches lösend auf den Niederschlag wirkt. Fällt man aber mit kleesaurem Ammoniak, welches zur Bleilösung gesetzt wird, die in den meisten Fällen eine salpetersaure sein wird, so wird salpetersaures Bleioxyd mit niedergerissen. Aus diesem Grunde fehlt es an Kleesäure im Niederschlag, und da gerade diese, und nicht das Bleioxyd durch Chamäleon gemessen wird, so wird auch hierdurch ein Deficit entstehen, wie es die Versuche ergeben haben.

So wurden aus 0,5 Grm. salpetersaurem Bleioxyd 0,493 Grm. und 0,489 Grm. wieder gewonnen, und was das Schlimmste ist, die Verluste sind nicht gleichbleibend, sondern von der Art des Fällens, dem Ueberschuss des Fällungsmittels, der Verdünnung und dergleichen abhängig.

Eine andere maassanalytische Methode für Blei ist von Schwarz angegeben worden. Sie besteht darin, dass man das gelöste Bleisalz mit neutralem oder saurem chromsaurem Kali fällt, und den ausgewaschenen Niederschlag mit Eisenoxydulsalzen zersetzt, und den Ueberschuss des Eisenoxyduls mit Chamäleon zurückmisst. Die Analyse wird also in dieses Capitel gehören.

Es wird hier ebenfalls nicht das Bleioxyd selbst, sondern die mitgefällte Chromsäure bestimmt, und die Richtigkeit der Resultate hängt, genau wie im vorhergehenden Falle, von der richtigen Zusammensetzung des Niederschlages ab. Der Niederschlag hat aber auch dieselben Unarten wie das klee-saure Bleioxyd; seine Zusammensetzung ist etwas wandelbar nach der Art der Fällung und der Verdünnung, und da er ausserdem schwierig von dem Eisensalz zersetzt wird, so können wir von dieser Methode absehen. Eine auf die blosse Fällung des Bleies durch chrom-saures Kali gerichtete Methode wird unter den Fällungsanalysen betrachtet werden.

Es geht aus allem hervor, dass man bis jetzt Blei nicht durch einen mitgefällten Körper analytisch bestimmen könne, sondern dass man wo möglich die Bestimmung des Bleioxydes selber versuchen müsse, was bereits in der Alkalimetrie mit den basischen Eigenschaften des Bleioxyds geschehen ist.

§. 67.

K u p f e r.

1. Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
74. 2 At. Kupfer .	2 Cu	63,36	6,336 Grm.	0,06336 Grm.
75. 1 At. Kupferoxydul	Cu ₂ O	71,36	7,136	0,07136
76. 2 At. Kupferoxyd	2 Cu O	79,36	7,936	0,07936
77. 2 At. trockner Kupfervitriol .	2 (Cu O + SO ₃)	159,36	15,936	0,15936
78. 2 At. krystall. Kupfervitriol .	2 (Cu O + SO ₃ + 5 H O)	249,36	24,936	0,24936

2. Eisentitre.

- a. Eisen $\times 1,1314 =$ Kupfer,
 " $\times 1,4171 =$ Kupferoxyd,
 " $\times 4,453 =$ kryst. Kupfervitriol.
- b. Schwefels. Eisenoxydulammoniak $\times 0,16163 =$ Kupfer,
 " $\times 0,2024 =$ Kupferoxyd,
 " $\times 0,6361 =$ kryst. Kupfervitriol.

1. Nach Schwarz, durch Oxydation des Kupferoxyduls.

Eine auf Reduction des Kupferoxyds durch Traubenzucker in alkalischer Lösung und Bestimmung des gebildeten Kupferoxyduls gegründete Methode ist von Schwarz*) angegeben worden. Sie ist gleichsam die Umkehrung der Zuckerbestimmungsmethode, gründet sich wenigstens auf dieselbe Zersetzung.

Schwarz zersetzt die alkalische Kupferlösung durch einen Ueberschuss von Traubenzucker unter Erwärmung, filtrirt die Flüssigkeit von dem gebildeten Kupferoxydul ab, zersetzt das Kupferoxydul durch Eisenchlorid und Salzsäure, wodurch Eisenchlorür und Kupferchlorid gebildet werden, und bestimmt das Eisenchlorür mit Chamäleon. Ich weiche von diesem Gange nur insofern ab, als ich nur ein wenig Eisenchlorid anwende, da das gelöste Kupferchlorür die Chamäleonflüssigkeit in derselben Art und viel deutlicher erkennbar zersetzt, weil die gelbe Farbe des Eisenchlorids nicht dazwischen tritt.

Bekanntlich besteht die Trommer'sche Probe Traubenzucker zu entdecken, in der Anwendung einer alkalischen Kupferlösung. Dieselbe ist nur möglich, wenn gleichzeitig fixe organische Säuren, z. B. Weinsäure, Citronensäure, sich in der Lösung befinden. Es entsteht dann eine tief lazurblaue Flüssigkeit, ganz von derselben Farbe, wie das Kupferoxydammoniak. Wird die alkalische Kupferlösung mit Traubenzucker oder Milhzucker erwärmt, so trübt sie sich bei einer etwas höheren Temperatur und erscheint hellgrün, dann nimmt sie eine Missfarbe aus Grünblau und Roth an und endlich tritt die rothe Farbe des Kupferoxyduls immer deutlicher auf, bis zuletzt ein brennend rothes Pulver in der Flüssigkeit suspendirt ist. Dasselbe ist Kupferoxydul, Cu_2O , und in der alkalischen Flüssigkeit unlöslich. Es hat eine compacte, fast krystallinische Structur und kann durch ein Filtrum leicht von der Flüssigkeit getrennt werden. Diese hat jede Spur von der Kupferfarbe verloren und ist entweder farblos, hellgelb, oder, wenn viel Traubenzucker und Kali vorhanden war, braunroth gefärbt. Eine gelbliche Färbung ist ein sicheres Zeichen, dass alles Kupfer gefällt ist. Kocht man längere Zeit, was ganz überflüssig ist, so wird die Farbe des Niederschlags schmutzig braunroth, was von einer anderen Cohäsion herrührt, und, nach Schwarz, auf das

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, S. 84.

Resultat ohne Einfluss ist, wie ich es auch gefunden habe. Es wird sich demnach das praktische Verfahren bei der Kupferbestimmung in folgender Art gestalten.

Man löst die kupferhaltige gewogene Substanz in Wasser oder Säuren auf, bringt sie in eine Kochflasche und stumpft den grossen Ueberschuss der Säure mit kohlensaurem Natron ab, setzt eine kleine Menge neutrales weinsaures Kali zu und löst. Es entsteht bei neutralen Salzen ein hellgrüner Niederschlag von weinsaurem Kupferoxyd. Man giebt jetzt ätzendes Kali oder Natron hinzu, bis Alles zu einer tief blauen Flüssigkeit gelöst ist. Sollte dies nicht sogleich eintreten, sondern ein Niederschlag bleiben, so fügt man noch etwas weinsaures Kali hinzu. Man erwärmt die Flüssigkeit im Wasserbade oder über einer kleinen Weingeistflamme auf 40 bis 50° R. und setzt reinen Stärkezucker oder Honigzucker, selbst reinen weissen Honig hinzu. Es treten nun die oben beschriebenen Farbenänderungen der Reihe nach ein. Sehr gut ist es, öfters umzuschütteln, damit kein Theil der Flüssigkeit zu stark erhitzt werde. Wenn der Niederschlag die brennend rothe Farbe angenommen hat, nimmt man das Glas vom Feuer, verdünnt etwas mit Wasser und giesst die Flüssigkeit auf ein bereits vorbereitetes nasses Filtrum von gutem, leicht durchlassendem Papier.

Man süsst den Niederschlag mit heissem Wasser aus, bis dasselbe geschmack- und farblos abläuft. Sollte anfänglich etwas von dem Niederschlage mit durchgehen, so giesst man noch einmal auf. Wenn man zu schwach erhitzt hat, so ist das Kupferoxydul gelb und Hydrat. Es setzt sich dann aus dem Filtrate nach längerer Ruhe noch etwas Kupferoxydul ab, welches der ersten Probe entgeht. Es haftet so fest am Boden, dass man die Flüssigkeit am folgenden Tage rein abgiessen und den Niederschlag abwaschen kann, um ihn noch nachträglich in Salzsäure zu lösen und mit Chamäleon zu messen. Wenn die Flüssigkeit vor dem Abfiltriren gekocht hat, so findet das Durchlaufen von Kupferoxydul weniger statt. Hat sie stark oder lange gekocht, so wird das Kupferoxydul, wie schon erwähnt, schmutzig braunroth. Dieses Oxydul schwebt lange in der Salzsäure, ehe es sich löst, so dass ich erst vermuthete, es wäre metallisches Kupfer, dessen Farbe es zeigte. Zuletzt löste es sich aber vollständig auf und gab auch dasselbe Resultat, wie weniger lange gekochte Niederschläge. Das ausgewaschene Filtrum sammt Niederschlag bringt man in eine weithalsige Flasche, schüttet eine gute Menge Kochsalz hinzu und dann Salzsäure. Das Kupferoxydul löst sich zu farblosem Kupferchlorür. Da dies ziemlich schwerlöslich ist, so ist das Kochsalz zugegeben, welches damit eine leichter lösliche Doppelverbindung bildet. Die vollkommen farblose Flüssigkeit verdünnt man noch ansehnlich und lässt unter beständigem Umschütteln das Chamäleon hinzufliessen. Die Anwesenheit der Filterstücke in der Flüssigkeit hindert durchaus nicht die Anwendung des Chamäleons, da man nach geschehener Uebersättigung die rosenrothe Farbe oft lange Zeit stehen sieht.

Die Berechnung gründet sich auf folgende Thatsachen: 1 Atom Kupferoxydul, welches 2 At. Kupfer enthält, nimmt 1 At. Sauerstoff auf; 2 At. Eisenoxydul, welche 2 At. Eisen enthalten, nehmen ebenfalls 1 At. Sauerstoff auf; folglich ist 1 At. Eisen oder Eisendoppelsalz gleich 1 At. Kupfer oder einer Kupferverbindung, welche 1 At. Kupfer enthält. Es sind demnach 28 Eisen = 31,68 Kupfer = 39,68 Kupferoxyd = 124,68 kryst. Kupfervitriol; und 196 schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak sind denselben Werthen gleich. Hat man das Chamäleon auf Kleesäuretitre stehen, so ist 1 CC. Kleesäure = $\frac{2}{1000}$ eines Atoms von Kupfer oder Kupferverbindung, weil 1 At. Kleesäure eben so viel Sauerstoff aufnimmt, als 2 At. Kupfer im Oxydul. Es wurden folgende Analysen gemacht:

0,606 Grm. galvanisch gefälltes Kupfer wurden in Salpetersäure gelöst, die freie Säure mit kohlensaurem Natron abgestumpft, dann weinsaures Kali und Aetzkali bis zur Lösung hinzugesetzt. Die erwärmte Flüssigkeit wurde mit Honigzucker versetzt und bis zum Rothwerden erwärmt, dann filtrirt und mit heissem Wasser ausgesüsst, der Niederschlag sammt Filtrum in eine weithalsige Flasche gebracht, mit Kochsalz und Salzsäure versetzt und mit Chamäleon titirt.

Der Titre des Chamäleons war in zwei ganz gleichen Versuchen: 1 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak = 10,8 CC. Chamäleon.

Im obigen Falle wurden 39,9 CC. Chamäleon verbraucht. Diese auf das Eisendoppelsalz bezogen, geben 3,694 Grm. desselben, und diese Zahl mit 0,16163 multiplicirt, giebt 0,597 Grm. Kupfer statt 0,606 Grm.

1,007 Grm. galvanisches Kupfer, eben so behandelt, erforderten 66,4 CC. Chamäleon = 6,148 Grm. Eisendoppelsalz. $6,1472 \times 0,16163 = 0,9937$ Grm. Kupfer statt 1,007 Grm.

2. Nach Carl Mohr, durch Fällung mit Eisen und Bestimmung des Eisenoxyduls.

Eine andere indirecte Bestimmung des Kupfers, die mit Chamäleon beendigt wird, ist von meinem Sohne Carl*) angegeben worden.

Die bekannte Thatsache, dass Kupferoxydsalze von metallischem Eisen gefällt werden und dieses in Oxydul übergeht, liegt dem Verfahren zu Grunde. Die Menge des Eisenoxydulsalzes wird durch übermangansaures Kali bestimmt.

Man bringt das gelöste Kupfersalz mit einigen Tropfen Salzsäure und etwa $\frac{1}{4}$ reinem Kochsalz in ein mit einem eingeriebenen Stöpsel gut schliessendes Glas und dazu eine Anzahl weicher Eisendrähte. Es tritt sogleich die Reduction ein, die durch eine gelinde Wärme von 25 bis 30° R. beschleunigt wird. In dem Maasse, als die Ausscheidung des Kupfers vor sich geht, wird die Oberfläche der Reduction grösser, so dass in einer Zeit von 1 bis 2 Stunden alles Kupfer metallisch ausgeschieden ist. Es lässt sich alsdann durch Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung keine Spur Kupfer nachweisen. — Es ist dabei Folgendes zu beach-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 92, S. 97.

ten. Die Lösung darf nicht zu sauer sein, indem alsdann sich neben der Reduction noch Eisen auflöst. Auch ist es gut, keine zu starke Wärme einwirken zu lassen, weil dadurch ein basisches Eisenoxydsalz als ein flockiger Niederschlag sich ausscheidet, der auf Chamäleon ohne Wirkung ist. — Nach vollendeter Reduction, was man an der hellen Farbe der Flüssigkeit erkennt, hat man an der Stelle des Kupferoxydsalzes ein Eisenoxydsalz nach der Formel $\text{CuO}, \text{SO}_3 + \text{Fe} = \text{FeO}, \text{SO}_3 + \text{Cu}$. Es folgt jetzt die Titrirung mit Chamäleon. Man verdünnt die Flüssigkeit mit dem ausgeschiedenen pulverigen Kupfer zu 300 oder 500 CC, von der man 50 oder 100 CC. mit der Pipette herauszieht und mit Chamäleon titirt. Dadurch ist es möglich, mehrere Controlanalysen mit derselben Flüssigkeit zu machen, um ein sicheres Resultat zu erhalten. Das Cementkupfer setzt sich leicht ab und wird von der Pipette nicht aufgesogen. Die geringe Menge Kochsalz und die freie Säure befördern durch vermehrte Leitungsfähigkeit die Zersetzung.

Es mögen hier einige Analysen folgen:

1,120 Grm. krystallisirter Kupfervitriol wurden so behandelt. 50 CC. von der zu 300 CC. verdünnten Flüssigkeit forderten 5 CC. Chamäleon, also die ganze Menge 30 CC. Die Stärke des Chamäleons war für $\frac{1}{2}$ Grm. Eisen zu 60 CC. gefunden worden.

Man berechnet erst das Eisen, welches hier ersichtlich 0,25 Grm. betragen muss, und multiplicirt dies mit dem an der Spitze stehenden Quotienten des Atomgewichts der Verbindung, dividirt durch das Atomgewicht des Eisens (28); 0,25 mal 4,453 giebt 1,113 Grm. Kupfervitriol statt der genommenen 1,120 Grm.

In einem anderen Falle wurden für 1 Grm. Kupfervitriol 1,004 Grm. gefunden; für 1,4627 Grm. Kupfervitriol wurden 1,468 Grm. erhalten.

Rothkupferdraht wurde derselben Behandlung unterworfen. In der salpetersauren Lösung wurde die Salpetersäure durch Kochen mit Salzsäure zerstört und die Lösung um ein Bedeutendes eingedampft. Der Ueberschuss an Säure wurde durch kohlensaures Natron bis zur geringen sauren Reaction weggenommen, wodurch zugleich die zur besseren Leitungsfähigkeit nöthige Menge Kochsalz gebildet wurde.

0,5 Grm. Rothkupferdraht titirten sich zu 0,5001 Grm., in einem anderen Falle zu 0,501 Grm.

Die Analyse des Messings geschieht nach derselben Art, indem das Zink keineswegs störend einwirkt.

Ein Eisengehalt würde sich als Kupfergehalt berechnen, wenn er vorhanden wäre. Man kann das Eisen getrennt bestimmen, wenn man die Lösung mit reinem Zink vollkommen ausfällt, wo dann das Eisen als Oxydul übrig bleibt und mit Chamäleon direct bestimmt wird. Andere Metalle, welche ebenfalls von Eisen gefällt werden, müssen durch analytische Operationen vorher getrennt werden. Diejenigen Metalle, welche in chemischer Beziehung dem Eisen sehr nahe stehen, wie Zink, Nickel,

Mangan, haben nicht den geringsten Einfluss auf die Reduction und können als Oxyde resp. Oxydule neben dem Kupferoxyd in Lösung sein.

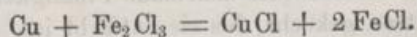
Man hatte bei dieser Bestimmung die Gelegenheit gehabt, zu beobachten, dass das ausgeschiedene Cementkupfer allmählig von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure zu einem Kupferoxydsalz auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure aufgelöst wird. Ausgewaschenes Cementkupfer wurde mit viel destillirtem Wasser versetzt und einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugesetzt. Nach 10 Minuten zeigte die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff schon eine deutliche Reaction auf Kupfer, und nach einer Stunde machte das durch Schwefelwasserstoff entstehende Schwefelkupfer die Flüssigkeit undurchsichtig. Es lag nun der Gedanke nahe, dass bei der Oxydation sich auch schweflige Säure gebildet habe, und dieselbe ward auch durch das empfindliche Löwenthal'sche Reagens (Dingl. Journ. CXXX, 398), welches eine verdünnte Lösung von Ferridcyankalium mit einigen Tropfen einer oxydulfreien Eisenchloridlösung ist, in der That aufgefunden. Wahrscheinlich hat diese Erscheinung in der grossen Oberfläche des metallischen Kupfers ihren Grund.

3. Nach Fleitmann, durch Fällung von metallischem Kupfer, Auflösen desselben in Eisenchlorid, und Bestimmung des gebildeten Eisenoxyduls.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak $\times 0,08081 = \text{Kupfer}$.

Eine Kupferbestimmung dem Gewichte nach wurde von mir in den Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. 96, S. 215) mitgetheilt, und von Fleitmann (Bd. 98, S. 141) zu einer maassanalytischen Methode benutzt. Die Gewichtsbestimmung besteht darin, dass das Kupfer durch metallisches Zink in salzsaurer Lösung gefällt und im trocknen Zustande gewogen wird. Diese Analyse ist so einfach und giebt so sichere Resultate, dass sie wohl an die Stelle mancher maassanalytischen Methode gestellt zu werden verdient. Man bedarf dazu eines destillirten Zinkes, welches sich in reiner Salzsäure oder Schwefelsäure ohne Rückstand löst. Die Kupferlösung darf keine Salpetersäure und keine andere durch Zink fällbare Metalle enthalten. Nun ist aber die häufigste Beimengung des Kupfers das Eisen, welches diesen Process nicht stört, sondern selbst neben dem Kupfer sehr leicht bestimmt werden kann.

Fleitmann lässt den Kupferniederschlag, ohne ihn zu trocknen, in Eisenchlorid lösen, und das gebildete Eisenchlorür mit Chamäleon bestimmen. Das Kupfer, welches 1 At. Chlor aufnimmt, erzeugt dadurch 2 At. Eisenchlorür:



Man nimmt den Titre mit 1 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, dividirt die bei der Analyse gebrauchten Cubikcentimeter Chamäleon mit jener Anzahl Cubikcentimeter, welche auf 1 Grm. Eisensalz kommen, und multiplicirt den Quotienten mit 0,08081. Es entsprechen

nämlich 2 At. Eisensalz (392) 1 At. Kupfer (31,68); und man muss 392 mit $\frac{31,68}{392}$ (oder 0,08081) multipliciren, um 31,68 zu erhalten.

Die Lösung des metallischen schwammartigen Kupfers geschieht in der mit Salzsäure versetzten Eisenchloridlösung mit überraschender Schnelligkeit. Will man sehr genau verfahren, so bewirkt man die Lösung in einer mit kohlensaurem Gase gefüllten und geschlossenen Flasche oder nachdem man etwas doppelt kohlensaures Natron hineingeworfen hat. Zu technischen Zwecken dürfte dies überflüssig sein.

1 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, welches seiner Formel nach 14,353 Procent metallisches Kupfer enthält, wurde mit Zink gefällt, das Kupfer in salzsaurem Eisenchlorid gelöst, und bei starker Verdünnung mit Chamäleon (Titre 1 Grm. Eisensalz = 20,6 CC.) gemessen. Es wurden 38 CC. gebraucht. Diese entsprechen nach dem Titre $\frac{38}{20,6}$ oder 1,844 Grm. Eisensalz, und diese, mit 0,08081 multiplicirt, geben 0,15 Grm. oder 15 Procent Kupfer.

Bei solchen Lösungen, bei welchen ein Vorhandensein von Salpetersäure die Fällung verhindern würde, versetzt man mit überschüssigem Ammoniak und filtrirt von einem etwa entstandenen Niederschlage (Eisenoxyd, Wismuth- oder Bleioxyd) ab und bewirkt die Fällung des Kupfers in ammoniakalischer Lösung mit feinvertheiltem reinen Zink. Dies geht bei Erhitzung ziemlich rasch vor sich, obgleich nicht so rasch, wie in der salzsauren Lösung. Das vollständige Verschwinden der Farbe giebt das Zeichen der vollendeten Zersetzung. Wenn es an Ammoniak fehlt, so schlägt sich Zinkoxyd nieder. Nach geschehener Entfärbung giesst man die Flüssigkeit ab, übergiesst mit Salzsäure, welche das Zinkoxyd und die Reste von Zink löst. Es darf zuletzt keine Gasentwicklung mehr stattfinden. Man verfährt dann weiter, wie oben. Die Lösung in Eisenchlorid und Titrirung mit Chamäleon nimmt kaum so viel Zeit weg, als eine Austrocknung und Wägung des Kupferschwammes, allein die Wägung ist sicherer und directer und giebt den Körper selbst in die Hand.

4. Terreil*) hat eine Methode angegeben, das Kupfer mit Chamäleon zu titriren. Das Kupfer muss in einer salpetersäurefreien Lösung sein, und im Falle es in Salpetersäure gelöst war, wie bei den Schwefelverbindungen, wird durch Verdampfen mit Schwefelsäure bis zur Trockne die Salpetersäure ausgetrieben. Man nimmt nun das Kupfer in Ammoniak auf, wodurch zugleich mehrere Metalle, wie Eisenoxyd, ausgeschieden werden.

Nach dem Filtriren wird die azurblaue Flüssigkeit unter Zusatz von schwefligsaurem Natron gekocht, bis sie entfärbt ist, dann durch Zusatz von freier Salzsäure und Kochen die überschüssige schweflige Säure vertrieben, und zuletzt das Kupferchlorür mit Chamäleon titirt. Dem

*) Comptes rendus, Febr. 1858, Nr. 5. — Dingler, polyt. Journ. Bd. 148, S. 365.

Wesen nach beruht die Methode auf demselben Princip, wie jene von Schwarz und mir, wonach Kupferoxydul mit Chamäleon gemessen wird.

Das vollständige Wegkochen der schwefligen Säure ist eine etwas unsichere Arbeit, für deren Beendigung man kein sichtbares Zeichen hat, sondern nur das Verschwinden des Geruches. Geschieht dies Kochen nicht ganz unter Ausschluss der Luft, so oxydirt sich leicht wieder etwas Kupfer, wenigstens bemerkt man bei Uebersättigung der Flüssigkeit mit Ammoniak eine lichtblaue Farbe.

Es mag hier bemerkt werden, dass man das Kupferoxydul nicht passend durch Zusatz von Eisenchlorid mit doppelt chromsaurem Kali bestimmen kann, weil die gemischte Reaction von Kupferoxyd, Eisenoxyd und Eisenoxydul nicht deutlich ist.

Eine andere Bestimmung des Kupferoxyduls ist von H. Schiff angegeben worden. Man soll das Kupferoxydul in Salzsäure lösen und dann von einer titrirten Lösung von Eisenchlorid so lange hinzutropfen, bis ein kleiner Ueberschuss von Eisenchlorid vorhanden ist, der durch Betupfen von Tröpfchen Schwefelcyankaliumlösung auf einem Porzellanteller ermittelt wird. Bei dem Versuche zeigte sich, dass die rothe Färbung bei den ersten Zusätzen von Eisenchlorid eintritt, wenn noch sehr viel Chamäleon auf dieselbe Flüssigkeit zu verbrauchen war.

Blutlaugensalz.

§. 68.

Eisen . . . $\times 7,543 =$ kryst. Blutlaugensalz. Log. = 0,8775441.

Eisendoppelsalz $\times 1,077 =$ „ „ Log. = 0,0322157.

Die Methode, das Blutlaugensalz durch Chamäleon zu bestimmen, ist von de Haen*) unter Leitung von Fresenius ermittelt worden. Sie stellen den Titre des Chamäleons auf chemisch reines Blutlaugensalz und messen damit das unbekannte Salz. Es wird also dabei der Körper mit sich selbst gemessen. Es findet jedoch auch eine bestimmte Beziehung zu den übrigen Titren des Chamäleons statt. Das Blutlaugensalz ($\text{FeCy} + 2\text{KaCy} + 3\text{aq.}$) verhält sich nämlich wie ein Eisenoxydulsalz und es geht das Eisencyanür (FeCy) in Cyanid (Fe_2Cy_3) über, wobei es also, wie aus der Formel ersichtlich, nur $\frac{1}{2}$ At. Cyan oder auf 2 At. Cyanür 1 At. Cyan aufzunehmen hat. Aus 2 At. Blutlaugensalz entsteht 1 At. Ferriidecyanur (Gmelin's rothes Blutlaugensalz), genau wie in der Darstellung dieses Salzes durch Chlor. 1 At. Cyankalium wird zersetzt, indem das Kalium an Chlor tritt, welches bei Chamäleon aus Salzsäure und der Uebermangansäure erzeugt wird, und sein Atom Cyan wirft sich

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 90, S. 160.

Mohr's Titirbuch.

auf die 2 At. Eisencyanür, wodurch das Fe_2Cy_3 entsteht. Es müssen also äquivalente Mengen Blutlaugensalz und metallisches Eisen, zu Oxydul gelöst, gleiche Mengen Chamäleon gebrauchen. Dies ist auch durch den Versuch bewahrheitet worden.

De Haen verlangt eine Lösung von reinem Blutlaugensalz, auf welche der Titre gestellt wird. Da aber diese Lösung bis jetzt keinen anderen Zweck und Gebrauch in der Maassanalyse gefunden hat, so scheint es überflüssig, die vielen bereits vorhandenen Flüssigkeiten noch durch eine neue zu vermehren, da derselbe Zweck auch durch Abwägen von reinem Salze erreicht werden kann.

Die Operation führt man nun in der folgenden Art aus: Das auf Blutlaugensalz zu prüfende Salz wird abgewogen, in Wasser gelöst und so stark verdünnt, dass ungefähr nur 0,1 Grm. des Salzes auf 100 CC. Flüssigkeit kommen. Dann wird stark mit Salzsäure angesäuert. Zu dieser Flüssigkeit wird das Chamäleon unter Schütteln oder Umrühren hinzugesetzt. Man mache diese Operation in einer sehr weissen Porzellanschale, worin man die Farbenveränderung am besten erkennen kann. Bei dem Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit milchig trübe, mit einem Stich ins Blaue. Durch Zusatz von Chamäleon, dessen Farbe augenblicklich verschwindet, entsteht mit dem gebildeten Ferridecyanurium eine gelblich grüne, sehr lustere Farbe, welche in Verbindung mit der Trübung die grösste Aehnlichkeit mit den Urangläsern hat, die man in Glasläden findet. Später geht die Farbe etwas ins Graue über, aber trotz der Trübung erkennt man die eigenthümliche Farbe des Chamäleons doch deutlich. Am anderen Tage ist alle Trübung verschwunden und die reine Farbe des rothen Blutlaugensalzes, dessen Lösung gelb ist, eingetreten. Wäre diese Trübung nicht, so würde man das Ferrocyanurium sehr gut als Titresubstanz für Chamäleon gebrauchen können. Es bleibt dadurch allerdings eine kleine Unsicherheit in der Beurtheilung der Erscheinung, und die von de Haen mitgetheilten Analysen haben nicht diejenige Uebereinstimmung, die man bei Anwendung chemisch reiner Stoffe erwarten kann. Die Resultate liegen nämlich zwischen 99,6 und 100,4 Proc., haben also eine Differenz von 0,8 Proc. Da beide Analysen mit chemisch reinem Salze angestellt waren, so nehmen sie den Rang einer Titrestellung ein, und es ist klar, dass der Titre selbst um die obige Grösse von 0,8 Proc. unsicher ist. Es liegt dies, wie bemerkt, in der Trübheit der Erscheinung.

0,5 Grm. chemisch reines Blutlaugensalz wurde in viel Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit Chamäleon abgemessen. Es wurden verbraucht

1. 5,1 CC. Chamäleon
2. 5,2 " "
3. 5,1 " "
4. 5,1 " "

in der Mehrzahl also 5,1 CC. Chamäleon.

$\frac{1}{4}$ Grm. weichester Stabeisendraht erforderte, frisch gelöst, 19,6 CC. desselben Chamäleons. Es ist demnach $1 \text{ CC. Chamäleon} = \frac{0,25}{19,6} = 0,012755 \text{ Grm. Eisen}$. Diese mit 5,1 multiplicirt, geben 0,06505 Grm. Eisen, und diese mit 7,541 multiplicirt, geben 0,49054 Grm. statt 0,500 Grm. Blutlaugensalz.

1 Grm. reines Blutlaugensalz verbrauchte 10,4 CC. Chamäleon. Diese mit 0,012755 multiplicirt, geben 0,13265 Grm. Eisen, und diese mit 7,541 multiplicirt, geben 1,00031 statt 1 Grm. Blutlaugensalz.

Man ersieht hieraus, dass man auch, ohne den Titre durch Blutlaugensalz selbst zu bestimmen, zu sehr befriedigenden Resultaten gelangt. Für einen Blutlaugensalzfabrikanten, welcher wohl von dieser Titirmethode den ausgedehntesten Gebrauch machen dürfte, ist es jedoch bequemer, eine titrirte Lösung von chemisch reinem Blutlaugensalz vorrätzig zu halten. Es verhält sich alsdann die Reinheit der Salze wie die zur Hervorbringung der rothen Farbe nöthigen CC. Chamäleon.

Gesetzt, man habe auf eine gewisse Menge reines Blutlaugensalz 80 CC. Chamäleon verbraucht und auf die gleiche Menge unreines nur 70, so ist die procentische Reinheit $\frac{70}{80}$.

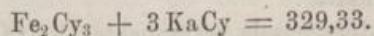
Setzt man, um Procente zu erhalten,

$$\frac{70}{80} = \frac{x}{100}, \text{ so ist } x = \frac{70 \cdot 100}{80} = 87,5 \text{ Proc.}$$

Um den Blutlaugensalzgehalt einer Lauge, die noch andere Stoffe enthält, welche auf Chamäleon wirken, zu bestimmen, fällt man, nach E. Erlenmeyer, die schwach angesäuerte Lösung mit Eisenchlorid, wäscht den Niederschlag aus, und zersetzt ihn mit der kleinsten Menge ätzenden Alkalis, welches nun die reine Menge des Blutlaugensalzes enthält und in gleicher Art durch Chamäleon bestimmt wird, nachdem eine genügende Menge Salzsäure zugegeben ist. Die verschiedenen Sorten von Berlinerblau können ebenfalls nach dieser Methode gemessen werden, und als Titresubstanz würde man ein selbstbereitetes chemisch reines Berlinerblau annehmen, womit man das käufliche vergliche, um seinen Werth in Procenten der reinen Substanz auszudrücken.

Ferridcyankalium.

Roths Blutlaugensalz. Gmelin's Salz.



- §. 69. Eisen $\times 11,76 =$ Ferridcyankalium. Log. = 1,0704073.
Eisendoppelsalz $\times 1,68 =$ „ Log. = 0,2253093.

Das Ferridcyankalium wird in alkalischer Lösung mit Bleioxyd gekocht und dadurch reducirt, indem sich Bleihyperoxyd und gewöhnliches Blutlaugensalz bildet. Das letztere wird durch Filtration getrennt und mit Chamäleon bestimmt, wie im vorigen Capitel gezeigt wurde.

Als reducirendes Mittel wurde zuerst Bleioxyd angewendet, welches, mit Wasser zerrieben, im feinzertheilten Zustande zu der mit Aetzkali versetzten, ziemlich concentrirten Lösung des Blutlaugensalzes hinzugefügt und damit gekocht wurde, bis die überstehende Flüssigkeit durch ihre Entfärbung die Zerstörung des Ferridcyankaliums anzeigte. Es wurde dann filtrirt und mit Chamäleon gemessen.

Noch einfacher konnte man die zersetzte Flüssigkeit in ein 300 CC. Glas bringen, absetzen lassen, was leicht geschieht, und zweimal eine Probe von 100 CC. herausziehen. Diese wurde mit Salzsäure stark angesäuert und mit Chamäleon gemessen. Es entstand dann immer ein weisser Niederschlag von Ferrocyanblei, um den man sich nicht weiter zu kümmern hatte.

Viel besser geht aber die Reduction durch eine Lösung von Eisenvitriol vor sich. Man versetzt das Ferridcyankalium stark mit Aetzkali, erhitzt zum Kochen und giesst eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol hinein. Anfänglich schlägt sich reines gelbes Eisenoxyd nieder, durch ferneren Zusatz auch Oxydul, welches mit dem Eisenoxyd durch Kochen in schwarzes Oxydoxydul übergeht. Da dieser Niederschlag sich nicht so leicht absetzt, wenigstens nicht vollständig, so ist es am einfachsten, zu 300 CC. zu verdünnen und davon zwei Proben von 100 CC. abzufiltriren, welche angesäuert gemessen werden. Ein Zeichen der vollständigen Reduction des Ferrocyankaliums ist einerseits die Farblosigkeit der Flüssigkeit an den Wänden, andererseits die schwarze Farbe des Niederschlags, welche beweist, dass zur vollständigen Oxydation keine genügende Menge Ferridcyankalium mehr vorhanden sei. Man titirt das Ferrocyankalium, was nun in der Lösung ist, nach starker Ansäuerung mit Salzsäure, am besten in einer gestielten Porzellanschale, weil man darin den Farbenwechsel am deutlichsten erkennt.

Wilhelm Gintl*) empfiehlt zweckmässig zur Reduction des Fer-

*) Sitzungsberichte der Wiener Akademie, Mai 1867; Fresenius Zeitschr. 6, 447.

ridecyankaliums das Natriumamalgam in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit, und zwar in einem mehr hohen als weiten Gefässe. In einer schief gelegten Probirröhre findet am besten jener Kreisstrom statt, welcher alle Theile der Flüssigkeit an den Boden bringt. Ohne Anwendung von Wärme ist die Reduction in längstens 10 Minuten vollendet.

1 Grm. zerriebenes und gut getrocknetes reines Ferridecyankalium wurde mit Eisenvitriollösung gekocht, zu 300 CC. verdünnt und davon 100 CC. abfiltrirt. Sie forderten

1. 4,5 CC. Chamäleon

2. 4,4 „ „

Mittel 4,45. Dies dreimal genommen, giebt 13,35 CC. Chamäleon = 3,0067 CC. Normalkleesäure (Titre 5 CC. Normalkleesäure = 22,2 CC. Chamäleon).

$3,0067 \times 0,32933$ giebt 0,9901 Grm. statt 1,000 Grm.

1 Grm. desselben Salzes, ebenso behandelt, erforderte zu $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit

1. 4,5 CC. Chamäleon

2. 4,5 „ „

also im Ganzen $13,5 = 3,0405$ CC. Normalkleesäure. Diese mit 0,32933 multiplicirt, giebt 1,001 Grm. statt 1,000 Grm. Ferridecyankalium.

M a n g a n o x y d u l.

Blutlaugensalz $\times 0,0842 = \text{MnO}$.

„ $\times 0,06526 = \text{Mn}$.

Eisendoppelsalz $\times 0,0911 = \text{MnO}$.

„ $\times 0,07033 = \text{Mn}$.

§. 70.

Nach Ernst Lenssen. Diese Methode schliesst sich an die Bestimmung des Blutlaugensalzes an. Wenn man Ferridecyankalium mit Aetzkali oder Aetznatron versetzt und zum Kochen erhitzt, und in diese Flüssigkeit ein gelöstes Manganoxydulsalz eintröpfelt, so verwandelt sich das Manganoxydul in Hyperoxyd und wird ausgeschieden, und das Ferridecyankalium ist in Blutlaugensalz übergegangen. Nach dem Filtriren und Ansäuern kann man das gebildete Blutlaugensalz durch Chamäleon bestimmen. Es fand sich jedoch, dass das gebildete Manganhyperoxyd nicht immer gleiche Zusammensetzung hat, und dass dies nur dann stattfindet, wenn man dem Manganoxydulsalz vorher eine genügende Menge eines Eisenoxysalzes zugesetzt hat. Der Niederschlag enthält alsdann ein Gemenge von MnO_2 und Fe_2O_3 mit überschüssigem Eisenoxyd.

MnO nimmt 1 At. Sauerstoff zu MnO_2 auf, und 1 At. Ferridcyan-
kalium ist in 2 At. Blutlaugensalz übergegangen. Es ist also $422,44$
Blutlaugensalz = $35,5$ Manganoxydul = $27,5$ Manganmetall.

Nimmt man den Titre des Chamäleons mit reinem Blutlaugensalz,
so erhält man die verbrauchten CC. desselben in Grammen Blutlaugen-
salz, welche mit dem obigen Factor multiplicirt das Manganoxydul oder
Manganmetall geben.

Die Ausführung der Methode geschieht folgendermaassen. Die saure
Manganoxydullösung wird mit einer gewissen Menge Eisenchlorid versetzt,
so dass man sicher ist auf 1 At. MnO je 1 At. Fe_2O_3 in Lösung zu
haben. Man trägt jetzt langsam die Mischung in eine siedende Ferrid-
cyankaliumlösung ein, welche mittelst Aetznatron zuvor stark alkalisch
gemacht ist. Man erhält einen braunschwarzen Niederschlag, der sich in
der tief gelben Flüssigkeit befindet. Schon nach kurzem Kochen wird
der Niederschlag körnig und nimmt ein geringeres Volum ein. Man lässt
vollständig erkalten, filtrirt, wäscht aus, bringt auf ein gewisses Volum
(etwa 300 CC.) und bestimmt nun nach Ansäuern mit Salzsäure das ge-
bildete Blutlaugensalz im Filtrat. Es ist also eine Restanalyse.

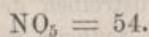
Man berechnet das gebrauchte Chamäleon auf Blutlaugensalz nach
dem eben genommenen Titre und multiplicirt das gewonnene Gewicht mit
einem der beiden Factoren in der Rubrik, je nachdem man Manganoxydul
oder Mangan finden will.

Steht das Chamäleon auf Eisendoppelsalz-Titre, so ist der Factor
für Manganoxydul $\frac{35,5}{392} = 0,0906$ und für Mangan $\frac{27,5}{392} = 0,0702$.

In einer von Lenssen gemachten Bestimmung von Manganvitriol
wurden von 100 Thln. 100,3 Thle. erhalten.

Es kann hier bemerkt werden, dass, wenn der Niederschlag genau
die Verbindung MnO_2 enthält, man mit grösserer Sicherheit auf ihn selbst
operiren kann. Enthält er aber nicht genau MnO_2 , so muss auch obige
Methode falsche Resultate geben. Die Bestimmung eines auf nassem
Wege ausgeschiedenen Manganoxydes geschieht sehr leicht, wenn man
dasselbe in warmer verdünnter Schwefelsäure vertheilt, und nun mit Ze-
henteisenlösung (39,2 Grm. Eisendoppelsalz zu 1 Litre) dazu geht, bis
die braune Färbung verschwunden ist; oder wenn man den Niederschlag
mit Jodkalium, Stärke und Salzsäure versetzt, und nun mit zehntelunter-
schwefligsaurem Natron die blaue Jodstärkefarbe hinwegnimmt.

S a l p e t e r s ä u r e.



§. 71.

Met. Eisen . . $\times 0,3214 =$ wasserleerer Salpetersäure.Log. = $0,5070459 - 1.$ " " $\times 0,6018 =$ Kalisalpeter, Log. = $0,7794522 - 1.$ Eisendoppelsalz $\times 0,0459 =$ wasserleerer Salpetersäure." $\times 0,08598 =$ Kalisalpeter.Met. Eisen . . $\times \frac{1 \text{ Atom salpetersaures Salz}}{168} =$ Grammen desselben salpetersauren Salzes.Eisendoppelsalz $\times \frac{1 \text{ Atom salpeters. Salz}}{1176} =$ Gr. dess. salpeters. Salzes.

Zur Bestimmung der Salpetersäure in Verbindungen besitzen wir bis jetzt nur eine ziemlich zuverlässige Maassmethode von Pelouze*), welche eine Restmethode ist und sich auf die oxydirenden Eigenschaften der freien Salpetersäure auf Eisenoxydulsalze gründet. Hat man eine bestimmte Menge eines Eisenoxydulsalzes in Arbeit hineingezogen, so wird nach geschehener Einwirkung der Salpetersäure der Rest des Eisenoxyduls durch Chamäleon bestimmt. Um eine bestimmte Menge eines Eisenoxydulsalzes zu haben, löst man entweder eine gewogene Menge weichen Eisendrahts auf, oder man nimmt bestimmte, in jedem Falle überschüssige Mengen von reinem krystallisirten Eisenvitriol, oder am besten von dem Eisendoppelsalz.

Da das Eisenoxydul, um in Oxyd überzugehen, nur $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff aufnimmt, die Salpetersäure aber, um auf Stickoxydgas zurückzugehen, 3 At. Sauerstoff abgibt, so ist ersichtlich, dass 1 At. Salpetersäure oder salpetersaures Salz das Oxydul von 6 At. metallischem Eisen zu oxydiren vermag. $\text{NO}_5 + 6 \text{ FeO} = \text{NO}_2 + 3 \text{ Fe}_2 \text{O}_3$. Um noch einen Rest Oxydul zu haben, muss man also etwas mehr als 6 Atom Eisen auflösen. So wäre z. B. auf 1 At. Kalisalpeter, welches 101,11 wiegt, 6 mal 28 oder 168 Eisen eben genügend, man würde also in jedem Falle ungefähr 180 anwenden müssen, um sicher einen Rest zu haben; d. h. man würde für 1 Grm. reinen Kalisalpeter 1,8 Grm. metallisches Eisen vorher lösen. Bei allen anderen Verbindungen würde man dieses Verhältniss leicht finden, wenn man 6 At. Eisen oder 168 durch das Atom des neutralen salpetersauren Salzes dividirte.

Bei dieser Arbeit hängt alles von der richtigen und exacten Ausführung ab. Es sind dabei eine Menge Fehlerquellen, welche störend auf das Resultat einwirken. Die wesentlichsten sind folgende:

*) *Compt. rend.* 1847, Nro. 1. *Annalen der Chemie und Pharmacie* 64, 400.

1. Vor allem Einwirkung von Luft auf das in dem Kolben neben dem Wasserstoff vorhandene Stickoxydgas, wodurch Salpetersäure regeneriert wird.

2. Nicht vollständiges Austreiben des Stickoxyds aus der Flüssigkeit, wodurch mehr Chamäleon reducirt wird, besonders bei verdünnten Flüssigkeiten.

3. Entweichen von Salpetersäure, bevor sie auf das Eisenchlorür eingewirkt hat, also bei sehr raschem Kochen der Flüssigkeit nach Zusatz des salpetersauren Salzes und bei relativ geringem Ueberschusse an Eisenchlorür.

4. Etwa auch Verlust an Eisen durch Ueberspritzen bei unvorsichtigem Kochen.

Um diese Klippen zu vermeiden, hat Fresenius*) das folgende modificirte Verfahren mit Erfolg eingeschlagen.

Man nehme eine tubulirte Retorte von etwa 200 CC. Inhalt mit langem Halse, und spanne sie so ein, dass letzterer etwas schräg aufwärts gerichtet ist. Man bringe in ihren Bauch 1,5 Grm. weichen Eisendraht, und setze 30 bis 40 CC. reine rauchende Salzsäure zu. Man leite jetzt durch den Tubulus einen Strom von durch Kali gewaschenem Wasserstoffgas, und verbinde den Hals der Retorte mit einer U-förmigen, etwas Wasser enthaltenden Röhre. Den Bauch der Retorte erwärme man im Wasserbade bis zur erfolgten Lösung des Eisens. Man lasse im Wasserstoffstrom erkalten, und werfe durch den Hals der Retorte das in einem kleinen Glasröhrchen enthaltene abgewogene salpetersaure Salz hinein, dessen Menge so zu berechnen ist, dass es nicht über 0,2 Grm. Salpetersäure enthalte. Nachdem die Verbindung mit dem U-förmigen Rohre hergestellt ist, erhitze man den Inhalt der Retorte im Wasserbade etwa $\frac{1}{4}$ Stunde lang, dann auf einer Flamme in wallendem Kochen, bis die dunkle Lösung die Farbe des Eisenchlorids angenommen hat, und dann noch einige Minuten länger. Es ist wesentlich, dass sich kein festes Salz an den Retortenwänden ansetze, das man wohl dadurch am besten erreicht, dass man den Bauch der Retorte in ein rundes Loch einer Blechscheibe setzt, die die Flamme von den Wänden der Retorte abhält.

Man verstärke den Wasserstoffstrom etwas beim Einstellen des Siedens, damit keine Luft durch die U-Röhre eintrete. Man lasse im Wasserstoffstrom erkalten und bestimme dann den Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleon.

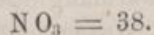
In mehreren Versuchsanalysen erhielt Fresenius 100,1 bis 100,57 der reinen Substanz aus der Analyse wieder.

Man ersieht leicht, dass die ganze Bestimmung keine leichte und einfache ist, und durch den Apparat zur Wasserstoffentwicklung, Wasserbad und Lampe sich namentlich nicht zu technischen Prüfungen eignet.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 106, S. 217.

Zudem ist sie noch eine Restanalyse, wobei an sich der Fehler der Bestimmung um so grösser sein kann, je grösser der zu bestimmende Rest ist, und ebenso ist ein grosser Rest von Eisenoxydul Schuld, dass das Stickoxydgas sich nicht leicht entwickelt.

Salpetrige Säure.



Die salpetrige Säure bildet Salze, die Untersalpetersäure NO_2 , aber §. 72. keine. Man kann deshalb für die salpetrige Säure einen sicheren Messkörper anwenden. Das passendste Salz für diesen Zweck ist das salpetrigsaure Silberoxyd, $\text{AgO}, \text{NO}_2 = 154$, welches das unlöslichste dieser Salze ist und aus einer warmen Lösung in deutlichen Krystallen dargestellt werden kann. Man stellt dasselbe dar aus stark geschmolzenem Kalisalpeter, den man auflöst, und aus welchem man den meisten Salpeter herauskrystallisiren lässt. Die Mutterlauge fällt man mit einer concentrirten Lösung von Silbersalpeter. Den Niederschlag wäscht man etwas ab und krystallisirt ihn einmal oder mehrmal um. Wenn die Mutterlauge viel freies Kali enthält, so entsteht ein basisches Salz, welches ein gelbes Pulver darstellt; in diesem Falle setzt man einige Tropfen verdünnter Salpetersäure zu. Das krystallisirte salpetrigsaure Silberoxyd enthält 24,675 Proc. wasserleere salpetrige Säure, und will man zur Titrestellung 0,1 Grm. salpetrige Säure haben, so hat man 0,405 Grm. salpetrigsaures Silberoxyd abzuwägen.

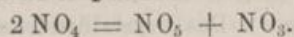
Die salpetrige Säure wird nach Feldhaus*) am besten mit reiner Chamäleonflüssigkeit gemessen, und giebt dann constante und richtige Resultate. Man löst das salpetrigsaure Salz in destillirtem Wasser, welches gegen Chamäleon als ganz wirkungslos geprüft ist, setzt etwas reine, ausgekochte Salpetersäure oder verdünnte Schwefelsäure zu, und misst mit Chamäleon aus, bis zum Auftreten der lichtrothen Farbe. Die Verdünnung ist hierbei nicht ausser Acht zu lassen. 0,154 Grm. oder $\frac{1}{1000}$ Atom Silbernitrit verlangen etwa 200 CC. Wasser, wenn man keinen Geruch von Salpetergas wahrnehmen soll. Auch hat sich empfohlen, erst die Flüssigkeit schwach anzusäuern und die Oxydation der salpetrigen Säure fast zu Ende zu führen, dann stärker anzusäuern und jetzt erst bis zur lichtrothen Farbe weiter zu gehen.

Die salpetrige Säure geht dabei in Salpetersäure über, nimmt also 2 At. Sauerstoff auf; da aber die $\frac{1}{10}$ Chamäleonflüssigkeit mit 3,162 Grm.

*) Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 426.

im Liter (S. 164) nur auf Abgabe von 1 At. Sauerstoff berechnet ist, so entspricht 1 CC. $\frac{1}{10}$ Chamäleon nur einem halbzehntausendstel oder 0,0019 Grm. NO_3 . Das Sicherste bleibt auch hier den Titre mit der zu messenden Substanz selbst zu nehmen.

Die rothe rauchende Salpetersäure ist ein wechselndes Gemenge von Salpetersäure, Untersalpetersäure und salpetriger Säure. In der dunkel gefärbten Säure ist die Gegenwart der salpetrigen Säure jedenfalls sehr gering, wenn nicht ganz zweifelhaft. Prüfen lässt sich dieser Umstand nicht, weil die Untersalpetersäure ebenfalls sehr stark auf Chamäleon wirkt. Setzt man der rothen rauchenden Salpetersäure tropfenweise Wasser zu, so entweicht unter Erwärmung Stickoxyd- oder Salpetergas, die Flüssigkeit wird bei grösserem Wasserzusatz farblos und zeigt das Verhalten der salpetrigen Säure neben Salpetersäure. Die Menge des entweichenden Stickoxydgases ist abhängig von dem rascheren oder langsameren Zusetzen des Wassers, von dem mehr oder minder vollständigen Vermischen jedes zugesetzten Wasserantheiles, und deshalb kann die Menge der zurückbleibenden salpetrigen Säure nicht constant sein. Anders aber verläuft die Sache, wenn man die rothe rauchende Salpetersäure in so viel Wasser von mittlerer Temperatur unter raschem Bewegen desselben einfließen lässt, dass keine Erwärmung bemerkbar wird. Lässt man z. B. aus einer Pipette einige CC. rothe Säure in mehrere hundert CC. Wasser unter Bewegen desselben einfließen, so tritt Vermischung ein, ohne dass man eine Entwicklung von Stickoxydgas bemerkt. Man darf hieraus schliessen, dass sich die Untersalpetersäure nicht anders und nicht weiter als in salpetrige und Salpetersäure umsetzt:



Mit diesen Vorsichtsmaassregeln bestimmte Feldhaus bei ungleicher Verdünnung in sechs Versuchen den Gehalt an salpetriger Säure innerhalb der Gränzen von 4,117 Proc. und 4,221 Proc., was als sehr befriedigend angesehen werden muss.

Gewichtsanalysen mit Harnstoff und Bleihyperoxyd geben keine so richtige und übereinstimmende Resultate. 2 At. Bleihyperoxyd, 2PbO_2 , geben an NO_3 2 At. Sauerstoff, und es löst sich das in Oxyd verwandelte Bleihyperoxyd in der freien Salpetersäure auf. Die durch Wägung bestimmte Gewichtsabnahme des Bleihyperoxyds entspricht also einem halben Atom salpetriger Säure.

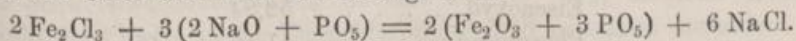
P h o s p h o r s ä u r e.

Die Anwendung des Chamäleons zur Bestimmung der Phosphorsäure §. 73. beruhte auf der Bestimmung des gleichzeitig mit niedergeschlagenen Eisenoxydes. Es setzt dies voraus, dass der Niederschlag eine constante Zusammensetzung habe, eine Bedingung, die nur in dem Falle eintritt, wo Phosphorsäure im Ueberschuss ist. Will man aber die Phosphorsäure bestimmen, so kann sie selbst nicht im Ueberschusse bleiben, weil sonst ein Theil derselben der Bestimmung entginge, und der zweite Fall, dass kein Eisenoxyd im Ueberschuss sein solle, ist auch eigentlich unzulässig, weil man alsdann nicht sicher ist, alle Phosphorsäure gefällt zu haben. Aus diesen Gründen hat diese anfänglich mit so vielem Beifalle begrüßte, und mit so vielen tüchtigen Untersuchungen bearbeitete Methode immer noch keinen vollständigen Erfolg gehabt.

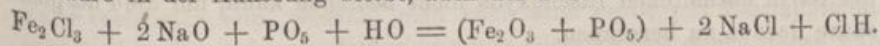
Zunächst müssen wir die Art der Fällung phosphorsaurer Lösungen durch Eisenoxydsalze näher ins Auge fassen. Es ist überall nur von der dreibasischen oder c-Phosphorsäure die Rede.

Wenn phosphorsaures Natron und Eisenchlorid zusammen kommen, so sind theoretisch genommen zwei verschiedene Fällungsarten denkbar:

1. Es zersetzen sich 2 At. Eisenchlorid mit 3 At. phosphorsauerm Natron in der Art, dass anderthalb phosphorsaures Eisenoxyd gefällt wird und Chlornatrium in der Lösung bleibt:



2. Oder es zersetzen sich gleiche Atome beider Salze in der Art, dass neutrales phosphorsaures Eisenoxyd niederfällt, Kochsalz und freie Salzsäure in der Auflösung bleibt, nach der Formel:



Die erste dieser Formeln wurde von Gmelin als die normale angesehen, die zweite von Raewsky und Liebig. Die Entscheidung der Frage ist rein factisch.

Nach der ersten Formel muss die Flüssigkeit nach der Fällung neutral bleiben, da der Niederschlag nicht reagirt und das Kochsalz neutral ist; nach der zweiten Formel muss die Flüssigkeit sauer reagiren. Der Versuch zeigt, dass die Flüssigkeit sauer reagirt, dass also die Zersetzung der zweiten Formel eintritt. Gleichwohl hat der Niederschlag fast niemals genau die Zusammensetzung der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PO}_5$, sondern ist sehr schwankend, je nachdem in der Flüssigkeit Phosphorsäure oder essigsaures Eisenoxyd im Ueberschuss vorhanden ist. Das phosphorsaure Eisenoxyd ist löslich in Mineralsäuren, aber unlöslich in Essigsäure, weshalb jedesmal vor der Fällung eine genügende Menge essigsaures Natron zuzusetzen ist, damit keine andere freie Säure als Essigsäure vorhanden ist.

Ferner ist das phosphorsaure Eisenoxyd ziemlich bedeutend löslich in essigsaurem Eisenoxyd, weshalb auch von diesem Fällungsmittel kein Ueberschuss oder nur ein sehr kleiner zu nehmen ist.

Raewsky *) wendete einen Ueberschuss von essigsaurem Eisenoxyd zur Fällung an, filtrirte ab, löste das phosphorsaure Eisenoxyd in Salzsäure, reducirte mit schwefligsaurem Natron und bestimmte das Eisen mit Chamäleon, indem er aus dem gefundenen Eisen die Phosphorsäure nach der Formel $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PO}_5$ berechnete.

Way und Ogston **) fanden, dass das phosphorsaure Eisenoxyd, welches aus einer sauren Flüssigkeit, die ein Eisenoxysalz und überschüssiges phosphorsaures Alkali enthält, durch essigsaures Ammoniak gefällt wird, je nach der relativen Menge der Reagentien wechselnd zusammengesetzt ist, und erklärten die Methode von Raewsky für unbrauchbar.

Fresenius und Will ***) untersuchten die Zusammensetzung des phosphorsauren Eisenoxys, welches aus einer überschüssigen, phosphorsaures Natron enthaltenden Flüssigkeit bei freier Essigsäure niederschlagen wird, und fanden dieselbe $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{PO}_5$, das giebt einen Procentgehalt von:

Eisenoxyd	42,78
Phosphorsäure	57,22.

Durch eine Reihe von Versuchen †) habe ich später festgestellt, dass die normale Zusammensetzung bei Ueberschuss von Phosphorsäure die von Liebig und Raewsky angenommene $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{PO}_5$ ist, mit dem Procentgehalt:

Eisenoxyd	52,84
Phosphorsäure	47,16.

Aus allen diesen Thatfachen ersieht man, dass die Zusammensetzung dieses Niederschlags so wechselnd ist, dass man sich einer Bestimmung des darin enthaltenen Eisenoxys nicht bedienen kann, um die Phosphorsäure daraus zu berechnen.

Man müsste also alle Phosphorsäure durch überschüssiges essigsaures Eisenoxyd und durch Kochen fällen, den geglühten Niederschlag wägen, und alsdann darin das Eisenoxyd durch Titriren bestimmen. Da wäre es aber einfacher, das zugesetzte Eisenoxyd aus dem Gewichte des aufgelösten Eisendrahts oder aus dem Zusatz bestimmter Mengen einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt zu wissen, wodurch dann die Arbeit aus den volumetrischen Operationen ganz ausschiede.

*) Jahresbericht von Kopp und Liebig 1847—48, S. 945. — **) Ebendasselbst für 1849, S. 571. — ***) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 50, S. 79. — †) Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chem. 2.

Schwefelwasserstoff.

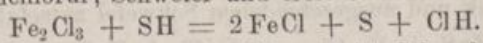
Metallisch. Eisen $\times 0,3035$ = Schwefelwasserstoff. Log. = $0,4821587 - 1$. §. 74.
 Eisendoppelsalz $\times 0,04336$ = „ Log. = $0,6370893 - 2$.

Wenn man ein Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasser mit Eisenchlorid versetzt, so scheidet sich Schwefel aus, und es entsteht eine dem Schwefelwasserstoff äquivalente Menge Eisenoxydulsalz. Der ausgeschiedene Schwefel ist bei grosser Verdünnung ohne Wirkung auf das Chamäleon, da der Versuch zeigte, dass von derselben Flüssigkeit sowohl filtrirte als unfiltrirte Flüssigkeit gleich viel Chamäleon verbrauchten. Auch verschwindet die Trübung nicht durch einen Ueberschuss von Chamäleon, sondern man erkennt die rothe Färbung durch die Trübung sehr leicht.

Setzt man aber Chamäleonlösung zu einem sauren Schwefelwasserstoffwasser, ohne vorher Eisenchlorid zuzusetzen, so wird das Chamäleon auch zerstört, aber langsamer, als vom Eisenoxydulsalz, es scheidet sich kein oder sehr wenig Schwefel aus, die Flüssigkeit bleibt meist klar und man verbraucht im Ganzen mehr Chamäleon, als zu der mit Eisenchlorid versetzten Probe. Es ist deshalb der vorläufige Zusatz von Eisenchlorid unentbehrlich.

Behufs der Analyse bringt man in eine weithalsige Flasche reines Eisenchlorid, welches natürlich frei von Oxydul sein muss, was man mit Chamäleon prüft, und giebt concentrirte Schwefelsäure hinzu. Die tief gelbe Farbe des Eisenchlorids wird dadurch licht gelb. Man saugt nun das Schwefelwasserstoffwasser in eine Pipette, lässt bis Null ablaufen, taucht die Pipette in die Eisenchloridflüssigkeit und lässt auslaufen. Es geht dadurch keine Spur von Schwefelwasserstoff verloren. Die Flüssigkeit wird trübe von ausgeschiedenem Schwefel, hat aber noch einen Stich ins Gelbliche von dem überschüssigen Eisenchlorid. Dieses muss in jedem Falle vorhanden sein, weshalb man auch eine Probe mit Blutlaugensalz in der Art machen kann, dass man einen Glasstab mit einem daran hängenden Tropfen auf einen Porzellanteller aufsetzt, auf welchem sich schon ein Tropfen Blutlaugensalzlösung befindet. Es muss im ersten Augenblick eine tiefblaue Farbe entstehen. Man verdünnt noch stärker mit Wasser, dass die Flüssigkeit fast farblos erscheint, und misst mit Chamäleon aus. Man sieht die röthliche Färbung ebenso leicht in der klaren wie in der trüben Flüssigkeit.

Die Zersetzung ist sehr einfach. Eisenchlorid und Schwefelwasserstoff geben Eisenchlorür, Schwefel und freie Salzsäure:



Man sieht hieraus, dass 2 At. Eisen 1 At. Schwefelwasserstoff entsprechen, oder $56 \text{ Eisen} = 17 \text{ Schwefelwasserstoff}$, folglich Schwefelwasserstoff = Eisen mal $\frac{17}{56}$, d. h. mal $0,3035$.

Man hat also die verbrauchten CC. Chamäleon nach dem Tages-titre auf metallisches Eisen zu berechnen und dies mit 0,3035 zu multipliciren.

Von einem vorhandenen Schwefelwasserstoffwasser wurden 10 CC. in der vorbeschriebenen Art behandelt. Es wurden verbraucht:

1. 14,1 CC.
2. 14 "
3. 13,5 "

Mittel 13,86 CC. Chamäleon (Titre: $\frac{1}{4}$ Grm. Eisen = 44,5 CC.).

Diese 13,86 CC. Chamäleon sind = 0,077865 Eisen und diese mit 0,3035 multiplicirt geben 0,0236 Grm. = 0,236 Procent Schwefelwasserstoff.

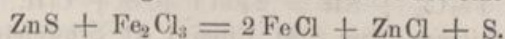
Auch Schwefelammonium könnte man in derselben Art auf seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff prüfen. Man würde das Eisenchlorid vorher stark mit Salzsäure versetzen und dann das Schwefelammonium einfließen lassen. Man verdünnt zu 300 CC., filtrirt schnell eine Portion durch ein Sternfilter ab, nimmt davon 100 CC. und misst sie mit Chamäleon aus. Es ist noch Substanz vorhanden, um die Probe ein zweites Mal zu machen.

Der Schwefel, welcher aus Schwefelwasserstoff abgeschieden wird, setzt sich sehr langsam ab und geht selbst bei der Filtration zum Theil durch das Papier. Uebrigens wird Schwefelwasserstoff viel genauer und leichter durch arsenigsaures Natron und auch durch Jodlösung bestimmt, wie an seiner Stelle gezeigt werden wird.

Z i n k.

§. 75.	Eisen	$\times 0,5809$	= Zink.	Log. = 0,7641014 — 1.
	"	$\times 0,724$	= Zinkoxyd.	Log. = 0,8597386 — 1.
	Eisendoppelsalz	$\times 0,08298$	= Zink.	Log. = 0,9189734 — 2.
	"	$\times 0,1039$	= Zinkoxyd.	Log. = 0,0166155 — 1.

Unmittelbar an die Schwefelwasserstoffbestimmung durch Chamäleon schliesst sich die Zinkbestimmung von Schwarz. Sie beruht darauf, dass Schwefelzink mit Eisenchlorid und bei freier Salzsäure sich in Eisenchlorür, Chlorzink und ausgeschiedenen Schwefel zersetzt:



Man hat also das Zink erst als Schwefelzink zu fällen. Zu diesem Zwecke bringt man das Zinkerz mit Salzsäure in Lösung, oder bei Blende mit Salz- und Salpetersäure, fällt mit überschüssigem Ammoniak und fil-

trirt. Das Zink fällt man aus dieser Lösung mit Schwefelnatrium, welches sich besser hält als Schwefelammonium, filtrirt und wäscht mit warmem Wasser aus. Das erste Filtrat muss Bleilösungen schwärzen.

In eine mit Glasstopfen gut verschliessbare Flasche von ziemlich weitem Halse von 600 bis 800 CC. Inhalt bringt man eine genügende Menge Eisenchlorid und freie Salzsäure, wirft nun das ganze Filtrum mit dem Schwefelzinkniederschlag hinein, verstopft augenblicklich und schüttelt anfangs leise um. Nach einiger Zeit schüttelt man stärker und lässt dann $\frac{1}{2}$ Stunde ruhig stehen. An der gelben Farbe des Gemenges erkennt man, dass eine genügende Menge Eisenchlorid zugegeben ist. Durch zu rasche Entwicklung von Schwefelwasserstoff könnte der Stopfen gelüftet werden. Es ist deshalb zweckmässig, die Flasche in eine Ecke einer Schieblade auf den Stopfen zu stellen. Beim Oeffnen der Flasche muss aller Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden sein. Man verdünnt stark mit Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure und bestimmt das Eisenoxydul mit Chamäleon. Sowohl der ausgeschiedene Schwefel als auch die Fasern des Filtrums wirken auf Chamäleon in kalter und verdünnter Lösung fast gar nicht, so dass, wenn die rosenrothe Farbe einmal gestanden hat, die Operation als beendet anzusehen ist.

Da 1 Atom Eisenchlorid Fe_2Cl_3 nur 1 Atom Chlor an das Zink abgibt, so entsprechen 2 Atome Eisen 1 Atom Zink. Es sind also 56 Eisen = 32,53 Zink, folglich $\text{Zink} = \text{Eisen} \times \frac{32,53}{56} = 0,5809$. In gleicher

Art sind die in der Rubrik enthaltenen anderen Factoren erhalten.

Schwefelzink zersetzt sich mit neutralem Eisenchlorid nicht vollständig, weshalb man durch einen vorherigen Säurezusatz zum Eisenchlorid die Zersetzung bedingt, die nun zwischen Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid eintritt.

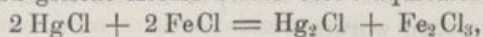
0,5 Grm. Zinkoxyd in Salzsäure gelöst, dann mit Ammoniak übersättigt und mit Schwefelnatrium gefällt, gewaschen und mit saurem Eisenchlorid behandelt erforderten 123,9 CC. Chamäleon vom Titre: $\frac{1}{4}$ Grm. Eisen = 44,5 CC. Es berechnen sich also die 123,9 CC. zu 0,696 Grm. Eisen, welche mit dem Factor für Zinkoxyd 0,724 multiplicirt 0,503 Zinkoxyd geben.

Z i n n c h l o r ü r.

Zinnchlorür zersetzt Chamäleon allerdings kräftig, allein die Zersetzung geht nicht bis zu Ende; da hier zu gleicher Zeit eine Säure (Zinnsäure) und ein Oxyd (Manganoxydul) entstehen sollen, so tritt das Gleichgewicht der Affinitäten unter den jedesmaligen Bedingungen früher ein, §. 76.

in Chlorid überzuführen, so können wir damit Quecksilber allgemein bestimmen, und nehmen zur Prüfung der Methode reines Quecksilberchlorid (Sublimat) als Ausgangspunkt.

Dieser Körper giebt, um in Chlorür überzugehen, $\frac{1}{2}$ Atom Chlor ab, und da 1 Atom Eisendoppelsalz auch $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff oder Chlor aufnimmt, so sind gleiche Atome beider Stoffe äquivalent:



also 196 Eisendoppelsalz = 100,05 Quecksilber, folglich Eisendoppelsalz $\times \frac{100,05}{196} =$ Quecksilber. Dies giebt den Factor 0,5104.

Ebenso ist für das Chlorid $\frac{135,51}{196} = 0,6914$ als Factor gefunden worden.

Ein specieller Fall enthält alle dabei vorkommenden Operationen und Berechnungen.

1 Grm. Quecksilberchlorid wurde in warmem Wasser gelöst und 3 Grm. Eisendoppelsalz zugefügt. Das Eisensalz muss mindestens hinreichen, die Hälfte des Chlors aufzunehmen, und dies ergibt sich, wenn nach geschעהener Zersetzung noch etwas Eisenoxydul in der Lösung ist. Es wurde nun Aetznatron zugesetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirte, was man wegen des im Eisendoppelsalz enthaltenen Ammoniaks riechen oder durch ein darüber gehaltenes rothes Lackmuspapier leicht erkennen kann. Nach öfterem Umschütteln wurde Salzsäure zugesetzt, wodurch die anfangs schwarze Farbe des Gemenges allmählig in Weiss übergeht, indem sich das Quecksilberoxydul in Chlorür verwandelt und das ebenfalls schwarze Eisenoxydoxydul sich auflöst.

Das Ganze wurde zu 300 CC. verdünnt, filtrirt, und von dem Filtrat 100 CC. mit Chamäleon gemessen. Sie gebrauchten in zwei Versuchen jedesmal 12,8 CC. Chamäleon, also die ganze Menge 38,4 CC.

Die Titrestellung ergab, dass 1 Grm. Eisendoppelsalz = 24,8 CC. Chamäleon war, also 3 Grm. = 74,4 CC. Ziehen wir davon die CC. Chamäleon für das noch übrige Eisen mit 38,4 CC. ab, so bleiben 36 CC. Chamäleon übrig.

Diese entsprechen aber $\frac{36}{24,8} = 1,451$ Grm. Eisendoppelsalz und dies mit 0,6914 multiplicirt giebt 1,003 Grm. Quecksilberchlorid statt 1 Grm., also mit befriedigender Uebereinstimmung.

Es ist dies eine indirecte Methode, während jene von Hempel direct auf das Quecksilberchlorür wirkt. Dagegen ist die eben beschriebene Methode ungleich leichter auszuführen, als jene von Hempel, da man nach dem Filtriren nur noch das Eisenoxydul mit Chamäleon zu bestimmen hat, während nach Hempel das Quecksilberchlorür mit Jodlösung in Quecksilberjodid überzuführen ist, und erst dann die Bestimmung vor sich gehen kann.

G o l d.

§. 78. Das Gold ist ebenfalls von Hempel in den Kreis seiner Kleesäurebestimmungen gezogen worden.

Bekannt und zur analytischen Ausscheidung der Goldes benutzt (Rose's ausführliches Handb. der analytischen Chem. Bd. II, S. 268) ist das Verhalten des Goldchlorids gegen freie Kleesäure. Durch eine, längere Zeit dauernde Digestion wird das Gold vollständig im regulinischen Zustande ausgeschieden und die Kleesäure verwandelt sich in Kohlensäure. Hat man eine gemessene Menge titrirter Kleesäure angewendet, so kann man den Rest der Kleesäure in der übrig bleibenden Flüssigkeit durch Chamäleon bestimmen und so den zersetzten Theil, welcher das Maass des Goldes ist, finden.

Da das Goldchlorid AuCl_3 ist, die Kleesäure aber nur 1 At. Sauerstoff aufnehmen kann, so zersetzt 1 At. Goldchlorid 3 At. Kleesäure; oder was dasselbe ist, 1 CC. Normalkleesäure ist gleich dem dritten Theil von

$$\frac{1}{1000} \text{ Atom Gold} = 0,06556 \text{ Grm. Gold.}$$

Es ist nun unter allen Umständen nöthig, dass das Gold in Chlorid verwandelt werde. Dies geschieht bekanntlich durch Auflösen in Königswasser und Abdampfen bis zur Trockne im Wasserbade. Da kein anderes Metall unter ähnlichen Umständen die Kleesäure zersetzt, so ist auch deren Gegenwart nicht störend. Quecksilber wird man immer vorher durch Erhitzen entfernen können. Die häufigsten Legirungen des Goldes sind die mit Kupfer und Silber. Das Silber wird schon durch die Lösung in Königswasser als Chlorsilber abgeschieden und das Kupfer kann man unbeachtet lassen.

Man bringt die Lösung des eingedampften Goldchlorids in eine 300 CC.-Flasche und giebt die nöthige Menge Normalkleesäure hinzu. Dieselbe kann man leicht im Voraus berechnen, wenn man das ganze Gewicht als reines Gold betrachtet. Es würde nämlich für jede 0,06556 Grm. Gold 1 CC. Normalkleesäure zu nehmen sein, also ungefähr für $\frac{1}{2}$ Grm. Gold 7,7 bis 8 CC. Normalkleesäure.

Man lässt das Gemenge 24 Stunden an einem warmen Orte stehen, wo dann die eingetretene Farblosigkeit, wenn keine anderen Metalle vorhanden sind, das Ende der Zersetzung bekunden würde. Das Gold hat sich in Gestalt von gelben Lamellen abgesetzt. Man füllt bis an die Marke an, schüttelt um, zieht mit einer Pipette 100 CC. heraus und misst sie mit Chamäleon aus. Man kann den Versuch noch zweimal wiederholen, da man 300 CC. Flüssigkeit hat.

Man berechnet nach dem bekannten Kleesäure-Titre die im Ganzen gebrauchte Menge Chamäleon auf CC. Normalkleesäure, zieht diese von

der angewendeten Zahl CC. Normalkleesäure ab und multiplicirt den Rest mit 0,06556, wodurch man das Gold in Grammen erhält.

Da das Gold selten in wissenschaftlichen Analysen, sondern meistens nur, wegen seines hohen Werthes, in technischen und monetarischen Untersuchungen eine Rolle spielt, so möchte es nicht ganz gerathen erscheinen, diesen Körper durch eine Restmethode zu bestimmen, besonders da man ihn auch hier gerade in derjenigen reinen Form ausscheidet, in welcher er gewogen werden kann.

Absorbirter Sauerstoff im Wasser.

1 CC. Normalkleesäure = 0,008 Grm. Sauerstoff.

Eisendoppelsalz $\times$ 0,020408 = Sauerstoff. Log. = 0,3098004 — 2.

1000 CC. Sauerstoff (0° C.; 0,76^{mm} Bar.) = 1,43 Grm.

1 Grm. Sauerstoff " " " = 700 CC.

§. 79.

Eisenoxydulsalze in saurer Lösung sind sehr wenig sauerstoffanziehend, besonders wenn eine starke Säure, etwa Schwefelsäure, vorwaltet. Der Grund dieser Erscheinung mag wohl der sein, dass das Eisenoxyd eine so sehr schwache Basis ist, die ein geringes Bestreben hat, sich mit Schwefelsäure zu verbinden, während Eisenoxydul ein sehr starkes hat. In neutraler Lösung nehmen die Eisenoxydulsalze leichter Sauerstoff auf und das freie, von seiner Schwefelsäure getrennte Oxydul nimmt den Sauerstoff am leichtesten auf.

Wenn man Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmt, so hat man Sorge zu tragen, dass freie Schwefelsäure vorhanden sei, weil in diesem Falle sowohl der absorbirte Sauerstoff des verdünnenden Wassers, als auch die Berührung der Atmosphäre während der Dauer eines Versuches ganz ohne Wirkung sind.

Als ich eine bestimmte Menge Eisenvitriollflüssigkeit mit kaltem Wasser mischte, dann durch Zusatz von Aetzkali das Eisenoxydul fällte und nach kurzer Zeit wieder durch Zusatz von Schwefelsäure löste, brauchte ich merkbar weniger Chamäleon, als ohne die Fällung. Es ist also auf diesem Wege ein Theil des Eisenoxyduls oxydirt worden, und dazu konnte der Sauerstoff nur von dem verdünnenden Wasser und von der in dem Gefässe vorhandenen Luft herrühren. Schliesst man die letztere Ursache aus, so ist es möglich, den im Wasser absorbirten Sauerstoff maassanalytisch zu bestimmen. Es kommt nun darauf an, die Methode handgerecht zu machen und die Festigkeit ihrer Resultate zu beweisen. Es wurde eine dünne Eisenvitriollösung gemacht und dieselbe mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert, um ihre Unveränderlichkeit während der Dauer der Versuche zu versichern.

5 CC. dieser Lösung erforderten mit ausgekochtem Wasser und Säure versetzt 8,5 CC. von einem vorhandenen Chamäleon.

5 CC. Eisenvitriollösung mit 100 CC. Brunnenwasser und Schwefelsäure verdünnt erforderten ebenfalls 8,5 CC. Chamäleon.

Desgleichen mit 500 CC. frischgeschöpftem Rheinwasser und Schwefelsäure 8,5 CC. Chamäleon.

Es geht daraus hervor, dass die Verdünnung der Eisenprobe mit lufthaltigem Wasser die Resultate nicht ändert.

5 CC. Eisenvitriollösung wurden in eine Kochflasche gebracht und diese mit kohlensaurem Gase durch rasches Einströmenlassen gefüllt, dann dünne Aetzkalkflüssigkeit zugefügt und nun das verschlossene Glas eine Zeitlang geschüttelt. Nach dem Oeffnen wurde verdünnte Schwefelsäure zum Wiederlösen des Eisenoxyduls zugesetzt und mit Chamäleon titirt. Es wurden genau 8,5 CC. Chamäleon verbraucht. Dieser Versuch beweist, dass das blosse Füllen des Eisenoxyduls, wenn man freien Sauerstoff abhält, und Wiederauflösen im Resultat nichts ändert.

Nun wurde zu Bestimmungen übergegangen. 5 CC. Eisenvitriollösung wurden in 500 CC. frisches Brunnenwasser einfließen gelassen, dann die Flasche mit Kohlensäure gefüllt und nun noch vor dem Verschiessen etwas Aetzkalkflüssigkeit zugegeben. Es entstand ein grüner, sich bald absetzender Niederschlag. Nach 10 Minuten wurde die Flasche geöffnet, sogleich Schwefelsäure hineingegossen, und nach vollkommener Aufklärung mit Chamäleon titirt. Es wurden nur 1,8 CC. Chamäleon verbraucht, statt 8,5; folglich sind 6,7 CC. Chamäleon das Maass des in 500 CC. Brunnenwasser vorhandenen freien Sauerstoffs.

Der Versuch wurde in ganz gleicher Art wiederholt, nur das Gemenge $\frac{1}{2}$ Stunde lang stehen gelassen. Es wurden nach dem Wiederauflösen des Niederschlags 1,9 CC. Chamäleon zur Hervorbringung einer eben sichtbaren rothen Färbung verbraucht. Maass des Sauerstoffs 6,6 CC. Chamäleon. Man ersieht hieraus, dass längeres Stehenlassen das Resultat nicht merkbar ändert.

Es wurde nun der Versuch mit der doppelten Menge Eisenvitriol wiederholt. 500 CC. Brunnenwasser, 10 CC. Eisenvitriollösung. Nach Fällung mit Aetzkali, $\frac{1}{4}$ Stunde Stehenlassen und Auflösen in Schwefelsäure wurden 10 CC. Chamäleon verbraucht. Da 10 CC. Eisenvitriollösung für sich 17 CC. Chamäleon würden gebraucht haben, so ist hier 7 CC. Chamäleon das Maass des Sauerstoffs.

1000 CC. Brunnenwasser, 10 CC. Eisenvitriollösung erforderten 2,6 CC. Chamäleon. Demnach sind 14,4 CC. Chamäleon das Maass des Sauerstoffs in 1000 CC. Wasser.

Als Mittel dieser Versuche sind 13,75 CC. Chamäleon das Maass des freien Sauerstoffs in 1 Liter Brunnenwasser.

500 CC. Rheinwasser mit 5 CC. Eisenvitriollösung. Der Niederschlag erschien ganz gelb, eisenoxydfarbig. Nach dem Wiederauflösen

wurden nur 0,4 CC. Chamäleon verbraucht. Maass des Sauerstoffs 8,1 CC. Chamäleon.

500 CC. Rheinwasser mit 10 CC. Eisenvitriollösung. Der Niederschlag ebenfalls gelb. Es wurden 8,8 CC. Chamäleon verbraucht, also Maass des Sauerstoffs $17 - 8,8 = 8,2$ CC.

1000 CC. Rheinwasser mit 20 CC. Eisenvitriollösung. Der Niederschlag war grün. Es wurden 17,7 CC. Chamäleon verbraucht. Maass des Sauerstoffs $4 \cdot 8,5 - 17,7 = 16,3$ CC.

Diese drei Versuche stimmen sehr gut überein, da sie für das Liter die Zahlen 16,2, 16,4 und 16,3 ergeben. Die letzte Zahl ist zugleich das Mittel aller Zahlen.

Schliesslich wurde der Titre des Chamäleons genommen. 5 CC. Normalkleesäure = 53,8 CC. Chamäleon, also 1 CC. Chamäleon = 0,09293 CC. Normalkleesäure.

Wir haben für Brunnenwasser 13,75 CC. Chamäleon

und für Rheinwasser 16,30 " "

gefunden. Reduciren wir diese nach dem eben mitgetheilten Titre auf Normalkleesäure, so erhalten wir

für Brunnenwasser 1,277 CC. Normalkleesäure,

für Rheinwasser 1,5148 " "

als Maass des freien Sauerstoffs in 1 Liter.

Da jeder CC. einer normalen Flüssigkeit $\frac{1}{1000}$ Atom repräsentirt, so ist 1 CC. Normalkleesäure = 0,008 Grm. Sauerstoff. Es wiegt demnach der in 1 Liter enthaltene Sauerstoff

für Brunnenwasser 0,010216 Grm.

für Rheinwasser 0,012120 " "

Unter Zugrundelegung der Thatsache, dass 1000 CC. Sauerstoff von 0° C. und 0,76^{mm} Barometerstand 1,43 Grm. wiegen, enthält 1 Liter Brunnenwasser 7,144 CC. Sauerstoffgas, reducirt auf 0° C. und 0,76 Druck, Rheinwasser 8,475 CC.

Da beide Wasser freie Kohlensäure enthalten, so erreichen die gefundenen Absorptionscoefficienten nicht die von Bunsen für reines Wasser ermittelten Werthe.

Schwefelsäure.

Eine Schwefelsäurebestimmung ist von Schwarz*) vorgeschlagen §. 80. worden, welche sich ebenfalls mit Chamäleon beendigt. Wenn ein schwefelsaures Salz mit einer bestimmten Menge einer titrirten Bleilösung ge-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 84, S. 98.

fällt wird, so verschwindet aus der Lösung ein der Schwefelsäure entsprechender Antheil des Bleies, weil schwefelsaures Blei gefällt wird. Bestimmt man nun den noch übrigen Theil des Bleisalzes in der Lösung, so erhält man durch Abzug diejenige Menge Blei, welche das Maass der Schwefelsäure ist. Schwarz bewirkt dies in der Art, dass er die vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit mit saurem chromsaurem Kali ausfällt, das ausgewaschene chromsaure Bleioxyd mit einer gemessenen Menge titrirter Eisenvitriollösung zersetzt und den nicht oxydirten Theil des Eisenvitriols mit Chamäleon bestimmt. Oder auch indirect, indem das von der Schwefelsäure nicht gefällte Bleioxyd mit einer gemessenen Menge titrirter saurer chromsaurer Kalilösung versetzt, vom chromsauren Bleioxyd abfiltrirt, der Ueberschuss des sauren chromsauren Kalis mit einer titrirten Menge Eisenvitriollösung zerstört und endlich der Rest des Eisenvitriols mit Chamäleon bestimmt wurde. Es ist nicht zu leugnen, dass die einzelnen Operationen alle möglich und der Theorie nach richtig sind, allein da bei jeder Operation ein Fehler begangen werden kann, so dürfen sich dieselben bei einer Restmethode der dritten Potenz sehr häufen. Schwarz giebt auch selbst zu, dass die Methode praktisch nicht anwendbar sei, indem ein Zeitgewinn gegen eine Auswaschung und Wägung von schwefelsaurem Baryt gar nicht mehr vorhanden ist. Dass man drei titrirte Flüssigkeiten dazu gebrauchen muss, dient auch nicht zur Empfehlung.

Dem Princip nach ähnlich ist die von Carl Mohr angegebene Schwefelsäurebestimmung, die schon S. 117 u. folg. beschrieben wurde. Man bedarf dazu nur einer titrirten Barytlösung und der darauf gestellten Salpetersäure. Der erste Rest giebt schon das Resultat, während bei Schwarz erst der dritte Rest rückwärts zum Resultat führt.

Chlorsäure.

§. 81. Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak $\times 0,03208 =$ Chlorsäure.

Log. = 0,5062344 — 2.

„ „ $\times 0,05211 =$ chlorsaurem Kali.

Log. = 0,7169211 — 2.

Man kann sich des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks bedienen, um die Chlorsäure unter Mitwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure zu zersetzen. Da ein Eisenoxydulsalz $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff oder Chlor aufnehmen kann, so ist 1 At. chlorsaures Salz hinreichend, 12 At. des Eisenoxydulsalzes zu oxydiren, weil ersteres 6 At. Sauerstoff abgeben kann. Es sind also 12 . 196 oder 2352 Theile schwefelsaures Eisenoxydul-Am-

moniak erforderlich, um 122,57 Theile chlorsaures Kali zu oxydiren, also ungefähr die zwanzigfache Menge vom chlorsauren Kali.

0,2 Grm. chlorsaures Kali wurde zu einer Lösung von 4 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak mit etwas Schwefelsäure gesetzt und erhitzt, bis die gelbe Farbe der Eisenoxydsalze eingetreten war. Die verdünnte Flüssigkeit forderte noch 2 CC. Chamäleon, von welchem 21,5 CC. = 1 Grm. des Eisensalzes waren. Die 4 Grm. Eisendoppelsalz waren = 86 CC. Chamäleon, davon gingen 2 CC. ab, es bleiben also 84 CC. Diese sind nach dem angeführten Titre = 3,907 Grm. Eisendoppelsalz, und diese, mit 0,05211 multiplicirt, geben 0,203 Grm. chlorsaures Kali statt 0,200. Die Zahl 0,05211 ist erhalten aus der Division von 1 At. chlorsaurem Kali durch 12 At. Eisensalz; $\frac{122,57}{2352} = 0,05211$.

0,5 Grm. chlorsaures Kali mit 10 Grm. Eisendoppelsalz und Schwefelsäure erhielt noch 3 CC. Chamäleon. 10 Grm. Eisendoppelsalz sind 215 CC. Chamäleon, davon 3 CC. ab, bleiben 212 CC. Chamäleon = 9,860 Grm. Eisensalz. Diese, mit 0,05211 multiplicirt, geben 0,5138 Grm. chlorsaures Kali.

Diese Analysen geben wohl deswegen leicht etwas zu viel, weil sich etwas Eisenoxydul auf Kosten des Sauerstoffs in den Gefäßen oxydirt, da man durchaus erhitzen muss, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist. Das oxydirte Eisen wird aber nothwendig auf Chlorsäure berechnet.

C h r o m s ä u r e.

Eisendoppelsalz	× 0,12642 = dopp. chroms. Kali.	Log. = 0,1018158 — 1.	§. 82.
"	× 0,08636 = Chrmsäure.	Log. = 0,9363126 — 2.	
"	× 0,0659 = Chromoxyd.	Log. = 0,8188854 — 2.	
"	× 0,04554 = Chrom.	Log. = 0,6583930 — 2.	
"	× 0,2761 = chroms. Bleioxyd.	Log. = 0,4250449 — 1.	
"	Verbindung mit 2 At. Chrom		
"	1176	= ders. Verbind.	
"	Verbindung mit 1 At. Chrom		
"	588	= " "	

Die Chrmsäure zersetzt sich mit Eisenoxydulsalzen in saurer Lösung augenblicklich in Chromoxyd und Eisenoxyd. Es bietet uns dies Verhalten ein bequemes Mittel zur Bestimmung der Chrmsäure dar. Zersetzt man das chromsaure Salz mit einer bestimmten und überschüssigen Menge eines Eisenoxydulsalzes, so hat man nur rückwärts mit Chamäleonlösung die Menge des noch vorhandenen Eisenoxyduls zu bestimmen, um

diejenige Menge des Eisenoxyduls zu finden, welche von der Chromsäure oxydirt worden ist. Als Eisenoxydulsalz bietet sich nun als bequemstes Urmaass das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak dar.

0,1 Grm. doppelt chromsaures Kali wurde in Wasser gelöst und dazu 0,9 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak gefügt und mit Zusatz von Schwefelsäure gelöst. Das überschüssige Eisenoxydul forderte 1,5 CC. Chamäleon (Titre: 1 Grm. Eisendoppelsalz = 15 CC. Chamäleon), die 1,5 CC. Chamäleon sind demnach = 0,1 Grm. Eisensalz. Diese von 0,9 abgezogen, lassen 0,8 Grm., welche, mit 0,12642 multiplicirt, 0,1011 Grm. doppelt chromsaures Kali geben.

Der Versuch wurde mit denselben Mengen wiederholt und gab dasselbe Resultat.

9,6 CC. Zehntel-Chromlösung, welche 0,004955 Grm. doppelt chromsaures Kali im CC. enthält, also im Ganzen 0,04756 Grm. doppelt chromsaures Kali, erhielten 0,4 Grm. Eisendoppelsalz und 0,5 CC. Chamäleon. Dieses letztere ist = 0,033 Grm. Eisendoppelsalz, welche, von 0,4 Grm. abgezogen, 0,367 Grm. lassen; diese, mit 0,12642 multiplicirt, geben 0,04639 Grm. doppelt chromsaures Kali.

Es schliesst sich auch hier die Analyse des chromsauren Bleioxyds an. Man wägt dasselbe ab, bringt es in einen Mörser, fügt eine gewogene Menge schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak hinzu und zerreibt das Gemenge aufs Innigste mit reiner Salzsäure. Um nicht zu viel Eisensalz hinzuzusetzen, kann man eine grössere Menge davon tariren und nach geschehener Zersetzung, die man daran erkennt, dass ein Tropfen der Flüssigkeit Ferridcyankaliumpapier blau färbt, das Verbrauchte durch Ergänzen der Tara mit Gewichten bestimmen. Man verdünnt stark mit reinem Wasser und misst mit Chamäleon das überschüssige Eisenoxydulsalz aus.

1 Grm. reines chromsaures Bleioxyd wurde mit 4 Grm. Eisendoppelsalz und Salzsäure zerrieben und der Rest des Pulvers durch Feinreiben mit Wasser und Salzsäure in eine Flasche geschlämmt. Nach der Verdünnung wurden noch 3,4 CC. Chamäleon gebraucht. Diese, abgezogen von 44, lassen 40,6 CC. Chamäleon, welche gleich sind 3,691 Grm. des Eisendoppelsalzes.

Da 1 At. chromsaures Bleioxyd 3 At. Eisenoxydul oxydirt, so ist in Zahlen 162,35 chromsaures Bleioxyd = 3 . 196 oder 588 des Eisendoppelsalzes. Es muss dieses also mit $\frac{162,35}{588}$ oder 0,276 multiplicirt werden, um chromsaures Bleioxyd zu erhalten. 0,276 mal 3,691 geben 1,018 Grm. chromsaures Bleioxyd statt 1 Grm.

Endlich ist hier noch zu erwähnen, dass Hempel die Analyse der chromsauren Salze durch Kleesäure vorgeschlagen hat. Es zersetzen sich jedoch dieselben nicht leicht und vollständig mit der normalen Kleesäurelösung, sondern nur in concentrirten Flüssigkeiten bei stark vorwaltender Schwefelsäure. Ich habe deshalb hier von der Verfolgung dieser Methode

Abstand genommen, da die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks uns ein so bequemes Maass der Titrestellung des Chamäleons an die Hand gegeben hat. Eine Titrestellung des Chamäleons durch Kleesäure könnte auch, nach Hempel, nicht entbehrt werden.

Im folgenden Abschnitte, wo Chromsäure dem Eisenoxydul gegenübersteht, finden wir eine noch sicherere Methode, die Chromsäure mit sich selbst zu messen.

Chlor und unterchlorigsaure Salze.

$$\text{Eisendoppelsalz} \times 0,09046 = \text{Chlor.}$$

Freies Chlor lässt sich mit Eisenoxydul bestimmen, aber nicht mit §. 83. Kleesäure. In saurer Lösung bindet jedoch das Eisenoxydul das Chlor schwierig, gerade wie saure Oxydullösungen auch an der Luft wenig Sauerstoff aufnehmen. Es ist deshalb nöthig, die Flüssigkeit vorübergehend alkalisch zu machen, indem man etwas reine verdünnte Natronlauge zusetzt. Hat man Chlorwasser zu prüfen, so lässt man dasselbe aus einer Pipette von 25 bis 50 CC. Inhalt in eine Lösung von gewogenem Eisendoppelsalz laufen, die in einem Stöpselglase befindlich ist, fügt Aetznatron hinzu und nach einmaligem tüchtigen Durchschütteln sogleich Schwefelsäure und Wasser, um wieder alles in Lösung zu bringen, und bestimmt nun das freie Eisenoxydul mit Chamäleonlösung. Den Titre nimmt man mit 1 Grm. Eisendoppelsalz. Man erfährt so den Gehalt an Chlor in Gewicht von diesem Salze, wenn man das zur Probe verbrauchte Chamäleon von demjenigen abzieht, welches auf die angewandte Menge Eisendoppelsalz kommen würde, und den Rest auf Chlor berechnet.

Zu einer Lösung von 1 Grm. Eisendoppelsalz (Titre = 24,8 CC. Chamäleon) wurden 25 CC. starkes Chlorwasser gelassen, Aetznatron zugesetzt, dann Schwefelsäure und nun der Rest von Eisenoxydul bestimmt. Es wurden 1,1 CC. Chamäleon gebraucht; es waren also weniger gebraucht 23,7 CC., welche 0,955 Grm. Eisendoppelsalz entsprechen. Diese mit 0,09046 multiplicirt geben 0,0864 Grm. Chlor oder 27,25 CC. bei 0° und 760^{mm} Barometerstand, und da diese in 25 CC. Chlorwasser enthalten waren, so enthielt es 1,081 mal sein Volum an Chlor.

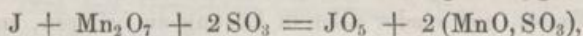
Chlorkalk wird im Mörser zu einem Schlamm zerrührt und in eine Stöpselflasche gebracht, dann das Eisendoppelsalz zugesetzt, umgeschüttelt und gelöst; darauf Salzsäure zugefügt und der Rest des Eisenoxyduls bestimmt.

Gebundenes Jod.

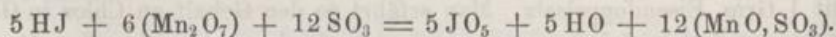
§. 84. Wenn man ein Jodsalz mit überschüssigem Eisenchlorid destillirt, so geht alles Jod über und Eisenchlorür bleibt zurück. Letzteres kann man mit Chamäleon bestimmen. Da man aber bei dieser Operation das Jod leicht in vorgeschlagenem Jodkalium auffangen und lösen kann, so ist es sicherer das Jod selbst zu bestimmen, was mit unterschwefligsaurem Natron geschieht (s. dieses).

Hieran schliesst sich eine andere auf Oxydation des Jods zu Jodsäure gegründete von Hempel angegebene Methode an.

Wenn man zu einer mit Schwefelsäure in geringem Ueberschusse versetzten Lösung von übermangansaurem Kali ein lösliches Jodmetall bringt, so schlägt sich in ein bis zwei Minuten ein Oxyd des Mangans nieder und alles Jod ist, wenn Uebermangansäure im Ueberschuss vorhanden war, in Jodsäure verwandelt. Hat man aber einen grossen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure angewendet, so scheidet sich kein niederes Oxyd aus und die Flüssigkeit bleibt vollkommen durchsichtig, aber roth gefärbt. Ebendasselbe findet statt, wenn man zur Lösung des Jodmetalls viel verdünnte Säure und dann allmählig die Lösung von Uebermangansäure hinzusetzt, so dass diese letztere vorwaltet, was man leicht an der bleibend rothen Farbe und daran erkennt, dass die Flüssigkeit nicht mehr nach Jod riecht. Die Zersetzung ist folgende:



bei Jodwasserstoff:



Man hätte also nur den Ueberschuss von Uebermangansäure zu bestimmen, um zu erfahren, wie viel davon zersetzt war.

Bei den von mir mit dieser Methode angestellten Versuchen erhielt ich keine günstigen Ergebnisse. Die Versuche von Hempel sind mit so kleinen Mengen Substanz angestellt, dass wenn die Versuche mit grösseren nicht gelängen, die Brauchbarkeit der Methode schon sehr beschränkt wäre. Bei Quantitäten von 0,2 Grm. Jodkalium entstand selbst bei viel freier Schwefelsäure immer ein brauner Niederschlag, welcher jedes Erkennen verhinderte, und da das Chamäleon in starker Verdünnung von selbst in kurzer Zeit verschwindet, so blieb man über die vollständige Zersetzung ungewiss. Auch wollte die trübe Flüssigkeit sich durch Klee-säure nicht vollständig aufhellen und klären.

K o b a l t.

Ch. Winkler *) hat eine Bestimmung des Kobalts durch Chamäleon §. 85. angegeben, welche sich auf folgende Umstände gründet.

Wird eine neutrale Lösung von Kobaltchlorür mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Quecksilberoxyd versetzt, so tritt zunächst keine Veränderung ein; fügt man aber übermangansaure Kalilösung hinzu, so entfärbt sich letzteres sofort, während das in der Flüssigkeit suspendirte Quecksilberoxyd sich durch Ausscheidung von Kobalthyperoxydhydrat und Manganhyperoxydhydrat bräunt. Das Quecksilberoxyd wird aus Sublimat und Aetzkali dargestellt, in der Flasche selbst durch Decantiren ausgewaschen und unter Wasser als Schlamm aufbewahrt.

Da Nickeloxydul dieselbe Erscheinung nicht zeigt, sondern das übermangansaure Kali nicht entfärbt, so dient diese Methode zugleich zur Trennung beider Metalle und zur Bestimmung des Kobalts.

Die mit Quecksilberoxyd versetzte Lösung von Chlorkobalt und Chlornickel bringt man unter die Chamäleonbürette, und lässt unter stetem Umrühren so lange zufließen, bis die letzten Tropfen die ganze Flüssigkeit ziegelroth färben. Man liest die verbrauchten CC. der Chamäleonlösung ab. Den Titre der letzteren stellt man mit demselben Versuche auf reines Kobaltchlorür, welches man aus gewogenem Oxyd bereitet hat. Das Kobalt befindet sich alle im Niederschlag, da derselbe aber auch Mangan enthält, so kann man durch Verflüchtigung des Quecksilberoxydes dasselbe nicht rein erhalten. Die Lösung enthält alles Nickel ohne eine Spur Kobalt. Das Nickel kann daraus nach bekannten Methoden erhalten werden.

*) Journ. f. prakt. Chem. 88, 486; Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 3, 266.