Achter Abschnitt.

Angewandter Theil.

§. 167. Bei einer neuen Kunst, wie die Titrirmethode, musste vor Allem die Begründung der Zuverlässigkeit der Resultate im Auge gehalten werden. Dies ist im wissenschaftlichen Theile mit Anwendung aller von dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft gebotenen Hülfsmittel geschehen. Die Prüfung wurde in der Regel auf reine Stoffe gegründet, und der Werth einer Methode nach der Uebereinstimmung des Erfolges mit der Voraussetzung beurtheilt. Nachdem die reinen Methoden ihre Berechtigung erlangt haben, können wir zur Anwendung auf besondere Fälle mit Benutzung der erworbenen Methoden übergehen. Die Titrirmethode ist wie die Logarithmentafel ein praktisches Werkzeug geworden, welches erlaubt, Zeit und Mühe zu ersparen, ohne an Genauigkeit einzubüssen. Wenn man sonst nur einzelne Bestimmungen damit versuchte, so kann man jetzt ganze Gänge von Analysen darauf gründen. Wo eine ebenso gute Titrirmethode fehlt, gebe man unbedenklich der Wägung den Vorzug, und es sind in diesem Theile auch Wägungsanalysen mit hereingezogen.

Holzasche.

§. 168. Der Pottaschensieder fragt: wie viel Pottasche bekomme ich heraus? Der Chemiker fragt: wie viel ist darin? Beide Fragen werden in verschiedener Weise beantwortet.

Zur Ermittelung des muthmaasslichen Productes an Pottasche aus einer gegebenen Holzasche wird eine nicht zu kleine Menge Holzasche,

10 bis 20 Grm., kochend heiss ausgezogen, bis das abfliessende Wasser nicht mehr alkalisch reagirt. Ein Eindampfungsversuch in einer gewogenen Porzellan- oder Platinschale und Erhitzen bis zum Glühen giebt das ganze Gewicht der unreinen Pottasche. Man löst wieder in Wasser auf, verdünnt zu 1 Liter, nimmt 100 CC. heraus, setzt Lackmustinctur hinzu und bestimmt das kohlensaure Kali mit einer Normalsäure in bekannter Art. Da der Auszug der rohen Holzasche häufig sehr stark gefärbt ist, so ist das vorgenommene Erhitzen bis zum Glühen auch hierfür dienlich gewesen, indem dadurch die Farbstoffe zerstört werden. Eine braun gefärbte Lösung von kohlensaurem Kali kann man nur mittelst Betupfens von Lackmuspapier austitriren.

Die eigentliche Analyse der Holzasche ist eine sehr complicirte und schwierige Arbeit; es lassen sich jedoch eine Menge von Stoffen daraus mit grosser Schärfe maassanalytisch bestimmen. Zunächst ist zu bemerken, dass sich kohlensaures Kali und kohlensaurer Kalk durch Ausziehen mit Wasser nicht trennen lassen. Ein Theil Kalk geht mit in Lösung, und ein Theil Kali bleibt bei dem Kalke als unlösliches Doppelsalz zurück. Es ist deshalb zu einer wirklichen Analyse durch die Behandlung mit Wasser nicht viel gewonnen.

Die Bestimmung des ganzen Gehaltes an kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalke kann in folgender Art geschehen. Man wäge eine bestimmte Menge Asche, etwa 5 Grm. ab, bringe sie in eine Kochflasche und lasse Normalsalpetersäure hinzu bis diese entschieden im Ueberschusse ist. Man koche bis zum vollständigen Austreiben der Kohlensäure und filtrire. Das Auswaschen mit heissem Wasser wird bis zum Aufhören der Reaction auf blaues Lackmuspapier fortgesetzt. Im Filtrat bestimmt man den Ueberschuss der Normalsalpetersäure durch Normalkali. Man erhält so die ganze Alkalität der Holzasche.

Aus der eben neutralisirten Flüssigkeit fälle man den Kalk durch kohlensaures Natron unter Kochen, filtrire, wasche aus, und bestimme den kohlensauren Kalk durch Normalsalpetersäure und Kali in bekannter Weise. Indem man die CC. Säure für den kohlensauren Kalk von jenen der ganzen Alkalität abzieht, erhält man die dem kohlensauren Kali entsprechende Menge Normalsäure.

(2 Grm. Cigarrenasche sättigten im Ganzen 23,95 CC. Normalsalpetersäure. Der gefällte kohlensaure Kalk sättigte allein 18,3 CC.; folglich das Kali 5,65 CC. Es berechnen sich nun 18,3 CC. Normalsalpetersäure zu 0,915 Grm. = 45,75 Proc. kohlensaurem Kalk; und 5,65 CC. Normalsalpetersäure zu 0,390 Grm. = 19,52 Proc. kohlensaurem Kali.)

Eine andere Methode, das Kali und den Kalk einzeln zu bestimmen, kann in der Art ausgeführt werden, dass man das Kali als Chlorkalium darstellt und dann seinen Chlorgehalt bestimmt.

Man löse 1 bis 2 Grm. Asche in reiner Salzsäure auf und fälle sogleich mit ätzendem und kohlensaurem Ammoniak unter Erwärmung. Man filtrire, und dampfe das Filtrat in einer Porzellan- oder besser Pla-

tinschale zur Trockne ein. Aus der Salzsmasse muss man nun den Salmiak durch starkes Erhitzen vertreiben. Diese Arbeit zieht leicht Verluste nach sich, wenn die Salzmasse vor dem beginnenden Heisswerden nicht vollkommen trocken ist. Man kann auch die Schale nicht mit einer Glasplatte oder Papierscheibe bedecken, weil die auffliegenden Salztheilchen an der bereits verdichteten Flüssigkeit kleben bleiben und dann nicht mehr in die Masse kommen können. Am besten ist es, die eingetrocknete Salzmasse in einem heissen Trockenschranke oder unter der Feuersohle einer Heerdplatte längere Zeit stehen zu lassen. Der Salmiak wird durch genügendes Erhitzen verflüchtigt, was man daran erkennt, dass keine weissen Dämpfe mehr aufsteigen.

Es bleibt Chlorkalium übrig, welches in destillirtem Wasser gelöst mit Zehntelsilberlösung ausgemessen wird. In dem Chlorkalium ist aber auch der ganze Kochsalzgehalt der Asche enthalten. Man zieht deshalb von den auf das Chlorkalium verbrauchten Cubikcentimetern der Zehntelsilberlösung diejenige Menge Silberlösung ab, welche bei der Bestimmung des ursprünglichen Chlorgehalts der Asche verbraucht worden ist. Den Rest berechnet man auf Kali.

Das Chlor wird aus dem wässerigen Auszuge der Asche nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure durch Zehntelsilberlösung und chromsaures Kali bestimmt (S. 343).

(1 Grm. Cigarrenasche erforderte 10,2 CC. Zehntelsilberlösung = 0,05962 Grm. = 5,96 Proc. Kochsalz.)

Die Schwefelsäure wird nach der Restmethode mit Chlorbaryum bestimmt (S. 117).

(Das Filtrat von 1 Grm. Cigarrenasche erhielt 10 CC. Normalchlorbaryumlösung, dann wurde mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt, und der ausgesüsste Niederschlag mit Normalsalpetersäure gemessen. Er entsprach 9,4 CC. derselben, der auf schwefelsaures Kali zu berechnende Rest ist also 10 — 9,4 = 0,6 CC. Salpetersäure = 0,052266 Grm. = 5,2266 Proc. schwefelsaures Kali.)

Eisenoxyd kann durch eine besondere Aufschliessung in Salzsäure, Reduction mit Zink, und Bestimmen mit Chamäleon oder doppelt chromsaurem Kali erhalten werden. Die Bestimmung der Phosphorsäure macht besondere Schwierigkeiten. Gewöhnlich erhält man sie in zwei Portionen.

Man löst eine grössere Menge der Asche, 5 bis 10 Grm., in Salpetersäure warm auf, setzt salpetersauren Baryt zu, um alle Schwefelsäure zu fällen, filtrirt und versetzt mit essigsaurem Natron. Es fällt phosphorsaures Eisenoxyd nieder, welches man durch Filtration trennt, auswäscht, mit Zink reducirt und mit Chamäleon bestimmt. Der grössere Theil der Phosphorsäure ist als phosphorsaurer Kalk und Baryt in Essigsäure gelöst. Aus dieser Lösung kann man die Phosphorsäure, nach Pincus, mit essigsaurem Uranoxyd fällen; oder man kann mit essigsaurem Bleioxyd fällen, und das dreibasisch-phosphorsaure Bleioxyd nach dem Auswaschen glühen, und nach Gewicht bestimmen.

Ausgelaugte Holzasche.

§. 169. Die ausgelaugte Holzasche wird als ein Düngemittel für Wiesen vielfach angewendet. Sie enthält viel kohlensauren Kalk, dann phosphorsauren Kalk und etwas Kali. Letzteres rührt von dem nicht zersetzten Antheile von jenem bekannten Doppelsalze von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Kalk her. Die Bestimmung des Kalis und der Phosphorsäure, welche den eigentlichen Düngwerth abgeben, würde hier unsere Arbeit sein.

Zunächst muss eine richtige Probe gezogen werden, damit man den Mittelwerth des ganzen Vorrathes erhalte. Die gröberen Theile müssen zerklopft, und aus dem gröblichen Pulver diejenige Menge genommen werden, welche zur Analyse bestimmt wird. Sehr feines Pulver ist nicht absolut nothwendig, da sich die bezüglichen Stoffe leicht in Säuren lösen.

Kohlensaurer Kalk und kohlensaures Kali werden im Ganzen, wie bei der Asche, durch Normalsalpetersäure bestimmt, indem man in einer überschüssigen aber gemessenen Menge dieser Säure löst, dann filtrirt und auswäscht, und im Filtrat den Ueberschuss der Säure mit Normalkali bestimmt.

Aus der Flüssigkeit fällt man den Kalk vollständig mit kohlensaurem Natron, wäscht aus und bestimmt ihn ebenfalls mit Normalsalpetersäure. Durch Abzug erhält man das kohlensaure Kali. Eine andere Kaliverbindung als die kohlensaure kann in der ausgewaschenen Asche nicht vorhanden sein.

Das Kali kann man direct bestimmen, wenn man die ausgelaugte Asche in reiner Salzsäure löst, wobei man nur einen kleinen Ueberschuss anwendet, dann mit kohlensaurem Ammoniak den Kalk und das Eisenoxyd fällt, filtrirt, das Filtrat in einer Platinschale eindampft und glüht. Es bleibt Chlorkalium zurück. Kocksalz kann in diesem Falle nicht vorhanden sein. Das Chlorkalium bestimmt man mit Zehntelsilberlösung und chromsaurem Kali.

Das Kali kann man auch als Weinstein bestimmen. Man löst die Holzasche in möglichst wenig Salpetersäure, und fällt sogleich kochend mit kohlensaurem Natron ebenfalls ohne grossen Ueberschuss, bis rothes Lackmuspapier eben gebläuet wird. Man filtrirt, sättigt das überschüssige kohlensaure Natron mit Weinsteinsäure, setzt doppelt weinsteinsaures Natron zu und dampft zur Trockenheit ab, wie S. 144 beschrieben wurde. Die trockne Salzmasse zieht man mit kaltgesättigter Weinsteinlösung aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht saurer ist, als die Weinsteinlösung selbst. Den ausgewaschenen Weinstein titrirt man mit Normalkali oder Natron.

Die Phosphorsäure bestimmt man, wie bei der rohen Asche soeben gezeigt wurde.

1 Grm. ausgelaugte Holzasche wurde in Salzsäure gelöst, mit reinem und kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt, zur Trockne eingedampft und zur Vertreibung des Salmiaks geglüht. Die Salzmasse in Wasser gelöst und mit Zehntelsilberlösung titrirt, erforderte 10,1 CC. Zehntelsilberlösung. Berechnet man dieses auf kohlensaures Kali, indem man mit 0,006911 multiplicirt, so ergeben sich 0,0698 Grm. = 6,98 Proc. kohlensaures Kali.

1 Grm. derselben ausgelaugten Holzasche mit Salzsäure zur Trockne gebracht, gelöst, filtrirt und mit $^1/_{10}$-Silberlösung gemessen erforderten davon 108 CC.

Ziehen wir die dem Chlorkalium entsprechenden 10,1 CC. Zehntelsilberlösung von der Gesammtsumme der 108 CC. ab, so bleiben 97,9 CC. Zehntelsilberlösung als dem Chlorcalcium resp. kohlensauren Kalk entsprechend. Diese mit 0,0050 multiplicirt geben 0,4895 Grm. = 48,95 Proc. kohlensauren Kalk.

0,5 Grm. ausgelaugte Holzasche in Salzsäure gelöst, mit Aetzammoniak gefällt, filtrirt, dann der Kalk mit kleesaurem Ammoniak gefällt, und der kleesaure Kalk mit Chamäleon titrirt, erforderten 24,4 CC. Chamäleon, dessen Titer war: 1 Grm. Eisendoppelsalz = 14 CC.

Die 24,4 CC. Chamäleon stellen also $\frac{24,4}{14}$ = 1,7428 Grm. Eisendoppelsalz vor. Und diese mit 0,12755 (nämlich 1 At. kohlensaurem Kalk dividirt durch 2 At. Eisensalz oder $^{50}/_{392}$) multiplicirt, geben 0,241 Grm. = 48,2 Proc. kohlensauren Kalk, was mit der Silberanalyse genügend stimmt.

Rübenasche.

§. 170. Die Rübenasche enthält kohlensaures Kali und etwas kohlensaures Natron. Wegen ihres Kaligehaltes spielt sie in der Fabrikation des Salpeters aus Natronsalpeter eine grosse Rolle. Aus diesem Grunde muss man ihre Zusammensetzung genau kennen. Der Gang der Analyse ergiebt sich am vollständigsten aus einer wirklichen Analyse.

Die Rübenasche stellt schwarze Klumpen dar, in denen die löslichen Salze mit Kohle und kohlensaurem Kalke vermischt sind.

Es wurden 100 Grm. derselben genau abgewogen und mit destillirtem Wasser erwärmt und dann auf ein Filtrum gebracht, dessen Trichter auf einer Literflasche stand. Es wurde mit heissem destillirten Wasser ausgewaschen, bis die Literflasche gefüllt war. So waren 1000 CC. Lösung erhalten, von denen 100 CC. = 10 Grm. roher Rübenasche waren. Die Flüssigkeit reagirte alkalisch bis zu Ende, und es ist nicht möglich,

die Rübenasche durch Wasser ganz zu erschöpfen, weil in der Kohle das schwer lösliche Doppelsalz von kohlensaurem Kali und Kalk enthalten ist, was sich nur sehr langsam zersetzt. Die Auswaschung mit dem zehnfachen Gewichte Wasser musste für alle praktischen Zwecke als genügend erscheinen.

1) 100 CC. der Lösung wurden zur Trockne verdampft, stark erhitzt und dann mit der Schale, nachdem sie in einer Glocke mit Chlorcalcium erkaltet war, gewogen.

Schale mit Salzen	83,889 Grm.
Schale allein	76,160 „
Inhalt der Schale	7,729 Grm.

oder 77,29 Procent lösliche Salze.

2) 100 CC. der Lösung wurden mit Normalsalpetersäure und Lackmus roth titrirt und 78,4 CC. Normalsalpetersäure verbraucht.

3) 100 CC. der Lösung wurden mit Salzsäure übersättigt, mit Chlorbaryum gefällt, und der schwefelsaure Baryt geglüht und gewogen. Er wog 0,6865 Grm. = 0,23553 Grm. Schwefelsäure oder 2,3553 Proc. Schwefelsäure.

4) 10 CC. der Lösung wurden mit Salpetersäure beinahe neutralisirt, dann chromsaures Kali zugesetzt und mit Zehntelsilberlösung das Chlor ausgemessen. Es wurden 34,52 CC. davon verbraucht. Diese betragen 34,52 × 0,003546 = 0,10544 Grm. Chlor, und da diese in 10 CC. oder 1 Grm. Rübenasche enthalten waren, so beträgt der Chlorgehalt 10,544 Proc.

5) 100 CC. der Lösung wurden zum Kochen erhitzt, und durch hineingestreute Weinsteinsäure gerade gesättigt. Die Weinsteinsäure war in gleicher Menge auf den beiden Wagschalen vertheilt, so dass die Wage vor dem Versuche im Gleichgewicht stand. Die Sättigung geschah aus der einen Wagschale. Als die Sättigung eingetreten war, wurde aus der andern Wagschale so viel Weinsteinsäure weggenommen, dass die Wage wieder ins Gleichgewicht kam, und diese Weinsteinsäure zu der gesättigten Flüssigkeit gesetzt, gelöst und das Ganze zur Trockne gebracht. Die erkaltete Salzmasse wurde in gesättigter Weinsteinlösung aufgeweicht, auf ein Filtrum gebracht und so lange mit Weinsteinlösung ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr saurer war, als die reine Weinsteinlösung, nämlich bis 10 CC. des Filtrats von 6 Tropfen Normalkali gebläuet wurden. Der Niederschlag wurde in eine Porzellanschale gebracht, Lackmus zugesetzt und mit Normalkali gesättigt. Es wurden 78,2 CC. Normalkali verbraucht. Diese entsprechen 78,2 × 0,04711 = 3,684 Grm. Kali = 36,84 Proc. wasserleerem Kali.

Aus diesen Thatsachen lässt sich die Zusammensetzung der löslichen Bestandtheile in folgender Art finden:

6) Da Schwefelsäure mit Kali das am schwersten lösliche Salz bildet, so ist die Schwefelsäure als ganz an Kali gebunden zu berechnen. Aus Nr. 3 fanden wir 2,3553 Proc. Schwefelsäure, diese verbinden sich nach den Tabellen mit 2,7737 Grm. Kali zu 5,129 Grm. schwefelsaurem Kali.

Schwefelsaures Kali 5,129 Proc.

7) Das mit der Schwefelsäure verbundene Kali (2,7737 Grm.) geht an der ganzen Summe des Kalis, von 36,84 Proc. ab, und es bleiben noch 34,0663 Kali auf kohlensaures Kali zu berechnen. In Nr. 2 ist die ganze Alkalität des Kalis = 78,4 CC. gefunden worden, und in Nr. 5 ist die Säure des Weinsteins zu fast der gleichen Zahl oder 78,2 CC. Normalkali gefunden worden. Es würde also der ganze Kaligehalt als kohlensaurer vorhanden sein können, wenn keine Schwefelsäure vorhanden wäre; um so viel mehr kann der Rest des Kalis als kohlensaurer angenommen werden.

34,0663 Grm. Kali geben aber 49,975 Grm. kohlensaures Kali = 49,975 Proc.

8) Da wir über den ganzen Kaligehalt disponirt haben, so kann das Chlor nur als Kochsalz vorhanden gewesen sein.

10,544 Proc. Chlor geben 17,388 Proc. Kochsalz.

9) Es sind also gefunden worden:

Schwefelsaures Kali . . .	5,129	Proc.
Kohlensaures Kali	49,975	„
Kochsalz	17,388	„
Zusammen . . .	72,492	Proc.
Nun sind aber feste Bestandtheile gefunden worden	77,29	Proc.
Zieht man ab	72,492	„
So bleibt übrig kohlensaures Natron	4,798	Proc.

Dass dies wirklich kohlensaures Natron sein muss, geht aus den übrigen Zahlen der Analyse hervor. Die ganze Alkalität war unter Nr. 2 = 78,4 CC. Normalsäure gefunden worden; und = 78,2 CC. für den Kaligehalt des Weinsteins, also bis auf 0,2 CC. dieselbe Zahl. Wir haben aber den Kaligehalt unter Nr. 6, der 2,7737 Grm. wog, genommen, und da die Alkalität vorhanden war (Nr. 2), so musste das Aequivalent kohlensaures Natron vorhanden gewesen sein.

2,774 wasserleeres Kali entsprechen 3,12 kohlensaurem Natron, so dass die Analyse für kohlensaures Natron die zwei Zahlen

1) durch Abzug vom Ganzen . . . . 4,798 Proc.
2) durch Berechnung der Alkalität 3,12 „

gegeben hat.

Bedenkt man, dass das kohlensaure Natron der einzige nicht direct bestimmbare Körper ist, und dass alle Fehler sich in diesem Körper sammeln müssen, so ist diese Differenz von $1^1/_2$ Proc. im kohlensauren Natron als nicht gross anzusehen. Nehmen wir das Mittel beider Zahlen, so enthält die Rübenasche in 100 Theilen:

Schwefelsaures Kali . . .	5,129
Kohlensaures Kali	49,975
Kohlensaures Natron . .	3,659
Chlornatrium	17,388
Unlösliche Stoffe	23,849 (gefunden 22,71)
	100

Pottasche.

Kohlensaures Kali.

§. 171. Wenn es sich ausschliesslich darum handelt, den Gehalt an kohlensaurem Kali zu bestimmen, so genügt das bereits (S. 86) beschriebene Verfahren. Man wägt $^1/_{10}$ At. = 6,911 Grm. Pottasche ab, löst sie in heissem Wasser auf und filtrirt in eine Kochflasche, indem man aussüsst, bis die ablaufenden Tropfen rothes Lackmuspapier nicht mehr bläuen. Man bringt die Flüssigkeit bis zum Kochen, setzt Lackmustinctur hinzu und misst das kohlensaure Alkali mit einer Normalsäure. In der Technik wird dazu gewöhnlich Schwefelsäure verwendet. Ich ziehe Salpetersäure vor, weil man, da diese sich auch auf Erden anwenden lässt, nur eine Titerstellung nothwendig hat. Es giebt hierbei nur zwei Verfahrungsarten. Entweder überschreitet man den Sättigungspunkt um eine ansehnliche Grösse, indem man die Säure bis zur nächsten ganzen Zehnerzahl der Cubikcentimeter auslaufen lässt, und dann nach völliger Austreibung der Kohlensäure mit Normalkali bis zum Eintreten der blauen Farbe zurückgeht. Es ist dies die schärfste Methode und früher ausführlich beschrieben.

Oder man setzt die Normalsäure nur so lange zu, bis ein einfallender Tropfen der Säure seine Stelle nicht mehr durch eine hellere Farbennüance kenntlich macht. Dies ist die alte Gay-Lussac'sche Methode und sie giebt für die Techniker hinreichend genaue Resultate.

Eine dritte Methode besteht darin, dass man die Pottasche durch Kochen mit Kalkhydrat causticirt, die Flüssigkeit in einem 300 CC. Glase absetzen lässt und 100 CC. davon mit Normalsäure ausmisst. Da die Flüssigkeit noch Kalk auflöst, so hat man für jede 100 CC. 4,5 CC. Normalsäure in Abzug zu bringen. Die Entscheidung des Endes ist wegen

Abwesenheit der Kohlensäure viel bestimmter, dagegen wird die grössere Mühe des Causticirens und die Correction wegen des gelösten Kalkes der Methode keinen Eingang verschaffen.

Es kann nun noch die Bestimmung anderer Bestandtheile verlangt werden, und zwar zunächst Schwefelsäure und Chlor.

Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure wird durch die Restmethode (S. 117) bestimmt. Wenn das angewendete Normalkali frei von Schwefelsäure war, so kann man die obige Flüssigkeit dazu verwenden.

Man fällt mit einer überschüssigen gemessenen Menge von Normalchlorbaryum, dann mit kohlensaurem Ammoniak, erwärmt, filtrirt, und bestimmt den im Niederschlage enthaltenen kohlensauren Baryt mit Normalsalpetersäure und Normalkali. Zieht man die verwendeten Cubikcentimeter Normalsalpetersäure, nachdem bereits das Normalkali abgezogen ist, von den Cubikcentimetern Chlorbaryumlösung ab, so giebt der Rest der Cubikcentimeter, nach Nr. 46 der Tabellen, die wasserleere Schwefelsäure, oder mit 0,08711 multiplicirt das schwefelsaure Kali Nr. 43 der Tabellen.

Chlor.

Man wägt 1 Grm. Pottasche ab, löst in heissem Wasser, filtrirt und süsst aus. Im Filtrat sättigt man das kohlensaure Kali mit Salpetersäure, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch ist, setzt einige Tropfen chromsaure Kalilösung zu und bestimmt das Chlor (nach S. 343) mit Zehntelsilberlösung. Zur Berechnung dient die Nummer 127 der Tabellen auf Chlor, oder Nummer 129 (S. 341) auf Kochsalz, als welches das Chlor in der Pottasche angenommen wird.

Kieselerde kann nur nach Gewicht bestimmt werden. Man übersättigt eine gewogene Menge Pottasche mit Salzsäure, dampft zur Trockne ein, löst in Salzsäure und bestimmt die Kieselerde nach dem Verbrennen des Filters in bekannter Weise.

Kalk und Bittererde.

In der Pottaschenlösung ist etwas Kalk enthalten; derselbe kann nicht aus der alkalischen Lösung mit Kleesäure gefällt werden, sondern man muss erst das Kali mit Essigsäure abstumpfen. Der kleesaure Kalk kann mit Chamäleon bestimmt werden.

Die Hauptmenge des Kalkes ist in dem in Wasser unlöslichen Reste enthalten.

Man löst denselben in Salzsäure durch Kochen auf, wobei Eisen- und Manganoxyd ebenfalls gelöst werden, versetzt mit Ammoniak, um das Eisenoxyd zu fällen, filtrirt vom Eisenoxyd ab und fällt den Kalk

mit kleesaurem Ammoniak. Der gewaschene kleesaure Kalk wird mit Chamäleon auf seine Kleesäure (S. 183) gemessen. Im kleesauren Kalk ist der Wassergehalt wandelbar, aber nicht die Kleesäure.

Die Verbindung ist immer neutral.

Aus dem Filtrate vom kleesauren Kalke fällt man die Bittererde mit phosphorsaurem Natron und bestimmt sie dem Gewichte nach.

Eisenoxyd.

Der Eisenoxydniederschlag aus der vorigen Bestimmung wird vom Filtrum mit warmer Salzsäure gelöst, in die Zinkflasche filtrirt, und nach der Reduction zu Oxydul mit Chamäleon gemessen (S. 175).

Manganoxyd.

Der Gehalt daran ist nur sehr klein, jedoch durch die blaue Farbe der gewöhnlichen Pottasche angezeigt.

Man wäge eine grössere Menge Pottasche, etwa 10 Grm. ab, löse, filtrire nach einigen Stunden und wasche aus. Das getrocknete Filtrum wird im Platintiegel geglüht. Der Rückstand enthält das Mangan als Oxyd Mn_2O_3.

Man kocht den Rückstand mit starker Salzsäure in dem auf S. 249 beschriebenen Apparate, leite das entwickelte Chlor in Jodkalium und bestimme das freie Jod mit $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natron (S. 257).

Schwefelkalium.

Einige Pottaschen enthalten Schwefelkalium, welches durch eine gelbliche oder röthliche Färbung verrathen wird.

Man löse in wenig Wasser und bestimme mit ammoniakalischer Zinklösung und alkalischer Bleilösung (S. 408); oder man löse in viel Wasser, übersättige mit Essigsäure und messe mit $^1/_{10}$ Jodlösung.

S o d a.

§. 172. Die Sodaanalyse hat von der Maassanalyse die grösste Hülfe erhalten, indem man fast alle zu stellenden Fragen durch diese Methode schnell und sicher lösen kann.

Einige Fragen interessiren in gleicher Art den Fabrikanten und Consumenten, andere mehr den Fabrikanten allein.

Die bedeutendste Frage ist immer der Gehalt an kohlensaurem Na-

tron. Gewöhnlich kommt es nicht darauf an, den Gehalt an Aetznatron zu bestimmen, da bei den Anwendungen der Soda zur Seifenbereitung, zum Darstellen von Natronsalzen mit anderen Säuren der Gehalt an Aetznatron in Wirkung ganz gleich dem kohlensauren Natron ist.

Die reine alkalimetrische Bestimmung geschieht in den Fabriken fast allgemein durch Normalschwefelsäure, die man auf eine titrirte Lösung von reinem kohlensauren Natron stellt. Das dazu verwendete kohlensaure Natron stellt man sich am leichtesten aus einem doppelt kohlensauren Natron dar, welches selbst keine Reaction auf Chlor und Schwefelsäure giebt. Man erhitzt dieses Salz in einem Metallgefässe von Platin, Silber oder Schmiedeeisen bis nahe zum Glühen und wägt sich sogleich Mengen von 53 Grm. ab, die man zum ferneren Gebrauche in weithalsigen Gläsern (Opodeldocgläsern) aufbewahrt. Man kann also auf viele Jahre hin die zu Grunde liegende Normalflüssigkeit stets in absolut gleicher Stärke erhalten. Die abgewogenen Mengen mögen später Wasser anziehen oder nicht, sie bleiben ihrem Werthe nach gleich dem Zustande der ersten Abwägung. Von je einem dieser Gläser, welches 53 Grm. reines und wasserfreies kohlensaures Natron enthält, bringt man den Inhalt in eine Literflasche, setzt destillirtes Wasser zu, löst und füllt bei 14° R. bis zur Marke an. Diese Flüssigkeit muss in gut verstopften Gläsern, am besten im Keller, aufbewahrt werden, damit sie nicht durch Verdunstung stärker werde.

Die zu prüfende Soda wird zu 5,3 Grm. abgewogen, wo dann jeder Cubikcentimeter Normalsäure 1 Proc. reines kohlensaures Natron anzeigt. Besitzt man gute, in fünftel Cubikcentimeter getheilte, Büretten, so wägt man auch 2,65 Grm. Soda ab, und jeder Cubikcentimeter Normalsäure ist dann gleich 2 Proc. kohlensauren Natrons.

In den Sodafabriken, wo man es nur mit Natron zu thun hat, wendet man gewöhnlich empirische Flüssigkeiten an, nämlich 10 Grm. wasserleeres kohlensaures Natron im Liter und eine darauf gestellte Schwefelsäure, von welcher also 100 CC. = 1 Grm. kohlensaurer Natron sind. Man löst 5 Grm. Soda zu 500 CC. und nimmt daraus 100 CC. zur Prüfung.

Da in den Sodafabriken die täglichen Analysen von einem gewöhnlichen Arbeiter ausgeführt werden, so ist die im ersten Theile beschriebene Methode der Alkalimetrie, erst mit Säure etwas zu übersättigen, die Kohlensäure weg zu kochen und dann mit Aetzkali rückwärts den Ueberschuss der Säure zu bestimmen, weniger beliebt. Es erlangen jedoch diese Arbeiter, die durch keine Speculationen abgezogen werden, durch Uebung eine solche Sicherheit im Erkennen, dass ihre Analysen genügend genau sind.

Handelt es sich darum, den Gehalt an ätzendem Alkali zu bestimmen, so bedient man sich der im ersten Theile Seite 88 beschriebenen Methode.

Man löst die Soda in viel warmem destillirten Wasser, fällt mit

einem Ueberschusse von Chlorbaryum und filtrirt. Das Filtrat alkalimetrisch mit Normalsäure gemessen giebt den Gehalt an Aetznatron, welches als Natronhydrat nach Nr. 3 der Tafeln berechnet wird. Der Niederschlag von kohlensaurem Baryt entspricht dem kohlensauren Natron und kann auch mit Normalsalpetersäure bestimmt werden. Gewöhnlich aber bestimmt man den ganzen Alkaligehalt in einer Operation und dann das Aetznatron nach der eben beschriebenen Methode. Man zieht die Cubikcentimeter Normalsäure für das Aetznatron von den Cubikcentimetern der ganzen Alkalität ab, ehe man auf kohlensaures Natron berechnet.

In den Sodafabriken wird jetzt auch viele caustische Soda dargestellt. Sie bietet dem Seifensieder den Vortheil, dass er durch eine blosse Lösung ohne Kalk sich eine Seifensiederlauge bereiten kann. Sie wird in gleicher Weise, wie eben beschrieben wurde, analysirt. Man zersetzt in warmer verdünnter Lösung mit Chlorbaryum, filtrirt, oder lässt warm absetzen, und titrirt gebrochene Mengen der Flüssigkeit mit Normalschwefelsäure. Die klare Flüssigkeit giebt den Gehalt an ätzendem Natron. Man berechnet nach Nr. 3 der Tabellen.

Eine gleich grosse Menge caustischer Soda ohne Chlorbaryumzusatz mit Normalschwefelsäure gemessen, giebt den ganzen Gehalt an reinem und kohlensaurem Natron. Zieht man die dem Natronhydrat entsprechenden Cubikcentimeter Normalsäure vom Ganzen ab, so bleibt die dem kohlensauren Natron entsprechende Menge übrig. Da die Seifensieder den Preis ihrer Alkalien auf den Preis der Soda beziehen, so wird das Natronhydrat auch häufig nach Nr. 4 der Tabellen auf kohlensaures Natron berechnet. Da nun 40 Natronhydrat gleichwerthig mit 53 kohlensaurem Natron sind, so würde ein reines Hydrat oder 100 Hydrat gleich 132,5 kohlensaurem Natron sein, und es könnte leicht vorkommen, dass eine caustische Soda mehr wie 100 Proc. kohlensaures Natron vorstellte, was, so sonderbar es auch klingt, doch begreiflich ist. Gewöhnlich ist dafür gesorgt, dass der Seifensieder sich darüber kein Kopfbrechen zu machen hat, wie ein Körper mehr als 100 Proc. Substanz enthalten könne. Soll die caustische Soda auf Natronhydrat berechnet werden, so hat man im Sytem 4 Grm. abzuwägen; soll sie dagegen auf kohlensaures Natron berechnet werden, so müssen 5,3 Grm. abgewogen werden, wenn die Cubikcentimeter der Normalsäure Procente vorstellen sollen.

Es sind nur noch zwei Beimischungen der Soda zu besprechen, deren Bestimmung mehr den Fabrikanten interessirt, damit er aus den veränderten Verfahrungsarten auf die Wirksamkeit seiner Methode schliessen könne. Diese Substanzen sind Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron.

Die Gegenwart des Schwefelnatriums erkennt man an dem Geruch nach Schwefelwasserstoff bei Uebersättigung mit Schwefel- oder Salzsäure, auch durch Betupfen eines mit frischer Lösung von Nitroprussidnatrium getränkten Papieres. Dieses Salz giebt mit alkalischen Schwefelmetallen eine nach der Concentration blaue, violette oder pfirsichblüthrothe Fär-

bung. Zur Bestimmung des Schwefelnatriums bedient man sich auch dieses Körpers. Man stellt sich eine ammoniakalische Zinklösung (Zehntel-Normal) dar, und lässt davon in die Sodalösung fliessen, indem man ab und zu einen Tropfen der Lösung durch ein Filtrirpapier auf ein untergelegtes mit Nitroprussidnatrium getränktes zweites Papier durchdringen lässt. Sobald jede Färbung aufhört, ist das Schwefelnatrium gefällt. Oder mit alkalischer Bleilösung in oben (S. 406) beschriebener Weise an.

Das Verfahren ist an einer anderen Stelle begründet worden.

Ob zugleich unterschwefligsaures Natron vorhanden sei, erkennt man daran, dass eine mit Zinkvitriol gefällte Sodalösung im Filtrate nach Zusatz von Stärkelösung durch Jodlösung nicht sogleich blau gefärbt wird, sondern die Jodlösung eine Zeit lang ohne Veränderung aufnimmt. Durch die Zinkvitriollösung werden kohlensaures Natron, Aetznatron und Schwefelnatrium vollkommen zu kohlensaurem Zinkoxyd, Zinkoxydhydrat und Schwefelzink gefällt, das unterschwefligsaure Natron wird nicht zersetzt oder das unterschwefligsaure Zinkoxyd wenigstens nicht gefällt. Die Bestimmung der unterschwefligen Säure geschieht mit Zehntel-Jodlösung nach dem Seite 264 beschriebenen Verfahren.

Es dürften sich auch Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Natron beide durch Jodlösung bestimmen lassen. Wenn man die Sodalösung im verdünnten Zustande mit reiner Essigsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, Stärkelösung zusetzt und nun mit Zehntel-Jodlösung die blaue Reaction der Jodstärke hervorruft, so hat man zugleich Schwefelwasserstoff und unterschweflige Säure bestimmt. Fällt man nun eine zweite gleiche Portion Soda mit Zinkvitriol und filtrirt, so bestimmt man im Filtrat mit Jodlösung nur die unterschweflige Säure. Indem man die Zahl der Cubikcentimeter der letzten Messung von jener ersten abzieht, bleibt die Menge Jodlösung übrig, die auf Schwefelnatrium zu berechnen ist. Man vermeidet dadurch die Anwendung des Nitroprussidnatriums und eine Tüpfeloperation.

Alle Sodasorten enthalten etwas unzersetztes Kochsalz und Glaubersalz.

Den Chlorgehalt bestimmt man in einer kleinen Menge Soda durch Neutralisiren mit reiner Salpetersäure und Bestimmen des Chlors durch Zehntel-Silberlösung und chromsaures Kali (S. 343). Wägt man 0,585 Grm. Soda ab, so sind die Cubikcentimeter der Zehntel-Silberlösung Procente von Kochsalz.

Um der Neutralität der zu prüfenden Lösung sicher zu sein, kann man mit Zinkvitriol oder Bittersalz fällen, wo dann alle alkalischen Eigenschaften in den Niederschlag übergehen. Im Filtrat bestimmt man dann das Chlor.

Um bei allen diesen Filtrationen nicht auswaschen zu müssen, filtrirt man aus der 300 CC. Flasche nur 100 CC. ab, und nimmt dann die Zahl der gebrauchten Cubikcentimeter dreimal.

Die Schwefelsäure bestimmt man nach der Seite 117 beschriebenen Methode.

Rohe Soda oder Schmelze.

§. 173. Da die richtige Leitung des Schmelzprocesses im Sodaofen die wichtigste Arbeit des Sodafabrikanten ist, so hat er ein grosses Interesse, sich von der Güte des ersten Rohproductes zu überzeugen. Es müssen deshalb alle Schmelzen auf ihren Gehalt untersucht werden. Man pulverisirt die Schmelzen ganz fein und wägt davon eine entsprechende Menge ab, bringt sie in eine Literflasche und füllt bis zur Marke mit kaltem destillirten Wasser an. Die Flasche wird unter öfterem Umschütteln 8 bis 10 Stunden stehen und dann der Niederschlag absetzen gelassen. Aus der Literflasche giesst man eine gemessene Menge der Lösung ab und titrirt ihren Alkaligehalt durch Normalschwefelsäure. Eine andere Menge der klaren Flüssigkeit giesst man in eine Messflasche ab, versetzt mit Essigsäure zu einem kleinen Ueberschusse, setzt Stärkelösung zu und bestimmt den Schwefelwasserstoffgehalt durch Zehntel-Jodlösung. Man berechnet auf Einfach-Schwefelnatrium, NaS = 39, und es entspricht also 1 CC. Zehntel-Jodlösung einem Gehalte von 0,0039 Grm. Schwefelnatrium. Der Schwefelgehalt der rohen Soda kann nach Lestelle (Annal. de Chim. et de Phys. 3me sér. 66, 172) auch mit Silber bestimmt werden. Man löse die gewogene Soda in Wasser auf, setze Ammoniak hinzu, und fälle das Schwefelnatrium mit tropfenweise zugesetzter ammoniakalischer Silberlösung. Durch Erwärmung wird die Klärung der Flüssigkeit befördert. Die Silberlösung ist am besten zehntel mit 17 Grm. salpetersaurem Silberoxyd im Liter. Die genügende Menge Ammoniak setzt man der Flüssigkeit selbst zu. Gegen Ende der Fällung werden kleine Mengen abfiltrirt, bis beim Zusatze weiterer Silberlösung keine Trübung oder Färbung mehr entsteht. Der Einwurf, dass auch schwefligsaure und unterschwefligsaure Salze auf die Silberlösung wirken, ist von Fresenius (dessen Zeitschrift f. anal. Chem. 2, 94) beseitigt worden, indem schwefligsaure Salze gar nicht wirkten, unterschwefligsaure höchst unbedeutend. Ueberhaupt findet diese Einwirkung nur in saurer Lösung, aber nicht in ammoniakalischer statt.

Gewöhnlich werden nur diese beiden Bestandtheile bestimmt. Das trockne kohlensaure Natron beträgt in guten Schmelzen 33 bis 36 Proc. Da die unterschweflige Säure nur durch Oxydation von Schwefelnatrium entsteht, so ist bei dieser ersten Untersuchung davon wenig oder nichts vorhanden.

Wenn man 10,6 Grm. (nämlich zweimal 5,3 Grm.) Schmelzepulver abwägt, und aus der Literflasche $^1/_2$ Liter zur Bestimmung des kohlensauren Natrons abgiesst, so ist darin der Gehalt von 5,3 Grm. Schmelze enthalten und jeder Cubikcentimeter Normalsäure ist gleich 1 Proc. reinen kohlensauren Natrons. Zieht man aber nur 250 CC. Lösung heraus,

so ist darin der Gehalt von 2,65 Grm. Schmelze und jeder Cubikcentimeter Normalsäure stellt 2 Proc. kohlensaures Natron vor. Dieselben Bedingungen kann man auch durch andere Mengen Pulver und andere Messflaschen erreichen, ohne dass sich das Resultat ändert.

In einer gut geführten Sodafabrik sollen die Normalflüssigkeiten von dem Principal oder dem Chemiker des Etablissements selbst angefertigt und beim Gebrauche ganz dem Zutritt der gewöhnlichen Arbeiter entzogen sein. Die Normalschwefelsäure kann in grossen Ballons oder in cylindrischen Flaschen aufbewahrt werden, und direct durch einen Heber in die Ab- und Zuflussbürette gelangen. Die Bürette selbst ist oben durch eine im Kork sitzende dünne Glasröhre geschlossen, die mit einer Kautschukröhre mit dem Luftraume des Ballons im Zusammenhange steht. Der Ballon ist am besten in einem verschlossenen Schranke enthalten, wodurch er zugleich den Einwirkungen der Menschen und der Wärme entzogen ist. Die Röhren gehen durch passende Oeffnungen in dem Boden oder den Seiten des Schrankes. Die obere Mündung der Bürette ist in einer Weise mit dem Kautschukrohre verbunden, dass sie ohne sichtbare Verletzung nicht geöffnet werden kann.

In dieser Art kann sich der Vorsteher des Geschäftes die Sicherheit verschaffen, dass bis zu seinem freiwilligen Zutreten in der Mischung der Maassflüssigkeiten nichts geändert werden kann. In jedem Falle ist diese Ueberzeugung sehr angenehm, und wer davon freiwillig absieht, muss sich die Folgen selbst beimessen.

Analyse der Sodarohlauge aus dem Klärselkessel vom 6. August 1858 der Fabrik Rhenania bei Aachen.

Die Rohlauge war mir vom Herrn Director Dr. Hasenclever übersandt worden.

1) Specifisches Gewicht bei 14° R. 1,252.
2) 10 CC. Rohlauge in einer Platinschale eingedampft und bis zum schwachen Glühen erhitzt, hinterliessen 3,11 Grm.; 1 Liter enthält also 311 Grm. festen Rückstand.
3) Der eingedampfte Rückstand von 2) mit Normal-Salpetersäure gemessen erforderte 56,2 CC. In dieser Menge ist das Schwefelnatrium mit einbegriffen.
4) 10 CC. Rohlauge mit Essigsäure neutralisirt und mit Zehntel-Jodlösung gemessen, erforderten davon 6,82 CC.
5) 10 CC. Rohlauge mit schwefelsaurem Zinkoxyd gefällt, das Filtrat mit Stärke und Zehntel-Jodlösung gemessen, erforderten 2,44 CC. davon.
6) 10 CC. Rohlauge mit Essigsäure beinahe gesättigt, dann mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung gemessen, erforderten davon 11,4 CC.

7) 10 CC. Rohlauge mit Salzsäure gesättigt, dazu 13 CC. Normalchlorbaryumlösung, und dann das Ganze mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt und ausgewaschen. Der kohlensaure Baryt war gleich 12,6 CC. Normalsalpetersäure.

Aus diesen Daten, welche sämmtlich, bis auf die zur Controle dienende Bestimmung der Summe der Bestandtheile, durch maassanalytische Operationen erhalten, berechnet sich die Zusammensetzung der Rohlauge in der folgenden Art.

Aus 5) 2 Atome wasserleeres unterschwefligsaures Natron wiegen 158. 1 CC. Zehntel-Jodlösung ist also = 0,0158 Grm. unterschwefligsaures Natron. Die in 5) gefundenen 2,44 CC. sind also = 0,0385 Grm. unterschwefligsaures Natron.

Aus 4) Die 2,44 CC. Zehntel-Jodlösung aus 5) von den in 4) gefundenen 6,82 CC. abgezogen, lassen 4,38 Jodlösung, als dem Schwefelnatrium entsprechend. Das Atomgewicht des Schwefelnatriums ist 39, also 1 CC. Zehntel-Jodlösung = 0,0039 Grm. Schwefelnatrium. 4,38 CC. Jodlösung sind also = 0,017 Grm. Schwefelnatrium.

Aus 3) Die 4,38 CC. Zehntel-Jodlösung aus 4) sind 0,438 CC. Normal. Diese von 56,2 CC. aus 3) abgezogen, lassen 55,76 CC. Normalsalpetersäure als dem kohlensauren Natron entsprechend übrig. Diese mit 0,053 (Nr. 4 der Tafeln) multiplicirt, geben 2,955 Grm. kohlensaures Natron.

Aus 6) 11,4 CC. Zehntel-Silberlösung sind gleich 0,00585 × 11,4 = 0,0669 Grm. Kochsalz.

Aus 7) 13 weniger 12,6 lassen 0,4 CC. Normalchlorbaryumlösung als dem wasserleeren schwefelsauren Natron entsprechend. 0,4 × 0,071 geben 0,0284 Grm. schwefelsaures Natron.

Wir haben also gefunden:

Kohlensaures Natron . . .	2,955	Grm.
Kochsalz	0,0669	„
Schwefelsaures Natron . .	0,0284	„
Unterschwefligsaures Natron	0,0385	„
Schwefelnatrium	0,017	„
	3,1058	Grm.

Die Eindampfung gab 3,11 Grm.

1 Liter enthält die 100fache Menge der obigen Zahlen. Berechnet man die Bestandtheile auf Procente der trocknen Salzmasse, so hat man:

Kohlensaures Natron . . .	95,112	Proc.
Kochsalz	2,154	„
Schwefelsaures Natron . .	0,913	„
Unterschwefligsaures Natron	1,207	„
Schwefelnatrium	0,547	„

Man ersieht aus dieser Analyse, dass die erste Rohlauge schon mehr als 95 Proc. reines kohlensaures Natron enthält, und die gewöhnlichen Verunreinigungen, Kochsalz und Glaubersalz, in sehr kleinen Mengen vorkommen. Die Rohlauge enthielt eine gewisse Menge Aetznatron, welches aber bei der ersten Eindampfung zur Trockne in kohlensaures Natron übergegangen war.

Sodamutterlauge.

§. 174. Wenn die erste Lauge der Schmelze eingekocht wird, so scheidet sich das kohlensaure Natron mit 1 At. Wasser aus und dieses wird aus den Pfannen herausgekrückt. Die Pfanne wird mit neuer Schmelzelösung nachgefüllt und dieser Process mehrere Monate durchgeführt. Es häuft sich dadurch in derselben das ätzende Natron und das Schwefelnatrium an, während durch die grosse Anziehung des Aetznatrons zum Wasser nur sehr wenig kohlensaures Natron gelöst bleibt. Die Mutterlauge nimmt eine dunkel braunrothe Farbe an und sie enthält wesentlich Aetznatron, ein Ueberschwefelnatrium, von welchem die Farbe herrührt, und eine Verbindung von Schwefeleisen und Schwefelnatrium; ausserdem noch Kochsalz und Glaubersalz. Diese Rohlauge wird zur Darstellung eines unreinen Aetznatrons, sogenannte caustische Soda, verwendet, indem man sie mit einer entsprechenden Menge von salpetersaurem Natron einkocht und schmilzt, wodurch das Schwefelnatrium zu schwefelsaurem Natron umgesetzt wird. Es ist dadurch die braunrothe Farbe grösstentheils zerstört und nur das Eisenoxyd färbt das rohe Salz schwach gelb. Ob man vorher das Eisen durch Verdünnen mit Wasser und doppeltkohlensaures Natron, oder durch Sättigen mit Kohlensäure in den Brenngasen der Koaks ausscheiden wolle, in welchem Falle die Darstellung caustischer Soda nicht stattfindet, oder ob man nachher das Eisen durch Lösen und Eindampfen entfernen wolle, hängt von den Ansichten der Fabrikanten ab.

Eine solche Sodamutterlauge von einem zweimonatlichen Betriebe hatte das specifische Gewicht 1,468.

10 CC. dieser Mutterlauge wurden zu 500 CC. verdünnt und davon jedesmal 50 CC. zur Bestimmung der einzelnen Stoffe verwendet.

1) 50 CC. = 1 CC. der natürlichen Lauge mit ausgekochtem Wasser verdünnt, dann mit Essigsäure angesäuert und mit Jodlösung gemessen, erforderten 1,89 CC. Zehntel-Jodlösung. Nach Abzug von 0,914 CC. (aus 3) für unterschwefligsaures Natron) bleiben 0,976 CC. $^1/_{10}$ Jodlösung = 0,0038064 Grm. Schwefelnatrium in 1 CC.; also im Liter 3,8064 Grm.
2) 50 CC. der verdünnten Flüssigkeit mit Normalsalpetersäure zersetzt, erforderten 13,8 CC. Normalsalpetersäure. Davon gehen ab 0,0976

CC., weil das Schwefelnatrium ebenfalls alkalisch reagirt, und weil 0,976 CC. Zehntel-Jodlösung = 0,0976 Normal sind. Es bleiben also 13,702 CC. Normalsalpetersäure als das Maass des Aetznatrons. Berechnen wir dies als Hydrat (NaO + Aq. = 40), so entsprechen diese 13,702 CC. 0,54808 Grm. Natronhydrat, oder 548,08 Grm. Natronhydrat in 1 Liter.

3) 50 CC. mit schwefelsaurem Zinkoxyd gefällt, dann filtrirt und das Filtrat mit Zehntel-Jodlösung titrirt, um das unterschwefligsaure Natron zu bestimmen, erforderten 0,914 CC. Zehntel-Jodlösung. Das wasserleere unterschwefligsaure Natron wiegt 79, und da 2 At. dieses Salzes auf 1 At. Jod kommen (S. 242), so entspricht 1 CC. Zehntel-Jodlösung 0,0158 Grm. wasserleerem unterschwefligsaurem Natron; also obige 0,914 CC. = 0,0144412 Grm. unterschwefligsaurem Natron oder 14,4412 Grm. dieses Salzes im Liter.

4) 10 CC. der ursprünglichen Lauge wurden mit Natronsalpeter geschmolzen, in Wasser gelöst und ein Theil des ätzenden Natrons mit Salzsäure gesättigt, wodurch das Eisenoxyd vollkommen herausfiel. Dieses wurde durch ein Filtrum abgeschieden, in Salzsäure gelöst und nach Reduction mit Zink durch Chamäleon bestimmt. Es wurden 1,6 CC. Chamäleon verbraucht, von welchem 40 CC. = 1 Grm. Eisendoppelsalz waren. Demnach ist 1,6 CC. Chamäleon = $\frac{1,6}{40}$ = 0,04 Grm. Eisensalz = 0,0057 Grm. metallischen Eisens = 0,00896 Grm. Einfach-Schwefeleisen in 10 CC. Rohlauge, also in 1 Liter 0,896 Grm. Schwefeleisen.

5) Die stark verdünnte Lauge gab mit Chlorbaryum eine kaum bemerkbare Trübung, sie enthielt also nur unmerkliche Spuren von kohlensaurem und schwefelsaurem Natron, welche nach bekannten Methoden, so wie auch das Kochsalz bestimmt werden können.

Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodaresten.

§. 175.

Die ausgelaugten Reste der Sodaschmelze enthalten ungefähr 80 Proc. von dem bei der Sodafabrikation verwendeten Schwefel in Gestalt eines basischen Calciumsulfurets. Sie häufen sich in ungeheuren Massen an, da für jede Tonne fabricirter Soda ungefähr anderthalb Tonnen trockner Reste entstehen. Durch ihre Ausdunstung von Schwefelwasserstoffgas verderben sie die umgebende Luft, und die von Regenwasser ausgelaugten löslichen Schwefelverbindungen verderben die Brunnen, Bäche und Flüsse. Ausserdem nehmen sie einen ungeheuren Raum ein, welcher nutzlos verloren geht. Sowohl um den darin enthaltenen Schwefel als den verlorenen Platz wieder zu gewinnen, hat man vielfache Versuche angestellt und dieselben haben zu einem praktischen Resultate geführt.

Die an der Luft aufgehäuften Sodareste gehen in langsame Oxydation mit Erwärmung über und es bildet sich unterschwefligsaurer Kalk und lösliches Schwefelcalcium. Wegen der grossen in den Resten enthaltenen Menge Kalkes kann man nicht unmittelbar mit Säuren darauf wirken, sondern man muss einen Auszug machen, aus welchem der Schwefel gefällt wird. Unterschwefligsaurer Kalk durch überschüssige Salzsäure zersetzt zerfällt nicht, wie das entsprechende Natronsalz, in Schwefel und schweflige Säure, sondern es scheidet sich nur wenig Schwefel und schwefligsaure Säure aus, während sich trithionsaurer Kalk (CaO, S_3O_5) bildet; beim Kochen aber zerfällt dieser in schwefelsauren Kalk, Schwefel und schweflige Säure, nach der Gleichung:

$$CaO, S_3O_5 = CaO, SO_3 + S + SO_2.$$

Da sich nun gleichzeitig aus dem Schwefelcalcium, welches als Doppeltschwefelcalcium angenommen werden kann, Schwefelwasserstoff entwickelt, so tritt die Ausscheidung des Schwefels ein, indem sich schweflige Säure und Schwefelwasserstoff zu Schwefel und Wasser umsetzen:

$$SO_2 + 2SH = 3S + 2HO.$$

Es müssen sich also, wenn kein Schwefelwasserstoff und schweflige Säure gasförmig entweichen sollen, gleichzeitig 2 At. Schwefelwasserstoff und 1 Atom schweflige Säure entwickeln. Hier fängt nun die Hülfe der Titrirmethode an. Es muss die langsamere Oxydation der Sodareste so lange fortgesetzt werden, bis sich eine genügende Menge unterschwefligsaurer Kalk gebildet hat, um dieser Bedingung zu genügen. Lässt man die Oxydation weiter gehen, so vermindert sich wieder die Schwefelausbeute, indem sich zuviel unterschwefligsaurer Kalk, schwefligsaurer Kalk, welcher nicht ausgezogen werden kann, und auch Gyps bildet. Es ist also nothwendig, einen Probeauszug zu machen und an diesem titrimetrisch diese Bedingungen und die Menge der zuzusetzenden Salzsäure zu ermitteln.

Der Auszug der oxydirten Sodareste enthält 1) ein Polysulfuret von Calcium, 2) Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium und 3) unterschwefligsauren Kalk. Zuerst muss nun die unterschweflige Säure bestimmt werden.

1) Man fällt einen gemessenen Theil der Lösung mit essigsaurem Zinkoxyd, um Schwefelcalcium und Schwefelwasserstoff zu beseitigen, filtrirt, und misst mit $^1/_{10}$ Jodlösung (S. 264).

2) Ein anderer gleicher Theil der Flüssigkeit wird mit Stärkelösung (ohne Zinkchlorid bereitet, also mit Chlorcalcium, oder ohne dieses frisch bereitet) versetzt und mit $^1/_{10}$ Jodlösung auf Blau titrirt. In dieser Zahl ist unterschweflige Säure, Schwefelcalcium und Schwefelwasserstoff enthalten.

Die beiden ersten Körper bleiben bei dieser Zersetzung neutral, dagegen der Schwefelwasserstoff erzeugt mit der Jodlösung eine äquivalente Menge Jodwasserstoff. Die Flüssigkeit wird also sauer, und dies ist auch der Beweis, dass Schwefelwasserstoff vorhanden ist. Um die freie Säure zu messen, wird die blaue Farbe der Jodstärke mit einigen Tropfen unterschwefligsauren Natrons eben weggenommen, Lackmus zugesetzt und

dann mit $^1/_{10}$ Aetznatron auf Blau titrirt. Die Menge des Natrons ist das Aequivalent des vorhandenen Schwefelwasserstoffs; die in 1) verbrauchte Menge Jodlösung ist das Aequivalent der unterschwefligen Säure; die in 2) verbrauchte Menge Jodlösung weniger die in 1) und weniger der Natronlösung giebt den Kalk im Schwefelcalcium. Das Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium gebraucht nur 1 At. Säure zur Zersetzung, um 2 At. Schwefelwasserstoff zu entwickeln, und der unterschwefligsaure Kalk braucht ebenfalls nur 1 At. Säure. Da sich nun 1 At. schweflige Säure (OS_2) mit 2 At. Schwefelwasserstoff (2 SH) genau in 3 S + 2 HO zersetzt, so hat die Lauge die richtige Mischung, wenn die Jodmenge in 1) ein Drittel von der Jodmenge in 2) beträgt; denn unterschwefligsaurer Kalk giebt zuletzt 1 At. Schwefel + 1 At. schweflige Säure, und 1 At. Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium giebt 2 At. Schwefelwasserstoff; also gerade hinreichend, um 1 At. schweflige Säure zu zersetzen.

Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium erfordert aber 2 At. Jodlösung ($CaS_x + SH + 2J = CaJ + JH + S_x$), es beträgt also die Jodmenge in der zweiten Titrirung das Dreifache von der ersten, weil die unterschweflige Säure mit darin gemessen ist.

Die zu verwendende Menge Salzsäure hängt aber von dem unterschwefligsauren Kalk und dem Schwefelcalcium ab, wird also geringer, wenn viel Schwefelwasserstoff vorhanden ist, weil dieser schon frei wird, wenn das Schwefelcalcium zersetzt ist. Praktisch hat sich herausgestellt, dass man zur vollständigen Zersetzung der Flüssigkeit weniger Salzsäure gebraucht, als die Theorie erfordert, welches mit der oben erwähnten Zersetzung des unterschwefligsauren Kalkes zusammenhängt, wobei etwas schwefelsaurer Kalk gebildet wird. Der Mindergebrauch von Salzsäure wird aber dann durch einen Verlust von Schwefel ausgeglichen. Da der Schwefel bei 111° C. schmilzt, so wird seine Vereinigung in einem geschlossenen Kessel bewirkt, in welchem die Temperatur des Wassers etwas über 111° C. steigen kann. Zuletzt wird er, da er zu unterst liegt, durch eine Oeffnung im tiefsten Punkte des Kessels in Tonnen abgelassen, worin er erstarrt.

Der praktische Theil der Röstung der Sodareste, der Ausziehung und Fällung gehört nicht an diese Stelle.

Unterschwefligsaures Natron aus Sodaresten.

§. 176. Es schliesst sich diese Untersuchung unmittelbar an das Vorhergehende an. Die langsame Oxydation der Sodareste, wobei sich unterschwefligsaurer Kalk bildet, wird weiter fortgesetzt, weil man keinen Schwefelwasserstoff gebraucht. Die Probeauszüge der Massen werden mit essigsaurem Zinkoxyd gefällt, filtrirt und dann mit $^1/_{10}$ Jodlösung die unterschweflige Säure gemessen. Je mehr Jodlösung man gebraucht, desto

mehr Product hat man zu erwarten; es wird also die Oxydation fortgesetzt, so lange man bei dem erwähnten Titrirverfahren eine Zunahme der Jodlösung für gleiche Mengen gleich starker Lösung bemerkt. Der schliessliche wässrige Auszug wird kochend mit kohlensaurem Natron gefällt, filtrirt und zur Krystallisation eingedampft.

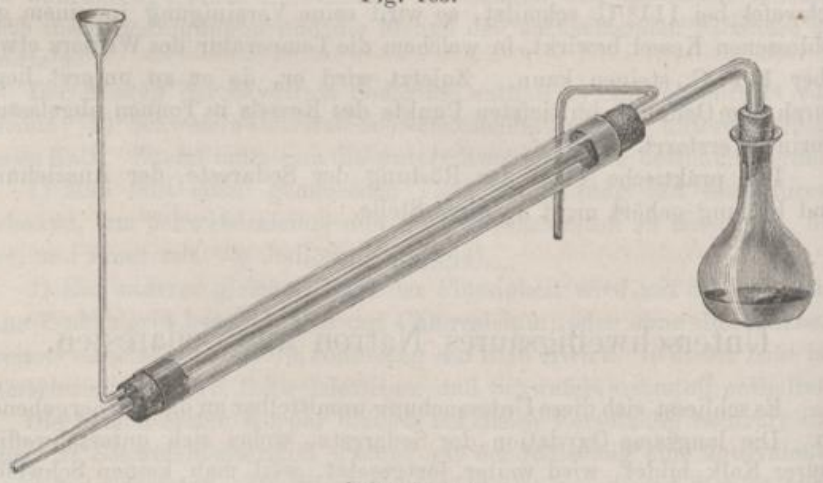
Gaswasser.

§. 177. Das Gaswasser ist eine ammoniakalische stinkende Flüssigkeit von wenig Farbe. Sie enthält als wesentlichen Bestandtheil Ammoniak, worauf sich ihre Verwerthbarkeit gründet, sodann etwas Schwefelammonium und unterschwefligsaures Ammoniak.

Das Ammoniak ist nicht alle in freiem Zustande, sondern ein kleiner Theil ist im gebundenen vorhanden. Das freie Ammoniak bestimmt man alkalimetrisch durch Normal-Salpetersäure. Man pipettirt 100 CC. ab, bringt sie unter die Bürette und sättigt allmälig mit Normal-Salpetersäure. Die Reaction nimmt man durch Bestreichen von empfindlichem Lackmuspapier vor, zunächst mit rothem, bis dies nicht mehr gebläuet wird, dann mit rothem und blauem zugleich, bis beide keine Veränderung mehr erleiden.

Um den ganzen Ammoniakgehalt zu finden, kann man die Destillation oder die Silbermethode anwenden. Zur Destillation kann man sich des Apparates Fig. 105 bedienen. Eine wirkliche Ammoniakbestimmung zeigt das Verfahren am deutlichsten.

Fig. 105.



Röhrenkühler.

75 CC. eines stark gelblichen Gaswassers wurden in einer passenden Kochflasche in dem vorstehenden Apparate mit etwas Kalkmilch ver-

mischt und der Destillation unterworfen. Das Ende der Kühlröhre war durch eine Kautschukröhre mit einem knieförmig gebogenen Glasrohre versehen, welches die Destillate bis nahe an den Boden der Vorlageflasche führte, welche etwas destillirtes Wasser enthielt. Die einzelnen fractionirten Destillate wurden mit Lackmustinctur versetzt und mit Normalkleesäure roth titrirt.

Es wurden verbraucht für das

erste	Destillat	von	0	— 26	CC.
zweite	„	„	26	— 27,5	„
dritte	„	„	27,5	— 27,6	„
vierte	„	„	27,6	— 27,61	„

Das fünfte Destillat wurde durch den ersten Tropfen Kleesäure roth, folglich war die Austreibung des Ammoniaks beendigt. Da aber mit blauer Lackmustinctur gearbeitet wurde, so mussten die sämmtlichen vereinigten Flüssigkeiten, welche 27,61 CC. Normalkleesäure erhalten hatten, mit Normalkali wieder blau gemacht werden. Dazu wurden 0,2 CC. Normalkali verbraucht, folglich ist das Maass des Ammoniaks, welches durch die vollständige Zersetzung des Gaswassers erhalten wurde, gleich 27,41 CC.; und diese sind gleich 27,41 mal 0,017 = 0,46597 Grm.

100 CC. würden demnach 0,621 Grm. und das Liter Gaswasser 6,21 Grm. Ammoniak enthalten.

Da das Gaswasser nur nach Maass angegeben wird, so war es nicht nothwendig, sein specifisches Gewicht zu bestimmen.

Die Silbermethode wird in der folgenden Art ausgeführt.

Man giebt 10 CC. Gaswasser in ein Porzellanschälchen, übersättigt mit reiner Salzsäure und dampft zur Trockenheit ab, entweder im Wasserbade oder Sandbade, oder in einem heissen Raume. Das trockne Salz kann man auf 120° C. erhitzen. Man löst in destillirtem Wasser, filtrirt in eine 100 oder 200 CC. Flasche, füllt bis zur Marke an, vermischt durch Schütteln und nimmt mit der Pipette einen beliebigen Theil heraus, den man mit chromsaurem Kali und Silber auf seinen Chlorgehalt prüft (S. 343).

Das Schwefelammonium bestimmt man durch Fällen mit einer alkalischen Zehntel-Zinklösung, bis Nitroprussidnatriumpapier nicht mehr pfirsichblüthroth gefärbt wird.

Das unterschwefligsaure Ammoniak bestimmt man dadurch, dass man das Schwefelammonium mit schwefelsaurem Zinkoxyd fällt, dann filtrirt, und im Filtrat mit Stärkelösung und Jodlösung die unterschweflige Säure bestimmt (S. 103). Der Titer der Jodlösung kann auf reines unterschwefligsaures Natron mit Stärkelösung genommen werden.

Gaswasser der Coblenzer Gasfabrik.

1) 20 CC. Gaswasser erforderten:
   10,6 CC. Normal-Salpetersäure.
   10,7 „ „ „
   Mittel 10,65 CC. = 10,65 mal 0,017 = 0,18105 Grm. Ammoniak = 0,90525 Proc. freien Ammoniaks.
2) 10 CC. Gaswasser mit Salzsäure versetzt und zur Trockne gebracht, dann gelöst und zu 150 CC. verdünnt; davon 25 CC. abpipettirt, erforderten, mit chromsaurem Kali versetzt:
   1) 13,5 CC. Zehntel-Silberlösung.
   2) 13,5 „ „ „
   Dies 6mal giebt 81 CC. Zehntel-Silberlösung = 0,1377 Grm. = 1,377 Proc. Ammoniak im Ganzen, das Schwefelammonium mit eingeschlossen.
3) 20 CC. Gaswasser mit alkalischer Zehntel-Zinklösung ausgefällt, bis Nitroprussidnatriumpapier keine Färbung mehr gab, erforderte:
   1) 19 CC. Zehntel-Zinklösung.
   2) 19,3 „ „ „
   3) 19,4 „ „ „
   Mittel 19,23 CC. Das Atomgewicht des Schwefelammoniums zu 34 gesetzt, giebt 19,23 mal 0,0034 = 0,065382 Grm. (und 5mal genommen) = 0,327 Proc. Schwefelammonium.
4) 10 CC. Gaswasser, mit schwefelsaurem Zink gefällt, filtrirt, mit Stärkelösung und Zehntel-Jodlösung austitrirt, erforderten 3 CC. Zehntel-Jodlösung. Da die zehntel-unterschwefligsaure Natronlösung 24,8 Grm. im Liter enthält, also jeder CC. 0,0096 Grm. unterschweflige Säure (s. S. 264, Nr. 91), so entsprechen die 3 CC. Jodlösung 0,0288 Grm. = 0,288 Proc. unterschwefliger Säure.

Kalkstein.

§. 178. In praktischer Beziehung handelt es sich meistens um den Gehalt an Thon und jenen Bestandtheilen, welche beim Brennen den Kalk hydraulisch machen. Die einfachste Methode, die Summe aller fremden Bestandtheile zu finden, besteht in einer Kohlensäurebestimmung nach Gewicht in Apparaten, die zu diesem Zwecke auf Seite 489 und Seite 491 beschrieben sind. 22 Kohlensäure entsprechen 50 kohlensaurem Kalk und der Rest ist eben die Summe von fremden Stoffen. Wägt man 2,27 Grm. Substanz ab, so geben die Centigramme die Procente an kohlensaurem Kalk.

Auch kann man den kohlensauren Kalk in gemessener Menge von Normal-Salpetersäure lösen und die freie Salpetersäure mit Lackmus oder

Cochenilltinctur und Kalilösung zurückmessen. Wenn der Kalkstein dolomitischer Natur ist oder Spatheisen enthält, so passen beide Methoden nicht, und man muss die gewöhnliche Gewichtsanalyse vornehmen.

Dolomit.

§. 179. Gewichtsanalytisch: Kohlensäure mit Salzsäure und Erwärmen austreiben; im Filtrat mit Ammoniak Eisenoxyd fällen; darnach Kalk mit kleesaurem Ammoniak; darnach Bittererde mit phosphorsaurem Natron. Apparat zur Kohlensäurebestimmung Fig. 109 auf S. 491.

Natürliche Soole, gradirte Soole, Mutterlauge.

§. 180. Die Untersuchung der natürlichen Soolen fällt fast mit jener der salinischen Mineralwasser zusammen. Bestimmung des specifischen Gewichtes in bekannter Weise, Summe der Bestandtheile durch Eindampfen unter Zusatz von gewogenen Mengen wasserleeren kohlensauren Natrons, Wiederauflösen in Wasser, wobei kohlensaurer Kalk, Bittererde, Eisenoxyd etc. zurückbleibt, die in bekannter Weise getrennt werden.

Im Filtrat wird die Schwefelsäure nach Ansäuern mit Salzsäure durch Chlorbaryum gefällt. Das Chlor wird wegen seiner Menge nicht mit Silber bestimmt, oder in einer kleineren frisch abgewogenen Menge. Alle seltenen Bestandtheile, wie Kali, Brom, Jod, findet man nicht in der natürlichen Soole, sondern in der gradirten oder der Mutterlauge.

Bei gradirter Soole verfährt man in gleicher Weise, aber mit kleineren Mengen Substanz. Es giebt übrigens natürliche Soolen, welche gesättigt sind und viel stärker als gradirte Soolen, welche niemals von den Dornen gesättigt herunterkommen. Die Zeit der Dornengradirung ist auch gezählt.

Die eingedickte Mutterlauge der Soolen enthält die Unreinigkeiten der Soole in grosser Menge, aber immer noch mit ansehnlichen Mengen Kochsalz vermischt. Bei der Untersuchung hat man gewöhnlich bestimmte praktische Zwecke vor Augen; die Darstellung von Brom-, Lithion- oder Magnesiasalzen.

Um das Brom zu bestimmen, destillirt man eine gewogene Menge mit Salzsäure und Braunstein, und fängt das übergehende Brom in überschüssigem Ammoniak auf, wodurch es in Bromammonium übergeht. Man dampft zur Trockne ab und fällt mit titrirter Zehntel-Silberlösung, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Dieses wird ausgewaschen und nach Verbrennung des Filtrums gewogen. Aus seinem Gewichte und dem be-

kannten Gewichte des darin enthaltenen Silbers berechnet man das Brom nach Methoden, die schon oben (S. 356) auseinander gesetzt sind.

Pfannenstein.

§. 181. Er ist ein Gemenge von Kochsalz, Glaubersalz, Gyps, Bittersalz, kohlensaurer Kalkerde und Bittererde.

Von diesen Bestandtheilen hat nur Werth das Glaubersalz und Bittersalz. Man kann beide bestimmen, wenn man die Summe der Schwefelsäure und der Bittererde in den löslichen Bestandtheilen feststellt, wobei man allerdings gegen eine Beimischung von Gyps auf der Hut sein muss.

Man wäge etwa 5 Grm. des fein gepulverten Pfannensteins ab und erhitze gelinde in einem Platintiegel. Man erhält so den Wassergehalt der ganzen Probe.

Man nimmt eine neue Menge Pfannenstein von gleicher Grösse, löst in destillirtem Wasser warm auf, filtrirt, wäscht aus und fällt den Kalk mit kleesaurem Ammoniak. Den kleesauren Kalk wäge man als kohlensauren oder man titrire ihn mit Chamäleon. S. 183.

Im Filtrat fälle die Bittererde mit phosphorsaurem Natron-Ammoniak und bestimme das Tripelsalz als pyrophosphorsaure Bittererde.

Im ferneren Filtrat fälle bei stark vorwaltender Salzsäure die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Man erhält die Schwefelsäure als schwefelsauren Baryt. Es zeigt sich nun sogleich, ob die Schwefelsäure für die Bittererde gerade recht ist, nachdem man die kleine Menge des Kalkes bereits mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure abgezogen hat, und ob noch schwefelsaures Natron im Gemenge vorhanden ist. In dieser Art erfährt man die technisch wichtigen Bestandtheile des Pfannensteins.

Zu einer vollständigen Analyse verfährt man in folgender Weise.

Man bestimmt erst den Wassergehalt durch Glühen in einem Platintiegel.

Eine andere Menge wird fein zerrieben in siedendem Wasser gelöst, wobei kohlensaure Kalk- und Bittererde übrig bleiben, die, in bekannter Weise, durch Lösen in Salzsäure, Uebersättigen mit Ammoniak (Eisenoxyd?), Fällen mit kleesaurem Ammoniak und im Filtrat mit phosphorsaurem Natron erhalten werden.

Aus der abfiltrirten Lösung fällt man nach Zusatz von Salmiak den Kalk des Gypses durch kleesaures Ammoniak; im Filtrat davon die Bittererde des Bittersalzes mit phosphorsaurem Natron.

Eine andere Menge Pfannenstein wird in heissem Wasser gelöst und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Eine kleinere Menge kocht man mit kohlensaurem Natron, filtrirt, und bestimmt das Chlor mit $^1/_{10}$ Silberlösung. Natron wird aus dem Verlust berechnet.

Salpeter.

§. 182. Für die directe Bestimmung der Salpetersäure giebt es bis jetzt noch keine zuverlässige und leichte Methode, indem das beschriebene Verfahren der Messung durch Eisenoxydulsalze sowohl nach unseren, als auch nach Abel und Bloxam's *) Versuchen nicht immer gleichbleibende Resultate giebt. Die Werthbestimmung des Salpeters besteht wesentlich in der Bestimmung seiner Verunreinigungen, die in Chlor, Schwefelsäure, Kalk bestehen können.

Vorausgesetzt, dass das zu untersuchende Salz ganz in Wasser löslich sei, hat man erst seinen Gewichtsverlust durch Schmelzen im Platintiegel zu bestimmen. Man wägt 5 oder 10 Grm. ab, und schmilzt in einem Platin- oder Silbertiegel, auch in einer Platinschale, wobei weder ein Verglimmen von organischen Stoffen, noch ein Verknistern von Kochsalz stattfinden darf.

Die geschmolzene Masse löst man in heissem destillirten Wasser und prüft sie auf ihre Neutralität. Sie muss neutral sein. Man verdünnt sie zu 500 CC. und nimmt zu jedem Versuche 100 CC., die dann gleich 1 oder 2 Grm. Salz.

In einer Portion bestimmt man das Chlor mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung. Man berechnet auf Kochsalz. Wenn die Reactionen Schwefelsäure nachgewiesen haben, so bestimmt man diese durch die Restmethode mit Chlorbaryum (S. 117), oder gewichtsanalytisch.

Kalk fällt man entweder mit kohlensaurem Natron und bestimmt den ausgewaschenen Niederschlag mit Normalsalpetersäure (S. 98), oder man fällt mit kleesauren Salzen und bestimmt durch Chamäleon (S. 183).

Wenn die Menge sehr klein ist, so kann man auch im kohlensauren Zustande fällen, auswaschen, in Salzsäure lösen, zur Trockne abdampfen, und dann mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung das Chlor bestimmen, welches man dann auf Kalk berechnet.

Wenn Schwefelwasserstoff und kohlensaures Natron keine Niederschläge geben, auch Chlor und Schwefelsäure berücksichtigt und bestimmt sind, so können andere als salpetersaure Alkalien nicht vorhanden sein. Es ist jedoch nicht entschieden, ob salpetersaures Kali oder Natron vorhanden ist. Dies kann aber überhaupt durch eine Bestimmung der Salpetersäure nicht ermittelt werden und es muss eine Kalibestimmung eintreten.

*) Quarterly Journ. of the chemical Society. Vol. IX.

Knochenmehl, Phosphorit, Superphosphat, Koprolith.

§. 183. Bei der Analyse der phosphorsäurehaltigen Stoffe kommt es vorzüglich auf eine rasche und sichere Bestimmung der Phosphorsäure allein an, da diese Natur- und Kunstproducte fast nur zur Düngung der Felder verwendet werden. Alle anderen Beimengungen sind unwesentlich und bewegen sich in allgemein vorkommenden Körpern, Kalk, Bittererde, Eisenoxyd und Thonerde. Die beiden letzten Körper kommen vorzüglich in den natürlichen Phosphaten vor, und verwickeln die Analyse in unangenehmer Weise. In Knochen, Knochenmehl und den daraus bereiteten Präparaten ist Eisenoxyd in unbedeutender Menge und Thonerde gar nicht vorhanden. Wir beginnen deshalb die Methoden von den einfacheren zu den verwickelteren aufsteigend.

A. Knochenmehl.

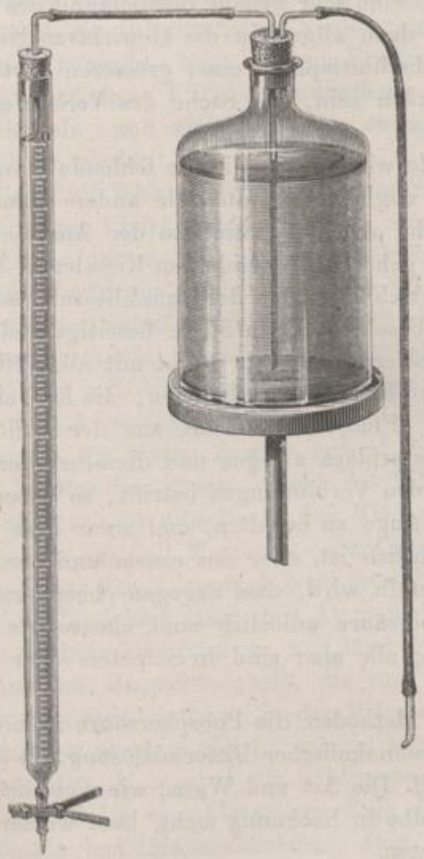
Die Analyse der ganzen Knochen hat hier keine Bedeutung, weil dieselbe schon oft ausgeführt wurde und die Zusammensetzung innerhalb sehr enger Grenzen sich bewegt. Sie können auch nur im gepulverten Zustande zum Ackerbau verwerthet werden und sind in diesem Zustande schon fremden werthlosen Beimengungen ausgesetzt. Die Knochen werden durch heissen Wasserdampf leicht erweicht und in diesem Zustande verkleinert. Die Feinheit des Pulvers berührt mehr den Ackerer als den Chemiker. Sie kann durch die Menge der durch Siebe von bestimmter Maschengrösse durchgehenden Mengen bestimmt werden.

Das Knochenmehl wird bei 100 bis 105° getrocknet gewogen und zuerst die organische Substanz zerstört, weil bei ihrer Gegenwart alle chemische Fällungen verändert werden. Das Weissbrennen geschieht im schief liegenden Platintiegel bei gelinder Hitze und unter öfterem Umrühren mit einer Stricknadel oder Glasstab. Gewichtsverlustbestimmung kann hier vorgenommen werden und giebt die Menge der organischen Substanz annähernd. Soll der Stickstoffgehalt des Knochenmehles bestimmt werden, so geschieht das durch eine Verbrennung mit Natronkalk und Ausmessung des Ammoniaks. Die gebrannte Knochenasche wird in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, vom Sande abfiltrirt und in eine 200 CC. Flasche aufgenommen, mit freier Essigsäure und essigsaurem Natron versetzt, ohne dass ein Niederschlag von phosphorsaurem Kalk *) erfolgen

*) In concentrirten und wenig sauren Lösungen fällt durch Zusatz von essigsaurem Natron auch phosphorsaurer Kalk nieder. Wenn man über die Menge des Eisenphosphats im Klaren ist, und dasselbe nicht besonders bestimmt, so setzt man besser die Kleesäure unmittelbar zur salpeter- oder salzsauren Lösung und dann erst das essigsaure Natron. Es fällt dann der kleesaure Kalk ohne Phosphorsäure nieder.

darf, dann am raschesten mit Uranlösung titrirt. Für eine Versuchsstation passt dazu am besten die von Dr. Karmrodt erfundene Einrichtung Fig. 106. Man bläst durch das Kautschukrohr in die Flasche, welche die Uranlösung enthält, wodurch sich die Bürette füllt. Sobald man aufhört zu blasen wirkt die Flasche als Heber und saugt alle Flüssigkeit aus der Bürette bis an den Nullpunkt der Theilung zurück. Die durch den Kork der Bürette durchgehende Glasröhre lässt sich nämlich mit leichter Reibung auf diesen Punkt stellen.

Fig. 106.



Für essigsaure Uranlösung.

Die Analyse ergiebt folgende Thatsachen:

Feuchtigkeit, organische Substanz oder deren Stickstoffgehalt, Knochenasche und deren Phosphorsäuregehalt und Sand.

Gewichtsanalytisch kann man eine der Methoden wählen, die gleich unten bei den Phosphoriten beschrieben werden.

B. Natürliche Phosphorite, von der Lahn, Sombrero, Bakerinsel, Estremadura etc.

Die Phosphorite sind natürliche Ausscheidungen aus Kalkgebirgen, in welchen letzteren aus den Schalen der Meeresconchylien kleine Mengen phosphorsauren Kalkes ursprünglich vorhanden sind. Sie enthalten neben phosphorsaurem Kalke noch phosphorsaures Eisenoxyd und Thonerde, Fluor, Jod und gewöhnliche mineralische Bestandtheile. Sie sind ohne Ausnahme so hart, dass sie weder als solche, noch im gepulverten Zustande als Düngerstoff verwendet werden können, sondern sie werden im feingepulverten Zustande mit Schwefelsäure aufgeschlossen und dann als Superphosphate verwendet. Um sie aber zu diesem Zwecke zu gebrauchen, muss der Fabrikant eine genaue Kenntniss von ihrer Zusammensetzung, ins-

besondere von ihrem Gehalte an Phosphorsäure haben, und von demjenigen Antheile der Phosphorsäure, welcher mit Kalk und welcher mit Eisenoxyd verbunden ist. Da es sich hier gewöhnlich um bedeutende Ankäufe von Rohmaterial handelt, so wird eine sehr genaue Bestimmung des Phosphorsäuregehaltes gefordert, und dazu allgemein die Gewichtsanalyse benutzt. Zunächst muss eine Durchschnittsprobe einer grösseren Partie im feingepulverten Zustande vorhanden sein, was Sache des Verkäufers ist und den Chemiker nicht berührt.

Die Analyse der Phosphorite wird durch die nie fehlende Anwesenheit von Eisenoxyd verwickelt; zugleich enthalten sie andere ganz unwesentliche Beimengungen, welche aber die Resultate der Analyse sehr leicht fehlerhaft machen. Dahin gehören Fluorcalcium, Kieselerde, Thonerde. Es kommt also darauf an, sich gleich bei der Aufschliessung solcher Wege zu bedienen, wodurch diese störenden Stoffe beseitigt, oder in Rechnung gezogen werden. Kieselerde fällt sehr leicht mit allen Niederschlägen nieder, welche in einer Flüssigkeit entstehen, die hydratische oder gelöste Kieselerde enthält. Fluorcalcium kann aus der Auflösung in Salzsäure sich an andere Niederschläge anlegen und dieselben vermehren. Was die hierbei auftretenden Verbindungen betrifft, so haben wir die Eigenschaften derselben im Auge zu behalten, und zwar dass phosphorsaurer Kalk in Essigsäure löslich ist, oder aus saurer und verdünnter essigsaurer Lösung nicht gefällt wird, dass dagegen phosphorsaures Eisenoxyd und Thonerde in Essigsäure unlöslich sind, ebenso wie dreibasisch phosphorsaures Bleioxyd; alle aber sind in Salpeter- oder Salzsäure löslich.

Man hat vorzugsweise zwei Methoden, die Phosphorsäure zu bestimmen: 1) durch Fällung mit ammoniakalischer Bittersalzlösung, 2) durch Fällung mit essigsaurem Bleioxyd. Die Art und Weise, wie man sich des Eisenoxydes entledigt, oder dasselbe in Rechnung zieht, lässt wieder Modificationen des Verfahrens eintreten.

1) Bestimmung der Phosphorsäure durch Bittererde. — Man löse 5 Grm. feingepulverten Phosphorit in überschüssiger Menge verdünnter Salpetersäure auf. Man bringt das Pulver in eine geradwandige Kochflasche, giesst die Salpetersäure hinzu und erhitzt den flachen Boden der Flasche auf einer mit Sand bestreuten Eisenplatte bis fast zur Trockne. Hierbei wird das Fluor entwickelt und meistens die Flasche etwas angeätzt, zugleich aber die Kieselerde mit Fluor verflüchtigt oder als unlöslich ausgeschieden. Nach dem Erkalten nimmt man die Masse in destillirtem Wasser auf, und giesst auf ein Filtrum, welches auf einer 500 CC. Flasche steht. Den schweren Antheil des Pulvers lässt man in der Flasche zurück, setzt mehrmal etwas Salpetersäure zu und erhitzt wieder fast zur Trockne. Man bringt jetzt alles auf das Filtrum, wäscht aus, bis die Flüssigkeit nicht mehr ganz reagirt, füllt die Flasche mit Wasser bis an die Marke an, und schüttelt um.

Die Salpetersäure schliesst den Phosphorit vollkommen auf, löst aber

nicht so viel Eisenoxyd als die Salzsäure, was ein Gewinn ist. Die Flüssigkeit ist farblos und enthält in 100 CC. 1 Grm. Phosphorit.

Man pipettire 100 CC. dieser Flüssigkeit heraus in ein Becherglas, verdünnt zu etwa 300 CC. und setzt essigsaures Natron in Krystallen ab. Es entsteht ein hellgrünlicher Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd und Thonerde. Nach einigem Erwärmen setzt er sich besser ab und lässt sich auf einem Filtrum auswaschen. Die Flüssigkeit muss ziemlich verdünnt sein, und viel Essigsäure enthalten, sonst fällt auch phosphorsaurer Kalk nieder.

Dieser nie fehlende Niederschlag würde durch seinen Eisengehalt auf Phosphorsäure titrirt werden können, wenn er keine Thonerde enthielte. Dies aber zu untersuchen ist viel weitläufiger, als es anzunehmen und danach sein Verfahren einzurichten. Der Niederschlag ist viel bedeutender, wenn man mit Salzsäure aufgeschlossen hat, und aus diesem Grunde ist es ganz unwesentlich, ob man seinen Gehalt an Phosphorsäure allein bestimmt, oder mit der ganzen Masse gemeinschaftlich. Ich ziehe das letztere vor und verwandele ihn, nach Otto, in phosphorsaure Ammoniak-Bittererde. Zu diesem Zwecke spritzt man den ziemlich festen Niederschlag in eine Kochflasche, zieht das Filtrum mit einigen Tropfen Salzsäure aus, wäscht dasselbe in den Niederschlag aus, und löst vollständig durch einen Krystall Weinstein- oder Citronensäure mit Hülfe von Wärme. Durch Zusatz von Ammoniak wird jetzt kein Eisenoxyd gefällt, und nachdem die Flüssigkeit stark mit Ammoniak übersättigt ist, setzt man die bekannte Magnesiamixtur zu, und lässt über Nacht stehen.

Aus der Hauptflüssigkeit, die vom phosphorsauren Eisenoxyd abfiltrirt wurde, fällt man nun in der Wärme den Kalk mit kleesaurem Ammoniak, lässt absetzen, filtrirt, wäscht aus, und kann den ganzen Kalkgehalt aus dem kleesauren als kohlensauren bestimmen, wenn man will. Aus dem Filtrat vom kleesaurem Kalk fällt man die Phosphorsäure mit Ammoniak und Magnesiamixtur, fügt den obigen Niederschlag vom phosphorsauren Eisenoxyd hinzu, wäscht beide mit verdünntem Ammoniak aus und bestimmt das Gewicht nach dem Glühen als pyrophosphorsaure Bittererde, welche 64 Proc. Phosphorsäure enthält.

Diese Bestimmung ist durch die Gegenwart des Eisenoxydes, welches hier nicht ohne Phosphorsäuregehalt ausgeschieden werden konnte, etwas umständlich geworden.

Wenn es gelingt, das Eisenoxyd in einer in Säuren unlöslichen Verbindung auszuscheiden, so war Aussicht vorhanden, eine Operation ganz zu umgehen. Als eine solche Verbindung war das Berlinerblau bekannt, und indem hierauf hingearbeitet wurde, ergab sich die folgende sehr einfache Bestimmung der Phosphorsäure im Phosphorit.

Man bringt 5 Grm. fein gepulverten Phosphorit in eine Porzellanschale von etwa 100^{mm} Durchmesser, fügt dazu 5 CC. Wasser und 3 CC. concentrirte Schwefelsäure, mengt durcheinander und erhitzt das Gemenge bis zum Verdampfen von Schwefelsäure und bis eine zähe Masse übrig

bleibt. Nach einigem Erkalten nimmt man diese in Wasser auf, rührt um und bringt den leicht schwebenden Antheil auf ein Filtrum, welches auf einer 500 CC. Flasche steht. Was sich in der Schale nicht aufschlämmt, übergiesst man mit etwas Salzsäure, erhitzt zum Lösen, fügt tropfenweise Schwefelsäure hinzu und erhitzt wieder bis zum Verdampfen dieser letzteren. Jetzt lässt sich alles leicht aufschlämmen und auf das Filtrum bringen. Man wäscht mit Wasser aus, bis die abfliessende Flüssigkeit nicht mehr auf blaues Lackmuspapier reagirt, füllt bis an die Marke mit Wasser an und vermischt durch Schütteln. Von dieser Flüssigkeit nimmt man 100 CC. = 1 Grm. Phosphorit mit der Pipette heraus, lässt sie in eine geradwandige Kochflasche, setzt etwas Salmiak in Substanz oder Lösung zu, und tröpfelt nun eine verdünnte Auflösung von Blutlaugensalz hinzu, wodurch Berlinerblau entsteht. Durch den Zusatz von Salmiak und durch gelindes Erwärmen fällt sich das Berlinerblau zu dichten Flocken, über welchen man am Rande eine farblose Flüssigkeit stehen sieht. Man giesst einige Tropfen in ein Uhrglas und setzt hier einen Tropfen Blutlaugensalzlösung zu. Ungeachtet des mitgegangenen Berlinerblaues erkennt man hier sehr leicht, ob sich noch ein blauer Niederschlag bildet. In diesem Falle setzt man Blutlaugensalzlösung der Flüssigkeit zu, bis keine Reaction mehr eintritt. Die Flüssigkeit auf ein Filtrum gebracht fliesst farblos und sehr rasch durch. Beim Ausmessen giebt man immer einige Tropfen Salmiaklösung auf das Filtrum.

Nachdem dieses ausgewaschen ist, folgt die Ausfällung des Kalkes durch kleesaures Ammoniak. Man setzt von diesem eine entsprechende Menge zu und dann essigsaures Natron in Krystallen und lässt die Flüssigkeit warm stehen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat. Man prüft die klare überstehende Flüssigkeit, ob sie durch essigsaures Natron noch einen ferneren Niederschlag giebt, dann durch kleesaures Ammoniak. Im Falle beides nicht mehr eintritt, filtrirt man, und fällt aus dem Filtrat durch Ammoniak und Bittererdemixtur die Phosphorsäure, welche in bekannter Weise als pyrophosphorsaure bestimmt wird.

Es sind hier Eisenoxyd und Kalk in zwei Operationen geschieden worden. In einer Operation gelingt es weniger gut, indem die Flüssigkeit zuletzt mit grünlicher Farbe durchläuft. Man fällt dann erst das Eisenoxyd mit Blutlaugensalz, setzt dann kleesaures Ammoniak und essigsaures Natron zu, erwärmt bis zum Absetzen, und bringt auf ein Filtrum. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird jetzt mit Ammoniak und Bittererdemixtur gefällt. Wenn das Ammoniak in der vom kleesauren Kalk abgelaufenen Flüssigkeit einen Niederschlag bewirkt, so kann derselbe nur von phosphorsaurer Thonerde oder von einem natürlichen Gehalt des Phosphorits an Bittererde herrühren. Beide Niederschläge unterscheiden sich durch das Ansehen. Phosphorsaure Thonerde bleibt flockig auch nach längerem Stehen, das Bittererdetripelsalz ist krystallinisch. Die Hauptsache bei dieser Arbeit ist die Abscheidung des

Eisenoxyds als Berlinerblau. Dieser Niederschlag, in saurer Lösung erzeugt, ist eine Colloidsubstanz. Bringt man eine solche blaue Flüssigkeit auf ein nasses Filtrum, so läuft sie mit gleicher Farbe durch, allmälig nimmt die Farbe des Filtrats ab und die Flüssigkeit filtrirt hellblau, aber sehr langsam. Das Filtrum ist fast undurchdringlich geworden, und spritzt man zuletzt den Niederschlag zusammen, so geht er wieder als Ganzes durch. Es ist ganz unmöglich, mit einer solchen Flüssigkeit zu Ende zu kommen. Dagegen scheidet sich in verdünnter Flüssigkeit mit einem Zusatz von Salmiak oder Kochsalz der Niederschlag schön ab, und die Filtration geht so rasch, wie bei den besten Niederschlägen.

Eine von den drei Filtrationen kann man vermeiden, indem man die Aufschliessung und Fällung des Eisenoxyds in der Porzellanschale vornimmt. Man wählt eine etwas grössere Schale von 110^{mm} Durchmesser mit gutem Ausguss, schliesst 1 oder 2 Grm. Phosphorit mit Salzsäure und Schwefelsäure bis zum Verdampfen der letzteren auf, verdünnt mit Wasser und fügt in die trübe Flüssigkeit die Blutlaugensalzlösung, bis der Wasserkranz der blauen Flüssigkeit mit einem Tropfen Blutlaugensalzlösung auf Filtrirpapier nebeneinander aufgesetzt keine blaue Zone mehr bildet. Man filtrirt, wobei die Flüssigkeit mit einem leichten Stich ins Blaue klar und ziemlich rasch durchläuft. Dem vollständigen Filtrat setzt man kleesaures Ammoniak und dann essigsaures Natron zu, lässt absetzen, filirirt vom kleesauren Kalk ab, welcher die letzten Spuren von Berlinerblau mit herunterzieht, und fällt das Filtrat mit Bittererdemixtur, wie oben. Der Niederschlag von Berlinerblau enthält keine Spur Phosphorsäure, wie Versuche ergeben haben, und was bei der vorwaltenden Säure selbstverständlich ist. Gefälltes phosphorsaures Eisenoxyd geht in essigsaurer Flüssigkeit mit Blutlaugensalz allmälig in Berlinerblau über und die Phosphorsäure tritt in die Lösung.

Ein Ueberschuss von Blutlaugensalz ist auf die folgenden Operationen ohne allen Einfluss, und wenn auch die letzte Flüssigkeit von Blutlaugensalz gefärbt ist, so scheidet sich doch das phosphorsaure Bittererde-Ammoniak rein und weiss ab.

Eine Modification dieses Verfahrens ist folgende: Man schliesst 2 Grm. Phosphorit in einer Porzellanschale mit starker Salzsäure und zuletzt einigen Tropfen Salpetersäure auf, verdampft etwas Säure in einem kleinen Volum und setzt dann eine überschüssige Menge Glaubersalz zu. Es scheidet sich Gyps ab, welcher die Flüssigkeit verdickt. Man verdünnt mit Wasser, fällt das Eisen mit Blutlaugensalz mit Hülfe der Betüpfelung von Filtrirpapier, bis kein blauer Kranz mehr entsteht, setzt in dubio noch etwas Blutlaugensalz zu und filtrirt. Aus dem Filtrat wird die kleine Menge Kalk und dann die Phosphorsäure, wie oben, geschieden.

2) Molybdänsäuremethode. — Diese wird von Fresenius*)

*) Dessen Zeitschrift für anal. Chem. Bd. 6, S. 403.

lebhaft als Normalanalyse empfohlen und giebt auch sehr genaue Resultate. Dagegen ist sie sehr umständlich und dauert etwa 3 Tage. Er löst 0,5 Grm. fein zerriebenen Phosphorit in einer kleinen Kochflasche mit etwa 8 CC. rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade auf, indem er sie 1 Stunde lang stehen lässt. Es erfolgt vollständige Auflösung bis auf einen sandigen Rest. Die gelbe Flüssigkeit verdampft er in einer Porzellanschale im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rest mit 2 CC. Salzsäure, fügt nach einiger Zeit 12 CC. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht hinzu, verdünnt mit Wasser, filtrirt, verdampft das Filtrat und Waschwasser im Wasserbade fast zur Trockne, löst den Rückstand in 5 CC. Salpetersäure und fällt in einem Becherglase mit einer genügenden Menge des sauren molybdänsauren Ammoniaks. Die Flüssigkeit bleibt 12 Stunden an einem etwa 100° C. warmen Orte stehen. Weil in dem gelben Niederschlage 1 Thl. Phosphorsäure auf 30 Thle. Molybdänsäure kommen und ausserdem noch Molybdänlösung in beträchtlichem Ueberschuss vorhanden sein muss, um den Niederschlag unlöslich zu machen, so muss, da die Phosphorite 25 bis 35 Proc. Phosphorsäure enthalten, von vornherein 150 bis 200 CC. einer 5procentigen Molybdänsäurelösung zugesetzt werden.

Nach vollständigem Absetzen des Niederschlages giesst man etwas von der klaren Flüssigkeit ab und fügt ein gleiches Volumen Molybdänsäurelösung hinzu. Bleibt sie vollkommen klar, so ist die Fällung vollendet; trübt sie sich aber, so setzt man mehr Molybdänsäurelösung zu und muss noch einmal einen Tag absetzen lassen. Auf 1 Theil muthmaasslich vorhandener Phosphorsäure werden im Ganzen etwa 60 Thle. Molybdänsäure verwendet. Der gelbe Niederschlag wird auf ein Filtrum gebracht, und mit einer Flüssigkeit ausgewaschen, welche zu 100 Thln. aus 5 Thln. Molybdänsäurelösung, 20 Thln. Salpetersäure und 80 Thln. Wasser extempore zusammengesetzt wird. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in gewöhnlichem Ammoniak von 0,96 specif. Gewichte; wäscht das Filtrum mit einer Mischung von 3 Wasser und 1 Ammoniak aus, setzt etwas Salzsäure zu, um das Uebermaass des Ammoniaks wegzunehmen, bis der entstandene gelbe Niederschlag sich nur langsam löst, fällt dann mit der bekannten Bittererdeflüssigkeit aus 1 kryst. Bittersalz, 1 Salmiak, 8 Wasser und 4 Ammoniak. Dieser Niederschlag bleibt wieder 12 Stunden stehen und wird dann in bekannter Weise weiter behandelt und als pyrophosphorsaure Bittererde gewogen.

Diese Methode hat eine gewisse Aehnlichkeit mit der vorher beschriebenen Blutlaugensalzmethode.

Bei der erst beschriebenen wird das Eisenoxyd in einer in Säuren unlöslichen Verbindung, bei der Molybdänsäuremethode die Phosphorsäure in einer solchen ausgeschieden. Das Eisenoxyd ist die eigentliche Ursache, weswegen die Molybdänsäure zur Ausfällung genommen wurde, denn wäre bloss Kalk und Bittererde vorhanden, so würde man dieses Umweges nicht bedürfen. Da beide Methoden mit derselben Verbindung,

dem phosphorsauren Bittererde-Ammoniak, endigen, so ist eigentlich das Princip richtiger, die fremden Stoffe auszufällen. Nach Fresenius wird die Phosphorsäure mit grosser Vorsicht ausgefällt und wieder in die Analyse hineingebracht. Alles, was nicht gefällt wurde, oder beim Auswaschen sich auflöste, ist Verlust. Nach meiner Methode bleibt die Phosphorsäure bis zur letzten Fällung, die bei beiden Methoden dieselbe ist, unberührt und ein Verlust ist in den sauren Flüssigkeiten ganz unmöglich. Verlängertes Auswaschen kann nur immer der Wahrheit näher führen, aber keinen Verlust bedingen, ausser im letzten Auswaschen, was bei beiden gleich ist. Der einzige entschiedene Vorzug der Molybdänsäuremethode ist der, dass sie von der Gegenwart der Thonerde unabhängig macht; alle anderen Beimengungen lassen sich auf andere Weisen leichter beseitigen. Dagegen hat sie ganz entschiedene Nachtheile. Zunächst ist die ganze Ausscheidung der Phosphorsäure durch Molybdänsäure nur eine vorbereitende, eine Zwischenoperation. Wäre der gelbe Niederschlag von constanter Zusammensetzung und leicht im wägbaren Zustande herzustellen, so wäre die grosse Menge der verbrauchten Molybdänsäure ein Vortheil, ein Mittel zu grösserer Genauigkeit; in der vorbereitenden Arbeit ist aber die grosse Menge ein Nachtheil, ein Hinderniss, welches grössere Filter und mehr Waschflüssigkeit erfordert. Ein anderer Nachtheil liegt in der langsamen Abscheidung des Niederschlags und in der Unsicherheit, ob er vollständig abgeschieden ist. Von einem Fällungsmittel verlangt man mit Recht, dass ein Ueberschuss desselben im Filtrat durch den zu fällenden Stoff wieder angezeigt werde; das findet aber hier nicht statt, oder erst nach Stunden, und jede Prüfung dauert eben so lange, als die Hauptfällung selbst. Schliesslich kommt auch die ökonomische Rücksicht bei dem Preise von 5 Thaler für das Pfund Molybdänsäure zur Beachtung, und bewirkt, dass man mit kleinen Mengen arbeitet. Ein halbes Gramm ist eine zu kleine Menge zu einer genauen Analyse und das Resultat muss entschieden schärfer werden, wenn man 2 Grm. zu demselben Endpunkte führt. Die Filterflasche macht für 0,5 Grm. Phosphorit und die darin enthaltenen 0,125 bis 0,150 Grm. Phosphorsäure einen viel bedeutenderen Fehler, als für die vierfache Menge, und bekanntlich brennen sich die Filtra von dem phosphorsauren Bittererde-Ammoniak sehr leicht schwarz und sehr schwierig zu vollkommener Asche.

Die Molybdänsäuremethode wird also dann vorzugsweise zur Anwendung kommen, wenn beim Aufschliessen erhebliche Mengen von Thonerde in Lösung gehen.

3) Bestimmung durch Bleisalze.

Das phosphorsaure Bleioxyd ist in Essigsäure so gut wie unlöslich, und hat immer die constante Zusammensetzung PO_5, 3 PbO. Es hat ein hohes Atomgewicht, und giebt dadurch eine sehr schärfe Bestimmung. Der Niederschlag lässt sich im Platintiegel ohne Verlust glühen, und das

Filtrum leicht in Asche verwandeln. Ein Hauptvorzug der Methode besteht darin, dass man den Kalk nicht abzuscheiden braucht, dagegen dürfen schwefelsaure Salze und Chlormetalle nicht vorhanden sein, die aber, ausser in den Superphosphaten, wirklich nicht vorkommen. Wenn der Eisengehalt so unbedeutend ist, dass er vernachlässigt werden kann, so ist die Methode sehr bequem, rasch und sicher.

Man löst den Phosphorit in Salpetersäure auf, indem man in einer Porzellanschale einen grossen Theil derselben wieder verdampft. Man verdünnt mit Wasser, setzt essigsaures Natron zu, und filtrirt in eine Flasche. Das Filtrat versetzt man mit einer Auflösung von Bleizucker in kleinem Ueberschusse, erwärmt und lässt absetzen. Der Niederschlag wird auf einem Filtrum ausgewaschen, und nach dem Trocknen erst das Filter verbrannt, dann der Niederschlag zugefügt und bis zur dunkeln Glühhitze gebracht.

Die Belege des Verfahrens sind oben (S. 424) gegeben worden.

Das dreibasisch phosphorsaure Bleioxyd enthält 17,57 Proc. Phosphorsäure, dagegen die pyrophosphorsaure Bittererde enthält 64 Procent, und darin liegt der Grund der grösseren Genauigkeit.

Bei mehreren Versuchen gab die Bestimmung mit Blei etwas mehr als jene mit Bittererde, 1 Grm. Phosphorit von der Lahn gab, das Eisen mit Blutlaugensalz ausgeschieden, 1) 0,466 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde = 29,824 Proc. Phosphorsäure; 2) 0,462 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde = 29,568 Proc. Phosphorsäure; derselbe Phosphorit gab mit Blei gefällt:

1) 1,756 Grm. phosphorsaures Bleioxyd = 30,85 Procent PO_5
2) 1,723 „ „ „ = 30,27 „ „

4) Scheidung durch Weingeist.

Um die fremden Beimengungen des Phosphorits auszuscheiden, kann man sich auch mit Vortheil des Weingeistes bedienen.

Man löst 1 oder 2 Grm. Phosphorit in einer Porzellanschale in einer genügenden Menge Salzsäure durch Kochen auf, wodurch eine gelbe eisenchloridfarbige Lösung entsteht. Nach einigem Erkalten setzt man Schwefelsäure zu, wodurch sich die Masse unter Bildung von zweifach gewässertem Gyps verdickt. Erhitzt man sie nun, so wird sie wieder dünnflüssig, indem sich der Gyps wasserleer abscheidet. Beim Erhitzen verflüchtigt sich erst Wasser, dann Salzsäure, wobei die gelbe Farbe in die weisse übergeht, weil schwefelsaures Eisenoxyd farblos ist.

Man erhitzt bis zum Wegfliegen von dicken Schwefelsäuredämpfen, aber nicht bis zur vollständigen Trockne. Nach dem Erkalten giesst man 90procentigen Weingeist auf die Masse, bedeckt mit einer Glasscheibe und lässt eine Zeitlang stehen. Man bringt den aufgeschlämmten Gyps auf ein Filtrum, welches auf einem Destillirkölbchen steht und süsst Schale und Filtrum mit Weingeist unter Bedeckung des Trichters aus, bis die ablaufende Flüssigkeit blaues Lackmuspapier nicht mehr röthet.

Den Alkohol destillirt man aus dem Kölbchen ab, wozu man sich bei öfterer Wiederholung der Arbeit einen kleinen Röhrenkühler zurecht macht.

Zu dem Rückstand setzt man Wasser, dann Ammoniak und fällt die Phosphorsäure mit der Bittererdemixtur. Von nun an verfährt man wie oben.

Wendet man 90procentigen Weingeist an, so löst sich keine Spur Kalk, oder Eisenoxyd, oder Thonerde auf, da die schwefelsauren Salze in Weingeist unlöslich sind. Man hat hier in einer Operation alle die Analyse störenden Stoffe ausgeschieden und nur Phosphorsäure und den Ueberschuss der Schwefelsäure gelöst, welche letztere nicht störend wirkt, wenn man mit Bittererde bestimmt. Die Destillation des Weingeistes, wobei man etwa $^3/_4$ desselben wieder erlangt, ist die einzige neue Arbeit, die aber auch in einer Viertelstunde beendigt sein kann.

Eine Modification dieser Methode besteht darin, dass man in die weingeistige Lösung Ammoniak leitet, oder mit Ammoniak gesättigten Weingeist (*Liquor Dzondi*) hinzufügt, wodurch sich phosphorsaures und schwefelsaures Ammoniak abscheidet. Nach Absetzen der Salze giesst man den Weingeist ab, löst die Salze in Wasser und kann nun mit Uranlösung titriren, oder mit Bittererde fällen und wägen.

C. Superphosphat.

Die natürlichen Phosphorite werden mit Schwefelsäure aufgeschlossen, wobei sie durch Bildung von hydratischem Gyps erstarren und trocken werden. Da es hier wesentlich auf die Menge der in Freiheit gesetzten Phosphorsäure ankommt, so wird die kalte Auslaugungsmethode allgemein angenommen.

Man zerreibt 10 Grm. Superphosphat in einem Mörser mit Wasser und schlämmt die feine trübe Masse in eine Literflasche, bis der Mörser leer ist, oder nur Sandkörner enthält. Man füllt bis zur Marke an, schüttelt um, und lässt absetzen. 100 CC. dieser Flüssigkeit enthalten den in Wasser löslichen Theil von 1 Grm. Superphosphat. Es werden 100 oder 200 CC. herausgenommen und aus diesen das Eisen mit Blutlaugensalz gefällt, wie oben, oder wenn solches in unerheblicher Menge vorhanden ist, sogleich mit essigsaurem Natron und kleesaurem Ammoniak der Kalk gefällt, warm absetzen gelassen, und im Filtrat die Phosphorsäure mit Bittererdemixtur in bekannter Weise bestimmt.

Will man auch den in Wasser unlöslichen Antheil der Phosphorsäure bestimmen, so nimmt man den Schlamm in der Literflasche auf ein Filtrum, wäscht ihn ein wenig aus, und bestimmt die Phosphorsäure wie bei natürlichen Phosphoriten.

D. Koprolithe.

Es sind dies Excremente vorweltlicher Thiere, welche durch mannigfache Infiltration sehr verändert sind. Sie enthalten vielfach noch organische Stoffe, welche Blasenwerfen und Aufschäumen der Flüssigkeiten bewirken; ebenfalls Fluorverbindungen. Es ist deshalb zweckmässig, sie vor der Analyse in einem Platintiegel schwach zu glühen. Die gewogene und dann geglühte Masse wird mit Salzsäure und Schwefelsäure bis zum Verdampfen letzterer aufgeschlossen, vom Gyps in eine 300 oder 500 CC. Flasche filtrirt und dann weiter verfahren. Wenn das Filtrat mit essigsaurem Natron einen sehr reichlichen und hellen Niederschlag bildet, so ist Thonerde zu vermuthen, und es wird sich dann die Ausscheidung der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammoniak, nach Fresenius (S. 474), empfehlen. Im anderen Falle würde man das Eisen mit Blutlaugensalz fällen, den Kalk mit kleesaurem Ammoniak und dann im Filtrat die Bittererde.

Ausser den beschriebenen Methoden sind noch andere in Vorschlag und Anwendung gebracht, welche aber keine allgemeine Aufnahme gefunden haben. Eine leichte Methode wäre die Auflösung des Phosphorits in Salpetersäure und Knochenerde, Fällung mit Ammoniak. Es würde dadurch der phosphorsaure Kalk als solcher gerade wieder gefällt werden und eine sehr einfache Berechnung geben. Ein Eisengehalt würde hier wenig schaden, da das Atomgewicht des dreibasisch phosphorsauren Kalkes 155,36 ist, und des phosphorsauren Eisenoxydes 151,36. Das Kalksalz enthält 45,932 Proc. Phosphorsäure, das Eisensalz 47,152 Proc. Da nun in die salpetersaure Lösung überhaupt weniger Eisenoxyd eingeht, so kommt diese Differenz nur auf diesen Antheil. Der Unterschied im Phosphorsäuregehalt beträgt 1,22 Proc. oder 0,0122. Betrüge nun das phosphorsaure Eisenoxyd 2 Proc. vom Phosphorit, so wäre der dadurch entstandene Fehler gleich $0{,}0122 \times 0{,}02 = 0{,}000244$, die man an Phosphorsäure zu wenig berechnete. Bei 5 Proc. phosphorsaurem Eisenoxyd betrüge der Fehler 0,00061 und bei 10 Proc. 0,001980, im letzten Falle, der aber selten vorkommt und bei Aufschliessen mit Salpetersäure niemals, nur $^2/_5$ Proc. Dagegen hat die Methode den anderen Fehler, dass die Zusammensetzung des Niederschlags nicht constant ist, und dass, wenn noch andere Körper in der Lösung sind, fast regelmässig zuviel erhalten wird. Trotz der Einfachheit lässt sich die Methode nicht empfehlen.

Die Urantitrirung gehört nicht zu den schärfsten und lässt am Ende eine gewisse Willkür in der Beurtheilung zu. Die Reaction auf der Porzellanplatte mit Blutlaugensalz geht nicht rasch genug vor sich, und

wenn man nicht bei jeder Probe eine Zeit lang wartet, so hat man die unangenehme Beobachtung zu machen, dass zwei oder drei Tropfen rückwärts nach einiger Zeit eine braune Färbung zeigen und dadurch eine Unsicherheit erregen. Die Uebereinstimmung geht nicht über ein halbes Procent. Die Uranmethode empfiehlt sich durch ihre Kürze bei Knochenmehl, weil sie die Fällung des Kalkes umgeht, allein zu genauen Bestimmungen ist sie nicht geeignet.

Eine Phosphorsäurebestimmung kann danach allerdings in einer Stunde beendigt werden.

Es bleibt überhaupt zu einer guten Bestimmung bis jetzt nur das phosphorsaure Bittererde-Ammoniak nach längerem Absetzen übrig.

Guano.

§. 184.

Zur Beurtheilung des Düngwerthes des Guanos genügt die Bestimmung der wesentlichsten Bestandtheile desselben, des Stickstoffs, der phosphorsauren Salze und des Kalis.

Zunächst hat man eine richtige Probe zu ziehen. Enthält der Guano Steine, Holzspäne und dergl., so scheidet man dieselben aus einer grösseren Menge durch ein etwas grobes Sieb und bestimmt die Steine dem Gewichte nach. Aus der durchgesiebten Masse, nachdem sie richtig gemengt ist, nimmt man eine grössere Probe, die man feiner pulvert, und aus diesem Pulver die zu untersuchenden Mengen. Die Feuchtigkeit bestimmt man, indem man eine gewogene Menge (2 bis 4 Grm.) in einem flachen Porzellanschälchen ausgebreitet über Chlorcalcium stehen lässt oder im Wasserbade austrocknet.

Hierbei entweicht allerdings etwas Ammoniak. Wenn man dasselbe bestimmen will, so muss man die Guanoprobe mit einem Schiffchen in eine Röhre einsetzen, die von Wasserdampf von aussen erwärmt wird, den Luftzug durch einen Aspirator bewirken und die durchgesaugte Luft durch einen Varrentrapp-Will'schen Apparat gehen lassen, welcher eine gemessene Menge titrirter und mit Lackmus gerötheter Säure enthält. Ein dazu passender Apparat ist von Stohmann *) angegeben.

Den Gehalt an feuerbeständigen Substanzen ermittelt man durch eine Glühung im offenen Platintiegel und Wägung des Restes. Guter Guano enthält bis zu 35 Proc. feuerbeständige Stoffe. Aus diesem geglühten Reste bestimmt man auch die unorganischen Bestandtheile, nämlich Phosphorsäure, Kali, Kalk, Schwefelsäure, und was man sonst noch darin sucht.

*) Fresenius Zeitschr. f. analyt. Chem. 3, 198.

Beim Auflösen des Restes in Säuren darf kein starkes Brausen erfolgen, in welchem Falle der Guano mit Kalksteinpulver verfälscht wäre. Wäre dies der Fall, so könnte man den kohlensauren Kalk durch Normalsalpetersäure und Kali bestimmen. Ist das Aufbrausen nur gering, so rührt es von der gewöhnlich vorhandenen kleinen Menge kohlensauren Kalkes her, dessen Bestimmung kein Interesse hat. Die fast weisse Asche löst man in Salzsäure auf und filtrirt. Durch Ammoniak oder Kali fällt sich ganz weisser phosphorsaurer Kalk, den man am sichersten durch Filtriren, Auswaschen und Glühen bestimmt. Man erhält sein Gewicht ohne alle Berechnung. Bei den Unvollkommenheiten der bisherigen maassanalytischen Bestimmungen der Phosphorsäure dürfte diese Methode hier als die sicherste zuerst genannt werden (vgl. S. 478). Maassanalytisch löst man den geglühten Rückstand in erwärmter Salpetersäure, unter Zusatz von etwas salpetersaurem Baryt, filtrirt, setzt essigsaures Natron zu, und bestimmt die Phosphorsäure durch sorgfältiges Ausfällen mit $^3/_{10}$ essigsaurem Bleioxyd oder mit Uran.

Der Stickstoffgehalt ist in zweierlei Form im Guano enthalten: 1) als Ammoniaksalz, 2) als unzersetzte organische Substanz (Harnsäure, Guanin etc.). Das Ammoniak bestimmt man durch Destillation mit Aetzkali in dem S. 96 beschriebenen Apparate, indem man eine gemessene Menge Normalsalpetersäure vorlegt und den nicht gesättigten Rest mit Normalkali zurücktitrirt.

Schärfer bestimmt man das Ammoniak, wenn man es mit reiner Salzsäure auffängt, die im Ueberschusse vorhanden, aber nicht gemessen sein muss, die Flüssigkeit zur Trockne abdampft und den gebildeten Salmiak durch Titriren mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung bestimmt (S. 390).

Den ganzen Stickstoffgehalt findet man, indem man den Guano mit Natronkalk in einer Röhre nach Varrentrapp und Will erhitzt, das Ammoniak mit Salzsäure auffängt und, wie oben, mit Silber bestimmt. Durch Abziehen des aus dem vorigen Versuche bekannten Ammoniaks erhält man den Stickstoff, der in unorganischen Verbindungen enthalten ist. Gewöhnlich bestimmt man nur das Ammoniak allein.

Die Schwefelsäure kann aus dem unveränderten Guano durch reines kohlensaures Natron ausgezogen werden. Aus der filtrirten Lösung kann man nach Uebersättigung mit Salzsäure die Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällen und nach dem Gewichte bestimmen, oder man bestimmt sie maassanalytisch durch die S. 117 beschriebene Restmethode, indem phosphorsaure Salze in die Natronlösung nicht eingehen können.

Der Kaligehalt kann durch Glühen des feuerbeständigen Rückstandes mit Chlorbaryum, Auflösen in kohlensaurem Ammoniak, Abdampfen zur Trockne und Glühen in einer Platinschale, dann mit Chlorplatin als Chlorplatinkalium gefällt und dem Gewichte nach bestimmt werden.

Eine vollständige und durch Addition controlirbare Analyse des Guanos ist fast unmöglich, weil Harnsäure, Kleesäure, Guanin und noch

andere extractive Stoffe vorhanden sind. Sie ist aber auch für praktische Zwecke nicht nöthig *).

Bei Untersuchung von menschlichen Excrementen und den daraus fabrikmässig dargestellten Düngerpräparaten, welche unter dem Namen Poudrette, Urat, Urinat etc. im Handel vorkommen und welche sehr stark Verfälschungen ausgesetzt sind, kommt es immer auf eine Bestimmung der Phosphorsäure und des Ammoniaks an, wozu bereits genügende Anleitung gegeben ist. Wären die Dünger zu besonderen Zwecken, wie zum Weinbau, empfohlen, so muss jedenfalls eine Bestimmung des Kalis hineingezogen werden.

G y p s.

§. 185. Wenn man fein geriebenen Gyps mit kohlensaurem Natron digerirt, so wird derselbe zersetzt und es bildet sich kohlensaurer Kalk. Das kohlensaure Natron hat so viel an Alkalität verloren, als der vorhandenen Schwefelsäure entspricht. Auf 86 wasserhaltigen Gyps kommen genau 53 kohlensaures Natron. Man hat also nur den nicht zersetzten Theil des kohlensauren Natrons alkalimetrisch zu bestimmen.

a. Restmethode.

Man wäge 3 Grm. Gyps ab, füge dazu 2,65 Grm. ausgetrocknetes, frisch erhitztes und chemisch reines kohlensaures Natron, digerire längere Zeit, fülle das Ganze in eine 300 CC. Flasche und lasse absetzen. Von der klaren Flüssigkeit messe man 100 CC. ab und bestimme den alkalimetrischen Werth mit Normalkleesäure (oder Salpetersäure) und Kali.

2,65 Grm. kohlensaures Natron sind im Systeme = 50 CC. Normal. Die dreifache Menge der auf 100 CC. Flüssigkeit verbrauchten CC. ziehe man von 50 CC. ab und berechne den Rest auf Gyps, indem die CC. mit 0,086 multiplicirt werden, oder auf wasserleeren schwefelsauren Kalk, indem mit 0,068 multiplicirt wird, oder auf Schwefelsäure, indem mit 0,040 multiplicirt wird.

---

*) 1) 5 Grm. Guano verloren Feuchtigkeit 0,5495 Grm. = 10,990 Proc.; 2) hinterliessen unverbrennliche Stoffe 2,027 Grm. = 40,54 Proc.; 3) in Säuren unlösliche 0,3905 Grm. = 7,81 Proc.; 4) das phosphorsaure Eisen = 3 CC. $^1/_{10}$ S_2O_2, NaO = 0,01784 Grm. PO_5; 5) der geglühte kleesaure Kalk = 0,941 Grm. = 0,52696 Grm. CO_2, CaO = 10,5392 Proc.; 6) die phosphorsaure Bittererde = 0,756 Grm. = 0,4843 Grm. PO_5, dazu aus 4) 0,01784 Grm. giebt 0,50216 Grm. PO_5 = 10,0432 Proc. PO_5; 7) 2 Grm. Guano mit Natronkalk verbrannt gaben 0,813 Grm. Salmiak = 0,213 Grm. Stickstoff = 10,65 Proc. Stickstoff; der Salmiak titrirt mit $^1/_{10}$ Arg. verbrauchte 152,4 CC. $^1/_{10}$ Arg. = 152,4 × 0,0014 = 0,21336 Grm. = 10,668 Proc. Stickstoff.

b. Directe Bestimmung.

Digerire eine gewogene Menge Gyps mit überschüssigem kohlensauren Natron, filtrire, wasche aus, und bestimme den kohlensauren Kalk alkalimetrisch mit Normalsalpetersäure und Normalkali.

Aus dem Filtrat kann mit Salzsäure und Chlorbaryum die Schwefelsäure nach Gewicht bestimmt werden, oder maassanalytisch: Sättige das kohlensaure Natron mit Salpetersäure, fälle die Schwefelsäure mit salpetersaurem Bleioxyd. Das durch Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit mehrmals abgewaschene schwefelsaure Bleioxyd zersetze mit reinem und kohlensaurem Ammoniak und bestimme das abgewaschene kohlensaure Bleioxyd alkalimetrisch.

S u l f a t.

§. 186. Unter diesem Namen erscheint das rohe calcinirte schwefelsaure Natron im Handel, welches zur Fabrikation von Glas verwendet wird. Das zur Soda verwendete wird vom Fabrikanten selbst erzeugt und die Beimengungen, welche dem Glasfabrikanten unangenehm sind, haben für den Sodafabrikanten keine Bedeutung. Zum Zweck der grösseren Wohlfeilheit wird es durch einmalige Behandlung von Kochsalz mit Kammersäure hergestellt.

Es kommt vorzüglich auf folgende Punkte an:

1) Unlösliche Stoffe, gewöhnlich abgekratzte Theile der Heerdsohle. Man löst 5 bis 10 Grm. in warmem Wasser und filtrirt. Die Stoffe bleiben auf dem Filtrum.
2) Freie Säure. Das Filtrat aus 1) wird mit Zehntel-Aetzkali und Lackmus oder Cochenille gemessen.
3) Chlorgehalt. Aus der Flüssigkeit von 2) wird durch chromsaures Kali und Zehntel-Silberlösung das Chlor bestimmt und als Kochsalz in Ansatz gebracht.
4) Eisenoxyd. Die durch Salzsäure etwas angeschärfte Lösung fällt man mit Ammoniak. Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in verdünnter Schwefelsäure, reducirt in einer Platinschale mit Zink und misst mit Chamäleon aus. Diese Bestimmung will der Glasfabrikant mit der grössten Schärfe haben. Es ist deshalb die Abscheidung des Eisenoxydes und getrennte Bestimmung dem einfacheren Verfahren vorzuziehen, wonach man das Eisenoxyd in der Salzlösung bestimmen würde.

Chlorkalium und Chlornatrium.

§. 187. Das im Handel vorkommende Chlorkalium enthält immer Beimengungen von Chlornatrium, welche seinen Werth vermindern. Eine Bestimmung beider auf analytischem Wege ist sehr umständlich und es würde sich als sicherstes Verfahren die Ausscheidung des Kalis als doppelt weinsaures Kali und alkalimetrische Bestimmung (nach S. 144) empfehlen. Anthon (Dingler's polyt. Journal 71, 286) hat vorgeschlagen, einfach den Chlorgehalt durch Silberlösung und chromsaures Kali zu bestimmen und danach den Gehalt an Chlornatrium zu berechnen. Er hat zu diesem Zwecke eine Tafel aufgestellt, welche das Berechnen nach den Formeln der indirecten Analyse ersetzen soll. Wägt man nämlich 2,71 Grm. des gelinde geglühten Salzgemenges ab, löst zu 40 CC. und pipettirt von diesen 4 CC. heraus, um in denselben das Chlor in angeführter Weise zu bestimmen, so hat man folgende Verhältnisse:

Verbrauchte Zehntel-Silberlösung in CC.	Procentgehalt an Chlornatrium.	Verbrauchte Zehntel-Silberlösung in CC.	Procentgehalt an Chlornatrium.
36,3	0	39,3	30
36,4	1	39,8	35
36,5	2	40,3	40
31,6	3	40,8	45
36,7	4	41,3	50
36,8	5	41,8	55
37,3	10	42,3	60
37,8	15	42,8	65
38,3	20	43,8	70
38,8	25		

Aus dieser Tafel ersieht man schon, dass bei dieser Methode nicht viel Segen ist, da $^1/_{10}$ CC. Silberlösung über ein ganzes Procent Chlornatrium entscheidet. $^1/_{10}$ CC. ist aber an sich schon eine nicht mehr scharf zu bestimmende Grösse. Ausserdem dürfen keine fremde Salze, keine Sulfate vorhanden sein, weil man dann die Summe der Chloride nicht kennt. Das Ausfällen der Schwefelsäure mit einem Barytsalz nutzt auch nichts, da die Schwefelsäure an sich nicht hindert, sondern nur die Summe der Chloride unsicher macht. So hat auch Fresenius (dessen Zeitschrift f.

analyt. Chemie I, 110) dies Verfahren schon verworfen, indem er berechnete, dass eine Beimengung von 2 Proc. schwefelsaurer oder salpetersaurer Salze einen Fehler von 7 Proc. im Chlornatriumgehalt bedingt. Es bleibt also doch nichts übrig, als eine der oben erwähnten Kalibestimmungen.

Schiesspulver.

§. 188. Analysen von Schiesspulver haben fast allen Werth verloren, nachdem sich durch Untersuchungen herausgestellt hat, dass alle unsere Voraussetzungen über die Zusammensetzung und den Vorgang bei der Explosion falsch sind. Man nahm die theoretische Zusammensetzung des Schiesspulvers zu 1 At. Salpeter, 1 At. Schwefel und 3 At. Kohlenstoff an und rechnete auf dem Papiere aus, dass daraus 3 At. Kohlensäure, 1 At. Stickstoff als Gase und 1 At. Schwefelkalium (KS) als Rückstand, Pulverschleim, bleiben müsse, und dass 1 Grm. dieses normalen Pulvers 330,9 CC. Gase bei 0° und 760 Mm. Druck geben müssten. Statt dessen enthalten die Pulvergase neben Kohlensäure eine ansehnliche Menge Kohlenoxydgas; ein Theil Kohle bleibt unverbrannt und der Rückstand enthält nur Spuren von Schwefelkalium, dagegen viel schwefelsaures Kali und ungefähr die Hälfte desselben kohlensaures Kali, und die Pulvergase nehmen nicht einen Raum von 330,9 CC., sondern von 226,5 CC. ein. Die Verbrennungsproducte sind innerhalb gewisser Grenzen ganz unabhängig von der Körnung des Pulvers, und die Explosion übt eine nivellirende Wirkung aus, wodurch Pulversorten von sehr ungleicher Zusammensetzung gleiche Producte und auch gleiche Wirkung geben *). Es ist also mit einer noch so genauen Analyse nichts gewonnen, weil man keine Schlüsse darauf gründen kann.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit geschieht in einem Wasserbade bei 60 bis 70° C., um keine Verflüchtigung von Schwefel zu veranlassen; oder noch einfacher unter einer Glocke mit Chlorcalcium, worin man das gewogene Schiesspulver in eine grössere Menge Sand oder Eisenfeile, die bis 70° C. erwärmt sind, mit seiner Schale einsenkt und erkalten lässt. Das Pulver bringt man, ohne es zerrieben zu haben, sondern gekörnt, auf ein gewogenes Filtrum, welches unter derselben Glocke ausgetrocknet wurde. Aus einer Spritzflasche, worin das Wasser bis zum Kochen erhitzt ist, lässt man einen Strahl des kochenden Wassers auf das Pulver gehen und fängt das Filtrat in einer kleinen Platin- oder Porzellanschale

*) Vergl. Bunsen und Schischkoff, Poggend. 102, 321; Linck in Annal. d. Chem. u. Pharm. 109, 53; Fresenius, Anleitung etc. 5. Aufl. S. 765, und besonders: Theodor Poleck über die chemische Natur der Minengase, Berlin 1867, bei Mittler.

auf. Das Mundstück der Spritzflasche ist mit einer Kautschukröhre versehen, welche man beim Aufhören des Blasens mit der Hand zudrückt, damit das kochende Wasser den Mund nicht verbrühe. Man süsst vollständig aus, dampft die Salpeterlösung ein und bestimmt das Gewicht, nachdem man den trocknen Salpeter bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt hat. Die Differenz giebt Kohle + Schwefel.

Nachdem das Filtrum getrocknet ist, zieht man den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff oder Schwefelammonium aus und erhält als Rest die Kohle bei 100° getrocknet nach Abzug des Filtrums. Der Schwefel kann durch Verdampfen der Lösung oder aus der Differenz erhalten werden.

Oder nach Linck: Man zieht zuerst den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff aus, dann den Salpeter durch Wasser und bestimmt beide einzeln; die Kohle als Rest oder durch eine Verbrennungsanalyse, welche wohl kaum die Mühe lohnt.

Der ausgezogene Salpeter kann auf Chlor und Schwefelsäure geprüft werden.

Zeolithe.

Es sind dies natürliche Silicate, welche Wasser als Bestandtheil enthalten, und ausserdem Thonerde, Alkalien und Erden. Das Wasser spielt die Rolle einer Basis und sie sind im natürlichen Zustande sehr basische Silicate, welche sich sämmtlich im gepulverten Zustande durch blosse Behandlung mit Salzsäure zersetzen lassen, einige kalt, die anderen in der Wärme. Die Kieselerde scheidet sich in denjenigen, welche wenig Kieselerde enthalten, gallertartig aus oder bleibt bei verdünnten Säuren gelöst; bei jenen, welche mehr Kieselerde enthalten, im sandigen Zustande. §. 189.

Das Wasser kann selbst aus den ganzen Krystallen durch Hitze ausgetrieben werden, weil es in chemischer Verbindung enthalten ist und weil von aussen nach innen durch Entweichen des Wassers Canäle entstehen, durch welche das nachrückende Wasser entweichen kann. Es unterscheidet sich also wesentlich von dem kleinen Wassergehalt der Augite, Hornblenden, Feldspathe, Granite, Grünsteine etc., welches als flüssiges Wasser in engen vollkommen umschlossenen Hohlräumen, Poren, enthalten ist und nur durch Sprengen derselben, durch Hitze oder durch Schmelzen ausgetrieben werden kann. Um zu begreifen, wie der Granit bei der Schmelzhitze des Feldspathes noch $1^1/_2$ Proc. Wasser zurückhalten könne, oder wie in Phonolithen der Feldspath innig gemengt mit Zeolithen, welche 10 bis 14 Proc. chemisch gebundenes Wasser enthalten, bestehen könne, muss man Plutonist sein. Durch Austreiben des Wassers aus den Zeolithen ist ihre ganze Zusammensetzung geändert. Die Kiesel-

erde bleibt nun mit dem vorhandenen Antheil feuerbeständiger Basen zurück und bildet damit höhere Silicate, welche durch Salzsäure nicht mehr zersetzt werden. Aus diesem Grunde muss man zur Wasserbestimmung und zur Analyse der Zeolithe verschiedene Mengen Substanz verwenden. Die Wasserbestimmung geschieht gewöhnlich durch Gewichtsverlust gewogener Mengen im bedeckten Platintiegel, kann aber auch direct geschehen durch Absorption in einer Chlorcalciumröhre, in welchem Falle die Wasseraustreibung aus grobem Pulver im Schiffchen in einer Verbrennungsröhre stattfindet, und wo durch einen Aspirator zuletzt ein Strom trockner Luft über die Substanz nach der Chlorcalciumröhre hingeführt wird.

Zur Analyse wird feines Pulver angewendet und dasselbe mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne gebracht, dann aber eine Zeit lang etwas höher erhitzt, um allen Gehalt an Wasser auszutreiben. Ohne diese Vorsicht löst sich immer etwas Kieselerde und findet sich dann in allen Niederschlägen. Die mit Salzsäure aufgeweichte Kieselerde wird in bekannter Weise ausgewaschen, getrocknet und nach vorsichtigem Glühen erst bei bedecktem, dann bei offenem Tiegel nach dem Erkalten gewogen.

Aus dem Filtrat wird Thonerde und Eisenoxyd kochend durch Ammoniak gefällt, beide in bekannter Weise getrennt und bestimmt.

Aus dem Filtrat von der Thonerde wird Kalk mit kleesaurem Ammoniak, aus diesem Filtrat Bittererde mit phosphorsaurem Ammoniak gefällt, wenn keine Alkalien vorhanden sind.

Sind Alkalien aber keine Erden vorhanden (Mesotyp), so wird das Filtrat von der Thonerde eingedampft und als Chlormetall, nach Verflüchtigung des Salmiaks, nach Gewicht bestimmt. Hierin ist nur durch Chlorplatin das Kali zu bestimmen, wenn solches vorhanden.

Sind Alkalien und Erden zugleich vorhanden, so wird das Filtrat von der Thonerde zur Trockne gebracht, der Salmiak verflüchtigt und der Rest mit festem kohlensaurem Ammoniak und flüssigem Ammoniak behandelt. Dadurch werden Kalk und Bittererde, letztere als Doppelsalz, gefällt und nur die Alkalien lösen sich auf. Das Auswaschen geschieht mit gesättigter Lösung von kohlensaurem und reinem Ammoniak. Die beiden Erden werden durch kleesaures Ammoniak getrennt, die Chloralkalimetalle durch Glühen bestimmt.

Augit, Hornblende.

§. 190. Beide sind annähernd Monosilicate von Eisenoxydul, Kalk, Bittererde mit oder ohne Thonerde. Ueber ihre atomistische Formel ist man sehr unsicher, weil der oft vorhandene, oft fehlende Gehalt an Thonerde sich jeder Berechnung entzieht. Sie enthalten kein chemisch gebundenes Wasser, aber wohl in Poren eingeschlossenes. Vor dem Schmelzen lassen sie sich nicht durch Digestion mit Salzsäure zersetzen, obschon etwas Eisen als Oxyd und Oxydul ausgezogen wird; ob sie nach dem Schmelzen sich ganz in Salzsäure aufschliessen lassen, ist nicht genügend festgestellt. Durch Schmelzen nimmt ihr specifisches Gewicht, wie aller Silicate, bedeutend ab.

Da sie keine Alkalien enthalten, wenn kein Feldspath eingemengt ist, so können sie mit Alkalien aufgeschlossen werden. Dies geschieht im Platintiegel mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron, dessen Schmelzbarkeit man noch durch einen Zusatz von Chlorkalium und Chlornatrium erhöhen kann.

Die Analyse ist dann wegen Abwesenheit der Alkalien sehr einfach. Nach Abscheiden der Kieselerde fällt man mit Ammoniak, trennt Eisenoxyd und Thonerde durch Kali und bestimmt im Filtrat Kalk und Bittererde in bekannter Weise.

Feldspath.

§. 191. Unter diesem Namen versteht man im Allgemeinen den eisenfreien Bestandtheil der krystallinischen Silicat-Felsarten, wie Granit, Syenit, Basalt, Dolerit etc. Unter den Feldspathen finden wir die höchste in der Natur vorkommende Kieselungsstufe, nämlich das Trisilicat, im Orthoklas und Albit, dann aber auch unsichere aber jedenfalls niedrigere Kieselungsstufen im Labrador, Oligoklas. Was der Anorthit als Monosilicat in dieser Gruppe zu schaffen habe, ist noch nicht ermittelt. Alle höheren Feldspathe lassen sich wegen ihres hohen Gehaltes an Kieselerde durch Säuren nicht aufschliessen, der Labrador wohl in einigen Modificationen. Da die Feldspathe immer Alkalien enthalten, so wird ihre Analyse sehr verwickelt, weil man zwei Aufschliessungen nöthig hat, eine mit Fluorwasserstoff, um die Alkalien zu bestimmen, und eine mit Alkalien, um alle Bestandtheile ausser den Alkalien zu bestimmen, oder um alle Bestandtheile

in einer Arbeit zu erhalten, eine Aufschliessung mit kohlensaurem Baryt und etwas Chlorbaryum.

Da in den meisten Fällen Kali und Natron zugleich vorkommen, so tritt auch immer noch eine Trennung bei den Alkalien oder eine Bestimmung des Kalis allein hinzu.

Die Aufschliessung mit kohlensaurem Kali und Natron geschieht in bekannter Weise: Abscheidung der Kieselerde, Fällung der Thonerde mit wenig Eisenoxyd, Bestimmung des Eisenoxyds in dem gewogenen Gemenge, um die Thonerde durch Abzug zu erhalten.

Die Aufschliessung zum Bestimmen der Alkalien und der Thonerde geschieht mit flüssiger Flusssäure, Fluorammonium oder Fluorbaryum unter Zuziehung von Schwefelsäure in Platinschalen. Jedes Silicat, welches durch Fluorverbindungen aufgeschlossen werden soll, muss vorher im feingepulverten Zustande einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt worden sein. Man bringt das gewogene Pulver in einen kleinen aber dickwandigen Platintiegel, setzt diesen mit Magnesia oder Asbest in einen hessischen Tiegel ein, verschmiert den Deckel des letzteren und setzt das Ganze einer sehr lange dauernden Kirschrothglühhitze in einem Windofen aus, ohne dass das Pulver gerade zum Schmelzen kommt. Es geht durch dieses Glühen die krystallinische Form der Kieselerde im Feldspath in die amorphe über, und das specifische Gewicht des Feldspathes nimmt um 0,250 ab, indem das Volumen um das gleiche Verhältniss zunimmt. Ich habe diesen Gegenstand ausführlich in Fresenius, Zeitschrift f. analyt. Chem. Bd. 7, S. 291, besprochen. Der Grund warum so viele Aufschliessungen krystallinischer Silicate, des Granats, Idocrases, Turmalins, Axinits und anderer durch Flusssäure unvollkommen blieben, lag eben in der dichten Beschaffenheit dieser Kieselverbindungen, welche durch anhaltendes schwächeres Glühen in gleicher Weise gebrochen wird, wie durch kürzeres aber stärkeres Glühen. Vollständiges Schmelzen wirkt natürlich noch kräftiger, allein man kann dann die Masse nicht mehr ohne Verlust aus dem Tiegel loslösen und hat oft grosse Mühe, sie überhaupt wieder herauszubringen; jedenfalls ist die erste Wägung verloren, oder man kann nur den Gewichtsverlust durch die Erhitzung, welche von dem ausgetriebenen Wasser herrührt, bestimmen. Diese Bestimmung kann man jedenfalls machen und davon das Resultat notiren. Gewöhnlich beträgt der Wassergehalt zwischen 1 und 2 Proc. Das aneinander gefrittete Pulver wird noch einmal zerrieben und dann der Behandlung mit Flusssäure ausgesetzt, die jetzt sehr leicht und kräftig wirkt, und es bleiben keine durch Rühren mit Glasstäben fühlbare Körner zurück. Die Zersetzung mit Flusssäure oder Fluorammonium bewirkt man in der Platinschale, womöglich im Freien, oder unter dem Abzugskasten, dessen Scheiben aber dadurch auch leicht angegriffen und getrübt werden. Nachdem man mit Schwefelsäure zur Trockne abgedampft hat, um alle Flusssäure zu vertreiben, wird wieder in Wasser mit Salzsäure gelöst, dann mit Ammoniak Thonerde und kleine Mengen Eisenoxyd gefällt,

und das Filtrat eingedampft und jetzt schwefelsaures Kali und Natron erhalten. Um hieraus Kali und Natron zu bestimmen, wendet man gewöhnlich die indirecte Analyse an, indem man die Salze durch Glühen mit kohlensaurem Ammoniak neutral macht und die Schwefelsäure mit Barytsalzen bestimmt.

Wenn der Feldspath Kalk enthält, so entsteht durch Schwefelsäure Gyps, welcher sich theilweise löst, grösstentheils aber zurückbleibt. In diesem Falle zersetzt man den Rückstand mit kohlensaurem und reinem Ammoniak, wodurch nur die Alkalien ausgezogen werden, sammt der Schwefelsäure, alles übrige bleibt zurück; dieser Rest wird dann in Salzsäure gelöst und Thonerde, Kalk werden in bekannter Weise getrennt.

Viel einfacher geht die Arbeit, wenn man die Schwefelsäure vermeidet und die Fluorverbindungen mit Salzsäure zersetzt, oder wenn man gleich, nach Al. Mitscherlich, das geglühte Pulver mit Flusssäure und Salzsäure zersetzt, zur Trockne verdampft, mit kohlensaurem und reinem Ammoniak die Alkalien auszieht, die als Chloride gewonnen werden, und den Rest wie oben behandelt.

In ganz gleicher Weise wie die Feldspathe werden die krystallinischen Silicatfelsarten, die Granite, die Melaphyre und Phonolithe, analysirt. Diese en bloc Analysen haben zwar keinen wissenschaftlichen Werth, weil man drei bis sechs Mineralien in unbekannten Mengen darin hat, weil einzelne Bestandtheile, wie Kalk, Eisenoxydul, oft von zwei bis drei Mineralien herrühren. Dagegen ist oft der Gehalt an Kali von Interesse, um zu wissen, ob ein solches Gestein durch seine Verwitterung dem Boden Stoffe abgeben könne, die beim Ackerbau nützlich sind. In diesem Falle kann man die Analyse auch auf diesen Bestandtheil beschränken und wählt dazu auch die einfachste Methode: Schmelzen mit Kalkhydrat und Chlorcalcium, Ausziehen mit kohlensaurem und reinem Ammoniak, Abscheiden der Kieselerde und Bestimmung des Kalis durch Chlorplatin.

§. 192. Kohlensäure.

I.		II.	
Gramme Kohlensäure	sind gleich Cubikcentimeter bei 0° C. u. 760mm.	Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung	sind gleich Cubikcentimeter Kohlensäure bei 0° C. u. 760mm.
1	508,48	1	1,119
2	1016,96	2	2,237
3	1525,45	3	3,356
4	2033,92	4	4,475
5	2542,40	5	5,593
6	3050,88	6	6,712
7	3559,36	7	7,830
8	4067,84	8	8,949
9	4576,32	9	10,068

a. Gebundene.

1) Nach Gewicht.

In den chemischen Laboratorien werden zwei im Princip verschiedene Methoden der Kohlensäurebestimmung nach Gewicht angewendet:

1) Durch Entwickelung derselben und Vertreibung im wasserleeren Zustande: Gewichtsverlustmethode.
2) Durch Absorption im wasserleeren Zustande in einem passenden Körper: Gewichtszunahme oder directe Methode.

Beide Methoden haben gewisse Vorzüge und Nachtheile. Die Gewichtsverlustmethode ist am leichtesten in der Ausführung, und die Erfindung von einigen Dutzend dazu dienlicher Apparate beweist, dass sie sich der bedeutendsten Anwendung erfreut. Die dazu gehörigen Apparate sind etwas schwerer als die bei der zweiten Methode und haben grössere Oberflächen.

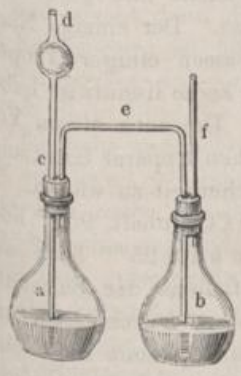
Die Absorptionsmethode gestattet den ganzen Entwicklungsapparat abzutrennen und nur die Absorptionsröhren zu wägen. Letztere Methode wurde von Kolbe wieder hervorgezogen und von Fresenius in gleichem Sinne befürwortet.

Es ist nicht zu leugnen, dass beide Methoden gleich richtige Resultate geben können und auch bei den Beleganalysen gegeben haben; dagegen bietet die Verlustmethode eine viel grössere Sicherheit dar, dass kein grosser Fehler begangen worden ist. Es ist nämlich viel leichter und sicherer, die ganze Menge der vorhandenen Kohlensäure aus einem Gefässe herauszutreiben, als sie in ein bestimmtes Gefäss hineinzutreiben. Wenn durch Diffusion oder kleine Undichtheiten Kohlensäure an einer unrichtigen Stelle entweicht, so beträgt bei dem ersten Verfahren der Fehler nur die Menge der mitgenommenen Feuchtigkeit, bei dem zweiten aber die ganze Summe der entwichenen Kohlensäure. Ebenso wenn Kohlensäure in dem Luftraume des Entwicklungsgefässes zurückbleibt, so ist beim ersten Verfahren der Fehler nur der Unterschied des specifischen Gewichtes der Kohlensäure und der atmosphärischen Luft, im zweiten Falle aber die ganze Summe der zurückgebliebenen Kohlensäure. Wenn man bedenkt, dass die Gewichtsverlustmethode, in der rohesten Art ausgeführt, in einem offenen Becherglase mit daneben stehender Säure *) und ohne alle Wassercorrection ganz erträgliche Resultate giebt, so ist keine Frage, dass sie die grössten Garantien der Richtigkeit in sich trägt, und nachdem die Technik auch Wagen hergestellt hat, welche bei ansehnlicher Belastung noch kleine Gewichte anzeigen, so möchte diese Methode das bisher behauptete Uebergewicht auch ferner bewahren.

Von den dazu verwendeten Apparaten, welche alle auf die Austrocknung der Kohlensäure vor dem Entweichen Bedacht nehmen, sollen hier nur die zweckmässigsten aufgeführt werden.

Der Fresenius-Will'sche Apparat hat eine grosse Verbreitung gefunden. Seine Construction erhellt aus Fig. 107. In die Flasche *a* kommt die kohlensäurehaltige Substanz mit Wasser, und die Flasche *b* ist mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt. Im ursprünglichen Plane war die Kugel bei *d* nicht vorhanden, sondern die kurz abgeschnittene Glasröhre mit einem Wachspfropf geschlossen. Es wurde an dem Ende *d* gesaugt, wodurch Schwefelsäure aus *b* in *a* überstieg und hier die Zersetzung bewirkte. Wurde nun gleich die Mündung bei *d* mit dem Wachspfropf geschlossen, so musste die Kohlensäure durch die Schwefelsäure in *b* eintreten, hier ihren Wassergehalt abgeben und bei *f* entweichen. Die Anwendung der Schwefelsäure war nur bei Soda und Pottasche passend, aber auch hier die Entwicklung der Kohlensäure durch die Erhitzung

Fig. 107.



Fresenius-Will'scher Kohlensäureapparat.

*) 4 Grm. carrarischer Marmor entwickelte in dieser Weise mit Gläsern, die man in jedem Laboratorium zur Hand hat, 1,771 Grm. CO_2 statt 1,760 Grm., welche die Formel erfordert.

der Flüssigkeit in *a* sehr stürmisch, so dass sie zu rasch durch *b* entweichen musste. Es ist deshalb zweckmässiger, die Kugel bei *d* anzubringen, dies Ende mit einem Stückchen Kautschukrohr zu versehen und dies mit einem kleinen Glasstabe oder Quetschhahn zu schliessen. Man saugt vorher gewöhnliche reine Salzsäure in diese Kugel, verschliesst die Oeffnung und sieht zu, ob keine Tropfen Salzsäure von selbst ausfliessen. Umfasst man die Kugel mit der warmen Hand, so treten einige Tropfen Salzsäure aus, und nach dem Erkalten zieht sich eine Luftblase in das untere Ende der Röhre, wodurch ein unfreiwilliges Tropfen vor dem Abwägen verhindert wird. Man tarirt nun den ganzen Apparat. Wenn man die den schliessenden Glasstab umgebende Kautschukröhre seitwärts quetscht, so bildet sich eine Falte, durch welche Luft eintreten kann, und der entsprechend fliesst unten Salzsäure in den Apparat. Man kann in dieser Weise die Säure sehr langsam einfliessen lassen, wodurch die Austrocknung des Gases um so sicherer vor sich geht. Nachdem alle Säure eingeflossen ist, saugt man nach Oeffnung der Kautschukröhre bei *d* an dem Ende *f*, um alle Kohlensäure herauszuziehen und wägt nun den Gewichtsverlust.

Bei Analysen von Dolomit, Galmei, Spatheisenstein, Braunspath muss die Flüssigkeit in *a* erwärmt werden, und das Wägen darf nicht vor dem vollständigen Erkalten auf die Zimmertemperatur stattfinden. Man saugt nach dem Wägen nochmal Luft durch, um zu sehen, ob sich das Gewicht nicht mehr verändert. Der Apparat ist im Ganzen etwas schwer wegen der grossen Menge Schwefelsäure, und man kann ihn dadurch leichter machen, dass man die Schwefelsäure in eine dünne und lange Flasche bringt, oder dass man sie durch ein Chlorcalciumrohr ersetzt, wie in Fig. 108 dargestellt ist. Auch ist die Kugelröhre durch einen Quetschhahn hier geschlossen. Dieser Apparat ist sehr leicht und giebt sehr genaue Resultate, wenn nicht gekocht werden muss. Der einzige Nachtheil besteht in dem möglichen zufälligen Ausfliessen einiger Tropfen Säure, ehe man gewogen hat, und wovon man auch keine Kenntniss haben kann, wenn man es nicht zufällig beobachtet hat. Um auch diesen Vorwurf zu vermeiden, habe ich folgenden sehr einfachen Apparat construirt, welcher gestattet, mit der grössten Ruhe und Sicherheit zu wägen. In Fig. 109 ist *a* die Zersetzungsflasche von etwa 100 CC. Inhalt, 95^{mm} hoch und etwa 55^{mm} Dicke im Bauche. Die Glasröhre *b* ist 95^{mm} hoch und 15^{mm} im äusseren Durchmesser und dient zur Aufnahme der Salzsäure. Die Glasröhre *c* ist 95^{mm} hoch und 20^{mm} im äusseren Durchmesser und dient zur Aufnahme der concentrirten Schwefelsäure, womit die Röhre nur etwa zur halben Höhe angefüllt wird. Die Röhre zwischen *a* und *b* geht in beiden Gefässen bis nahe an den Boden, dagegen die Röhre zwischen *a* und *c* geht bloss in der Schwefelsäure, *c*, bis nahe an den Boden und endigt in *a* dicht unter dem Stopfen. Es ist zweckmässig, sich vorher doppelt gebohrte Kautschukstopfen auszusuchen und danach die Röhren und ihre Verbindungen zu richten. Nachdem die gewogene Substanz

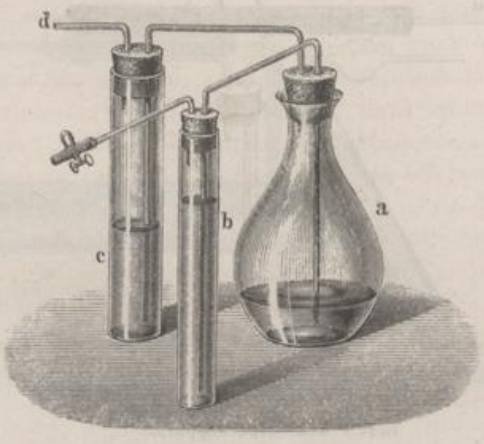
mit etwas Wasser in *a* eingefüllt ist und die Röhre *b* mit Salzsäure, die Röhre *c* zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt ist, tarirt man den Apparat. Um die Entwickelung einzuleiten, saugt man mit einer aufgesteckten Kautschukröhre an dem Ende *a* und öffnet gleichzeitig den

Fig. 108.



Compendiöser Kohlensäureapparat des Verfassers.

Fig. 109.



Kohlensäurebestimmungsapparat.

Quetschhahn an *b* durch Druck. Es steigt dann Salzsäure aus *b* in *a* über. So lange die Röhre zwischen *a* und *b* noch ganz mit Salzsäure gefüllt ist, wirkt sie nicht als Sicherheitsröhre in *a*, weil in *b* der Zug abwärts geht. Man lässt deshalb den Quetschhahn sogleich wieder los, wodurch *b* ganz geschlossen ist. Die Kohlensäure muss nun durch die Schwefelsäure in *c* entweichen. Nachdem alle Säure aus *b* herausgezogen und die Zersetzung in *a* vollendet ist, saugt man an *d* alle Kohlensäure aus und macht dann die Wägung. Um sich von der wirklichen Natur der Kohlensäure zu überzeugen, kann man an *d* ein Absorptionsgefäss mit Barytwasser anlegen, in welchem der weisse Niederschlag von kohlensaurem Baryt über die Natur des Gases entscheidet.

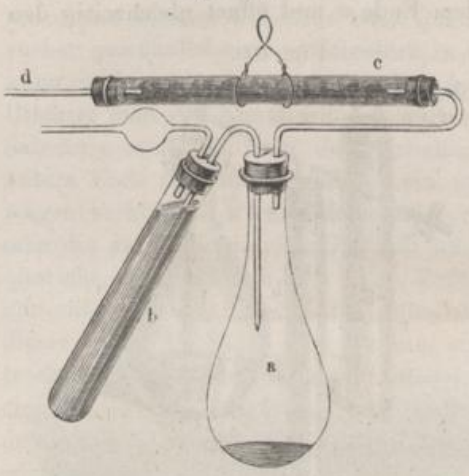
Ich habe auch schon den Versuch gemacht, an *d* ein Rohr mit Natronkalk anzulegen, wo dann der Gewichtsverlust am Verlustapparate ebenso gross sein muss als die Zunahme am Absorptionsapparat, während die Summe beider ungeändert bleiben muss, was dann die Gewähr giebt, dass nichts nach aussen entwichen ist.

Der Versuch ist jedoch in dieser Form sehr umständlich, erfordert drei Wägungen, und das Resultat ist nicht genauer und sicherer als bei dem Verlustapparate allein.

Von allen Kohlensäureapparaten scheint keiner mehr Vortheile zu vereinigen als der zuletzt beschriebene, wozu noch der fernere kommt, dass er auf seinen drei Füssen sehr fest steht, während manche andere Apparate entweder gar nicht stehen, wie jener von Rose (Fig. 110 a. f. S.), oder einer Unterstützung bedürfen, wie jene beiden von Rogers,

Fig. 111 und Fig. 112. Um die Kohlensäure direct zu bestimmen, kann man sich des Apparates von Fig. 113 bedienen. Entwicklungsflasche

Fig. 110.



Rose's Kohlensäureapparat.

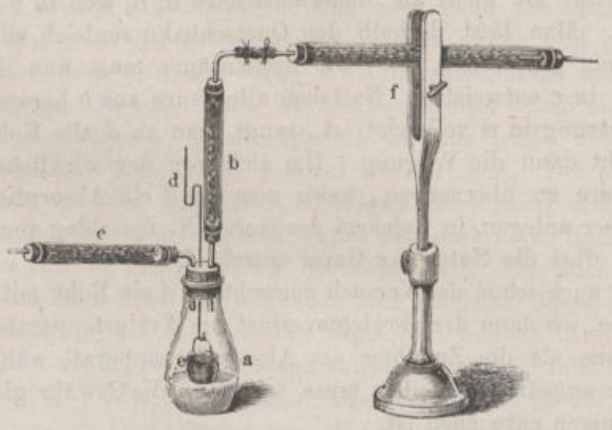
Fig. 111.



Roger's Kohlensäureapparat.

und Kugel mit Salzsäure wie oben, dann folgt eine Chlorcalciumröhre und zuletzt eine Röhre mit Natronkalk. Dieser Apparat darf nach Aus-

Fig. 112.



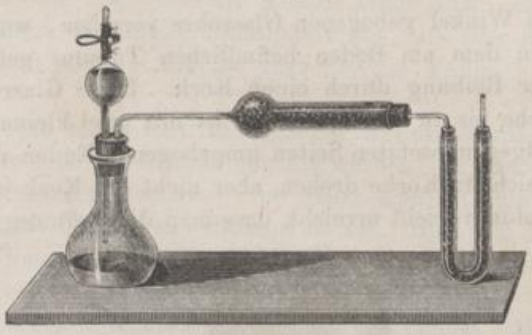
Roger's Kohlensäureapparat.

führung des Versuches und Abkühlung nichts an Gewicht verloren und gewonnen haben. Die Gewichtszunahme der Natronkalkröhre giebt das Gewicht der absorbirten Kohlensäure.

Nach allem erscheint die Kohlensäurebestimmung in fester Verbindung nach dem Gewichte grosse Vorzüge der Einfachheit und Schnelligkeit gegen alle titrimetrischen Methoden zu gewähren. Um sie mit

grösster Sicherheit zu gebrauchen, macht man Probeversuche mit 3 bis 4 Grm. reinem kohlensaurem Kalk, isländischem Doppelspath oder krystal-

Fig. 113.



Directe Wägung der Kohlensäure.

linischem carrarischen Marmor und beobachtet Zeit und Bedingungen, wo die Wägung genau das richtige Quantum von 44 Proc. Kohlensäure anzeigt.

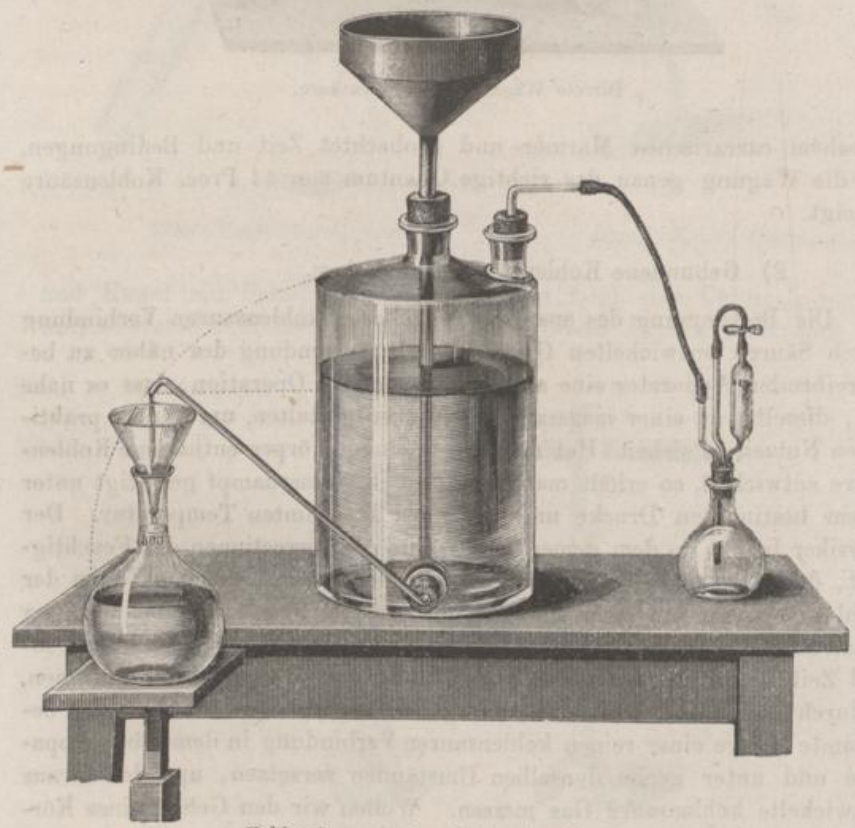
2) Gebundene Kohlensäure nach Volum.

Die Bestimmung des aus einer gegebenen kohlensauren Verbindung durch Säuren entwickelten Gases ist mit Anwendung des näher zu beschreibenden Apparates eine so ungemein leichte Operation, dass es nahe lag, dieselbe zu einer maassanalytischen zu gestalten, um daraus praktischen Nutzen zu ziehen. Hat man die in einem Körper enthaltene Kohlensäure entwickelt, so erhält man dieselbe mit Wasserdampf gesättigt unter einem bestimmten Drucke und von einer bestimmten Temperatur. Der Physiker bringt an dem gemessenen Volum die Correctionen der Feuchtigkeit, des Barometerstandes und der Temperatur an, um das Volum der Kohlensäure im trocknen Zustande bei 760^{mm} Druck und bei 0^0 C. zu erhalten. Wir suchen uns von diesen Correctionen, welche zehnmal soviel Zeit als die Operation der Entwicklung und Messung hinwegnehmen, dadurch frei zu machen, dass wir gleich vorher oder nachher eine bestimmte Menge einer reinen kohlensauren Verbindung in demselben Apparate und unter genau denselben Umständen zersetzen, und das daraus entwickelte kohlensaure Gas messen. Wollen wir den Gehalt eines Körpers an Kohlensäure bestimmen, so nehmen wir zum Gegenversuch und als Titersubstanz eine solche Menge reines kohlensaures Natron oder kohlensauren Kalk oder kohlensauren Baryt, welche genau 1 Grm. Kohlensäure enthalten. Wollen wir aus der Kohlensäure sogleich die kohlensaure Verbindung berechnen, so wägen wir von der reinen kohlensauren Verbindung 1 Grm. ab, und messen die ausgetriebene Kohlensäure.

Wir haben nun zunächst den Zersetzungs- und Messapparat Fig. 114 a. f. S. genauer zu betrachten. Eine Woulf'sche Flasche von 2 bis 3 Liter

Inhalt, welche nahe an dem Boden einen Tubulus hat, ist in einem ihrer Hälse mit einem Eingusstrichter versehen, dessen gläserne Röhre bis nahe an den Boden der Flasche führt. Der zweite seitliche Hals ist mit einer im rechten Winkel gebogenen Glasröhre versehen, welche das Gas zuleiten soll. In dem am Boden befindlichen Tubulus geht eine Glasröhre mit harter Reibung durch einen Kork. Diese Glasröhre hat die Länge der Flasche bis an den Kork, und ist mit zwei kleinen im rechten Winkel nach entgegengesetzten Seiten umgebogenen Enden versehen. Die Glasröhre lässt sich im Korke drehen, aber nicht der Kork in dem Tubulus, was man dadurch leicht erreicht, dass man die Oeffnung im Korke so

Fig. 114.



Kohlensäure aus dem Volum bestimmt.

weit macht, dass der Kork fester in dem Tubulus, als die Glasröhre im Korke sitzt. Das Entwicklungsgefäss ist eine gewöhnliche etwas weithalsige Kochflasche, deren Hals mit einem sehr guten Korke versehen ist. In diesem Korke sind drei Bohrungen. Durch die eine entweicht das entwickelte Gas in die Woulf'sche Flasche, durch die zweite geht die mit Salzsäure angefüllte und oben durch einen Quetschhahn verschlossene Röhre, und die dritte dünne Glasröhre hat den Zweck, soviel Luft aus

dem Apparate in die Salzsäureröhre zu lassen, als aus dieser Salzsäure ausfliesst. Es wird dadurch das innere Volum des Apparates durch Hinzulassen ungemessener Mengen Salzsäure nicht im geringsten geändert. Die Bedeutung des Apparates ist hieraus schon klar: es fliesst aus der gebogenen Röhre ebensoviel Flüssigkeit aus, als sich Kohlensäure entwickelt hat, und man hat nur die ausgeflossene Menge Flüssigkeit genau zu messen.

Der Versuch selbst wird in folgender Art angestellt. Erst muss der Apparat auf luftdichten Schluss geprüft werden; zu diesem Zwecke neigt man die Ausflussröhre, während der ganze Apparat zusammensteht, tief herab. Es fliesst dann etwas Flüssigkeit aus. Hört das Ausfliessen plötzlich auf und kommen keine Tropfen nach, so ist der Apparat dicht. Fliessen immer Tropfen aus, so ist eine Undichtheit vorhanden. Man kneift nun die verbindende Kautschukröhre fest zusammen. War die Undichtheit im Entwickelungsgefässe, so hört nun das Tröpfeln auf; im Gegentheile war sie an den beiden Korken der Woulf'schen Flasche. Da diese niemals gelüftet zu werden brauchen, so kann man sich durch jedes Mittel, Kitt und Blase, ihrer Dichtheit versichern. Schliesst der Apparat gut, so kann man zum Versuche übergehen. Man löst die Entwicklungsflasche ab, indem man sie aus der Kautschukröhre zieht, und neigt die Ausflussröhre an der Woulf'schen Flasche, bis sie auf dem Niveau der Wasserfläche steht und einige Tropfen Wasser ausfliessen. Die Luft in der Flasche hat nun atmosphärischen Druck; die Ausflussröhre ist vor und nach dem Versuche ganz mit Wasser gefüllt. Das eigentliche Maass des Druckes ist das Niveau des Wassers in der Trichterröhre. Da diese inmitten des ganzen Wasserspiegels steht, so kann man sehr scharf ablesen. Die Empfindlichkeit des Apparates ist so gross, dass wenn man bei gehörigem Schlusse die Hand nur in die Nähe der Flasche hält, schon einige Tropfen Wasser nach kurzer Zeit ausfliessen. Zur Entwicklung der Kohlensäure nimmt man eine mit soviel Wasser verdünnte Salzsäure, dass sie nicht mehr raucht. Man löst die gekrümmte Kautschukröhre und saugt bei offen gehaltenem Quetschhahne die Salzsäure in die dazu bestimmte Röhre, und zuletzt noch etwas Luft, dass die Spitze der Röhre im Glase nicht mit Salzsäure, sondern mit Luft gefüllt ist. In die Kochflasche bringt man jetzt den gewogenen Körper, welcher untersucht werden soll. Man verbindet die Kautschukröhre wieder mit der in die Entwickelungsflasche hineinreichenden Luftröhre, setzt den Kork mit Wasser befeuchtet fest auf, verbindet den Apparat mit dem Gasbehälter und lässt nun die Salzsäure durch kurzes Oeffnen des Quetschhahns allmälig auf die Substanz fliessen. Es fliesst nun sogleich Wasser aus der Woulf'schen Flasche aus, welches man in Literflaschen oder 500 oder 300 CC. Flaschen auffängt. Nachdem die Gasentwicklung beendigt ist, was man daran erkennt, dass beim Zulassen von Salzsäure und Schütteln kein Wasser mehr ausfliesst, stellt man den Druck der Luft im Gasbehälter wieder auf atmosphärischen, indem man die äussere Röhre so lange neigt, bis die Flüssig-

keit der inneren Röhre wieder genau im Horizont der Flüssigkeit der Flasche steht. Als Messflüssigkeit kann man eine concentrirte Lösung von Kochsalz, Chlorcalcium oder Chlorzink nehmen, oder noch besser reines Wasser mit einer dünnen Schichte Petroleum bedeckt.

Es kommt nun auf die genaueste Messung des ausgeflossenen Wassers an. Zu diesem Zwecke lässt man aus einer gut getheilten Quetschhahnbürette Wasser in die geaichte Flasche fliessen, bis diese bis zur Marke im Halse gefüllt ist. Das aus der Bürette ausgeflossene Wasser zieht man vom Gehalte der gemessenen Flasche ab, um das Volum des ausgeflossenen Wassers zu erhalten. In diesem ist eine kleine Menge enthalten, welche nicht dazugehört, nämlich diejenige, welche das innere Trichterrohr auf die Höhe füllte, um welche der Wasserspiegel in der Woulf'schen Flasche gesunken ist. Dieser Fehler ist sehr klein, und nur bei absoluten Messungen zu beachten. Bei allen Messungen nach Art des Titrirverfahrens ist er proportional der Menge des ausgeflossenen Wassers und also in beiden Angaben gleichmässig enthalten. Man kann ihn corrigiren, wenn man sich ein Stück der inneren Röhre zur Seite gelegt hat, und dies ebenso hoch von dem ausgeflossenen Wasser füllt, als der Wasserspiegel gesunken ist, und nun erst zur Messung des ausgeflossenen Wassers schreitet.

Es kam nun darauf an, den Grad der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Methode durch Versuche zu ermitteln, denn in Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Ausführung wird sie kaum von einer reinen Titriranalyse übertroffen.

Gesetzt, wir wollten kohlensauren Kalk (in einem Mergel, Dammerde) bestimmen. Es wurden 2 Grm. reiner gefällter kohlensaurer Kalk abgewogen und in dem Apparate zersetzt. Es flossen 475 CC. Wasser aus. Nun wurde 1 Grm. kohlensaurer Kalk abgewogen und nach obiger Titerstellung zu bestimmen gesucht. Es flossen 238,6 CC. Wasser aus. Wir haben nun $475 : 2 = 238{,}6 : x$.

Wir finden 1,004 Grm. statt 1 Grm.

Es ist hier absichtlich nur ein Versuch von jeder Art genommen, um zu sehen, wie genau die Resultate, die dicht hinter einander gewonnen werden, mit einander stimmen; denn wenn man mehrere Titerbestimmungen als Bedingung setzte, so würde die Arbeit zu zeitraubend werden. Es wurden nun zum Vergleich der einzelnen Zahlen die folgenden Versuche angestellt.

2 Grm. kohlensaurer Kalk.	1 Grm. kohlensaurer Kalk.
1. 465 CC.	1. 238,6 CC.
2. 475	2. 238,3
3. 481,2	3. 240,4
4. 482,4	4. 240,6
5. 473,3	5. 238,6
6. 475,7	Mittel 239,3 CC.
7. 480,4	
Mittel 476,1 CC.	

Berechnen wir das eine Gramm aus der Mittelzahl der zwei Gramm, so erhalten wir wieder 1,004 Grm. statt 1 Grm. Lassen wir aus der ersten Reihe den ersten Versuch, als zu weit vom Mittel entfernt, weg, so ist das neue Mittel der sechs übrigen Versuche 478 CC., und danach berechnet sich das eine Gramm kohlensaurer Kalk zu 1,0016 Grm., und nehmen wir die am weitesten auseinander stehenden Resultate beider Reihen, nämlich aus der ersten Reihe den fünften, aus der zweiten den vierten Versuch, so berechnet sich daraus 0,9974 Grm. kohlensaurer Kalk statt 1 Grm. Es ist also in den zwei ungünstigsten Fällen der Fehler $^1/_4$ Proc., im günstigsten nur $^{16}/_{100}$ Proc.

Um den Gehalt einer Ackererde an kohlensaurem Kalk zu ermitteln, wurden jedesmal 10 Grm. der getrockneten Erde in dem Apparate zersetzt. Das ausgeflossene Wasser betrug

1. 160 CC.
2. 160,5 „

Nach dem obigen Ansatze von 476,1 CC. Kohlensäure = 2 Grm. kohlensaurer Kalk geben:

160 CC. CO_2 0,672 Grm. = 6,72 Proc. kohlensaurer Kalk,
und 160,5 „ „ 0,674 „ = 6,74 „ „ „

Es solle der Kohlensäuregehalt einer Magnesia carbonica bestimmt werden.

Zur Titerstellung wurde 1 Grm. reiner kohlensaurer Kalk, welcher 0,44 Grm. Kohlensäure enthält, im Apparate zersetzt. Das ausfliessende Wasser wurde in einer 300 CC. Flasche aufgefangen, und es mussten noch 58 CC. Wasser hinzugelassen werden, um die Flasche zu füllen. Es waren also 242 CC. Wasser ausgeflossen.

Wurde nun 1 Grm. Magnesia carbonica zersetzt, so flossen unter denselben Verhältnissen 187 CC. Wasser aus, indem noch 113 CC. Wasser in die 300 CC. Flasche mussten zugelassen werden. Wir haben nun:

$$242 \text{ CC.} : 0{,}44 \text{ Grm. } CO_2 = 187 \text{ CC.} : x \text{ Grm. } CO_2,$$

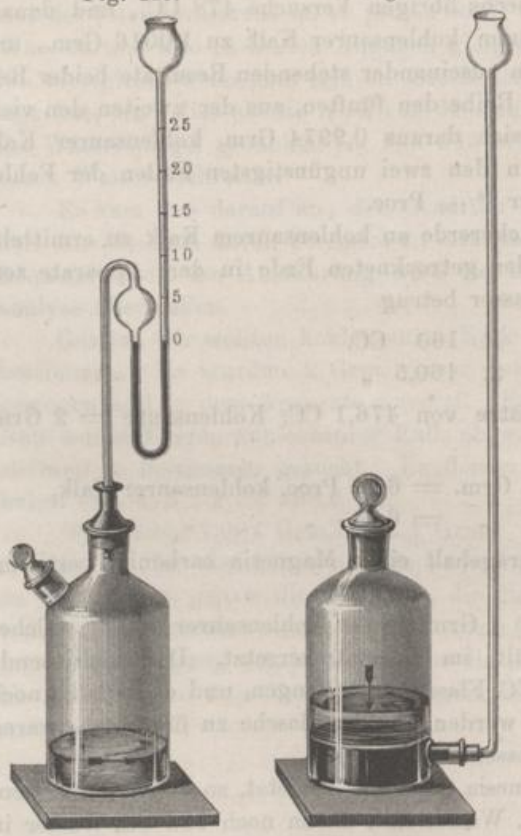
woraus $x = \frac{187 \cdot 0{,}44}{242} = 0{,}34$ Grm. $CO_2 = 34$ Proc.,

was mit den bekannten Analysen dieses Körpers sehr gut stimmt.

Nimmt man ein Gramm chemisch reines kohlensaures Natron als Ausgangspunkt, so kann man mit der daraus gewonnenen Zahl den Gehalt an kohlensaurem Natron in einer Soda ermitteln. Die Antwort hat alsdann die besondere Bedeutung, dass die gewonnene Zahl nur das Natron angiebt, welches im einfach kohlensauren Zustande vorhanden ist, denn reines Natron entwickelt keine Kohlensäure. Wäre Bicarbonat darin enthalten, so wäre die Antwort falsch, wenn man auf ein einfaches Carbonat berechnete. Es liesse sich so die Kohlensäure einer ätzenden Lauge ermitteln; allein dazu haben wir weit genauere Mittel in der Maassanalyse kennen gelernt, und die Methode findet ihre eigentliche Anwendung, wenn viele Analysen derselben Art vorkommen, bei denen man sich mit einer sogenannten praktischen Genauigkeit begnügt.

Ein ähnliches Princip zur Bestimmung der Kohlensäure in natürlichen Kalksteinen, Erden, Mergel und dergl. ist von Dr. Pinkus vorgeschlagen worden. Er misst die Spannung der entwickelten Kohlensäure durch eine gehobene Quecksilbersäule bei gleichbleibendem Volum, während in dem vorhin beschriebenen Apparate dies Volum bei gleichbleibender Spannung gemessen wird.

Fig. 115. Fig. 116.



Dr. Pinkus' Apparat.

Der Apparat von Pinkus besteht aus einer zweihalsigen Flasche (Fig. 115), von denen der eine fast horizontal steht und mit einem sehr gut schliessenden Glasstöpsel geschlossen ist. Auf dem geraden Halse sitzt mittelst einer eingekitteten Hülse mit Ueberwurfschraube und Konus ein an beiden Seiten offenes Barometerrohr mit Glaskugel in der Mitte. Die herabreichenden Schenkel dieser Glasröhre sind mit Quecksilber bis über die Kugel gefüllt. An der Flasche befindet sich eine horizontale Marke, bis zu welcher die Flasche

mit Salzsäure oder Salpetersäure gefüllt ist. Sie ist dann für 15 bis 20 Versuche in Ordnung.

Eine denselben Zweck erreichende Construction ist in Fig. 116 abgebildet. Die grosse Flasche enthält selbst das Quecksilber, und dies wird durch den Druck des entwickelten Gases in die Glasröhre hineingetrieben. Auf dem Quecksilber liegt eine Schicht starker aber nicht rauchender Salzsäure bis zu einem Striche. Man misst die Quecksilbersäule von dem Niveau in der Flasche bis zu der Höhe in der Glasröhre nach Millimetern aus, und erhält so den Druck des Gases. Der Versuch wird in der Art angestellt, dass man die zu untersuchende abgewogene Probe in Filtrirpapier einwickelt, in den Hals der Flasche einsteckt, und dann mit einer Bewegung sowohl das Papierconvolut herunterschiebt, als auch zugleich die Flasche schliesst. Das Quecksilber beginnt sogleich zu steigen, und steigt bis alle kohlensauren Salze zersetzt sind. Es erreicht dann die höchste Höhe und sinkt nachher wegen eintretender Absorption etwas herunter. Die Operation ist ungemein einfach und leicht auszuführen, sowie auch die Zahlen sehr gut abzulesen. Eine Unsicherheit entsteht durch die zunehmende Absorption, für die man wegen der sich ändernden Zusammensetzung der Flüssigkeit keine Rechnung tragen kann. Pinkus empfiehlt, um die Absorption zu vermindern, die Säure mit quarzigem Sande zu vermischen.

Die gehobene Quecksilbersäule ist das Maass des Druckes der Luft im Apparate. Da die Quecksilberröhre gegen den Inhalt der Flasche sehr klein ist, so nimmt man an, das Volum bliebe constant. Unter dieser Voraussetzung ist die Druckhöhe gleich der Spannung der Luft im Apparate. Dieser Druck entsteht aus dem einfachen Barometerdrucke, den die Luft bei Schliessung des Apparates hatte, und dem in demselben Raum comprimirten kohlensauren Gase. Gesetzt, das Luftvolum in der Flasche betrüge 200 CC. und es entwickelten sich aus dem kohlensauren Salze auch 200 CC., so ist der innere Druck gleich 2 Atmosphären, und das Quecksilber muss in der senkrechten Röhre um eine Barometerhöhe steigen. Entwickeln sich nur 100 CC. kohlensaures Gas, so ist der innere Druck 300, wenn der äussere 200 ist. Es verhält sich alsdann $200 : 300 = 760^{mm} : 1140^{mm}$, d. h. der innere Druck ist 1140^{mm}. Ziehen wir davon 760^{mm} ab, so bleiben 380^{mm} als die Steighöhe des Quecksilbers in der Röhre, welche 100 CC. kohlensaures Gas anzeigt. Man ersieht also, dass je kleiner die Flasche ist, desto höher das Quecksilber für eine gleiche Menge kohlensaurer Verbindungen steigen müsste; und dass man bei einem grossen Luftraume in der Flasche durch Vermehrung des Gewichtes der Probe jede beliebige Höhe erreichen kann.

Es sollte nun scheinen, als ob man die Scala sowohl theoretisch aus den eben entwickelten Sätzen, als auch praktisch durch Anwendung verschiedener gewogener Mengen einer kohlensauren Verbindung aufstellen könne. Es lässt sich die Scala jedoch nicht theoretisch feststellen, weil die Absorption ein Hinderniss in den Weg stellt.

Ich habe dieserhalb mehrere Versuche angestellt. 0,5 Grm. reiner kohlensaurer Kalk hob in drei Versuchen die Quecksilbersäule auf 357, 358 und 359^{mm}, also im Mittel auf 358^{mm}. Das Thermometer zeigte 20,3° C. und das Barometer 763^{mm}. Der leere Inhalt der Flasche war 236 CC. Obige 0,5 Grm. kohlensaurer Kalk enthalten 0,22 Grm. Kohlensäure, und diese nehmen bei 0° C. und 760^{mm} einen Raum von 111,86 CC. ein, nach Rose's Tafeln. Corrigirt man erst auf 20,3° Cent.,

so erhält man	118	CC.
Dann auf 763^{mm} corrigirt =	116,3	„
und endlich auf Feuchtigkeit	118,89	„

Der Druck im Apparate verhält sich also zum äusseren = 236 : 236 + 118,89 oder 236 : 354,89 = 763 : 1147.

Ziehen wir 763^{mm} von 1147^{mm} ab, so bleiben Ueberdruck 386^{mm}, während der Versuch 358^{mm} gegeben hat. Es fehlen also 28^{mm}, die auf Rechnung der Absorption und des grösseren Ausdehnungscoefficienten der Kohlensäure gegen Luft kommen.

In ganz gleicher Art fehlten bei 1 Grm. kohlensaurem Kalk 71^{mm} Quecksilberhöhe. Daraus folgt, dass man die Scala nicht theoretisch anfertigen könne. Es bleibt also nur eine praktische Aufstellung übrig.

6. Freie Kohlensäure.

1) In der atmosphärischen Luft.

Zur Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft hat man bisher nur zwei Methoden angewendet, nämlich die von Saussure und Brunner, und eigentliche Zahlenresultate existiren nur von Saussure*). Seine Methode besteht darin, dass man einen Ballon von ungefähr 20 Liter Inhalt luftleer pumpt, dann die zu untersuchende Luft eintreten lässt, Barytwasser hinzubringt, und nun entweder Stunden lang schüttelt oder unter öfterem Schwenken mehrere Tage lang stehen lässt. Der kohlensaure Baryt wird gesammelt, der an den Wänden haftende mit Salzsäure aufgelöst, und nachdem der erste ausgewaschen und in Salzsäure gelöst ist, beide mit schwefelsaurem Natron gefällt und der schwefelsaure Baryt nach dem Gewichte bestimmt, aus welchem man die Kohlensäure berechnet. Beobachtungen und Correctionen über Temperatur und Luftdruck dürfen nicht fehlen.

Die überaus zahlreichen Versuche, die Saussure nach diesem Verfahren angestellt und veröffentlicht hat, sind so übereinstimmend, wie nicht viele, die seitdem gemacht worden sind, und zeugen mindestens für

*) Poggend. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 19, S. 391.

dessen Verlässlichkeit. Als später Brunner*) seine Methode beschrieb, mittelst des Aspirators Luft durch eine Anzahl Röhren zu leiten, welche Absorptionsmittel für Wasser und Kohlensäure enthalten, hat man sich allgemein dieser letzteren zugewendet.

Das Verfahren von Saussure wird in den ausgezeichnetsten Lehrbüchern der Chemie kaum mehr beschrieben, und es finden sich auch keine Zahlenresultate ausser seinen eigenen vor, die nach demselben erhalten worden wären. Die Unbequemlichkeit, einen 20 Liter fassenden Ballon leer zu pumpen, Stunden lang zu schütteln, und noch viele Tage die Absorption abzuwarten, endlich der sehr kostspielige Apparat hatten dieser Methode keinen Eingang verschafft. Gleichwohl existirten auch keine Analysen nach dem mit so vielem Beifalle aufgenommenen Brunner'schen Verfahren, und als Hlasiwetz im Jahre 1856 das Brunner'sche Verfahren zu einer Reihe von Untersuchungen anwenden wollte, fand er die Zahlenresultate unter sich so schwankend und so wenig mit den anerkannten Thatsachen der Wissenschaft in Uebereinstimmung, dass er es als vollkommen unbrauchbar verwerfen musste. Bei genauer Prüfung der einzelnen Theile des Apparates fand er als Hauptfehlerquellen:

1. Dass die Schwefelsäure der Trockenapparate Kohlensäure absorbirt.

2. Dass die Kalilauge, welche die Kohlensäure aufzunehmen bestimmt ist, Sauerstoff absorbirt.

3. Dass die Menge der Kohlensäure viel zu gering ist, um die Wägungen so vieler Glasgefässe, die zusammen eine Oberfläche von 7 Quadratdecimeter haben mögen, sicher erscheinen zu lassen.

Als er an die Stelle der Schwefelsäure Chlorcalcium zur Austrocknung der Luft anwandte, fand er, dass der ozonisirte Sauerstoff der Luft häufig Chlor aus dem Chlorcalcium austrieb, und dass das Gewicht der Chlorcalciumröhren nach dem Versuche oft leichter als vor demselben war, weil eben das Aequivalent des Chlors $4^1/_2$mal so gross als das des Sauerstoffs ist. Als Hlasiwetz mir privatim von diesen Thatsachen Kenntniss gab, theilte ich ihm ein Verfahren mit, was ich eben ausgeführt hatte, mit der Aufforderung, dasselbe zu seinen Zwecken zu gebrauchen. Dies ist denn auch durch Dr. Hugo von Gilm unter Leitung von Hlasiwetz geschehen und in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie der Wissenschaften (Bd. 24, S. 279) mitgetheilt worden.

Das Verfahren besteht darin, dass man atmosphärische Luft vermittelst ausfliessenden Wassers durch eine lange, etwas geneigte Glasröhre, welche ein Gemenge von Aetzkali und Barythydrat im klar filtrirten Zustande enthält, hindurchsaugt, den gebildeten kohlensauren Baryt, ausgewaschen, mit Salzsäure löst, das Chlorbaryum zur Trockne bringt und dann das Chlor nach Zusatz von Glaubersalz mit Zehntel-Silberlösung und chromsaurem Kali bestimmt.

*) Poggend. Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. 24, S. 569.

Der Absorptionsapparat ist in Fig. 117 dargestellt. Das Rohr hat zwei ungleiche Schenkel, welche jedoch so gestellt sind, dass ihre oberen Enden in einer horizontalen Linie liegen.

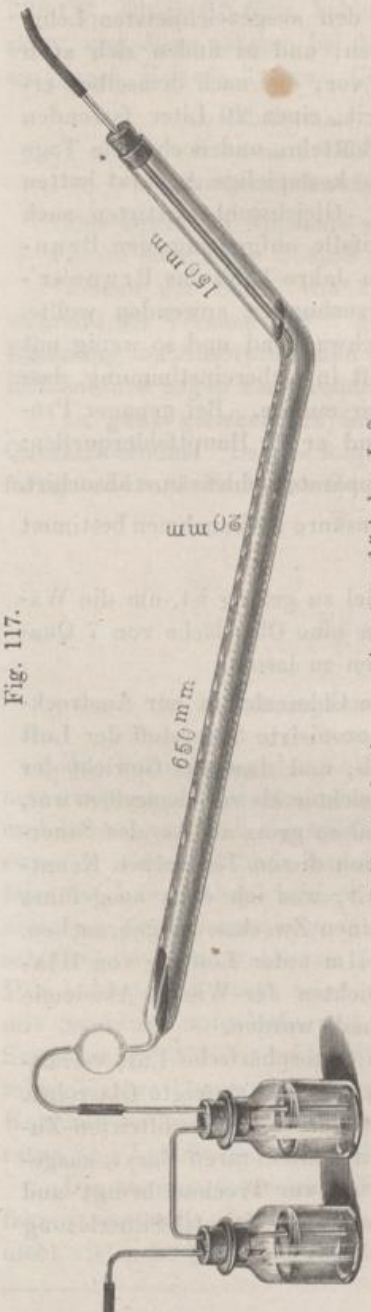


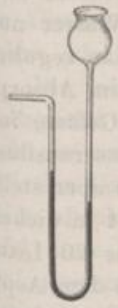
Fig. 117. Kohlensäurebestimmung der atmosphärischen Luft.

Die Luft kommt von der rechten Seite durch eine enge Glasröhre, welche mit ihrer nach oben aufgebogenen Spitze bis in den langen Schenkel reicht. Es steigt die Luft in kleinen Blasen, welche wie eine Perlenschnur ganz regelmässig hintereinander folgen, an dem wenig geneigten Schenkel in die Höhe, so dass die Zeit des Aufsteigens fast eine ganze Minute dauert. Bei der Kleinheit der Blasen ist diese Zeit hinreichend, ihr vollkommen alle Kohlensäure zu entziehen. Aus der Absorptionsröhre tritt die Luft in zwei vorgelegte kleine Woulf'sche Flaschen, welche dieselbe Flüssigkeit wie die Hauptröhre enthalten. Von diesen Flaschen wird bei ruhiger Leitung keine getrübt. Sollte aber auch die der Absorptionsröhre zunächst liegende eine Trübung zeigen, so ist der Versuch doch noch brauchbar, wenn nur die zweite Flasche sich klar hält. An die zweite Flasche ist ein beliebiger Gasometer oder geschlossenes Metallgefäss, welches mit Wasser gefüllt wird, durch eine Kautschukröhre befestigt. Durch Ausfliessen des Wassers entsteht im Inneren des Apparates ein verminderter Druck und die Luft tritt durch die enge Röhre rechter Hand ein. Steht der Apparat in einem Zimmer, so kann man die Luft von aussen durch eine lange Kautschukröhre in das Zimmer leiten und so ohne alle Störung den Versuch zu Ende führen. Das ausfliessende Wasser wird durch eine 5-Literflasche aufgefangen und dadurch sehr genau gemessen, weil diese die Marke als einen Kreisstrich am engen Theile des

Halses tragen. Wenn die Literflasche beinahe voll ist, kann man das Wasser gerade bis an die Marke anlaufen lassen. In jedem Falle kann eine geringere Menge Wasser in der Flasche durch kleinere Messflaschen ausgemessen werden. An den Gasometer bringt man ein kleines Quecksilbermanometer an, welches den inneren negativen Druck gegen den atmosphärischen Druck anzeigt.

Ein solches Manometer (Fig. 118) besteht aus einer zweischenkeligen Glasröhre, deren eines Ende mit dem Inneren des Gasometers, das äussere mit der Luft in Verbindung steht. Man misst den Unterschied der beiden Niveaus in Millimetern aus, und corrigirt damit das Volum des ausgeflossenen Wassers auf den vorhandenen Barometerstand. Ausser der Temperatur wäre noch eine Correction auf Feuchtigkeit zu machen. Die atmosphärische Luft ist nicht mit Wasser gesättigt; sie wird es aber, indem sie in den Apparat tritt, wobei sie sich ausdehnt. Würde man die atmosphärische Luft als ganz trocken annehmen, so würde man zu stark corrigiren. Bis jetzt ist diese Correction noch nicht angebracht worden, weil sie eben sehr schwierig ist. Man könnte die Luft durch eine vorgelegte Chlorcalciumröhre ganz austrocknen und dann die vollständige Feuchtigkeitscorrection anbringen.

Fig. 118.



Manometer.

Die Absorptionsflüssigkeit bereitet man sich in der Art, dass man in ein dünnes Aetzkali Barytkrystalle*) bringt, durch Erwärmen löst, und nun sogleich filtrirt. Da das Aetzkali immer etwas kohlensaures Kali enthält, so entsteht ein Niederschlag von kohlensaurem Baryt, welcher den Vortheil hat, die Flüssigkeiten mit diesem Körper zu sättigen, so dass jede neu gebildete Menge kohlensauren Baryts sich ausscheiden muss.

Nachdem man den Aspirator oder Gasometer mit Wasser, die Röhren und Flaschen mit der Absorptionsflüssigkeit gefüllt hat, versucht man die Dichtigkeit des Apparates, indem man das Kautschukrohr rechter Hand mit einem Quetschhahne schliesst, und Wasser aus dem Aspirator ausfliessen lässt. Es tritt jedenfalls ein Wasserstrahl aus, theils von der Ausdehnung der im Apparate enthaltenen Luft, theils von einem geringen Zusammenschlagen der Wände des Aspirators. Allein dieser Wasserstrahl

*) Die Krystalle des Barythydrats bereitet man sich am leichtesten dadurch, dass man aus möglichst reinem kohlensauren Natron sich Aetznatron verschafft, und dies ohne weitere Concentration mit Glashebern in Flaschen abzieht. Von diesem Aetznatron kann man den alkalimetrischen Werth durch Titriren ermitteln und nun das Aequivalent krystallisirtes Chlorbaryum dafür berechnen. Man bringt eine beliebige Menge dieses Aetznatrons in einem gusseisernen Grapen zum Kochen, setzt dann die berechnete Menge Chlorbaryum zu und kocht auf. Man entfernt das Gefäss vom Feuer und lässt bedeckt absetzen, ohne vollständig abkühlen zu lassen. Sobald die Flüssigkeit klar genug ist, zieht man sie vorsichtig mit reinen Glashebern in weithalsige Flaschen ab. Nach vollständigem Abkühlen setzt die Flüssigkeit eine verhältnissmässig grosse Menge Aetzbaryt ab, welche man auf Trichtern sammelt, etwas abspritzt und dann, wenn eine solche vorhanden ist, auf der Centrifugalmaschine trocken schwingt.

muss bald schwächer werden, dann in Tröpfeln übergehen und auf einmal aufhören. Fliesst ununterbrochen Wasser aus, so ist der Apparat undicht. Man sucht diese Stelle, indem man vom Aspirator aus die einzelnen Kautschukröhren von aussen zukneift, wodurch der weitere Theil des Apparates abgeschnitten wird. Man findet so, ob die Undichtheit an den Korken der Flaschen, an den Kautschukröhrenverbindungen oder im Aspirator selbst liegt. Sobald der Apparat dicht ist, bemerkt man die Zeit des Anfangs des Versuches, den Barometerstand und später die Temperatur des ausfliessenden Wassers. Die Temperatur der Luft hat keinen Einfluss, weil sie sich im Apparate mit der Temperatur des Wassers und der Wände ins Gleichgewicht stellt, und das ausfliessende Wasser nur von dem Volum der Luft im Aspirator selbst abhängig ist. Man regulirt den Ausfluss des Wassers so, dass nur einzelne kleine Blasen im Absorptionsrohre aufsteigen, und dass keine Flüssigkeit aus einem Gefässe ins andere übergerissen werde. Bei den ersten 2 bis 3 Litern Wasserausfluss bemerkt man kaum eine Trübung in der Barytflüssigkeit, dann aber stellt sie sich ein und nimmt rasch zu, so dass der kohlensaure Baryt in dicken Flocken in der Flüssigkeit schwimmt. Man lässt mindestens 20 Liter Luft durchgehen, ehe man den Versuch beendigt. Wenn die dem Aspirator zunächst stehende kleine Flasche ganz klar geblieben ist, so kann man sicher sein, dass alle Kohlensäure in der Röhre absorbirt worden ist. Man bereitet sich nun ein kleines Filtrum aus gut durchlassendem Papiere vor, und befreit etwas destillirtes Wasser durch Kochen von aller Kohlensäure. Auch ist es zweckmässig, dieses Waschwasser durch Schütteln mit kohlensaurem Baryt mit diesem Körper zu sättigen, um jede Lösungskraft auf diesen Körper zu beseitigen. Man löst nun den Absorptionsapparat ab, giesst erst den Inhalt der ersten Flasche, wenn sie trübe ist (sonst nicht), auf das Filtrum, dann den Inhalt der Absorptionsröhre aus dem schwanenhalsartig gebogenen Ende. Die Gefässe spült man mit dem ausgekochten noch heissen Wasser aus und bringt die Waschflüssigkeiten auf das Filtrum. Den Niederschlag wäscht man ebenfalls mit heissem Wasser rasch aus, indem man den Trichter in den Zwischenzeiten mit einer Glasplatte bedeckt hält. Wenn dies zur Genüge geschehen ist, giesst man eine sehr dünne und erwärmte Salzsäure, welche beim Verdunsten in einem Platintiegel nichts hinterlässt, in die Absorptionsröhre, um den noch festhaftenden kohlensauren Baryt zu lösen; diese Waschflüssigkeit giesst man auf dasselbe Filtrum, nachdem man eine Platin- oder Porzellanschale unter den Trichter gesetzt hat. Der kohlensaure Baryt löst sich leicht unter Aufbrausen auf und filtrirt als Chlorbaryum in die untergesetzte Schale. Man süsst mit heissem Wasser aus, bis die abfliessende Flüssigkeit mit Silberlösung keine Reaction mehr giebt. Das saure Chlorbaryum verdampft man zur Trockne, wobei jeder Verlust durch Spritzen sorgfältig zu vermeiden ist. Wasserbad ist das sicherste. Auch kann man mit einem Nürnberger Nachtlicht diese Operation sehr sicher ausführen, wobei die Flamme etwas entfernt sein muss. Stellt man die

Platinschale auf ein enges und dickes Drahtnetz, so entsteht ebenfalls bei einer kleinen Weingeistflamme kein Kochen. Die eingetrocknete Masse muss etwas stärker erhitzt werden, um jede Spur freier Säure auszutreiben. Man löst nun das Chlorbaryum in einem Becherglase auf, zersetzt es durch tropfenweise zugesetzte Lösung von reinem schwefelsauren Natron, bis dies in einem kleinen Ueberschusse vorhanden ist. Man setzt nun chromsaures Kali zu, und titrirt das Chlor mit Zehntel-Silberlösung. Wenn man das Chlorbaryum nicht durch schwefelsaures Natron zersetzt, so müsste man es ganz durch chromsaures Kali zersetzen, wobei sich hellgelber chromsaurer Baryt bildet, der zwar auch die Austitrirung nicht verhindert, aber doch mehr stört, als der ganz weisse schwefelsaure Baryt.

Die verbrauchten Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung mit 0,0022 multiplicirt geben die Kohlensäure in Grammen. Diese verwandelt man nach der ersten vorgedruckten Tafel (Seite 490) in Cubikcentimeter von normalen Constanten, d. h. 0° Cent. und 760^{mm} Druck. Um diese Operation abzukürzen, ist in der zweiten, diesem Paragraphen vorgedruckten Tafel diese Verwandlung schon für die ersten neun ganzen Zahlen des Zahlensystems voraus ausgeführt. Man berechnet also damit die Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung direct in Cubikcentimeter kohlensaures Gas von 0° Cent. und 760^{mm} Luftdruck. Die durchgesaugte Luft ist ebenfalls auf diese Constanten reducirt worden, und indem man das Volum der Kohlensäure in das der Luft + Kohlensäure dividirt, erhält man das procentische Volumverhältniss der Kohlensäure in der Luft selbst.

Nach diesem Verfahren wurden von Herrn Hugo von Gilm 19 Kohlensäurebestimmungen gemacht, welche zwischen 3,82 bis zu 4,58 Volumtheilen auf 10000 Volumtheile Luft sich bewegen, und im Mittel 4,15 Volum CO_2 auf 10000 Luft ergaben, eine Zahl, die mitten in den Saussure'schen Angaben liegt. Die Uebereinstimmung dicht hintereinander vorgenommener Versuche ist wirklich überraschend, und es scheint hiermit ein sehr leichtes und ganz zuverlässiges Verfahren gegeben.

Es sei mir erlaubt, zwei von mir nach demselben Principe ausgeführte Versuche anzuführen, von denen der erste im Juli 1856 stattfand.

In acht Messungen waren 40294 CC. Wasser ausgeflossen. Der mittlere Druck im Aspirator betrug 761,7^{mm} Barometerstand weniger 25,7^{mm} des Manometers, also 736^{mm}; die mittlere Temperatur betrug 14,4° Cent.

Das aus dem kohlensauren Baryt erhaltene Chlorbaryum war = 18,9 CC. Zehntel-Silberlösung gefunden worden.

Die Berechnung stellt sich nun so:

Die 40294 CC. Luft auf 760^{mm} corrigirt sind $= \frac{40294 \cdot 736}{760} = 39021$ CC.

Diese von 14,4° Cent. auf 0° corrigirt sind = 37068 CC. von normalen Constanten.

Die 18,9 CC. Zehntel-Silberlösung sind $= 18{,}9 \times 0{,}0022 = 0{,}04158$ Grm. Kohlensäure und diese nehmen ein Volum von 21,142 CC. von normalen Constanten ein. Da diese Kohlensäure in der Luft enthalten war, so muss sie noch dazu addirt werden, und die Luft betrug 37089,142 CC. Wollen wir nun die Volumen CO_2 in 10000 messen, so haben wir:

$$37089{,}142 : 21{,}142 = 10000 : x$$

$$x = \frac{211420}{37089{,}142} = 5{,}7.$$

Demnach enthielt die Luft 5,7 Volum Kohlensäure in 10000 Volumen, eine Zahl, die ebenfalls bei Saussure vorkommt, jedoch schon zu den höheren gehört. Die Luft war nicht vom freien Felde genommen, sondern der Versuch in einem Hofe mitten in der Stadt Coblenz angestellt.

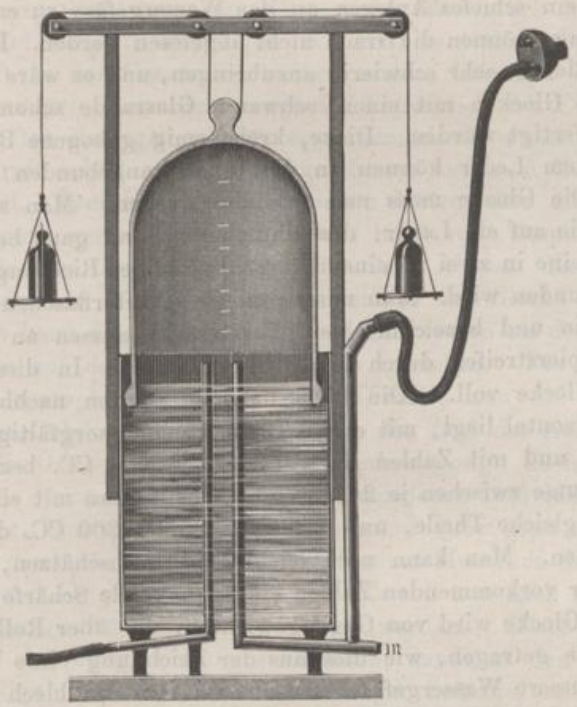
Bei einem zweiten, einen Monat später angestellten Versuche wurden für 20000 CC. Luft von normalen Constanten 9 CC. Zehntel-Silberlösung = 10,068 CC. Kohlensäure erhalten. Dies giebt 5,03 Theile auf 10000.

2) In ausgeathmeter Luft.

Die Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure kann leicht in den Kreis maassanalytischer Operationen gezogen werden, da man eine sehr genaue Bestimmung der Kohlensäure in der Silbermethode hat. Es kann hier vorausgeschickt werden, dass die Respirationsliteratur ungemein reich und vollständig ist, und dass die Versuche von Scharling, Andral und Gavarret, Regnault und Reiset, Vierordt, Valentin und Anderen in wissenschaftlicher Beziehung fast nichts zu wünschen übrig lassen. Sie bestimmen ebensowohl die ganze Menge der in einer gewissen Zeit ausgeathmeten Kohlensäure, als auch den procentischen Antheil dieser Luft an Kohlensäure. Alle diese Beobachter arbeiten mit sehr complicirten und kostspieligen Apparaten. Es kommt jedoch hierauf gar nichts an, wenn es sich darum handelt, feststehende unbezweifelte Thatsachen für die Wissenschaft zu gewinnen. Anders stellt sich jedoch die Frage, wenn in einzelnen Fällen zu physiologischen oder pathologischen Zwecken aus der Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure Nutzen gezogen werden soll. Es kann nicht jedem Arzte, welcher solche Fragen stellen will, zugemuthet werden, solche kostbare Apparate anzuschaffen, und es schien wünschenswerth, einfache, leicht zu handhabende und doch sicher arbeitende Instrumente zu solchen Zwecken zu besitzen. Bei den hierüber angestellten Versuchen stellte es sich vorerst als unzweifelhaft heraus, dass es nicht möglich ist, die Luft, sowie sie aus den Lungen kommt, ohne Weiteres durch die Absorptionsapparate circuliren zu lassen. Der durch den Widerstand der Flüssigkeit veranlasste Druck bringt bei dem Ausathmenden ein so unnatürliches und unbehagliches Gefühl hervor, dass

man diesen Versuchen, wenigstens in Rücksicht auf die Menge der ausgeathmeten Luft, nicht das geringste Zutrauen schenken könnte. Sodann ist die Absorption der mit einem permanenten Gas stark verdünnten Kohlensäure so langsam, dass bei der grossen Menge der ausgeathmeten Luft dieselbe nicht lange genug in den Apparaten verweilen kann, sondern von der nachfolgenden fortgedrängt wird, ehe sie ihre Kohlensäure abgegeben hat. Als vier mit Kali-Baryt gefüllte Absorptionsflaschen hintereinander gestellt wurden, zeigte die letzte noch bedeutende Fällungen. Bei einer noch grösseren Anzahl war der Widerstand gar nicht mehr zu überwinden. In einem im Gleichgewichte schwebenden Respirometer (Fig. 119)

Fig. 119.



Respirometer.

athmete ich in einem Zuge 3300 bis 3600 CC. Luft aus, und füllte bei ruhigem Athmen einen Gasometer von 47 Liter Inhalt in vier Minuten. Es würde dies auf die Stunde 705 Liter Luft betragen. Solche Mengen können allerdings nicht binnen einer Stunde durch Apparate von noch handlichen Dimensionen durchgetrieben werden. Es stellte sich also als nothwendig heraus, die Messung der ausgeathmeten Luft und ihre Analyse zu trennen. Was nun die Messung betrifft, so könnten wir diesen Theil den Physiologen und Aerzten überlassen. Da jedoch diese Apparate sehr selten vorkommen, so dürfte eine Anleitung zu ihrer

Construction und ihrem Gebrauch nicht ungern von Manchem gesehen werden. Ein solches Instrument, welches auch den Namen Respirometer trägt, weil man die Capacität der Lungen damit messen kann, ist ein im Gleichgewicht schwebender Gasometer (Fig. 119) mit graduirter Glocke. Der Haupttheil ist eine möglichst cylindrische Glocke von Glas mit einem starken Knopf an der Spitze. Sie muss stark von Glas sein. Erst wenn man diese Glocke besitzt, beginnt man mit der Zurichtung des Apparates, da alle anderen Theile sich nach Maass herstellen lassen. Der Durchmesser der Glocke kann 220 bis 250^{mm} sein, und ihre Höhe 400 bis 450^{mm}. Diese Glocke muss an ihrem unteren Rande mit Blei beschwert werden, weil sie sonst nicht stabil schwimmt, sondern umzuschlagen droht, was sich durch ein schiefes Anlegen an das Wassergefäss zu erkennen giebt. In dieser Lage können die Grade nicht abgelesen werden. Diese Beschwerung mit Blei ist sehr schwierig anzubringen, und es wäre zu wünschen, dass solche Glocken mit einem schweren Glasrande schon in der Glashütte angefertigt würden. Dicke, kreisförmig gebogene Bleiplatten mit untergelegtem Leder können an die Glocke angebunden oder gekittet werden. Die Glocke muss nun graduirt werden. Man stürzt sie um, und setzt sie auf ein Lager, dass ihr oberer Rand ganz horizontal liegt, was durch eine in zwei zu einander rechtwinkligen Richtungen aufgelegte Libelle gefunden wird. Man misst nun ganze Literflaschen Wasser sorgfältig hinein und bezeichnet den Wasserstand aussen an einem aufgeklebten Papierstreifen durch einen Bleistiftstrich. In dieser Art misst man die Glocke voll. Die Bleistiftstriche werden nachher, wenn die Glocke horizontal liegt, mit einem Diamantgriffel sorgfältig auf das Glas übertragen und mit Zahlen nach Tausenden von CC. bezeichnet. Die Zwischenräume zwischen je 2 Tausenden theilt man mit einem Zirkel in 10 oder 5 gleiche Theile, und hat so 100 oder 200 CC. direct auf der Glocke stehen. Man kann noch leicht 10 CC. abschätzen, was bei den grossen hier vorkommenden Zahlen eine genügende Schärfe giebt.

Diese Glocke wird von Gegengewichten, die über Rollen gehen, in dem Gerüste getragen, wie dies aus der Zeichnung ohne Weiteres klar ist. Das äussere Wassergefäss wird aus starkem Zinkblech gemacht, und hat an der vorderen und hinteren Seite ein eingekittetes schmales, aber so langes Fenster als das Gefäss selbst hoch ist, um den Stand des Wassers in der Glocke beobachten zu können. Da die Glocke an zwei Schnüren hängt, so kann sie sich nicht drehen, und die darauf geschriebenen Striche und Zahlen bleiben immer zwischen den Glasfenstern. Die Zu- und Ableitungsröhren gehen in der Mitte durch den Boden. Die Einathmungsröhre soll mindestens 20^{mm} weit sein. Der unter dem Boden befindliche Theil neigt sich nach aussen, und ist bei *m* mit einem Korke oder einer aufgeschraubten Kappe geschlossen, um übergetretenes und durch Einathmen condensirtes Wasser, so wie auch nach jedem Versuche die Luft selbst wieder herauslassen zu können, ohne das Mundstück abzulösen. Die zweite oder Auslassröhre kann 10^{mm} Durchmesser haben. Sie

wird gebraucht, wenn man die im Gasometer enthaltene Luft durch einen Absorptionsapparat gehen lassen will; sonst ist diese Röhre verschlossen.

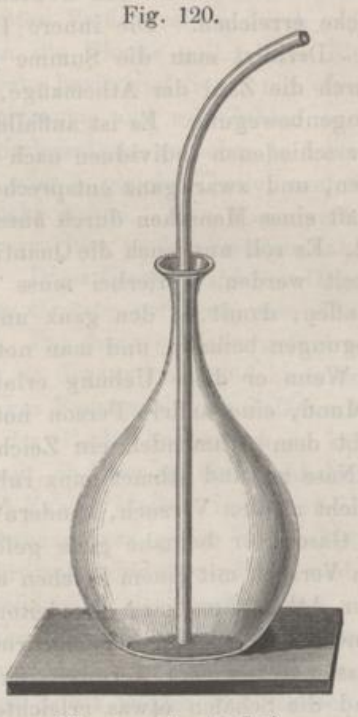
Wenn man den Stopfen bei *m* löst, so sinkt die Glocke herunter, falls sie noch ein kleines Uebergewicht über die Gegengewichte hat. Dies soll jedoch nur sehr klein sein, um dem Ausathmenden keinen Widerstand zu leisten. An dem weiten Rohre ist ein langes Stück Kautschukrohr von gleichem Durchmesser befestigt, an dessen Ende sich ein Mundstück mit zwei Ventilen befindet. Die Ventile bestehen aus schief liegenden Kautschukplättchen, und der lichte Durchmesser der Ventile ist mindestens dem der ganzen Röhre gleich. Das eine Ventil lässt Luft ein, das andere aus, so dass wenn eine Person das Mundstück in den Mund nimmt und die Nase mit den Fingern schliesst, sie nothwendig alle ausgeathmete Luft in den Gasometer treiben muss. Um hier jeden Widerstand zu beseitigen, kann man auch im Augenblick des Einathmens in den Respirometer die Gegengewichte etwas vermehren, wodurch die Glocke etwas Steigkraft erhält, und die ausgeathmete Luft vom Munde weggenommen wird. Zunächst wird mit diesem Instrumente die Grösse der Lungenbewegung gemessen, indem man 4 bis 5 volle Inspirationen mit aller Kraft in den Gasometer austreibt. Beim Ablesen des Gasometers muss das sperrende Wasser in und ausserhalb der Glocke gleich hoch stehen. Man kann dies jedesmal leicht durch Ziehen an den Gewichten oder Drücken auf den Knopf der Glocke erreichen. Die innere Luft hat alsdann atmosphärische Spannung. Dividirt man die Summe der ausgeathmeten Cubikcentimeter Luft durch die Zahl der Athemzüge, so erhält man die Grösse der cubischen Lungenbewegung. Es ist auffallend, wie sich schon durch diese Zahlen die verschiedenen Individuen nach Geschlecht, Alter, Musculatur unterscheiden, und zwar ganz entsprechend der Ansicht, die man von der Körperkraft eines Menschen durch äussere Anschauung und Umgang gewonnen hat. Es soll nun auch die Quantität der normal ausgeathmeten Luft ermittelt werden. Hierbei muss der Ausathmende sich einige Uebung verschaffen, damit er den ganz ungezwungenen Rhythmus seiner Athembewegungen beihalte, und man notire die ersten Versuche lieber gar nicht. Wenn er diese Uebung erlangt hat, nimmt er das Mundstück in den Mund, eine andere Person notirt den Stand einer Secundenuhr und giebt dem Athmenden ein Zeichen, dass er beginnen soll. Er hält nun die Nase zu, und athmet ganz ruhig, was am besten erreicht wird, wenn er nicht an den Versuch, sondern an ganz andere Dinge denkt. Sobald der Gasometer beinahe ganz gefüllt ist, unterbricht die leitende Person den Versuch mit einem Zeichen und mit Notirung der Zeit. Die Anzahl der Athemzüge kann die leitende Person ebenfalls zählen, indem der Gasometer bei jedem Athemzuge ruckweise aufsteigt. Man lässt nun den Gasometer wieder heruntersinken, indem man den Stopfen bei *m* löst und die Schalen etwas erleichtert, und der Versuch kann beliebig oft wiederholt werden. Man erfährt so

die ganze Quantität der Luft, welche ein Mensch in einer gegebenen Zeit ausathmet.

Um den Kohlensäuregehalt dieser Luft zu bestimmen, schliesst man die Einathmungsröhre durch eine Klemme ab, oder man knickt das elastische Rohr scharf um, wodurch es sich von selbst luftdicht schliesst, und befestigt den Absorptionsapparat (Fig. 117, S. 502) an die dünnere Röhre des Gasometers, beschwert den Kopf der Glocke mit Gewichten und drückt die Luft durch den Absorptionsapparat hindurch. Die Spannung der inneren Luft erkennt man an dem Unterschiede der beiden Wasserniveaus. Es lässt sich auch das kleine Manometer (Fig. 118) auf dieser Ausblasungsröhre anbringen, wodurch man die Spannung der inneren Luft über die äussere in Millimetern von Quecksilber ablesen kann. Die Ablesung der durchgetriebenen Luft geschieht an der Glocke selbst, und die Bestimmung des kohlensauren Baryts durch Silber wie oben bei der atmosphärischen Luft beschrieben worden ist. Damit die Flüssigkeit im Gasometer selbst keine Luft absorbire, ist es zweckmässig, den Gasometer vorher mit ausgeathmeter Luft gefüllt stehen zu lassen. Auch wendet man als sperrende Flüssigkeit eine Salzlösung an, etwa von Kochsalz, Chlorcalcium, Chlorzink, welche Salzlösungen wenig Kohlensäure absorbiren.

Wenn man auf die Messung der ganzen Summe der ausgeathmeten Luft verzichtet, und nur den procentischen Gehalt an Kohlensäure ermitteln will, so kann man mit einem viel kleineren Apparate zum Ziele kommen.

Fig. 120.



Für ausgeathmete Luft.

Man bediene sich zu diesem Zwecke einer Literflasche, welche mit ausgeathmeter Luft gefüllt wird. Diese Flasche ist leer (Fig. 120) und wird durch eine weite Glasröhre mit Luft gefüllt. Man sorge dafür, dass der neben der Einathmungsröhre befindliche freie Raum des Halses der Flasche keinen grösseren Querschnitt als die Röhre selbst habe, indem man diese dick genug wählt. Man nimmt das freie Ende der Röhre in den Mund und athmet stark in die Flasche, während man beim Einathmen die Röhre einen Augenblick aus dem Munde nimmt. Die ausgeathmete Luft verdrängt die in der Flasche enthaltene Luft vom Boden anfangend nach oben, und wenn gleich hier eine Vermischung stattfindet, so muss doch bald, da die neu hinzukommende Luft wieder ausgeathmet

ist, die Flasche mit dieser Luft vollkommen gefüllt sein. Zweckmässig ist es, die Flasche verkehrt, mit der Oeffnung nach unten, zu halten, weil alsdann das condensirte Wasser von selbst abfliesst. Während man die Einathmungsröhre auszieht, bläst man noch stark in die Flasche, so dass beständig ein Strom Luft zum Halse hinaus geht. Im selben Augenblicke, wo man die Einathmungsröhre entfernt, setzt man die mit Kali-Baryt gefüllte Glasröhre (Fig. 121), die mit einem die Flasche genau schliessenden Korkstopfen und am anderen Ende mit einem Kautschukrohr und Quetschhahn versehen ist, auf die Flasche und schliesst so die innere Luft vollkommen ab. Oeffnet man nun den Quetschhahn an dieser Röhre, so fliesst etwas Absorptionsflüssigkeit in die Flasche und trübt sich im Augenblick. Durch diese Absorption entsteht in der Flasche eine Luftverdünnung, und bei einer zweiten Oeffnung des Quetschhahns strömt die Absorptionsflüssigkeit im Strahle in die Flasche. Durch Umschwenken und Stehenlassen bewirkt man in kurzer Zeit eine vollständige Absorption der Kohlensäure, und da die Flasche hermetisch verschlossen ist, kann man den Versuch jede beliebige Zeit stehen lassen. Bei genügendem Schütteln ist die Absorption in $^1/_4$ Stunde zuverlässig beendigt, und man kann zur Bestimmung des kohlensauren Baryts übergehen. Man bereitet sich ein kleines Filtrum auf einem mit einer Glasplatte zu bedeckenden Trichter vor, giesst den Inhalt der Flasche auf dieses Filtrum, spült mit heissem, frisch ausgekochtem Wasser nach und süsst vollständig aus, bis die ablaufende Flüssigkeit rothes Lackmuspapier nicht mehr bläut. Man löst nun den kohlensauren Baryt in Salzsäure auf, filtrirt und verfährt wie oben bei der atmosphärischen Luft. Es ist nun wohl der Mühe werth, bei einem neuen und so sehr abgekürzten Verfahren einige wirkliche Versuche zu registriren.

Fig. 121.



Kali-Barytröhre.

Eine vollgeathmete Flasche fasste 970 CC. und zeigte beim Abschliessen 19° Cent. bei 752 Millim. Barometerstand. Corrigiren wir die 970 CC. von 19° C. auf 0° C., so geben sie 906,5 CC. und von 752 Millim. auf 760 Millim. 897 CC.

Der kohlensaure Baryt in Chlorbaryum verwandelt und mit schwefelsaurem Natron im Ueberschusse zersetzt, gebrauchte 27,4 CC. Zehntel-Silberlösung. Diese entsprechen $27{,}4 \times 0{,}0022 = 0{,}06028$ Grm. Kohlensäure, und diese nehmen ein Volum von 30,651 CC. ein.

Nun ist $897 : 30{,}65 = 100 : 3{,}42$.

Die ausgeathmete Luft enthielt also 3,42 Proc. kohlensaures Gas.

Bei einem zweiten Versuche mit derselben Flasche wurden 27,3 CC. Zehntel-Silberlösung, also fast ganz dieselbe Menge, gebraucht.

Eine Flasche, welche genau bis an den Stopfen 1000 CC. enthielt, gab bei 750^{mm} Bar. und 20° Cent. eine Menge kohlensauren Baryt, wel-

cher durch 30,15 CC. Zehntel-Silberlösung gemessen war. Nach Anbringung aller Correctionen berechnet sich die Kohlensäure zu 3,67 Proc. des Volums der Luft, sehr nahe mit den ersten Versuchen übereinstimmend.

Wenn man die ausgeathmete Kohlensäure kleiner Thiere bestimmen will, so kann man sich dazu leicht einen passenden Apparat verschaffen. Es giebt Luftpumpen-Glocken mit zwei gegenüberstehenden Tubuli, deren man sich zum Durchschlagen des elektrischen Funkens durch Gasarten und das Vacuum bedient. Eine solche auf einem geschliffenen Glasteller stehende Glocke (Fig. 122) nimmt das Thier sammt seiner Nahrung auf. An den einen Tubulus (rechts) befestigt man eine mit Kalk-Glaubersalz

Fig. 122.



Respiration kleiner Thiere.

gefüllte Glasröhre, um alle Kohlensäure der atmosphärischen Luft aufzunehmen. An die andere Seite befestigt man den unter Fig. 117 beschriebenen Absorptionsapparat, und diesen setzt man mit einem Aspirator in Verbindung. Man kann zu diesem Zwecke den Respirometer aus Fig. 119 anwenden, indem man das engere Kautschukrohr anlegt, das weitere aber verschliesst, und die Schalen mit schwereren Gewichten belastet, wodurch er zum Aspirator wird.

Da die Bestimmung der Kohlensäure nach diesen Methoden so ungemein scharf ist, so liessen sich eine Menge interessanter Fragen noch einmal an dieselben stellen, z. B. die Bestimmung der ausgeathmeten Kohlensäure von Insecten, Larven, von reifen Früchten, von Pflanzen bei Nacht etc., und es dürfte nicht schwer fallen, mit Beibehaltung des Princips leicht die Apparate zu den einzelnen Zwecken passend zu machen.

Pettenkofer's Verfahren.

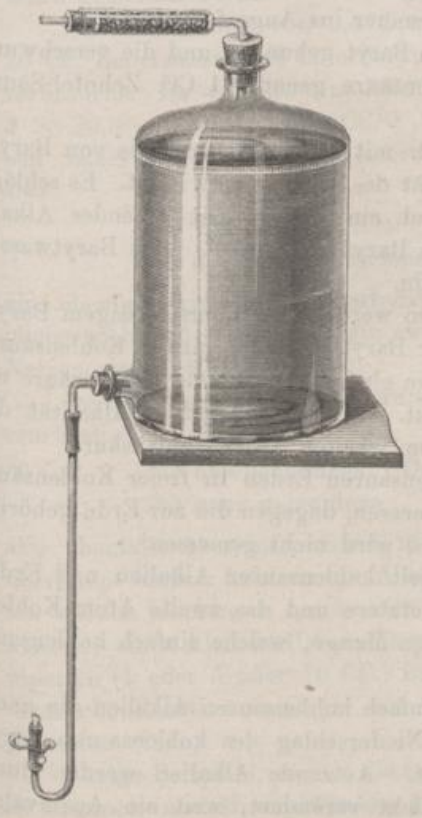
Wenn man die Absorption durch gemessene Mengen eines titrirten Barytwassers ausgeführt hat, so kann man auch den Rest des Baryts nach **Pettenkofer** mit $^1/_{10}$ Kleesäure zurückmessen.

Das Eigenthümliche an Pettenkofer's Methode ist die Art der Rückmessung des nicht gesättigten Baryts. Er bedient sich dazu des Curcumapapieres, welches in folgender Weise dargestellt wird.

Ganze Curcumaknollen werden mit einem reinen aber nicht starken Weingeist warm ausgezogen und die klare Flüssigkeit abgegossen. Sie kann ziemlich concentrirt sein. Man schneidet nun sehr weisses und etwas dickes Filtrirpapier in lange Streifen von 100^{mm} Breite und zieht diese, mit einer Pincette gefasst, durch die auf einen flachen Teller ausgegossene Curcumatinctur, lässt etwas abtropfen, und hängt zum Trocknen auf vorher aufgespannte Bindfäden auf. Es soll dies in einem dunklen Raume geschehen, weil der Farbstoff am Lichte verändert wird. Man kann diese Arbeit am Abend vornehmen. Die getrockneten Papierstreifen zerschneidet man in kleinere Stücke und bewahrt sie in einer flachen Blechdose auf, um sie zugleich gegen Licht und ammoniakalische Dämpfe zu schützen.

Die Rückmessung geschieht nun in folgender Weise.

Fig. 123.



Aufbewahrung von Barytwasser zum Füllen von Pipetten.

Man stellt sich eine $^1/_{10}$ Oxalsäure, aus 6,3 Grm. krystallisirter Säure zum Liter gelöst, dar und bewahrt diese ebenfalls in undurchsichtigen Gefässen. Zuerst hat man den Werth der Barytlösung festzustellen. Man lässt 5 oder 10 CC. Barytwasser aus der Flasche, Fig. 123, in eine Pipette aufsteigen, dann $^1/_{10}$ Oxalsäure aus der Bürette zufliessen und beobachtet, ob ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen auf dem Curcumapapier noch einen braunen Flecken macht. Wenn die Sättigung schon weit vorgeschritten ist, so entsteht nur mehr ein bräunlich gefärbter Ring um die erste Grenze des Tropfens. Der Farbstoff der Curcuma ist etwas harziger Natur und dadurch nicht sogleich in der Flüssigkeit löslich. Es wird durch den Tropfen eine Filtration in das umstehende Papier bewirkt, und aller noch gelöster Baryt geht durch den Rand des Tropfens hindurch. Dadurch wird die Wirkung auf einen sehr schmalen Ring con-

centrirt und ungemein verstärkt, und hierauf gründet sich die Empfindlichkeit und Genauigkeit der Methode. Die Uebereinstimmung der Zahlen ist sehr gross. Sobald der aufgesetzte Tropfen keinen bräunlichen Rand mehr auf dem Curcumapapiere erzeugt, ist die Messung vollendet.

Man gebraucht nur eine Pipette und immer dieselbe und giebt nur mehrere Füllungen derselben Pipette, wenn man grössere Mengen Barytwasser nöthig hat.

Bei der ersten Prüfung des Barytwassers hat man öfter tüpfeln müssen und dadurch etwas von der Substanz verbraucht. Um nun den Titer schärfer zu haben, pipettirt man noch einmal dieselbe Menge Barytwasser ab, lässt gleich nahezu dieselbe Menge Säure, die ermittelt worden ist, einfliessen und kann dann den letzten halben Cubikcentimeter mit der grössten Schärfe anwenden. Den gefundenen Titer bemerkt man auf der Flasche und kann den ganzen Inhalt danach verbrauchen, weil Zutritt von Kohlensäure nicht stattfinden kann.

Wir müssen nun die Beziehungen des Barytwassers zu den möglicherweise vorkommenden Fällen genauer ins Auge fassen.

1) Freie Kohlensäure wird vom Baryt gebunden und die verschwundene Alkalität entspricht der Kohlensäure genau. 1 CC. Zehntel-Säure = 0,0022 Grm. CO_2.

2) Einfach kohlensaure Alkalien mit einem Ueberschuss von Barytwasser versetzt verändern die Alkalität des Barytwassers nicht. Es schlägt sich kohlensaurer Baryt nieder und ein Aequivalent ätzendes Alkali, welches ebenso stark wirkt wie der Baryt, wird frei. Das Barytwasser muss im Ueberschusse vorhanden sein.

3) Doppelt kohlensaure Alkalien werden von überschüssigem Barytwasser in der Art zersetzt, dass der Baryt mit dem ganzen Kohlensäuregehalte niederfällt, aber nur für die einfach gebundene Kohlensäure ein Aequivalent Alkali in Freiheit setzt. Die verschwundene Alkalität des Barytwassers entspricht also nur dem zweiten Atom Kohlensäure.

4) In einer Lösung von kohlensauren Erden in freier Kohlensäure wird letztere durch Barytwasser gemessen, dagegen die zur Erde gehörige Kohlensäure fällt mit ihr nieder und wird nicht gemessen.

5) In einer Lösung von doppelt kohlensauren Alkalien und Erden in freier Kohlensäure wird diese letztere und das zweite Atom Kohlensäure gemessen, aber nicht diejenige Menge, welche einfach kohlensaure Verbindungen bildet.

6) Chlorbaryum nimmt bei einfach kohlensauren Alkalien die ganze Alkalität weg, indem sie an den Niederschlag des kohlensauren Baryts übergeht, welcher nicht löslich ist. Aetzende Alkalien werden durch Chlorbaryum in ihrer Alkalität nicht verändert, weil ein Aequivalent Baryt in Freiheit gesetzt wird. Da nun aber auch einfach kohlensaure Alkalien durch Barytwasser nicht gemessen werden, so kann man in allen Fällen, wo kohlensaure Alkalien vorhanden sind, dieselben durch

Chlorbaryum wegnehmen, und muss das auch thun, weil man nur die Kohlensäure bestimmen will; ätzende Alkalien können überhaupt nicht vorhanden sein, wo freie Kohlensäure gemessen werden soll.

Der Beweis für obige Sätze wird durch die Versuche gegeben.

10 CC. Barytwasser, welche = 30,8 CC. $^1/_{10}$-Salpetersäure waren, erhielten einen Zusatz von 10 CC. $^1/_{10}$-kohlensaurem Natron, und zeigten nun 30,85 CC. $^1/_{10}$ NO_5.

0,2 Grm. krystallisirtes doppelt kohlensaures Natron wurden in kaltem Wasser gelöst und dazu 10 CC. Barytwasser (= 30,8 CC. $^1/_{10}$ NO_5) und Chlorbaryum gesetzt, dann der Ueberschuss des Barytwassers = 7,2 CC. $^1/_{10}$-NO_5 gefunden. Es war also eine Menge an Baryt durch Kohlensäure gesättigt worden, welche durch 30,8 — 7,2 = 23,6 CC. $^1/_{10}$-NO_5 gemessen ist. Diese mit 0,0084 (= $^1/_{10000}$ At. doppelt kohlensaures Natron) multiplicirt geben 0,19824 Grm. dieses Salzes, statt 0,2 Grm

Nun wurden 0,2 Grm. desselben Salzes alkalimetrisch mit $^1/_{10}$-NO_5 gemessen und dazu 23,8 CC. verbraucht. Die nahe Gleichheit der beiden Zahlen 23,6 und 23,8 zeigt, dass wir es hier mit einem Bicarbonat zu thun haben, und dass von dem Barytwasser nur die Hälfte der Kohlensäure gemessen wird.

Bei Anwendung von 0,4 Grm. doppelt kohlensauren Natrons und 20 CC. Barytwasser mit Chlorbaryum wurden 15,2 CC. $^1/_{10}$-NO_5 dagegen verbraucht. Es war also eine Menge Barytwasser gesättigt, welche durch $2 \times 30{,}8 - 15{,}2 = 46{,}4$ CC. $^1/_{10}$-NO_5 gemessen ist. 0,4 Grm. desselben Salzes direct gemessen erforderten 47,5 CC. $^1/_{10}$-NO_5. Wir haben also

für die halbgebundene CO_2	46,4 CC.	$^1/_{10}$-NO_5
für die ganz gebundene „	47,5 „	„

also ebenfalls wieder das Bicarbonat. Die erste Zahl mit 0,0084 multiplicirt giebt 0,38976 Grm., die zweite 0,399 Grm. doppelt kohlensaures Natron statt 0,400 Grm.

In ganz gleicher Weise wurden bei 0,4 Grm. doppelt kohlensaurem Kali

für halbgebundene CO_2 . .	39,8 CC.	$^1/_{10}$-NO_5
für ganz gebundene „ . .	39,6 „	„

also ebenfalls übereinstimmend mit der Voraussetzung gefunden. Da überhaupt einfach kohlensaure Alkalien mit Curcumapapier nicht gemessen werden können, so hat man in allen Fällen, wo solche vorhanden sein können, einen kleinen Ueberschuss von Chlorbaryum, dann so viel Vollpipetten (1 oder 5 oder 10 CC.) Barytwasser zuzusetzen, bis eine starke alkalische Reaction entsteht, welche dann durch Zehntel-Säure zurückgemessen wird.

Einige Beispiele werden die Leichtigkeit der Kohlensäurebestimmung in Brunnen- und Mineralwässern zeigen.

5 CC. Barytwasser waren = 16,3 CC. $^1/_{10}$-NO_5.

100 CC. Brunnenwasser mit Chlorbaryum und 5 CC. Barytwasser versetzt erforderten in zwei Versuchen

1) 11,4 CC. $^1/_{10}$-NO_5
2) 11,5 „ „

Mittel 11,45 CC. $^1/_{10}$ NO_5

Es waren also gesättigt

16,3 — 11,45 = 4,85 CC. $^1/_{10}$ NO_5, und diese geben
4,85 × 0,0022 = 0,01067 Grm. CO_2 oder 0,1067 Grm. CO_2 im Liter.

50 CC. Roisdorfer Mineralwasser wurden aus einer Pipette in ein Gemenge von Chlorbaryum und 4 Pipetten Barytwasser hineingelassen, etwas erhitzt und dann zurückgemessen. Es wurden 12,1 CC. $^1/_{10}$ NO_5 verbraucht; diese von 4 × 16,3 = 65,2 CC abgezogen lassen 53,1 CC. $^1/_{10}$ NO_5, welche 0,11682 Grm. CO_2 entsprechen, oder 1,1682 Grm. freie und halbgebundene Kohlensäure im Liter dieses Wassers, wie es in Krügen verschickt wird.

Statt der von Pettenkofer empfohlenen Kleesäure ziehe ich in vielen Fällen eine gleich starke Salpetersäure vor, und zwar aus den Gründen, weil kein Niederschlag von der Säure entsteht, der Tropfen also nur die zu messende Kohlensäure als kohlensauren Baryt enthält und dadurch viel durchsichtiger ist, weil die Salpetersäure durch Licht nicht verändert wird, wie die Kleesäure, und endlich weil die austitrirte Flüssigkeit noch gewichtsanalytisch verwendet werden kann, wenn man den Niederschlag auf einem Filtrum sammelt, heiss auswäscht und nach dem Verbrennen des Filtrums zu Asche wägt. Der gewogene kohlensaure Baryt giebt wegen seines hohen Atomgewichtes eine genaue Bestimmung der Kohlensäure, und in jedem Falle eine mögliche Controle der Maassanalyse.

Die Zehntel-Salpetersäure stellt man auf richtig bereitete Zehntel-Kleesäure, indem man dieselbe Menge Barytwasser mit beiden Säuren ausmisst und nun entweder die Salpetersäure gleich stellt, oder durch Anwendung eines Factors in Zehntel-Säure umrechnet.

3) Bestimmung der freien Kohlensäure in einer Flüssigkeit mit Spannung.

Hat man die Aufgabe, die ganze Menge der Kohlensäure in einer mit Druck übersättigten Flüssigkeit zu bestimmen, so darf man den Stopfen nicht lösen, weil sonst ein Theil der Kohlensäure entweichen würde. Dieser Fall kann vorkommen bei künstlichen Mineralwassern, bei Champagner, bei gegohrenem Bier, Sodawasser etc. Man muss in diesem Falle den Kork, womit die Flasche verschlossen ist, in einer Weise durchbohren, dass keine Spur des Gases entweichen kann.

Es giebt im Handel solche Hähne, welche dazu dienen, den Champagner aus liegender Flasche ohne Verlust von Kohlensäure bis zu Ende auslaufen zu lassen. Sie bestehen aus einer unten spitz auslaufenden und geschlossenen Messingröhre, welche oben mit einem gewöhnlichen Hahn versehen ist, und deren unteres hohles Ende aussen mit einem darüber gelötheten Drahte in Gestalt eines Stopfenziehers eine steil steigende Schraube vorstellt. Man bohrt die etwas befettete Röhre mit starkem Druck durch den Kork, bis die am unteren Ende zwischen den Schraubengängen befindlichen kleinen Löcher in den Hohlraum der Flasche durchgedrungen sind. Der Hahn bleibt bis dahin geschlossen und wird erst langsam geöffnet, wenn derselbe mit der Absorptionsvorrichtung in Verbindung gesetzt ist. Durch sehr vorsichtiges Drehen kann man die Gasentwickelung soweit mässigen, dass vollkommene Verschluckung stattfindet. Bei den hier ansehnlich grossen Mengen von Kohlensäure würde sich die Absorption in Chlorcalcium-Ammoniak, Kochen und Bestimmen des kohlensauren Kalkes, nach Gewicht oder alkalimetrisch, empfehlen, weil dabei keine Austrocknung des Gases nothwendig ist. Man kann hierbei die sich freiwillig entwickelnde Kohlensäure getrennt von der durch Kochen entwickelten bestimmen, indem man nach Aufhören der freiwilligen Entwicklung den Hahn schliesst und eine neue Absorptionsflasche vorlegt und dann durch Kochen die Entwicklung vollendet. Man erhält so zwei Portionen von kohlensaurem Kalk, deren blosse Gewichtsbestimmung nach Verbrennen des Filters das Resultat giebt. Es ist für einen überflüssigen Umweg zu halten, aus diesem kohlensauren Kalk die Kohlensäure durch die Verlustmethode zu bestimmen oder denselben in Chlorcalcium zu verwandeln und das Chlor mit Silber zu bestimmen.

Fig. 124.



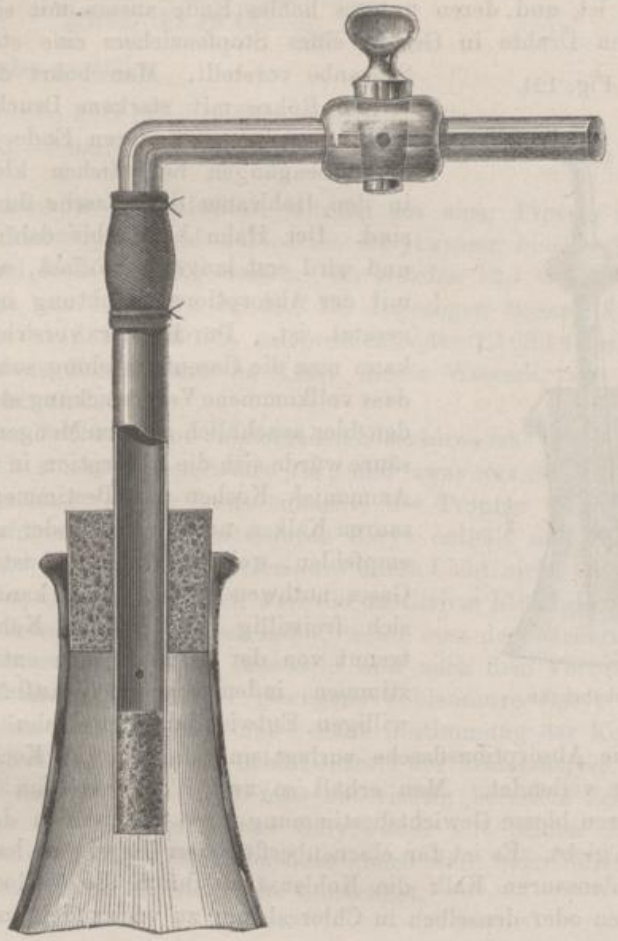
Einbohrhahn.

Eine denselben Dienst leistende Vorrichtung ist von Rochleder*) angegeben worden. Sie besteht in einem aussen und innen recht cylindrischen Korkbohrer, der sehr scharf geschliffen und etwas eingefettet sein muss, um ein cylindrisches Stück Kork herauszubohren, was aber dicht schliessend im Bohrer stecken bleibt. Etwas höher von unten als der Kork lang ist, befindet sich eine Oeffnung in dem Korkbohrer, und sobald diese in den Hohlraum der Flasche eintritt, kann das Gas durch dieselbe entweichen. Es würde hier eine sehr stürmische Gasentwick-

*) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 20.

lung eintreten, wenn man dieselbe nicht durch einen Glashahn mässigte, der bei Rochleder nicht angebracht ist. Im Falle man keinen Hahn

Fig. 125.



Korkbohrer zur Kohlensäurebestimmung.

mit hohler Schraube besitzt, kann man jeden Korkbohrer zu diesem Zwecke, obwohl weniger sicher, anwenden.

Analyse der Mineralwasser.

§. 193. Sehr grosse Hülfe bietet die Maassanalyse bei den Gewichtsbestimmungen der Bestandtheile der Mineralwasser. Der Zweck einer Mineralwasser-Analyse besteht wesentlich darin, dass man aus der Zusammensetzung desselben seine muthmaassliche Wirkung auf den Körper erschliessen könne. Es ist unzweifelhaft, dass von den vielen Bestandtheilen der natürlichen Mineralwasser nur eine gewisse Anzahl zur Beurtheilung dient, und dass in den vollständigen Analysen eine grosse Menge Stoffe, die nur in unendlich kleinen Mengen oder gar als Spuren aufgeführt werden, durchaus ohne allen Werth für den Arzt sind. Es kommt noch hinzu, dass mehrere derselben in den Mineralwassern selbst gar nicht und auch in den Sintern und Mutterlaugen nur in kleinen Mengen aufgefunden werden, und dass ihre Mengen aus einem anderen daneben vorkommenden Stoffe erschlossen werden. Wenn man erwägt, dass die nachherige Entdeckung von Arsenik in den Quellen von Rippoldsau, Wiesbaden und anderen weder auf die Beurtheilung des Wassers durch den Arzt, noch selbst auf die Aengstlichkeit des Patienten den allergeringsten Einfluss gehabt hat, so wird man zugeben, dass die Aufführung und Bestimmung von so wirkungslosen Stoffen wie Kieselerde, Thonerde, Fluor, Bor, Phosphorsäure und ähnlichen sowohl für den Arzt als den Patienten ohne alle Bedeutung sind. Die Quellen bringen eben Spuren von allen Stoffen mit sich, die sie bei ihrem Laufe in der Erde zu berühren Gelegenheit hatten. Man kann deshalb die Mineralwasser-Analyse unter zwei verschiedenen Gesichtspunkten auffassen, erstlich aus dem praktischen, wenn die wichtigen und wesentlichen Bestandtheile derselben dem Gewichte nach bestimmt werden, und zweitens aus dem chemischen, wenn, wie dies bisher zu geschehen pflegte, alle Bestandtheile bestimmt und die unbestimmbaren nur als Spuren aufgeführt werden. Ein wissenschaftliches Interesse ist selbst hieran nicht geknüpft, denn es ist eben gar nichts daran gelegen, ob zu den vielen als Seltenheiten vorkommenden Stoffen noch ein neuer, bisher noch nicht aufgefundener kam, selbst wenn es Platin oder Palladium wäre. Man pflegt deshalb auch jetzt schon bei der vollständigen Analyse die Aufsuchung der unbestimmbaren Stoffe einer ganz besondern von der Analyse getrennten Arbeit zu überweisen. Diese Aufsuchung der Minima ist zwar eine sehr mühsame, den ganzen Scharfsinn des Chemikers in Anspruch nehmende, aber nichtsdestoweniger fast immer eine ganz nutzlose Arbeit, wenn in der Analyse neben den Gewichtsbestimmungen ein ganzer Schweif von „Spuren“ zum Prunke aufgeführt werden kann.

Die natürlichen Mineralwasser zerfallen ihrer Zusammensetzung nach in zwei grosse Classen, nämlich 1) die alkalischen und 2) die salinischen. Der bezeichnende Bestandtheil der ersten Classe ist kohlensaures Natron,

der der zweiten Classe Kochsalz ohne kohlensaures Natron. Die alkalischen Mineralwasser enthalten neben dem kohlensauren Natron noch schwefelsaures Natron und Kochsalz und in Kohlensäure gelöste Kalkerde, Bittererde, Eisenoxydul.

Die salinischen Mineralwasser enthalten neben Kochsalz noch Chlorcalcium, Chlormagnesium und in Kohlensäure gelöste Kalkerde, Bittererde, Eisenoxydul, wie die ersten. Die Bitterwasser enthalten als wesentlichen Bestandtheil schwefelsaure Bittererde.

Kieselerde, Thonerde, Kali, Fluorcalcium, schwefelsaurer Baryt und Strontian und andere sind im Wasser gelöst, kommen in beiden Classen vor und bedingen weder einen Unterschied noch eine Qualität des Mineralwassers.

Die Analyse beider Arten von Mineralwasser ist verschieden, wenn man sie ohne Weiteres als solche angreift. Die alkalischen sind leichter zu analysiren, weil durch blosses Vertreiben der Kohlensäure die Alkalisalze und Erdsalze von einander getrennt werden. Es scheiden sich nämlich die in Wasser löslichen drei Natronsalze von den unlöslichen kohlensauren Erdsalzen.

Bei den salinischen findet dies durch Kochen nicht statt. Ich habe jedoch schon vor vielen Jahren (s. Rose's analytische Chemie. 3. Aufl. 1834. 2. Thl. S. 563) die Methode eingeführt, die salinischen Mineralwasser durch einen gewogenen Zusatz von reinem kohlensauren Natron in alkalische zu verwandeln. Alsdann ist der Gang der Analyse für beide vollkommen gleich.

Bevor wir in das Einzelne eingehen, will ich noch anführen, dass sämmtliche Bestandtheile des Mineralwassers am besten auf Volum von Wasser und nicht auf Gewicht reducirt werden. Es erleichtert dies die Arbeit wesentlich. Ganze- und Halbe-Liter-Flaschen und Pipetten wird jeder Chemiker jetzt sicher besitzen. Mit welcher Leichtigkeit man ein ganzes oder halbes Liter Mineralwasser abmessen kann gegen eine Wägung, wird jeder mit diesen Arbeiten Vertraute gern zugeben. Da man ausserdem das specifische Gewicht des Wassers einmal bestimmt, so ist dadurch auch das absolute Gewicht gegeben. Die meisten Mineralwasser unterscheiden sich jedoch in ihrem specifischen Gewichte nur sehr unbedeutend von destillirtem Wasser, so dass ein Cubikcentimeter und ein Gramm fast gleichbedeutend sind. Wären sie es jedoch auch nicht, sondern das Volum vom Gewicht so verschieden, wie ein Liter Meerwasser von einem Kilogramm Meerwasser, so bleibt die Volumbestimmung eine vollkommene und absolute Bestimmung einer messbaren Grösse. Zudem werden ja auch die Mineralwasser nur dem Volum nach genossen und niemals gewogen, wodurch auch dieser Grund nicht Platz greifen kann. Bei sehr concentrirten Flüssigkeiten, wie Mutterlaugen, mag die Gewichtsbestimmung beibehalten werden.

Man pflegt die Bestandtheile der Mineralwasser ziemlich allgemein auf 10000 Thle. Mineralwasser zu reduciren. Als solche Theile nehmen

wir Cubikcentimeter und nicht Grammen, aus den eben entwickelten Gründen. Die Zahl 10000 hat sich als sehr bequem herausgestellt, weil dabei die Hauptbestandtheile, wie Kochsalz, kohlensaures und schwefelsaures Natron, kohlensaurer Kalk, als ganze Zahlen auftreten, welche sich dem Gedächtniss leichter als Decimalen einprägen. Sonst hat man auch vielfach die Analysen in Granen im Pfunde ausgedrückt, und es sind sogar in Liebig's Handwörterbuch der Chemie alle Analysen in dieser Art aufgeführt. Wie unzweckmässig dieses Verfahren ist, geht schon daraus hervor, dass bei der Einführung des Zollpfundes zu 500 Grammen, wobei das Verhältniss des Granes zum Pfunde ein ganz anderes geworden ist, alle diese Analysen umgerechnet werden müssen, wenn sie nicht geradezu als falsch erscheinen sollen. Die auf 10000 Thle. berechneten Analysen behalten immer ihr richtiges Verständniss und beziehen die Gramme auf 20 Zollpfund. Um die auf das Pfund in Granen berechneten Analysen auf 10000 Theile zu reduciren, damit sie mit anderen Analysen vergleichbar werden, kann man sich der folgenden kleinen Tafel bedienen. Das alte Pfund zu 16 Unzen enthält $16 \times 480 = 7680$ Grane; 1 Gran ist also $^1/_{7680}$ Pfund. Nach dem Satze $^1/_{7680} = \frac{x}{10000}$ ist $x = \frac{10000}{7680} = 1{,}302$.

Wir haben also:

Grane im Pfund.	Gramme in 10000 CC.
1	1,302
2	2,604
3	3,906
4	5,208
5	6,510
6	7,812
7	9,114
8	10,416
9	11,718

und umgekehrt für Liebhaber des alten Systems sind:

Gramme in 10000 CC.	Grane im Pfund.
1	0,768
2	1,536
3	2,304
4	3,072
5	3,840
6	4,608
7	5,376
8	6,144
9	6,912

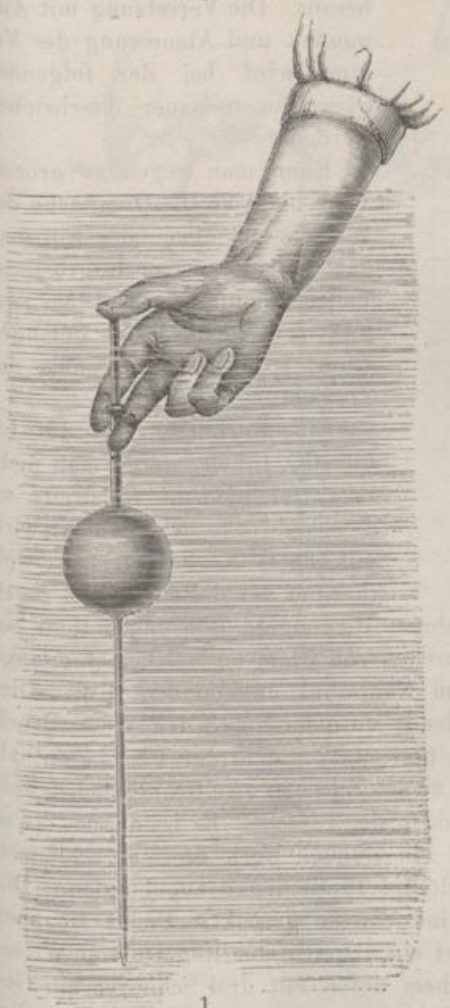
1) Bestimmung der gesammten, der gebundenen und freien Kohlensäure.

Diese Bestimmung geschieht nach den im vorigen Capitel gegebenen Darstellungen. Die ganze Menge der Kohlensäure wird am besten nach Gewicht bestimmt, indem man 150 bis 200 CC. Mineralwasser in eine mit kohlensäurefreiem Ammoniak und Chlorcalcium bereits versehene Flasche einfliessen lässt, zum Kochen erhitzt, vom Niederschlag abfiltrirt, und den ausgewaschenen Niederschlag sammt Filtrum in einen Kohlensäurebestimmungsapparat (z. B. Fig. 109 S. 493) bringt, und mit Salzsäure die Kohlensäure austreibt und ihr Gewicht bestimmt. Das Verfahren ist einfacher, als wenn man den kohlensauren Kalk mit titrirter Salpetersäure und Kali ausmisst. Eine Wägung giebt das Gewicht der gesammten Kohlensäure. Die Summe der freien und halb gebundenen Kohlensäure wird am besten nach Pettenkofer's Verfahren (S. 514) bestimmt. Die Differenz beider Zahlen giebt die ganz gebundene Kohlensäure, und da diese gleich der halb gebundenen ist, so findet man die freie, wenn man die ganz gebundene zweimal von der Gesammtsumme abzieht. Die Summe der gebundenen Kohlensäure kann man auch direct mit einer neuen Portion des Mineralwassers, etwa 250 CC., durch Titriren bestimmen. Man setzt Lackmustinctur zu und übersättigt etwas mit Zehntel-Salpetersäure aus der Bürette, kocht dann alle Kohlensäure weg und bestimmt die nicht gesättigte Säure mit Zehntel-Kalilösung. 1 CC. Zehntel-Salpetersäure = 0,0022 Grm. CO_2.

Es wäre nun noch über das Fassen des Mineralwassers an der Quelle zu sagen.

Ich bediene mich zu dieser Operation des nebenstehenden Apparates, Fig. 126. Eine kugelförmige Pipette, welche bis an eine Marke 300 bis 500 CC. fasst und mit destillirtem Wasser ausgewogen ist, wird mit dem Daumen oben geschlossen und unter die Oberfläche des Mineralwassers geführt. Dann zieht man den Daumen weg und lässt das Wasser von unten eindringen, während oben die Luftblasen entweichen. Man lässt die Pipette ganz voll werden, zieht sie heraus und lässt bis an den Strich ablaufen. Nun hält man die Spitze der Pipette in die mit Ammoniak und Chlorcalcium versehene Flasche unter die Oberfläche dieser Flüssigkeit, und lässt durch Oeffnen des oberen Endes das Mineralwasser auslaufen. Es entsteht sogleich ein bedeutender Niederschlag von kohlensaurem Kalk, welcher sich bis zur Untersuchung zu Hause vollkommen abgesetzt hat. Man erwärmt die Flasche noch einmal in heissem Wasser, lässt abkühlen und bringt den Niederschlag auf ein Filtrum. Die fernere Behandlung ist schon oben beschrieben.

Fig. 126.



$\frac{1}{5}$

Fassen der Mineralwässer.

In Ermangelung einer passenden Pipette kann man das Wasser in jede beliebige, nicht abgemessene Flasche mit Hülfe einer Vorrichtung einlaufen lassen, welche ich im Jahre 1834 *) angegeben habe (Fig. 127 a. f. S.). Eine Kochflasche wird mit einer kurzen, weiten Einlaufröhre, die bis nahe auf den Boden der Flasche geht, und einer engen Luftröhre, die bis über das Wasser geht, beide in einem Korke passend befestigt, versehen. Verschliesst man nun mit dem Daumen der rechten Hand die Einlaufröhre und taucht unter, so kann man durch Lüften des Daumens beliebig viel Wasser in die Flasche einlaufen

*) Annal. d. Pharm. Bd. 11, S. 231.

lassen. Dies sieht man ganz deutlich, weil die Luft ohne Blasenwerfen entweicht. Sobald die Flasche bis nahe an den Hals gefüllt ist, schliesst man die Röhre wieder und zieht heraus. Die Versetzung mit Ammoniak und Abmessung des Volums wird bei der folgenden Operation genauer beschrieben werden.

Fig. 127.



Fassen der Mineralwässer.

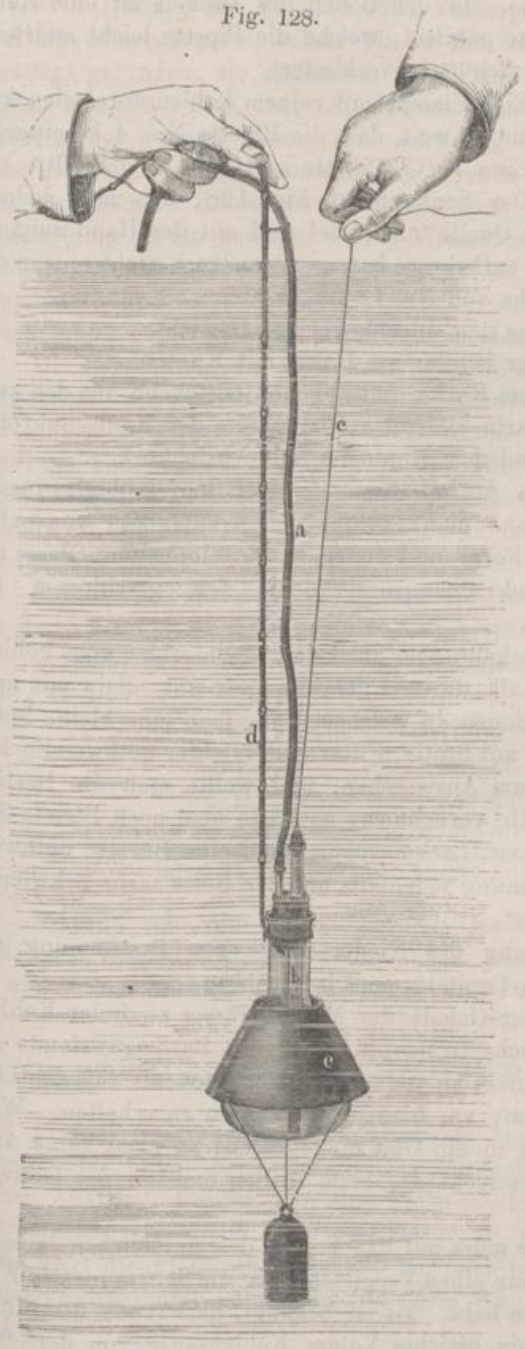
Kann man wegen zu grosser Tiefe nicht an die Oberfläche des Wassers gelangen oder will man das Wasser aus noch grösseren Tiefen schöpfen, zu welchen man nicht mit dem Arme gelangen kann, so bediene ich mich der Vorrichtung Fig. 128.

Eine Kochflasche von 400 bis 500 CC. Inhalt, deren man mehrere von gleicher Halsweite zu diesem Zwecke sich aussucht, wird mit einem Korke versehen, welcher auf alle diese Flaschen passt. Dieser Kork ist zweifach durchbohrt. Die engere Bohrung enthält ein kürzeres, oben herausragendes Röhrchen von Glas, an welches eine lange und enge Röhre *a* aus vulcanisirtem Kautschuk angebunden wird. Dieselbe muss starke Wände haben, damit sie nicht durch den Wasserdruck zusammengedrückt werde. Sie ist bestimmt, die in der Flasche enthaltene Luft über Wasser entweichen zu lassen. Ein zweites möglichst weites Rohr *b* geht beinahe auf den Boden der Flasche. Es ist aussen etwas gerundet und ausgeweitet, damit ein dünner Kork dasselbe schliessen kann. An diesen Kork ist der dünne Bindfaden *c* angebunden. Die Flasche wird an einer Schnur *d* ins Wasser gesenkt. Damit sie aber untergehe und sich gerade halte, ist ein abgestutzter Kegel *e* von Weissblech darüber geschoben, an welchem unten mit drei Schnüren ein Gewicht befestigt ist. Die Schnur *d* mit Schlinge geht um den Hals der Flasche, an welchem diese versenkt wird. Macht man vom Halse der Flasche an in die Schnur *d* Knoten von $^1/_2$ Fuss Entfernung, so kann man die Tiefe des Einflusses unter dem Wasserspiegel in Maass angeben.

Das Füllen dieser Flasche geschieht in der folgenden Art: Man schiebt den Blechkegel mit dem Gewicht über die Flasche, befestigt den Bindfaden *d* mit der Schlinge an deren Hals und setzt dann den Kork mit seinem Zubehör fest auf die Flasche. Nun lässt man den Bindfaden *d* und die Kautschukröhre *a* durch die linke Hand gleiten und hält in der rechten lose den an den Kork der Röhre *b* gebundenen dünnen Faden *c*. Wenn das Gewicht den Boden des Brunnens berührt oder über-

haupt die Vorrichtung tief genug gekommen ist, zieht man mit einem leichten Ruck den Stopfen von der Röhre *b* ab. Es dringt alsdann das Wasser ein und füllt die Flasche vollständig.

Fig. 128.



Fassen vom Boden der Quelle.

Man zieht den Kork ab, giesst einige Güsse Wasser ab und pipettirt genau 10 oder 20 CC. Ammoniak dazu, verstopft die Flasche und markirt aussen mit einem Bleistiftstrich auf einem Papierstreifen die Höhe des Flüssigkeitsmeniscus, wenn die Flasche horizontal steht.

Diese Füllungen gehen sehr leicht, und der ganze Apparat dazu ist zusammenlegbar und transportabel.

Man füllt in der gleichen Art die übrigen Flaschen, welche man bei sich hat.

Da man sich dieser Apparate meistens nur auf Reisen bedient, so ist es wichtig, alle Utensilien dazu in einem Kasten vereinigt zu haben. Dieselben sind:

1. Vier bis fünf Kochflaschen von etwa 20 bis 22^{mm} weitem Halse und 400 bis 500 CC. Inhalt.

2. Eine Pipette von 300 bis 400 CC. Inhalt in einem blechernen Futteral, Fig. 129. Ohne dies Futteral würde man sich möglicherweise in der Lage sehen, an Ort und Stelle, nach gemachter Reise, nicht operiren

zu können. Die schiefen Seiten des Futterals sind mit mehrfachen durchbrochenen und ausgeschnittenen Papierringen belegt, damit die Pipette weich ruhe. In den Boden des Deckels ist eine Kautschukplatte gekittet, welche die Pipette leicht andrückt und jedes Schütteln verhindert.

Fig. 129.



Grosse Pipette in Reisefutteral.

3. Eine Flasche mit reinem kohlensäurefreien Ammoniak und so weit, dass die Pipette Nro. 4 hineingeht.

4. Eine 10 CC.Pipette in 10tel CC. getheilt.

5. Der Senkapparat Fig. 128, den man jedoch, wenn die Quelle nicht tief und mit der Hand zugänglich ist, entbehren kann. Derselbe besteht ausser der Kochflasche von Nr. 1:

a. aus dem Blechkegel mit Gewicht,

b. der Schnur am Halse, mit Knoten,

c. dem Korke und Zubehör, bestehend aus den zwei darin sitzenden Glasröhren, der Kautschukröhre und dem Bindfaden mit Abziehkork.

Zum Aufbewahren der gefällten trüben Flüssigkeiten kann man gewöhnliche Arzneigläser von cylindrischer Form und sogenanntem doppelten Glase mit Kork und Champagnerknoten fest geschlossen gebrauchen.

Man kann aber auch den Niederschlag vom kohlensauren Kalk durch Filtration getrennt allein mit nach Hause nehmen, in welchem Falle man eine kleine Spirituslampe mit Stativ, Filter und Trichter nothwendig hat, sowie destillirtes Wasser zum Auswaschen; und wollte man die Bestimmung sogleich an der Quelle vornehmen, so hätte man noch titrirte Salpetersäure und Kaliflüssigkeit, Lackmuspapier und eine Bürette nothwendig, da die Gewichtsbestimmung jedenfalls auf der Reise mehr Schwierigkeiten bereitet.

Die fernere Behandlung der Niederschläge zur Bestimmung der Kohlensäure ist im vorigen Capitel genau beschrieben.

Im Allgemeinen ist der Gehalt der Mineralwässer an freier Kohlensäure eine sehr veränderliche Grösse, welche vom Barometerstande abhängt und eigentlich gar nicht so viele Mühe werth ist als sich die Chemiker damit gegeben haben, um haarscharfe Zahlen zu erhalten. Wird das Wasser versendet oder in ein Glas eingegossen, so passt keine Analyse mehr, und dennoch geschieht das erste in den meisten, das letzte in allen Fällen.

Die freie Kohlensäure muss auf das Volum des natürlichen Wassers berechnet werden, damit man einen Vergleich über die Sättigung des Wassers mit kohlensaurem Gase habe. Es ist bekannt, dass reines destillirtes Wasser etwas mehr als sein gleiches Volum Kohlensäure von derselben Temperatur und normalem Barometerstand aufnimmt. Henry giebt 1,08

und Saussure 1,06 Volum an. Bunsen*) giebt für 8° C. 1,2809; für 9° C. 1,2311; für 10° C. 1,1847; für 11° C. 1,1416; für 12° C. 1,1018; für 13° C. 1,0653; für 14° C. 1,0321 Volumprocente an. Ich habe bis jetzt alle Mineralwasser, welche bis an die Oberfläche Gasblasen treiben, gesättigt gefunden, sie enthielten zum Theil noch etwas mehr, als obige Zahlen besagen. Dies darf jedoch nicht wundern, weil die Absorptionsversuche mit reinem Wasser sehr schwierig sind und dabei leicht Unsicherheiten vorkommen können. Der Versuch der Bestimmung der wirklich vorhandenen Kohlensäure ist in jedem Falle viel sicherer, als die Feststellung, ob ein gewisses Volum Wasser unter gegebenen Umständen absolut mit kohlensaurem Gase gesättigt sei. Bei den kalten, sprudelnden Säuerlingen ist jedenfalls die Angabe, dass sie nach ihrer äusseren Erscheinung gesättigt seien, schon sehr bezeichnend.

Die Berechnung der Kohlensäurevolume aus den Grammen geschieht umgekehrt, wie in den Rose'schen Tafeln das Gewicht aus dem reducirten Volum berechnet wird. Es steht durch genaue Versuche fest, dass 1000 CC. kohlensaures Gas bei 0° R. und 760^{mm} Barometerstand 1,96663 Grm. wiegen. Danach nimmt bei denselben Normalverhältnissen das Gramm an kohlensaurem Gas die S. 490 in der Tabelle angegebenen Volumina ein.

Mit dieser Tabelle berechnet man die Gramme des kohlensauren Gases durch eine einfache Addition in Cubikcentimeter.

Gesetzt, es wären 21,76 Grm. Kohlensäure in Volume zu verwandeln, so ist

20	Grm.	=	10169,6	CC.
1	„	=	508,48	„
0,7	„	=	355,936	„
0,06	„	=	30,5088	„
also 21,76	Grm.	=	11064,5248	CC.

Dividirt man nun diese CC. durch das Volum des Wassers, in CC. oder Grm. ausgedrückt, so erhält man die Angabe, dass ein Volum Wasser so viel Volum kohlensaures Gas bei 0° und 760^{mm} Bar. enthalte.

Bestimmungen der festen Bestandtheile.

1) Jede Analyse eines Mineralwassers enthält eine Bestimmung der Summe der festen Bestandtheile zur Controle der nachherigen eigentlichen Analyse. Besitzt man eine Platinschale von ungefähr 100 Millim. Durchmesser, so dient diese am besten zu einer solchen Bestimmung. Man wägt die Platinschale genau, nachdem man sie eben aus der Chlorcalciumglocke herausgenommen hat. Die Wage muss vorher gleichschwe-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 93, S. 20.

bend gemacht sein. Das Gewicht der Schale notirt man im Kasten der Wage selbt. Man giebt nun mit einer 100 CC Pipette dieses Maass von Wasser hinein. Fasst die Schale diese Menge nicht, so nimmt man nur 50 CC. zuerst, und fügt nachher, wenn diese Menge beinahe verdunstet ist, noch einmal 50 CC. hinzu. Das Verdampfen des Wassers muss ohne Kochen und Spritzen geschehen. Am sichersten nimmt man gleich im Anfang ein Wasserbad, indem man die Platinschale auf den Rand eines passenden Gefässes setzt. Auch kann man eine entfernte kleine Weingeist- oder Gasflamme, ein Nürnberger Nachtlicht oder einen warmen Trockenraum dazu benutzen. Wenn die Masse trocken geworden ist, lässt man sie noch eine Zeit lang an demselben Orte stehen und erhitzt sie dann über einer Weingeistflamme etwas stärker, jedoch nicht zum Glühen. Wenn die Salzmasse noch feucht ist, entsteht leicht Verlust durch Spritzen.

Die heisse Schale setzt man unter die Chlorcalciumglocke, lässt sie abkühlen und wägt sie dann mit dem Inhalt genau aus. Durch Abzug der Schale erhält man den Inhalt in Grammen. Man macht gern diese Operation noch einmal, um aus der Uebereinstimmung der Zahlen einen Anhaltepunkt für die Zuverlässigkeit derselben zu erhalten.

Nach diesem Verfahren kann man aus 100 CC. Wasser die Summe der festen Bestandtheile mit grösserer Schärfe bestimmen, als man sonst bei viel grösseren Mengen Wasser im Stande war; denn erstlich kann man die schärfste analytische Wage anwenden und hat gar keine Verluste zu befürchten. Es ist ganz unmöglich, die in einer grösseren Porzellanschale eingeengten Stoffe in eine kleinere Schale ohne Verluste zu übertragen, da die kohlensauren Erden fest anhaften und durch ihre weisse Farbe nicht wahrgenommen werden, und ebenso unmöglich ist es, in einer Porzellanschale, deren Gewicht das des Inhaltes viele hundert Mal übersteigt, die Gewichtsbestimmung selbst vorzunehmen.

Beim Eindampfen der kohlensaures Natron und Bittererde haltigen Mineralwasser bildet sich ein Doppelsalz von beiden Bestandtheilen, welches durch Wasser nicht zerstört wird, sondern es löst sich Bittererde auf und kohlensaures Natron bleibt im Rückstande zurück. Das Filtrat reagirt unendlich lange alkalisch. Dieses Doppelsalz wird durch Glühen zerstört, so dass nur kohlensaures Natron sich auszieht und reine Bittererde übrig bleibt. Da man nun nicht leicht eine Platinschale besitzt, welche gross genug ist, ein oder zwei Liter Mineralwasser darin abzudampfen, und dann am Ende noch eine solche Schale schwer zum Glühen zu bringen ist, so muss das Glühen in einer kleineren Platinschale geschehen. Um dies möglich zu machen, muss man während des Abdampfens die Bildung eines Niederschlages verhindern, welcher von der Porzellanschale nicht leicht zu entfernen ist.

Man dampft also das Mineralwasser in einer Porzellanschale ein, nachdem man es vorher mit Ameisensäure versetzt hat, wodurch sich nun kein Niederschlag bildet. Wenn es ein kleines Volum angenommen hat,

bringt man es in eine kleine Platinschale und dampft zur Trockne ein und zerstört zuletzt die Ameisensäure durch Glühen in der bedeckten Schale. Dadurch wird reine Bittererde ausgeschieden, und das kohlensaure Natron wird allein ausgewaschen.

Die Ameisensäure hat vor der sonst wohl angewendeten Essigsäure den Vorzug, dass ihre Salze beim Verbrennen keine Kohle geben, und man auf diese Weise den Inhalt einer grossen Porzellanschale ohne Verlust in eine kleine Platinschale bringen kann. Man dampft zuerst in der grossen Porzellanschale zur Trockne ein, löst in destillirtem Wasser und erhält so die Kieselerde ganz, die sich sonst durch eine Anzahl Niederschläge durchzieht. Sollte sie ausserdem noch Eisenoxyd enthalten, so lässt sich dies mit Salzsäure ausziehen, in einer Platinschale mit Zink reduciren und mit $^1/_{100}$ Chamäleonlösung bestimmen.

Die Lösung der ameisensauren Erdsalze und der Natronsalze filtrirt man in die Platinschale, dampft zur Trockne im Wasserbade ein, erhitzt allmälig stärker und zuletzt zu gelindem Glühen. Die Salzmasse ist gewöhnlich etwas grau, enthält aber keine nennenswerthe Menge Kohle. Man bestimmt nun die Summe der Bestandtheile in der Platinschale nach Gewicht, ausschliesslich der schon gewonnenen Kieselerde.

Durch Kochen mit destillirtem Wasser lösen sich die Natronsalze auf und ein Rest Bittererde scheidet sich ab, der in einem kalten Filtrat durch Kochen gefällt wird, dann aber eine neue Filtration verlangt. Indem man heiss filtrirt, erhält man die drei Natronsalze im Filtrat und die Erdsalze und Eisenoxyd auf dem Filtrum.

Bestimmung der in Wasser löslichen Salze.

Dieselben sind kohlensaures und schwefelsaures Natron und Chlornatrium.

Man hat eine ansehnliche Zahl Verfahrungsarten, diese drei Salze zu bestimmen.

Man dampft sie noch einmal ein, um ihre Summe zu erhalten. Dies geschieht in derselben Platinschale und lässt eine grosse Schärfe zu. Man erhitzt bedeckt, aber nicht bis zur Glühhitze, lässt unter der Chlorcalciumglocke erkalten und wägt aus. Es ist nothwendig, die Summe der Bestandtheile zu wissen, wenn man einen Bestandtheil, beispielsweise das kohlensaure Natron, aus der Differenz bestimmen will. Für den Fall, dass man dies nicht beabsichtigt, ist es immer sehr gut, diese Summe der Controle wegen zu kennen. Von den besseren Bestimmungsmethoden mögen hier einige folgen.

1) Man titrirt das kohlensaure Natron mit Zehntel-Salpetersäure unter Anwendung von Lackmus oder Cochenilletinctur; dann setzt man einfach chromsaures Kali zu und titrirt das Chlor mit Zehntel-Silberlösung, man fügt einige Tropfen Salzsäure zu, filtrirt und bestimmt im

Filtrat die Schwefelsäure mit Chlorbaryum nach Gewicht; oder die Schwefelsäure in einer neuen Portion Wasser mit Salzsäure und Chlorbaryum.

2) Man bestimmt das Chlor direct mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung; dann versetzt man eine gleiche Menge Wasser mit Salzsäure und dampft zur Trockne ein, löst in Wasser auf und bestimmt das Chlor mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung. Die CC. der ersten Chlorbestimmung von dieser letzten Zahl abgezogen, lassen die CC. der Silberlösung, welche dem kohlensauren Natron entsprechen. Giebt sehr genaue Resultate.

3) Man verdünnt die löslichen Salze zu 300 CC. und bestimmt in 100 CC. das kohlensaure Natron durch Titriren mit Zehntel-Salpetersäure, in anderen 100 CC. das Chlor mit Zehntel-Silberlösung, in den letzten 100 CC. die Schwefelsäure mit Salzsäure und Chlorbaryum nach Gewicht.

4) Alle drei aus der ganzen Menge gewichtsanalytisch.

Man bringt die Lösung der Salze zum Kochen und fällt mit neutralem essigsaurem Kalk; es fällt kohlensaurer Kalk, dem kohlensauren Natron entsprechend, nieder. Durch Kochen wird er dicht (Arragonit) und lässt sich leicht auswaschen.

Im Filtrat fällt man mit essigsaurem Baryt die Schwefelsäure; im Filtrat von diesem mit Silberlösung das Chlor als Chlorsilber, welches gewogen wird. Wenn viel Schwefelsäure vorhanden ist, so muss die erste Flüssigkeit ansehnlich verdünnt werden und das Auswaschen mit essigsaurem Baryt geprüft werden, bis dieser keine Trübung mehr giebt.

Der kohlensaure Kalk wird, nachdem man zuerst das Filtrum verbrannt hat, nur stark erhitzt aber nicht geglüht. Wenn sich kohlensaurer Kalk so fest ans Glas gesetzt hat, dass man ihn mit einer Feder nicht lösen kann, so löst man ihn in einigen Tropfen Ameisensäure, bringt diese Lösung in den Platintiegel, verdampft und glüht und verbrennt dann zugleich das Hauptfiltrum. Kohlensaurer Kalk $\times$ 1,06 $\left(\text{nämlich } \frac{53}{50}\right)$ ist gleich kohlensaurem Natron. Das Resultat ist sehr nahe richtig, wegen der geringen Löslichkeit des kohlensauren Kalkes gewöhnlich etwas zu schwach. 1,781 Grm. kohlensaures Natron gaben 1,678 Grm. kohlensauren Kalk, welcher sich auf 1,779 Grm. kohlensaures Natron berechnet.

Oder 5) die kochende Lösung der drei Salze fällt man mit essigsaurem Baryt in kleinem Ueberschuss, filtrirt, wäscht aus. Den Niederschlag spritzt man in ein Becherglas, setzt Salzsäure zu, bis zum Auflösen des kohlensauren Baryts und filtrirt. Auf dem Filtrum bleibt schwefelsaurer Baryt gleich dem schwefelsauren Natron. Das Filtrat mit Schwefelsäure gefällt, giebt schwefelsauren Baryt gleich dem kohlensauren Natron. Im ersten Filtrat vom kohlensauren und schwefelsauren Baryt fällt man das Chlor titrimetrisch oder nach Gewicht.

Oder 6) wenn die Summe der löslichen Salze bekannt ist, übersättigt man mit Essigsäure, fällt die Schwefelsäure heiss mit chlorfreiem essigsaurem Baryt, im Filtrat das Chlor mit Silberlösung, und berechnet das kohlensaure Natron aus der Differenz.

Ein kleiner Gehalt an Kali findet sich in den meisten Mineralwassern. Man verwendet zu seiner Bestimmung eine besondere und gewöhnlich grössere Menge des Wassers von mehreren Litern.

Man dampft mit etwas Barytwasser zur Trockne ein. Der Ueberschuss des Baryts zieht Kohlensäure an und wird unlöslich. Man löst heiss auf, filtrirt, setzt Chlorplatin zu und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Die Salzmasse zieht man erst mit etwas schwächerem Weingeist, zuletzt mit stärkerem aus und bestimmt das Chlorplatinkalium nach Gewicht, nachdem das Filtrum vorher gewogen war.

Bestimmung der in Wasser unlöslichen Bestandtheile.

Wenn man nach der oben beschriebenen Methode die Kieselerde mit Ameisensäure abgeschieden hat, so enthalten die von der Auflösung der Natronsalze übrig bleibenden unlöslichen Bestandtheile wesentlich den kohlensauren Kalk, die Bittererde und das Eisenoxyd.

Gewöhnlich löst man alles in Salzsäure auf, fällt das Eisenoxyd mit Ammoniak, dann im Filtrat den Kalk mit kleesaurem Ammoniak, dann in diesem Filtrat die Bittererde mit phosphorsaurem Natron.

Das Eisenoxyd erhält man nach Gewicht durch Einäscherung des Filtrums. Da es meistens nur sehr wenig beträgt und die Filterasche selbst oft mehr beträgt, so kann diese Bestimmung keine sehr scharfe sein. Ausserdem werden Spuren von Phosphorsäure, wenn solche vorhanden sind, ebenfalls darin stecken. In diesem Falle sieht man am besten von der Gewichtsbestimmung durch die Wage ab und bedient sich dazu der Titrirmethode. Das auf dem Filtrum ausgewaschene Eisenoxyd von der Fällung durch Ammoniak löst man in einigen Tropfen Salzsäure und süsst in eine Platinschale aus, setzt ein Stückchen eisenfreies Zink dazu und lässt die Reduction bedeckt vor sich gehen. Zuletzt bestimmt man das Eisen mit $^1/_{100}$ übermangansaurem Kali. Bei Stahlwässern, wo es vorzüglich auf genaue Bestimmung des Eisens ankommt, verfährt man ebenso. Niemals soll man das Eisen aus dem frischen Wasser zu bestimmen versuchen, ohne es vorher eingedampft zu haben, weil die natürlichen Verdünnungen zu gross sind.

Schwefelwasser.

Wir hätten hier nur den Schwefelwasserstoff zu beachten, da alle übrigen Bestandtheile in gleicher Weise wie oben bestimmt werden. Das

gewöhnliche Verfahren, den Schwefelwasserstoff zu bestimmen, besteht in Anwendung der titrirten Jodlösung mit frisch bereiteter Stärkelösung. Die Jodlösung nimmt man sehr dünn, zehntel oder hundertel. Man füllt etwa 500 CC. Wasser in eine Flasche, welche noch Umschütteln gestattet, setzt Stärkelösung hinzu und dann die $^1/_{100}$-Jodlösung, bis die blaue Färbung stehen bleibt. Da diese Operation rasch geschehen kann, so ist von der Oxydation durch die Luft nichts zu befürchten. Um jedoch noch diesen Einwurf zu vermeiden, kann man eine etwas grössere Menge Jodlösung, als man durch einen vorläufigen Versuch gefunden hat, in eine Flasche füllen, dann aus der in der Quelle gefüllten 250 CC. Pipette diese Menge einmal oder zweimal einlaufen lassen, und den Rest der Jodlösung mit einer gleich starken Lösung von unterschwefligsaurem Natron zurückmessen.

Wittstein*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die im natürlichen Wasser schon vorhandenen unterschwefligsauren Salze, speciell das Natronsalz, mit gemessen werden, was allerdings richtig ist, und meint, dass dieser Fehler nur dadurch vermieden werde, dass man das unterschwefligsaure Salz durch Silbernitrat bestimme und die entsprechende Jodmenge von der ganzen abziehe, oder dass man ein anderes geeignetes Metallsalz, etwa Kupferchlorid, zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs benutze. Da aber die unterschwefligsauren Salze sehr haltbar sind, so wäre es viel einfacher, den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen zu entfernen und im Reste das unterschwefligsaure Salz mit Jodlösung zu bestimmen, oder, da diese Salze durch Kohlensäure selbst in der Hitze nicht zersetzt werden, so konnte man durch einen Strom kohlensauren Gases den Schwefelwasserstoff austreiben, in einer neutralen oder ammoniakalischen Silberlösung auffangen und bestimmen und im Reste das unterschwefligsaure Salz unmittelbar durch Jodlösung bestimmen, oder in gleichen Mengen Wasser einmal vor, einmal nach Austreibung des Schwefelwasserstoffs messen.

Eine zweite Fehlerquelle, die nach Wittstein aus der entfärbenden Wirkung des kohlensauren Natrons auf die Jodstärke entstehen soll, existirt nicht, denn doppelt kohlensaure Alkalien wirken gar nicht auf Jodlösung, zumal nicht in der grossen Verdünnung der Mineralwasser, welche noch freie Kohlensäure enthalten. Ich habe das schon bei der Aufstellung der Arsenikmethode in der ersten Auflage dieses Werkes festgestellt, und es ist auch durch Fresenius, siehe dessen analytische Belege Nr. 92, bestätigt worden.

Salinische Mineralwasser.

1) Zur Bestimmung der Summen der Bestandtheile pipettirt man 100 CC. in die Platinschale, setzt 1 bis 2 Grm. trocknes, chemisch rei-

*) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 48.

nes kohlensaures Natron zu, so dass die Flüssigkeit alkalisch reagirt, und notirt die zugesetzte Menge kohlensauren Natrons. Man dampft zur Trockne ab, ohne Umrühren und Spatel, und bestimmt das Gewicht des Restes, wenn er beim Siedepunkt des Wassers und nachher unter der Chlorcalciumglocke keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. Nach Abzug des kohlensauren Natrons erhält man das Gewicht der Bestandtheile rein. Das kohlensaure Natron verwandelt das Chlormagnesium und Chlorcalcium in kohlensaure Bittererde und Kalk, welche nicht hygroskopisch sind und auch bei der Erhitzung keine Salzsäure verlieren, wie das Chlormagnesium thut.

2) Zur Analyse dampft man 1 Liter in einer Porzellanschale auf ein kleines Volum, aber nicht zur Trockne ein, filtrirt, und erhält die Erdsalze und Eisen auf dem Filtrum. Trennung wie oben (S. 533).

3) Das Filtrat von den Erden wird eingeengt mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem und reinem Ammoniak gefällt, und nach längerem Stehen mit einer ebensolchen ausgewaschen *). Die Stärke dieser Flüssigkeit ist ungefähr: 180 CC. Ammoniak von 0,92 specif. Gewicht (oder 390 CC. von 0,96) und 230 Grm. anderthalb kohlensaurem Ammoniak zu 1 Liter gelöst. Nachdem die erste Fällung mit dieser Flüssigkeit in einem gewissen Ueberschuss bewerkstelligt ist, bringt man auf ein Filtrum und wäscht mit einer verdünnten Lösung derselben Flüssigkeit nach, bis die abfallenden Tropfen auf Platinblech fast ganz verdunsten.

4) Auf dem Filtrum bleiben kohlensaurer Kalk und Bittererde, die man in Salzsäure löst und mit kleesaurem Ammoniak und phosphorsaurem Natron in bekannter Weise trennt.

5) Die eingedampften Flüssigkeiten der ammoniakalischen Lösung zur Trockne gebracht geben Kochsalz und schwefelsaures Natron.

6) Aus einer besonderen Portion bestimmt man die Schwefelsäure allein und berechnet sie auf schwefelsaures Natron. Zieht man dies von 5) ab, so bleibt Chlornatrium direct bestimmt, während man es sonst nur aus dem Chlorgehalt berechnete.

7) Eine Chlorbestimmung im Ganzen dient nur zur Controle.

8) Kali, mit Barytwasser, wie oben (S. 533).

Fresenius **) bemerkt, dass durch blosses Kochen der salinischen Mineralwasser nicht alle kohlensaure Bittererde niederfalle. Es geschehe dies nicht aus reinem Wasser, noch weniger, wenn dasselbe Kochsalz, am wenigsten, wenn es Salmiak enthält, welcher sich bei aufmerksamer Prüfung wohl in allen salinischen Wassern finden lasse. Im Falle Ammoniaksalze vorhanden sind, dürfte es überhaupt unmöglich sein, die in Kohlensäure gelöste Bittererde und den Kalk zu bestimmen, indem beide die Ammoniaksalze bei der Siedehitze zersetzen und Ammoniak austreiben.

*) Vergl. Pogg. 104, 482.
**) Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem. 2, 338.

Ohne diese Rücksicht möchte es wohl genügen, das Mineralwasser soweit einzudampfen, als es ohne Zersetzung des Chlormagnesiums geschehen kann, und dann die ausgeschiedenen Erden zu trennen und zu bestimmen. Das Ammoniak kann man nur in einer grösseren Menge des Mineralwassers, etwa 2 Liter, bestimmen. Man versetzt sie mit etwas reiner Salzsäure zu deutlich saurer Reaction, und kocht in einer Retorte zu einem kleinen Volum ein. Das Abdampfen in offener Schale würde in einem Laboratorium, wo ammoniakalische Dämpfe immer circuliren, nicht frei von Einwürfen sein, dagegen in freier Luft ohne erhebliche Gefahr. Die kleine Menge Flüssigkeit bringt man mit Natronhydrat in eine Destillirgeräthschaft, und legt zwei Absorptionsflaschen mit reinem destillirten Wasser vor, welches vorher mit Cochenilletinctur geprüft ist und dieselbe nicht violett färbt. Man treibt nun das Ammoniak durch Destillation aus, und titrirt es mit $^1/_{10}$ Kleesäure und Cochenilletinctur. Als Bestandtheil des Mineralwassers hat das Ammoniak keinen Werth.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Mineralwasser muss man sich grösserer Mengen Wassers bedienen, da die Abweichung vom destillirten Wasser nicht gross ist, also bei kleinen Mengen kaum deutlich genug hervortritt. Bei einer genügend starken und zugleich empfindlichen Wage kann man die 500 CC. oder 400 CC. Flasche anwenden. Gasreiche Mineralwasser müssen durch Schütteln in einer nicht ganz gefüllten Flasche soweit abgearbeitet werden, dass sie keine Gasblasen mehr absetzen. Das Einhalten der richtigen Temperatur, wobei die Flasche geaicht ist, darf nicht übersehen werden. Es ist dies ein Vorzug der mit vollem Gewichte geaichten Flaschen (vgl. S. 43), dass man sie zu diesem Zwecke verwenden kann. Nach dem Wägen sieht man noch einmal zu, ob sich keine Gasblasen an das Gefäss abgesetzt haben, im anderen Falle schüttelt man sie lose und wägt von Neuem. Je enger der Hals der Flasche ist, desto schärfer kann die Bestimmung geschehen. Fresenius*) hat zu diesem Zwecke eine im Halse ausgezogene Flasche mit Theilung empfohlen, die sich ganz gut dazu eignet. Mit einer dünnen Pipette kann man den Stand des Wassers auf Haarschärfe stellen. Das specifische Gewicht der Mineralwasser ist im Ganzen eine sehr unbedeutende Thatsache, und dient allenfalls dazu, durch einen einzigen Versuch zu constatiren, ob eine Quelle stärker oder schwächer an Gehalt geworden ist.

Analyse des Königsstuhler Mineralwassers bei Rhense.

In dem Winter 1857 auf 1858 war das Rheinbett so tief, dass ein neuer Mineralbrunnen ganz nahe bei dem berühmten Königsstuhle zu Rhense zu Tage trat. Es wurden zu seiner Analyse die eben ermittelten Methoden angewendet.

*) Dessen Zeitschr. f. anal. Chem Bd. 1, S. 178.

Die Reactionen ergaben freie Kohlensäure, Chlor, Schwefelsäure, kohlensaures Natron, Kalk, Bittererde, Eisen.

1) Summe der Bestandtheile:

		In 10000 CC.
1) 100 CC.	= 0,282 Grm.	. 28,2 Grm.
2) 100 „	= 0,277 „	. 27,7 „
3) 500 „	= 1,4723 „	. 29,446 „
		Mittel 28,44 Grm.

2) Chlorgehalt.

50 CC. Wasser direct mit $^1/_{10}$ Silberlösung 8,6 CC.
400 „ „ „ „ 17,1 „

Die letztere Angabe macht

17,1 × 0,005846 = 0,099966 Grm. auf 100 CC.
oder 9,9966 Grm. auf 10000 CC.

3) Kohlensaures Natron.

Der trockne Rückstand von 100 CC. aus Nr. 1 wurde gelöst, filtrirt, mit Salzsäure zur Trockne gebracht, gelöst und mit Zehntel-Silberlösung titrirt. Es wurden verbraucht 30,3 CC. Zehntel-Silberlösung. Davon kommen 17,1 CC. nach Nr. 2 auf Kochsalz, also 13,2 CC. auf kohlensaures Natron. Diese betragen 13,2 × 0,0053 = 0,06996 Grm. = 6,996 Grm. kohlensaures Natron in 10000 CC.

4) 500 CC. gaben 0,640 Grm. schwefelsauren Baryt = 0,3888 Grm. schwefelsaures Natron oder

7,776 Grm. schwefelsaures Natron in 10000 CC.

Die löslichen Bestandtheile betragen demnach in 10000 CC. oder 10 Liter:

Kohlensaures Natron . .	6,996 Grm.
Schwefelsaures Natron . .	7,776 „
Kochsalz	9,9966 „
Zusammen	24,7686 Grm.

Zur Bestimmung von Kali war nicht Substanz genug vorhanden.

Die unlöslichen Bestandtheile wurden in gewöhnlicher Art analysirt. 500 CC. gaben

1) Kieselerde 0,001 Grm. oder 0,020 auf 10000 CC.

2) Das Eisenoxyd in Salzsäure gelöst, mit Zink reducirt, erforderte 1 CC. Chamäleon (0,25 Grm. Eisen = 66,8 CC. Chamäleon) = 0,0037 Grm. Eisen = 0,0053 Grm. Eisenoxyd, also 0,106 Grm. Eisenoxyd in 10000 CC.

3) Der geglühte kleesaure Kalk wog 0,125 Grm. = 2,5 Grm. kohlensauren Kalk in 10000 CC.

4) Das Bittererdetripelsalz als pyrophosphorsaure Bittererde bestimmt, wog 0,060 Grm. Diese sind gleich 0,0218 Grm. reiner Bittererde oder 0,915 Grm. kohlensaurer Bittererde in 10000 CC.

Die Analyse hat also ergeben:

	In 10000 CC.
Kohlensaures Natron . .	6,996 Grm.
Schwefelsaures Natron . .	7,776 „
Kochsalz	9,996 „
Kohlensauren Kalk . . .	2,500 „
Kohlensaure Bittererde .	0,915 „
Eisenoxyd	0,106 „
Kieselerde	0,020 „
	28,309 Grm.

Die Summe der Bestandtheile betrug 28,44 Grm. in 10000 CC.

100 CC. Königsstuhler Mineralwasser aus einer Pipette in Barytwasser gelassen, der kohlensaure Baryt ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und zur Trockne abgedampft, erforderte 121,4 CC. Zehntel-Silberlösung = 121,4 × 0,0022 Grm. = 0,26708 Grm. Kohlensäure in 100 CC. oder 26,708 Grm. Gesammtkohlensäure in 10000 CC.

Die festen Bestandtheile nach obiger Analyse (Kalk, Bittererde, Natron) enthalten 4,483 Grm. gebundene Kohlensäure in 10000 CC.; und diese zu Bicarbonaten berechnet, nehmen das Doppelte oder 8,966 Grm. CO_2 auf; ziehen wir diese von 26,708 Grm. ab, so bleiben 17,742 Grm. Kohlensäure im freien Zustande; diese nehmen nach Rose's Tafel bei 0° C. und 760 Millim. Barometerstand ein Volum von 9021,45 CC. ein, oder 90,2145 Proc. vom Volum des Wassers.

Ackererde.

§. 194. Die Analyse der Ackererde hat durch die neuere Richtung der Agriculturchemie eine hohe Wichtigkeit erlangt. Das Interesse, welches eine genaue Kenntniss der Zusammensetzung des Bodens erregt, ist meist praktischer Natur, und es muss deshalb auch eine praktische Lösung der Aufgabe angestrebt werden. Da die Ackererde nur ein mechanisches Aggregat sehr verschiedenartiger Stoffe ist, so kann eine selbst vollständige chemische Analyse keinen allein genügenden Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Fruchtbarkeit eines Bodens geben. Die Analyse würde nur die Gewichte der einzelnen chemischen Stoffe nachweisen, darüber aber vollkommen im Unklaren lassen, ob der Boden die gehörige Locker-

heit und Durchdringlichkeit habe, ob die nachgewiesene Kieselerde als Sand oder in chemischer Verbindung vorhanden wäre, ob diese leicht oder schwer aufschliessbar wäre, ob die Humussäure die leicht oder schwer oxydable Modification sei. Alle mechanischen Fragen berühren zunächst nicht unser Gebiet und werden weniger berücksichtigt.

Eine vollständige chemische Analyse einer Ackererde ist eine der schwierigsten chemischen Aufgaben. Sie umfasst Bestimmungen der verschiedensten Art. Wir haben in dem Boden unorganische und organische Bestandtheile. Die vollständige Analyse umfasst eine Wasserbestimmung, eine Verbrennungsanalyse, eine Stickstoffbestimmung, eine Kalibestimmung, eine Phosphorsäurebestimmung und eine vollständige Feldspath- oder Augitanalyse. Wollte man solche Anforderungen stellen, so würden die schwierigsten, Zeit und Mühe kostenden Arbeiten an die Erlangung eines Resultates von rein praktischem Werthe gewendet werden müssen. Es würde an Händen und Lust zu Arbeiten von solchem Umfange und solchem beschränkten Nutzen fehlen.

Glücklicherweise bedürfen wir einer solchen vollständigen Analyse nicht, um über den Werth eines Bodens ein Urtheil fällen zu können, sondern die möglichst genaue Bestimmung einzelner Bestandtheile dürfte im Allgemeinen hinreichen, dieses Ziel annähernd zu erreichen. Die hier vorzuschlagenden Wege beanspruchen nicht, allen Anforderungen zu entsprechen, sondern nur zu einer allgemein anwendbaren Formel der Analyse des Bodens den Weg anzubahnen. Sollten die verschiedenen Versuchsstationen Deutschlands und anderer Länder sich bewogen finden, irgend eine gegebene Vorlage zu einer solchen Analyse als Basis anzunehmen und, auf derselben verbessernd, erweiternd fortzuschreiten, so ist zu hoffen, dass bei gegenseitiger Nachgiebigkeit bald ein Verfahren als allgemein brauchbar werde anerkannt werden, welches sich aus den übereinstimmenden Zeugnissen der meisten und bewährtesten Chemiker als solches herausgestellt hat. Es ist ganz gleichgültig, ob man bei irgend einer Analyse beispielsweise das Eisen, das Jod, das Mangan, nach der einen oder der anderen Methode bestimmt habe, vorausgesetzt, dass beide gut seien. Bei der Analyse der Ackererde ist es ganz anders. Der Kalk, den man aus der Ackererde mit verdünnter Salpetersäure auszieht, ist eine ganz andere Menge, als jener, den man mit concentrirter Salzsäure auszieht. Es ist deshalb nothwendig, dass wenn die Resultate vergleichbar sein sollen, die Methoden der Bestimmung vollkommen gleich sein müssen. Aus diesem und keinem anderen Grunde ist es wünschenswerth, dass zuletzt alle Analysen von Bodenarten nach einer bestimmten und vereinbarten Formel ausgeführt werden möchten.

Durch die Einrichtung so vieler Versuchsstationen und landwirthschaftlichen Akademien sind diesem Gegenstande schöne Kräfte zugeführt worden, und indem jeder Einzelne zum Ganzen etwas Nützliches und Neues wirken wollte, ist auch die Gefahr näher gerückt worden, weit über das Ziel hinaus zu schiessen. Die Bodenanalyse hat eine Ausführ-

lichkeit und Umständlichkeit angenommen, dass man zuletzt aus der Summe von Thatsachen keinen Schluss mehr ziehen kann. Man hat sogar die specifische Wärme des Bodens bestimmt, was jedoch nichts ist als eine Gelehrtthuerei. Was will man damit machen, wenn man die specifische Wärme des Bodens weiss? Aendern kann man sie nicht, selbst nicht einmal einen bündigen Schluss daraus machen. Man hat empfohlen, wässerige Auszüge, kalte salzsaure und warme salzsaure Auszüge besonders zu analysiren, und dadurch die Zahl der analytischen über Gebühr vermehrt.

Probeziehung.

Das erste, was eine solche Uebereinstimmung wünschenswerth macht, ist die Probeziehung selbst. Betrachtet man Ackererde genauer, so sieht man sogleich, dass sie kein homogener Körper ist, dass es also nicht gleichgültig ist, ob man dieses oder jenes Partikelchen zur Analyse wähle.

Um hier eine Durchschnittsprobe des ganzen Ackers zu erhalten, verfahre man in der folgenden Art.

Man vereinigt zunächst die Probeziehung mit der Bestimmung der Dichtigkeit und des mittleren Feuchtigkeitsgrades des Bodens. Den ganzen Acker begehend, steche man mit einem Spaten alle drei oder vier Schritte eine gleiche Menge Erde in ein Hohlmaass, etwa einen Scheffel oder Cubikfuss, bis man endlich das Gefäss etwas überfüllt hat. Man stampfe nicht ein, sondern streife mit einem Lineal ab und wäge das Gefäss mit der Erde. Da man das Gewicht des Gefässes ein- für allemal kennt, und auf dem Gefässe notirt hat, so weiss man sogleich auch das Gewicht der Erde, welches als Vergleichungspunkt für die Dichtigkeit der Erde gilt. Dabei ist natürlich von der Zeit des letzten Regens, der Jahreszeit des Versuches und der Natur des letztverflossenen Wetters Meldung zu thun. Man trocknet nun die Erde, auf reinen Tischen ausgebreitet, an freier Luft und wägt sie wieder, wobei man die Temperatur der Luft bemerkt. Der beobachtete Verlust an Feuchtigkeit wird in Procenten der Erde berechnet und ausgedrückt. Diese ganze Bestimmung macht auf keine grosse Genauigkeit Ansprüche, da der jeweilige Feuchtigkeitszustand des Bodens von der Beschaffenheit der Luft abhängig ist, auch nach der Tiefe zunehmend ist. Die Verminderung des Volums, welche durch das Trocknen stattgefunden hat, anzugeben, ist überflüssig, und auch schwer zu bestimmen. Hierauf wird die ganze Quantität mit den Händen zerbröckelt oder mit einer hölzernen Keule zerrieben und durch ein Sieb mit Maschen von der Grösse einer Erbse gegeben. Die gesiebte Erde wird gewogen und der Rückstand ebenfalls. Von der gesiebten Erde werden 2 Pfund, und von dem Rückstand etwa 1 Pfund, in trocknen gläsernen Flaschen verpackt, eingesendet und die Details von den früheren Wägungen beigelegt. Aus den Analysen kann man nun rückwärts auf den Gehalt an den gefundenen Stoffen in einem

bestimmten Volum und Gewicht der Ackererde schliessen. Die in den Flaschen enthaltene lufttrockne Erdprobe ist nun noch nicht trocken genug, um der Analyse unterworfen zu werden, weil eben auch diese Feuchtigkeit eine wandelbare ist. Man wäge deshalb eine bestimmte Menge der Erde in einer Porzellan- oder Metallschale mit Deckel ab, trockne sie im Wasserbade vollends aus und bestimme den nun noch erfolgenden Gewichtsverlust in Procenten der gewogenen lufttrocknen Erde. Man erfährt dadurch die Menge der bei 100° C. getrockneten Erde, welche in einem Cubikfuss oder Cubikmeter Erde enthalten ist.

Man nehme nun eine beliebige Menge der Erde, etwa 1 Pfund, in eine Metallpfanne, setze diese in ein Wasserbad und trockne die Erde unter diesen Umständen vollständig aus, indem man sie zugleich noch feiner zerreibt. Die getrocknete Erde bringe man in eine trockne Flasche und verstopfe diese sogleich mit einem dichten Korke, oder mit einem solchen, welcher ein Chlorcalciumrohr trägt. Aus dieser Flasche werden die verschiedenen Mengen der Erde zu den verschiedenen Bestimmungen genommen. Man schütte jedesmal eine kleine Menge in ein kleines Becherglaschen und wäge daraus die einzelnen Mengen zu 1,5 oder 10 Grm. aus. Den Rest der Erde in dem Glase gebe man nicht in die Flasche zurück, sondern werfe ihn, als mit Feuchtigkeit behaftet, weg, da man reichlich von der trocknen Erde hat.

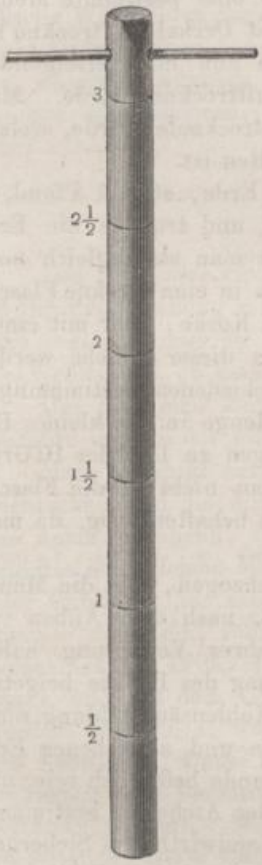
Oft ist eine Ackererde so mit Wurzeln durchzogen, dass die Menge derselben wohl Berücksichtigung verdient, z. B. nach dem Anbau von Luzerne, Esparsette, Rothklee u. s. w. Nach ihrer Verwesung haben diese Wurzeln in gewissem Grade zur Bereicherung des Bodens beigetragen, während sie auch in der Verwesung durch Kohlensäurebildung nützlich werden. Nach dem Sieben der getrockneten und zerriebenen Erde werden die Wurzelreste grösstentheils im Rückstande befindlich sein, und es ist wohl der Mühe werth, die Bestandtheile der Asche zu bestimmen. Wird dieser Wunsch ausgedrückt, so mag der Landwirth den Sieberückstand ganz einsenden. Es wird dann auf der chemischen Station die Trennung von den Steinen vorgenommen und die Wurzeln werden allein einer Untersuchung unterworfen. Die Probe einer Bodenart soll nur vor der Düngung genommen werden; frisch gedüngtes Land, sei es mit Stalldünger oder künstlichen Düngemitteln, Guano, Gyps etc., soll niemals zur Analyse genommen werden.

Interessant und wichtig zugleich ist es, anzugeben, welche Pflanzen auf dem zu untersuchenden Boden in den Jahren vorher bis zur Düngung des Ackers cultivirt wurden, welches Düngemittel und wieviel davon dem Boden zugetheilt war. Willkommen sind alle Angaben und Beobachtungen aus der landwirthschaftlichen Pflanzencultur, z. B. welche Pflanzen am besten und welche gar nicht gedeihen, ob das Getreide leicht lagert; ferner Mittheilungen aus der Forstwirthschaft und über die geognostische Beschaffenheit der Gegend.

Um die zur Analyse dienende Menge Ackererde auf eine leichte

Weise zu sammeln und auch zugleich eine Analyse des Untergrundes von beliebiger Tiefe machen zu können, bedient man sich eines cylindrischen blechernen Rohrs von 40mm oder $1^1/_2$ Zoll Durchmesser. Dasselbe wird aus starkem Schwarzblech durch Nieten der Ränder, oder aus starkem Weissblech durch Löthen angefertigt. Eine Länge von 3 bis 4 Fuss wird in den meisten Fällen ausreichen. An einem Ende hat es zwei seitliche Löcher, durch welche man einen runden eisernen Stab lose hindurchschieben kann, um einen Angriff zum Drehen zu erhalten. Aussen berechnet man mit sichtbaren Marken die Länge von $^1/_2$ zu $^1/_2$ Fuss, oder von je 100mm vom unteren Ende an. Indem man mit diesem Rohre senkrecht in die Erde bohrt, bleibt ein cylindrisches Stück Erde darin stecken, welches man herausheben kann. Wenn man den quer durchgeschobenen Eisenstab herauszieht, so kann man von oben mit einem hölzernen Stocke die ausgehobene Erde ausstossen. Geht man nun noch einmal $^1/_2$ Fuss tiefer in dasselbe Loch, so sticht man Erde aus, welche $^1/_2$ Fuss tiefer in der Erde gesessen hat, und so weiter. Man kann dadurch mit Leichtigkeit den Untergrund bis zu 4 Fuss Tiefe ausheben. Wollte man ermitteln, ob einem Felde durch Tiefpflügen eine verjüngte Fruchtbarkeit gegeben werden könnte, so würde man an den verschiedenen Stellen des Ackers erst ein Loch von 3 oder $3^1/_2$ Fuss Tiefe bohren und nun noch $^1/_2$ Fuss Erde zur Analyse ausheben. Man kann demnach mit diesem Instrumente die Erde in jeder beliebigen Tiefe, ohne eine Grube zu machen, herausziehen. Sie wird in oben beschriebener Weise getrocknet, gesiebt und zur Analyse vorbereitet.

Fig. 130.



Probezieher für Dammerde.

Bestimmung der einzelnen Bestandtheile.

1) Kohlensäure.

Man kann sich dazu der Austreibung durch Säure und Auffangung in gemessenen Mengen Barytwassers nach Pettenkofer's Methode mit dem Apparate Fig. 117, S. 504 oder der Bestimmung nach Gewicht mit dem Apparat Fig. 109, S. 493 bedienen.

2) Chlor, Eisenoxyd, Kalk, Bittererde.

Die Gegewart von Humussäure trübt die meisten Fällungen. Aus diesem Grunde zerstört man bei einer Menge Ackererde die Humussäure und bestimmt in einer Reihenfolge die vier oben genannten Stoffe.

a. Chlor. Der Gehalt an Chlor, hier gleichbedeutend mit Kochsalz, kann nicht vollständig mit Wasser ausgezogen werden. Wollte man mit kohlensaurem Natron behandeln, so würde man tiefgefärbte Flüssigkeiten erhalten, in denen nichts deutlich zu erkennen wäre.

Man wäge 10 Grm. Ackererde ab, bringe sie in einen Platintiegel, befeuchte sie mit einer concentrirten Lösung von reinem Kalisalpeter, lasse allmälig eintrocknen und erhitze auf der Weingeistflamme zum Glühen. Es findet unter gelindem Erglimmen eine vollständige Verbrennung aller organischen Stoffe statt. Nach dem Erkalten feuchte man mit Wasser an und spüle die Masse in ein Becherglas, bis der Tiegel fast ganz rein ist. Man lässt absetzen, ohne zu filtriren. Wenn die überstehende Flüssigkeit klar ist, giesst man sie ab, schlemmt noch einmal mit Wasser auf und giesst nach dem Absetzen wieder ab. Während natürliche Ackererde sich nur sehr langsam absetzt, geschieht dies bei der mit Salpeter geglühten sehr leicht und vollständig. Die klaren Flüssigkeiten übersättigt man mit Essigsäure und dampft zur Trockne ab.

Nach dem Lösen bestimmt man das Chlor mit chromsaurem Kali als Indicator durch Zehntel-Silberlösung (S. 343).

Berechnung nach Nr. 129 der Tabellen.

b. Eisenoxyd. Die mit Wasser ausgelaugte Masse übergiesst man mit reiner Salzsäure und lässt sie unter Bedeckung mit einem concaven Glase längere Zeit kochen, so dass sich Kalk, Bittererde, Eisenoxyd und Thonerde lösen. Man filtrirt, wäscht aus und übersättigt schwach mit Ammoniak. Es fällt Eisenoxyd und Thonerde nieder. Will man bloss das Eisenoxyd bestimmen, so filtrirt man, wäscht aus, löst in Salzsäure, zersetzt das Eisenchlorid durch Zink und bestimmt das Eisenoxydul durch Chamäleon, dessen Titer gegen Eisendoppelsalz genommen ist. Der siebente Theil des dem Chamäleon entsprechenden Eisendoppelsalzes ist metallisches Eisen, und dies mit $^{10}/_{7}$ multiplicirt giebt Eisenoxyd.

c. Kalk. Das Filtrat von Eisenoxyd fällt man mit einem kleesauren Salze; den durch Absetzen und Filtration rein dargestellten kleesauren Kalk löst man in reiner Salpetersäure, und bestimmt die darin enthaltene Kleesäure mit Chamäleon.

d. Bittererde. Das Filtrat vom kleesauren Kalke fällt man mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak, lässt über Nacht stehen und bestimmt das gefällte Tripelsalz durch Glühen und Wägen.

3) Organische Reste, Humussäure, Humuskohle (Humin).

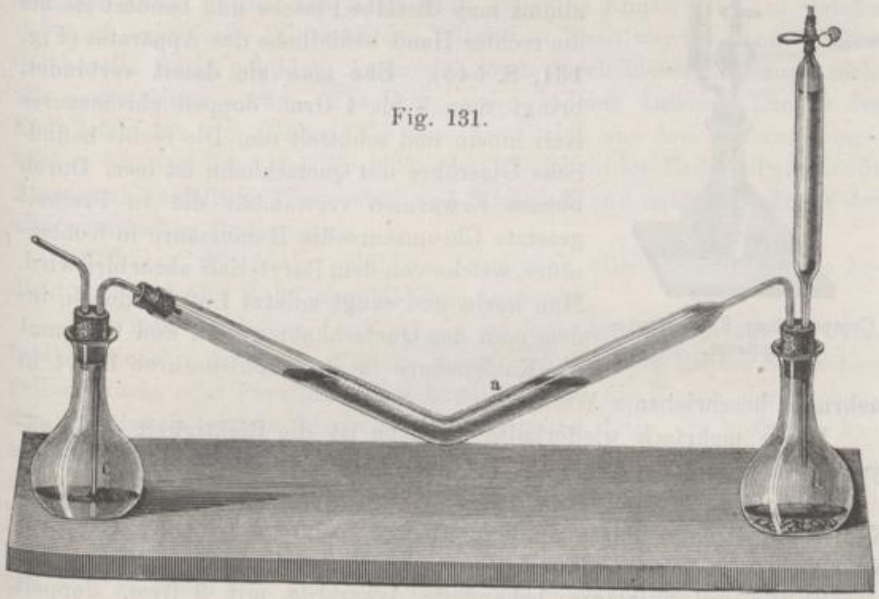
Von den früheren Vegetationen bleiben Reste von Wurzeln, Stengeln, Blättern auf und in dem Boden, welche einer künftigen Vegetation zu Gute kommen. Es erleidet nun keinen Zweifel mehr, dass alle diese Stoffe durch Selbstentmischung und Sauerstoffaufnahme von aussen in Kohlensäure übergehen, und als solche, aber nur als solche von der Pflanze aufgenommen werden. Die reine Holzfaser geht durch Einwirkung von Luft und Wasser in braune Stoffe über, welche in ihrem Verhalten zu Alkalien eine schwach saure Natur zeigen, und ganz besonders zu einer langsamen Verbrennung und Kohlensäureentwickelung geneigt sind. Man unterscheidet unter diesen braunen Stoffen zwei verschiedene Modificationen. Die erste ist löslich in einer verdünnten und warmen Lösung von kohlensaurem Natron, und hat den Namen Humussäure, Huminsäure, Moder und Geïnsäure erhalten. Die zweite Form ist nicht in kohlensaurem, wohl aber in reinem Alkali unter Erwärmen löslich. Man hat diese Modification Humuskohle oder Humin genannt. Sie kommt vorzugsweise im Torfe und in der Braunkohle vor, und ist bei weitem nicht so leicht und vollständig oxydirbar, wie die erstgenannte Humussäure. Man pflegte diese beiden Stoffe quantitativ durch ihr Verhalten zu kohlensauren und reinen Alkalien zu trennen. Erst kochte man die Erde mit kohlensaurem Natron, filtrirte und fällte durch Versetzen mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction; dann kochte man den Rest mit ätzendem Alkali, filtrirte wieder und fällte in gleicher Weise mit Salzsäure. Die in beiden Fällen erzeugten Niederschläge sammelte man auf gewogenen Filtern, wusch aus, und bestimmte das Uebergewicht der Filtra. Diese Bestimmungen leiden an sehr grossen Unrichtigkeiten. Zuerst sind die angesäuerten Flüssigkeiten, aus denen die Humussäure und die Humuskohle gefällt wurden, niemals farblos, sondern immer gelb gefärbt, woraus man schon durch den Anblick wahrnimmt, dass man einen Theil des Stoffes ungewogen wegschüttet.

Es enthalten ferner die Niederschläge selbst unorganische Stoffe, die man erst durch Einäscherung bestimmen kann, da es ungereimt wäre, sie in einem vorzugsweise als organische Substanz charakterisirten Körper ohne Weiteres mitzuwägen. Da aber alle diese Stoffe damit endigen, zuletzt freiwillig in Kohlensäure überzugehen, so schien es am zweckmässigsten, dieselben sogleich in Kohlensäure zu verwandeln und als solche zu bestimmen. Es liegt eine ungemein hohe Zweckmässigkeit in dem Umstande, dass die Verbindung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff gasförmig ist. Denken wir uns, dass ein Baum in den Urwäldern von Brasilien umstürzt und abstirbt, so würde die zu seinem Körper verwendete Substanz aus dem Capital der Natur ausscheiden, wenn seine Verwesungsproducte nicht flüchtig wären. Nach 25 Jahren liegt an jenem Platze ein kleiner Haufen Erde, die unorganischen Bestandtheile des Baumes,

die organischen sind durch Vergasung als Kohlensäure und Ammoniak in die grosse Vorrathskammer der Natur, die Atmosphäre, zurückgetreten. Aus diesem Grunde ist es vollkommen gerechtfertigt, die organischen Bestandtheile des Bodens als unorganische Endproducte zu bestimmen, da die Pflanze nur unorganische Stoffe aufnimmt. Man hat den in der Erde enthaltenen Kohlenstoff durch eine Verbrennungsanalyse mit Kupferoxyd oder chlorsaurem Kali bestimmt, und scharfe Resultate erhalten. Wir verfahren auf einem etwas verschiedenen Wege. Da die meiste Ackererde kohlensaure Erden enthält, so müssen wir wenigstens diese Kohlensäure, die bereits als anorganisch vorhanden ist, eliminiren oder ihr Rechnung tragen.

Wenn man 10 Grm. trockne Erde mit 4 bis 5 Grm. doppelt chromsaurem Kali innig mengt, das Gemenge in eine gewöhnliche Probirröhre bringt und diese Probirröhre mit einer Absorptionsröhre (Fig. 131) ver-

Fig. 131.



Absorptionsröhre für Kohlensäure.

bindet, so kann man durch stellenweises Erhitzen mit einer einfachen Weingeistflamme die ganze Menge der organischen Substanz in Kohlensäure überführen, ohne dass sich organische pyrogene Substanzen bilden. Damit die Absorptionsflüssigkeit nicht zurücksteigen und man auch nach geschehener Verbrennung die in der Verbrennungsröhre enthaltene Kohlensäure durch die Kali-Barytflüssigkeit durchsaugen könne, ist in den Kork der Verbrennungsröhre eine zweite Röhre eingebracht, die aussen mit einem Kautschukrohr verbunden ist, welches durch einen messingenen Quetschhahn geschlossen ist. Ist die Verbrennung beendigt und fängt

die Absorptionsflüssigkeit an zu steigen, so öffnet man den Quetschhahn und saugt Luft von der entgegengesetzten Seite durch den Apparat. Zuletzt bestimmt man den kohlensauren Baryt durch Filtration, Auswaschen und Titriren mit Normalsalpetersäure und Normalkali.

Die erhaltene Kohlensäure besteht nun aus der in der Erde in Gestalt kohlensauren Kalkes schon gebildet vorhandenen und jener aus der Verbrennung der organischen Substanz entstandenen. Da man die erstere allein bestimmt hat, so erfährt man die zweite aus der Differenz.

Ein zweites Verfahren, diese beiden Mengen getrennt zu bestimmen, ist folgendes.

Man bestimmt die Kohlensäure der Erden durch einen Wägungsversuch mit dem Apparate (Fig. 132), indem man in die Kugel eine mit gleichen Theilen Wasser versetzte concentrirte Schwefelsäure bringt. Nachdem die fertig gebildete Kohlensäure ausgetrieben und gewogen ist, nimmt man dieselbe Flasche und benutzt sie als die rechter Hand befindliche des Apparates (Fig. 131, S. 545). Ehe man sie damit verbindet, bringt man 3 bis 4 Grm. doppelt chromsaures Kali hinein und schüttelt um. Die rechts befindliche Glasröhre mit Quetschhahn ist leer. Durch blosses Erwärmen verwandelt die in Freiheit gesetzte Chromsäure die Humussäure in Kohlensäure, welche von dem Baryt-Kali absorbirt wird. Man kocht und saugt zuletzt Luft hindurch, indem man den Quetschhahn öffnet, und bestimmt die Kohlensäure in dem kohlensauren Baryt in mehrmals beschriebener Weise.

Fig. 132.



Compendiöser Kohlensäureapparat.

Durch mehrfach wiederholte Versuche ist die Richtigkeit der Analyse erwiesen worden.

1) 5 Grm. Ackererde, durch Salzsäure zersetzt, gaben eine Menge Kohlensäure, deren Maass als kohlensaurer Baryt = 7,6 CC. Normalsalpetersäure war.

2) Die mit Salzsäure behandelte Ackererde, mit 3 Grm. doppelt chromsaurem Kali und einer entsprechenden Menge Schwefelsäure destillirt, gab kohlensauren Baryt, welcher durch 7,9 CC. Normalsalpetersäure gemessen wurde.

3) 5 Grm. derselben Ackererde, mit 3 Grm. doppelt chromsaurem Kali gemengt und trocken in einer Probirröhre erhitzt, gaben eine Menge Kohlensäure, deren Maass genau 15,4 CC. Normalsalpetersäure war.

Die beiden Mengen Kohlensäure aus 1) und 2) einzeln bestimmt, waren gleich 7,9 + 7,6 = 15,5 CC. Normalsalpetersäure, und zusammen bestimmt = 15,4 CC. Normalsalpetersäure. Diese Uebereinstimmung ist höchst befriedigend.

Die Berechnung stellt sich in folgender Art.

Die 7,6 CC. Normalsalpetersäure aus 1) sind = 0,1672 Grm. Kohlensäure in 5 Grm. Erde = 3,344 Proc. Kohlensäure in Erdsalzen. Die 7,9 CC. Normalsalpetersäure aus 2) sind gleich 0,1738 Grm. Kohlensäure in 5 Grm. = 3,47 Proc. Kohlensäure als organische Substanz. Das Verhältniss der Kohlensäure zu dem organischen Stoffe, woraus sie entstanden, ist vor der Hand unbekannt, aber auch ganz gleichgültig, da die organische Substanz doch nur als Kohlensäure zur Wirkung kommen kann.

4) Ammoniak.

Das Ammoniak ist in der Ackererde theils fertig gebildet und von der porösen Substanz absorbirt enthalten, theils auch noch als unzersetzte organische Substanz, aus welcher durch Entmischung der ganze Stickstoffgehalt als Ammoniak frei werden muss. Es liegt deshalb auch hier, wie bei der Kohlensäure, der Fall vor, dass man beide Mengen zugleich bestimmen kann, indem das Ammoniak diejenige Endform ist, in welcher der noch organisirte Stickstoff der Pflanze zu Theil werden kann. Selbst das bereits fertig gebildete Ammoniak kann durch blosse Erhitzung nicht alle ausgetrieben werden. Die Hitze steigt in den äusseren Theilen der Erde leicht bis zum Glühen, ehe alles Ammoniak aus dem Inneren ausgetrieben ist, und das durch die glühenden Theilchen der Erde entweichende Ammoniak zerfällt in Wasserstoff und Stickstoff und entgeht dadurch der alkalimetrischen Bestimmung.

Will man das fertig gebildete Ammoniak allein bestimmen, so bedient man sich des S. 96 abgebildeten Apparates.

Man füllt die Röhre *d* mit mässig starkem Aetzkali, bringt 10 Grm. trockne Erde in die kleine Flasche rechts und dazu ein kleines Stückchen gelbes Wachs oder Paraffin. Dies bewirkt, dass die Blasen der kochenden Flüssigkeit leichter brechen. Ohne dasselbe steigt die kochende humushaltige Flüssigkeit unvermeidlich über. Das erste Aufkochen muss man auch hier vorsichtig bewachen, bis alle absorbirt gewesene Luft sich losgerissen hat. In die weite Flasche bringt man 10 CC. Normalsalpetersäure. Zuletzt saugt man Luft durch. Wenn die Flüssigkeit zurücksteigen will, so öffnet man den Quetschhahn von *d*, damit hier Luft eindringe. Man muss deshalb die Röhre *d* vorher vollkommen auslaufen lassen.

Will man die ganze Menge des in der Dammerde enthaltenen verbundenen Stickstoffs als Ammoniak bestimmen, so zerreibt man 10 Grm. Erde mit viermal soviel Natron-Kalk innig in einem Mörser, füllt sie rasch in eine kleine Verbrennungsröhre und entwickelt das Ammoniak in bekannter Art nach Varrentrapp und Will. Man fängt es in Salzsäure auf, verdampft zur Trockne und bestimmt das Chlor des Salmiaks mit chromsaurem Kali und Silberlösung; oder alkalimetrisch.

5) Schwefelsäure.

10 Grm. Erde befeuchtet man mit einer concentrirten Lösung von Salpeter und kohlensaurem Natron, trocknet sie ein und glüht im Pla-

tintiegel. Man weicht mit destillirtem Wasser auf, wäscht vollkommen aus, übersättigt schwach mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum. Den schwefelsauren Baryt bestimmt man in bekannter Weise nach Gewicht.

Der Zusatz des Salpeters dient zur Verbrennung der organischen Bestandtheile. Ohne denselben brennt sich die Erde mit kohlensaurem Natron schwarz.

6) Alkalien.

Man schliesst die Ackererde mit kohlensaurem Baryt und Chlorbaryum im Platintiegel in starker Hitze auf, pulvert die geschmolzene Masse, löst und fällt vollständig mit reinem und kohlensaurem Ammoniak (vgl. S. 535). Man filtrirt, dampft in einer Platinschale zur Trockne und vertreibt den Salmiak durch Glühen. In jedem Falle nimmt man jetzt eine Wägung der Schale mit Inhalt vor, um das Gewicht des Inhaltes zu erfahren. Es kommt nun hierbei ganz allein auf den Kaligehalt an, da sich die Natronsalze als zur Vegetation unwirksam gezeigt haben. Das Sicherste bleibt, den Rest mit Chlorplatin im Wasserbade zur Trockne einzudampfen und das Chlorplatinkalium mit Weingeist auszuwaschen, oder mit einer gesättigten Lösung von Chlorplatinkalium und nach dem Trocknen auf dem Filtrum zu wägen.

7) Phosphorsäure.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in der Ackererde kann keine der vorgeschlagenen maassanalytischen Methoden angewendet werden, theils weil sie für kleine Mengen zu ungenau sind, besonders aber, weil immer Eisenoxyd und Thonerde vorhanden sind, welche deren Anwendung ganz unzulässig machen. Fast in jedem Falle würde man die Phosphorsäure in zwei Portionen erhalten und dadurch doppelte Arbeit und Veranlassung zu Fehlern haben. Die zweckmässigste Bestimmung der Phosphorsäure in dem salpetersauren Auszug der Erde ist die Fällung durch Molybdänsäure nach den von Lipowitz *) angegebenen Maassnahmen, weil diese Methode die Gegenwart von Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und freien Mineralsäuren nicht ausschliesst. Die Molybdänlösung wird in folgender Art bereitet. Man nehme 2 Thle. reine Molybdänsäure, 1 Thl. Weinsteinsäure und bringe diese Substanzen in einer Kochflasche mit 15 Thln. Wasser zusammen und löse durch gelinde Erwärmung. Dann setze man 10 Thle. Ammoniak von 0,97 specifischem Gewicht hinzu und zuletzt 15 Thle. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht. Nach innigem Vermischen erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden und filtrirt nach dem Erkalten. Die wenige abgeschiedene Molybdänsäure kann ausgewaschen zur nächsten Bereitung verwendet werden. Diese Probeflüssigkeit bleibt

*) Poggendorff's Annal. Bd. 109, S. 135.

auf Zusatz von Säuren und beim Kochen klar, und wird nur durch phosphorsaure Salze gefällt.

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Ackererde wäge man 25 oder 50 Grm. ab, erhitze sie in einer Porzellanschale mit Salpetersäure längere Zeit, bis alle phosphorsauren Salze sicherlich gelöst sind, filtrire, wasche aus, und dampfe in einer Porzellanschale etwas ein.

Die Fällung muss wegen der Anhaftung des Niederschlages an die Wände der Gefässe in einer Porzellanschale geschehen. Zu diesem Zwecke bringe man für 25 Grm. Erde ungefähr 8 bis 10 CC. der Molybdänflüssigkeit zum Kochen und füge den salpetersauren Auszug der Erde hinzu, erhitze noch einige Zeit lang und lasse etwas absetzen. In einer kleinen Menge abgegossener klarer Flüssigkeit versuche man, ob durch ferneren Zusatz von Molybdänflüssigkeit noch ein Niederschlag entsteht. Man prüft dies in einer Probirröhre, und muss auf den Ausspruch auch eine Zeit lang warten. Wenn kein Niederschlag mehr entsteht, lässt man über Nacht absetzen und sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum, wäscht mit sehr verdünnter Salpetersäure, zuletzt mit reinem Wasser aus, trocknet bei mittlerer Temperatur, zuletzt über Schwefelsäure oder Chlorcalcium, und wägt. Nach übereinstimmenden Versuchen von Lipowitz und Anderen enthält dieser Niederschlag 3,6 Proc. Phosphorsäure. Obgleich dieser geringe Gehalt an Phosphorsäure für den Verbrauch von Molybdänsäure ungünstig ist, so gewährt er dadurch eine grosse Schärfe in der Bestimmung der Phosphorsäure.

25 Grm. Gartenerde erzeugten einen gelben Niederschlag, welcher 0,74 Grm. wog; 100 Grm. Erde würden also 2,96 Grm. erzeugt haben und diese enthalten $\frac{3,6 \times 2,96}{100} = 0,10656$ Proc. Phosphorsäure; oder sicherer, man löst den Molybdänniederschlag in Ammoniak, fällt mit Magnesiamixtur und bestimmt die Bittererde als pyrophosphorsaure.

Roheisen.

§. 195. Die Analyse des Roheisens bezieht sich vorzüglich auf die ihm beigemengten fremden Stoffe, zunächst den niemals fehlenden Kohlenstoff, dann Mangan, Schwefel, Phosphor, Silicium, Kupfer. Eine grosse Anzahl anderer Stoffe, von denen einige nur durch Spectralanalyse entdeckt werden konnten, haben für den Hüttenmann sowie für den Gelehrten kein Interesse, zumal diese immer nur in sehr kleinen Mengen vorkommen. Dahin gehören Aluminium, Chrom, Vanadin, Arsen, Antimon, Kobalt und Nickel, Calcium, Magnesium, Titan etc. Enthält das Roheisen Schlacke, so ist es ganz unmöglich zu bestimmen, welcher Antheil des Calciums der Schlacke und welcher dem Eisen zukomme, da sich diese leicht

schmelzbaren Schlacken immer zugleich mit dem Roheisen auflösen. Dieselbe Betrachtung gilt für Aluminium, und einigermaassen auch für Silicium.

1) Bestimmung des Eisens.

Man löst eine gewogene Menge Roheisen, etwa 2 bis 3 Grm., in einer Platinschale in chemisch reiner verdünnter Schwefelsäure unter Bedeckung der Schale mit einer concaven Glasschale. Der Luftraum der Schale füllt sich mit Wasserstoffgas und verhindert den Zutritt von Luft. Man regulirt die Gas- oder Weingeistflamme so klein, dass die Auflösung ruhig fortschreitet, ohne nachzulassen, bis sich kein Gas mehr entwickelt, giesst die ganze Flüssigkeit in eine 300 CC. Flasche und füllt bis an die Marke an. $^1/_3$ dieser Flüssigkeit oder 100 CC. versetzt man mit freier Schwefelsäure und viel Wasser und titrirt sogleich mit einer Lösung von reinem übermangansaurem Kali.

Den Titer dieser Flüssigkeit nimmt man während der Auflösung mit einer gewogenen Menge Eisendraht, die annähernd so gross ist, als in 100 CC. obiger Flüssigkeit Eisen enthalten sein kann, also mit $^1/_3$ des aufgelösten Roheisens nach der sogenannten Preismethode (S. 55). Da man bei jeder Titernahme einen kleinen Fehler machen kann, so ist es nicht richtig, diesen Fehler zu multipliciren, was aber geschieht, wenn man den Titer mit einer viel kleineren Menge Eisen nimmt.

Die Auflösung des Roheisens kann man auch in der 300 CC. Flasche selbst vornehmen und diese mit einem Kautschukventil schliessen (vergl. S. 166 u. 167).

Man wiederholt die Messung des Eisens mit den zweiten 100 CC. der Lösung.

Unter all den aufgeführten Verunreinigungen des Roheisens ist keiner, welcher in saurer Lösung auf Chamäleon wirken konnte, so dass die Eisenbestimmung zuverlässig ist.

Eine zweite sehr scharfe Bestimmung des Eisens geschieht mit titrirtem doppelt chromsaurem Kali, wie oben (S. 229) beschrieben wurde, indem man das Eisen in jener Menge abwägt, die etwas mehr als 1 Grm. reines Eisen enthalten kann, dann mit der 100 CC. Pipette diejenige Menge des doppelt chromsauren Kalis zufügt, welche genau 1 Grm. Eisen zu Oxyd oxydirt, und den Rest aus einer Bürette mit derselben Flüssigkeit austitrirt.

Im Ganzen hat die Bestimmung des Eisens keinen praktischen Werth und dient dem Chemiker bloss zur Controle bei der Summirung der übrigen Stoffe.

2) Bestimmung des Kohlenstoffs.

Der Kohlenstoff ist im grauen Eisen in zwei verschiedenen Formen enthalten: chemisch gebunden oder als Graphit ausgeschieden. Das graue Roheisen verdankt dieser Ausscheidung des Kohlenstoffs seine Weiche

und Bearbeitbarkeit mit Feile, Bohrer und Hobel, und oft ist sie so weit gegangen, dass kleine Stücke Roheisen sich mit dem Hammer ausplatten lassen. Das weisse Spiegeleisen und jedes rasch erstarrte Eisen enthält den Kohlenstoff in chemischer Verbindung. Bei der Auflösung des Roheisens in verdünnten Säuren verbindet sich der Kohlenstoff grösstentheils mit dem freiwerdenden Wasserstoff und entweicht als Kohlenwasserstoff, wodurch das Gas einen sehr charakteristischen Geruch erhält, der bei künstlichem Eisen niemals fehlt, und nur bei Meteoreisen nicht vorkommt. Ein anderer Theil des Kohlenstoffs vereinigt sich mit Wasserstoff zu humusartigen organischen Verbindungen, die mit Alkohol, Aether, Kalihydrat ausgezogen werden können. Bei der Bestimmung des Kohlenstoffs kommt es nun darauf an, diese beiden Theile des Kohlenstoffs getrennt zu bestimmen, was aber wegen der Bildung organischer Stoffe nicht ausführbar ist. Man hat deshalb die Bestimmung in der Art vorgenommen, dass man durch eine Operation die ganze Summe des Kohlenstoffs, durch eine zweite die des Graphits allein ausführt, und aus der Differenz beider den gebundenen Kohlenstoff findet.

Es ist dies allerdings eine Differenzmethode und bei kleinen Mengen gebundenen Kohlenstoffs unzuverlässig, weil alle Fehler auf den kleinsten Theil fallen. Es hat deshalb auch Fresenius eine directe Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs durch Verbrennung des Gases vorgeschlagen, welches jedoch nur dann zu einem Resultate führt, wenn die Untersuchung der Auflösungsreste zeigt, dass keine durch Aetzkali ausziehbare Verbindungen sich gebildet haben.

Zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs werden solche Körper gewählt, welche das Eisen ohne Wasserstoffentwicklung in eine lösliche Verbindung bringen können, und als solche sind Jod, Brom, Chlorkupfer, Kupfervitriol, Chlorsilber, Eisenchlorid und andere gewählt und angewendet worden. Jod und Brom entsprechen diesem Zwecke sehr gut und wirken rasch, während die Kupfersalze viel langsamer einwirken. Da der Kohlenstoffgehalt selten 4 Proc. übersteigt, so darf man nicht zu kleine Mengen Eisen in Arbeit nehmen, etwa 5 bis 6 Grm. Man verkleinert sie im Stahlmörser, so weit es angeht, und bringt in einem Glase Wasser und Jod hinzu. Sobald sich einmal Eisenjodür gebildet hat, löst sich das Jod auf und bildet eine braune Flüssigkeit. Die Wirkung schreitet nun ununterbrochen fort, bis alle harten Körper in der Lösung verschwunden sind. Die Trennung des Niederschlages von der Flüssigkeit geschieht sehr leicht in einer an einer Seite in eine dünne Röhre ausgezogenen Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase. Man verstopft das zugeschmolzene Ende mit einem Asbestpausch, der vorher mit Salzsäure ausgewaschen und dann geglüht wurde. Die Flüssigkeit läuft ganz klar und rasch durch. Man süsst vollkommen aus und trocknet die Röhre durch Erwärmen mit einem durchgezogenen Luftstrom.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs geschieht nun am sichersten durch Verbrennen in reinem Sauerstoffgas. Man verbindet das ausgezogene

Ende der Röhre, nachdem man noch eine Schicht Kupferoxyd oder Eisenoxyd vor die Substanz gelegt hat, mit einem Gasometer, welcher Sauerstoff enthält, und dazwischen gelegten Absorptionsapparaten von Kalihydrat für Kohlensäure und concentrirte Schwefelsäure für Wasser. Das andere Ende der Verbrennungsröhre wird erst mit einem Chlorcalciumrohr für Wasser und gewogenem Natronkalkrohr für die Kohlensäure verbunden. Nachdem alles in Ordnung ist, erhitzt man erst das Kupferoxyd und dann die Stelle der Röhre, wo die Substanz liegt, mit einer bewegten Weingeistflamme, wobei nochmals etwas Wasser frei wird; man lässt den Sauerstoff langsam eintreten und treibt die Feuchtigkeit in das Chlorcalciumrohr. Jetzt erst erhitzt man das Kupferoxyd zum Glühen und dann die Stelle durch eine stärkere Flamme bis das erste Glimmen eintritt, und regulirt den Sauerstoffstrom so, dass die Verbrennung nicht zu heftig werde. Die Kohlensäureentwicklung ist so kräftig, dass sich der Anfang des Natronkalkrohres deutlich erwärmt. Wenn letzteres lang genug ist, braucht man kein mitgewogenes Chlorcalciumrohr vorzulegen. Die Gewichtszunahme giebt die Kohlensäure.

Die Differenzmethode nach Karsten besteht nun darin, dass man eine andere Menge Eisen in verdünnter Schwefelsäure oder Salzäure auflöst, den Rest auf dem Asbestfilter sammelt und zuletzt mit erwärmtem und etwas verdünntem Kalihydrat auswäscht, wobei die organischen Stoffe ausgezogen werden. Nachdem nun auch das Kali ausgewaschen ist, wird getrocknet und der Graphit, wie oben, verbrannt.

Zur directen Bestimmung dient die Methode von Fresenius*). Er löst 1 bis 1,5 Grm. Eisen in reiner verdünnter Schwefelsäure und verbrennt das entwickelte und vorher getrocknete Gas, indem er es durch eine Röhre mit glühendem Kupferoxyd durchleitet und die Kohlensäure in einer Natron-Kalkröhre auffängt und wägt. Es muss hier immer noch die Prüfung des ausgewaschenen Lösungrestes folgen, ob dieselbe nicht durch Kalihydrat ausziehbare organische Stoffe enthält, in welchem Falle die ersten Wägungsresultate nicht vollständig zuverlässig sind. Besitzt man einen gläsernen Gasometer, wie er weiter unten bei Meteoreisen beschrieben wird, so kann man diese Methode mit einer grösseren Menge Eisen, 5 bis 6 Gramme, ausführen. Man entwickelt das Wasserstoffgas wie oben und lässt es durch eine Lösung von Silbersalpeter gehen, um Schwefelwasserstoff aufzunehmen, ebenfalls in dem bei Meteoriten beschriebenen Absorptionsapparate, verbindet durch Oeffnung des oberen Quetschhahnes den Gasometer mit der Entwicklungsflasche und lässt erkalten. Man liest nun das Volum des entwickelten Gases an dem Gasometer ab.

Die Verbrennung des Gases kann nun mit jedem beliebigen Theile des Gases ausgeführt werden. Man treibt einen Theil des Gases aus dem Gasometer in eine Chlorcalciumröhre und dann durch glühendes Kupfer-

*) Dessen Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 74.

oder Eisenoxyd und bestimmt die Kohlensäure nach Gewicht wie oben. An dem Gasometer liest man den verbrauchten Theil des Gases ab und berechnet aufs Ganze.

3) Schwefel.

Bei dieser Bestimmung erhält man zugleich den Gehalt an Schwefel aus der eine Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd enthaltenden Absorptionsröhre, indem man den schwarzen Niederschlag auf einem Filtrum auswäscht, und nach Verbrennung des Filters in einem Strome von Wasserstoff glühet. Es bleibt dann metallisches Silber übrig.

Oder man bringt das Filtrum sammt Niederschlag in ein Glas, setzt reines kohlensaures Kali hinzu und leitet Chlorgas hinein, bis das schwarze Schwefelsilber in graues Chlorsilber verwandelt ist. Es wird filtrirt, mit Salzsäure und Chlorbaryum die Schwefelsäure gefällt und bestimmt.

4) Mangan.

Die Flüssigkeit von der Kohlenstoffbestimmung kann dazu verwendet werden. Sie wird filtrirt und kochend mit chlorsaurem Kali oxydirt (Prüfung mit Kaliumeisencyanid auf einem Teller), der grösste Theil der freien Säure mit reinem Natron abgestumpft, dann noch soviel allmälig zugesetzt, bis ein sich nicht mehr lösender Niederschlag von Eisenoxydhydrat entsteht. Es wird dann mit viel Wasser verdünnt und in einer geräumigen Porzellanschale gekocht, wodurch sich alles Eisenoxyd abscheidet. Dessen muss man aber gewiss sein. Man lässt etwas absetzen und macht eine Tüpfelprobe auf einem Porzellanteller mit Blutlaugensalz. Sollte diese ansprechen, so wird noch einmal mit kleinen Mengen Natronhydrat erhitzt, bis diese Probe negativ ausfällt. Die Flüssigkeit muss aber immer noch sauer reagiren. Es wird filtrirt. Im Filtrate können ausser Mangan Kobalt und Nickel sein. Wenn man auf die beiden letzten nicht achtet, so kann man das Mangan sogleich mit kohlensaurem Natron oder mit unterschwefligsaurem Natron und Natronhydrat fällen, und geglüht als Mn_3O_4 wägen. Die Bestimmung von Kobalt und Nickel hat keinen praktischen Werth, da sie nicht nachtheilig auf das Eisen wirken, immer nur als Minima vorhanden sind und beim Puddeln ausgeschieden werden.

5) Silicium.

Bei der Auflösung des Eisens in Königswasser und Eindampfung zur Trockne scheidet sich die Kieselerde als unlöslich aus. Nach Wiederaufnahme in Salzsäure und Auswaschen bleibt sie auf dem Filtrum mit

Eisenoxyd und Kohle gemengt zurück. Sie wird vom Filtrum genommen ehe sie ganz trocken ist, das Filtrum im verschlossenen Platintiegel erst verkohlt, dann nach Abnahme des Deckels verbrannt, die Kieselerde zugesetzt und ein Gemenge von reinem kohlensaurem Kali und Natron, sowie etwas Salpeter geschmolzen, gelöst, filtrirt und mit Salzsäure zur Trockne gebracht, dann in gewöhnlicher Weise bestimmt. Alle diese Operationen sind bei Kieselerde gefährlich wegen leicht vorkommender Verluste. Ich habe sie deshalb auch nach Verbrennen des Filters mit doppelt schwefelsaurem Kali geschmolzen und nach dem Aufweichen auf dem Filtrum gesammelt und bestimmt. Durch das doppelt schwefelsaure Kali verbrennt die Kohle und alle Oxyde lösen sich auf. Die ausgeschiedene Kieselerde war weiss und rein.

6) Kupfer.

Bei der Auflösung in Schwefelsäure bleibt das Kupfer metallisch im Rückstande. Man löst in etwas Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und fällt kochend mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag muss noch ferner behandelt werden, durch Auflösen in etwas Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne mit Schwefelsäure, Lösen, Zusatz von Jodkalium und Stärke und Ausmessen mit $^1/_{100}$ unterschwefligsaurem Natron.

Eine Untersuchung auf Schlackenantheile ist ebenso unsicher als wenig bedeutend. Solche zufällig in einer kleinen Probe mechanisch eingemengte Stoffe erlauben keinen Schluss auf die ganze Masse. Zudem giebt es kein Mittel, die Trennung sicher zu bewirken, da sogar beim Glühen in Chlorgas die Schlacke angegriffen wird und Chlorcalcium abgiebt. Bei den wenigen darauf gerichteten Analysen ist ihre Bestimmung auch nur nach dem Kieselerdegehalt der in Chlorgas übrig bleibenden Stoffe und nach einer Analyse der wirklichen Schlacke durch Berechnung ausgeführt worden*).

*) Analyse des Hohenrheiner Spiegeleisens, vom Verf.

1) Eisen. 0,5 Grm. in verdünnter SO_3 gelöst = 81,1 CC. Chamäleon. 0,5 Grm. reiner Eisendraht = 89,4 CC.; also Eisen = $\frac{81,1}{89,4}$ = 90,71 Proc.

2) Mangan. 5 Grm. in ClH gelöst, mit chlorsaurem Kali oxydirt, Eisenoxyd gefällt, Mangan mit kohlensaurem Natron gefällt, gab Mn_3O_4 = 0,3051 Grm. = 0,2531 Grm. Manganmetall = 5,062 Proc.

3) Phosphor. Das Eisenoxyd aus 2) mit Schwefelammonium digerirt, filtrirt, mit Magnesiamixtur gefällt gab 0,005 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde. Diese enthalten 0,00139 Grm. Phosphor = 0,0278 Proc.

4) Schwefel. a) Gas von 5 Grm. durch Silberlösung. Schwefelsilber in Wasserstoff geglüht gab metallisches Silber 0,028 Grm., äquivalent mit 0,0041 Grm. Schwefel = 0,082 Proc.

b) 10 Grm. Eisen in SO_3 gelöst, Gas durch Silberlösung, Schwefelsilber in kohlensaurem Kali mit Chlor behandelt, filtrirt, mit Chlorbaryum gefällt, gab 0,060 Grm. schwefelsauren Baryt, äquivalent mit 0,0092 Grm. Schwefel = 0,092 Proc. Schwefel. Mittel aus a) und b) = 0,087 Proc. S.

Kohlenstoff im Graphit.

Der Werth des Graphits hängt wesentlich von seinem Kohlenstoffgehalt, d. h. vom Mangel anderer unorganischer Stoffe ab. Zwei Methoden sind zu dieser Bestimmung von Wilh. Gintl*) angegeben worden. §. 196.

1) Der bei 150 bis 180° C. getrocknete Graphit wird gewogen in einem kleinen Glasröhrchen aus schwerschmelzbarem Glase, von 100 bis 120^{mm} Länge und 10^{mm} Weite, mit der 20fachen Menge frisch geglühten Bleioxydes gemengt und dann vor einer Gebläselampe eingeschmolzen. Diese Operation kann bei kleinen Mengen Graphit in 10 bis 15 Minuten vollendet sein. Der Gewichtsverlust ist Kohlensäure, von welcher $^{6}/_{22}$ den Kohlenstoffgehalt geben.

2) Man vermischt eine gewogene Menge des Graphits aufs Innigste mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Kali, bringt das Ganze in einen Porzellan- oder Platintiegel und erhitzt so lange bis kein unveränderter Graphit mehr wahrzunehmen ist. Aus der erhaltenen Schmelze soll die Kohlensäure durch Verlust mit einem der oben (S. 493) beschriebenen Apparate bestimmt werden, wobei man natürlich jeden Verlust beim Umfüllen zu vermeiden hat. Oder man fällt die gelöste und filtrirte Schmelze kochend mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum, und erhält den Werth des Kohlenstoffs im kohlensauren Kalk oder Baryt, wobei nur die Möglichkeit zu beachten ist, dass auch kieselsaurer Kalk gefällt werde.

Die erste Bestimmungsweise ist einleuchtend, wenn überschüssiges Bleioxyd vorhanden ist, dagegen die zweite nicht gegen Einwurf frei. Wenn die Salpetersäure 4 At. Sauerstoff abgiebt, so entstehen 2 At. Kohlensäure, die aber nur 1 At. Kali zur Bindung vorfinden; nimmt man an, dass sie nur 2 At. Sauerstoff abgebe, so wird gar keine Basis frei, weil dann salpetrigsaures Kali bleibt. Es müsste also kohlensäurefreies

---

5) Silicium. 5 Grm. Eisen gaben 0,065 Grm. SiO_2, also 100 Grm. Eisen = 1,300 Grm. SiO_2 = 0,6123 Proc. Silicium.

6) Kohlenstoff. 5 Grm. Eisen mit Jod gelöst, der Rest verbrannt, gab 0,640 Grm. CO_2 = 0,1745 Grm. Kohlenstoff = 3,49 Proc.

Addition:		
Eisen . . .	90,7100	Proc.
Mangan . . .	5,0620	„
Phosphor . .	0,0278	„
Schwefel . .	0,0870	„
Silicium . .	0,6123	„
Kohle . . .	3,4900	„
Summa . . .	99,9891	

*) Sitzungsberichte der Akad. z. Wien v. 16 Apr. 1868; Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 7, 422.

Alkali vorher dem Salpeter zugesetzt werden, um das Entweichen der Kohlensäure zu verhindern. Alsdann aber würde die Fällung mit Chlorcalcium unzulässig. Wenn aber, wie es am wahrscheinlichsten ist, der Stickstoff der Salpetersäure als solcher austritt, so werden von den 5 At. Sauerstoff $2^1/_2$ At. Kohlensäure gebildet, die unmöglich Bindung finden können. In diesem Falle sind die mit der Bleioxydbestimmung übereinkommenden Resultate der zweiten Methode unbegreiflich.

Braunstein.

§. 197. Die Analyse des Braunsteins ist ein Gegenstand von technischer Bedeutung geworden, da aller Braunstein nach seinem Gehalte verkauft wird.

Das nächste, was zu einer Braunsteinanalyse gehört, ist das richtige Ziehen der Probe. Es ist nicht damit gethan, dass man von einem grossen Haufen hier und dort einige Stücke herausnimmt und dem Chemiker einen Sack voll solcher Stücke zuschickt. Nähme der Analytiker aus diesem Sacke ein Stück heraus, so würde er den Gehalt dieses Stückes, aber nicht den durchschnittlichen Gehalt des ganzen Haufens finden. Um dies zu erreichen wird der Haufen nach zwei sich rechtwinklig kreuzenden Richtungen mit einem Spaten durchstochen, und alle 5 oder 10 Spaten ein Spaten voll zur Seite auf einen festen Boden hingeschüttet. Beim Verwägen ins Schiff wird alle 50 Centner eine Schaufel voll in einen verschliessbaren Kasten gelegt. Diese Menge, welche selbst einen kleinen Haufen ausmacht, wird mit einem Hammer zu gleich grossen Stücken von dem Umfange einer Wallnuss zerschlagen, und diese untereinander geschaufelt. Daraus werden einige Spaten voll herausgenommen und in einem eisernen Mörser zu erbsengrossen Stücken zerschlagen, nach inniger Mischung etwa eine Handvoll davon herausgenommen und in dem gereinigten Mörser zu feinen Körnern, etwa wie Schiesspulver, zerstossen. Gesiebt wird niemals, weil alsdann der Mulm vorzugsweise durchfallen würde. Von diesem groben Pulver erhält der Chemiker 1 oder 2 Unzen. Er hat nun zuerst eine zu wenigstens zwei Analysen mehr als genügende Menge herauszunehmen und im Achat- oder Porzellanmörser sehr fein reiben zu lassen. Hierauf kommt Alles an, denn ein Braunsteinmuster, welches gröbliche Stücke enthält, lässt sich nicht ganz aufschliessen. Es bleiben immer schwarze Körner am Boden des Glases liegen, und die Gasentwicklung mit Kleesäure hört nach langer Zeit nicht auf, oder kann durch Erwärmen wieder hervorgerufen werden. Von der ungenügenden Vertheilung des Pulvers kommen sehr viele Differenzen bei wiederholten Analysen her.

Das Pulver muss nun, da der Braunstein meist unter freiem Himmel aufbewahrt wird, getrocknet werden. Dies ist einer der streitigen Punkte zwischen dem Braunsteingrubenbesitzer und dem Chemiker. Da der Erste ein Interesse daran hat, den möglichst höchsten Procentgehalt herauszubringen, so verlangt er ein scharfes Austrocknen auf offenem Feuer, und man ist mit dieser Operation so weit gegangen, dass man den Braunstein bis fast zum Glühen erhitzt hat. Da aber der meiste Braunstein auch Manganoxydhydrat oder Manganit enthält, welcher die Formel $Mn_2O_3 + HO$ hat, worin das Wasser 10,11 Proc. ausmacht, so verliert auch dieses Oxyd sein Wasser, und der Braunstein erscheint stärker, als er ist. Verliert der Braunstein 10 Proc. Wasser durch Trocknen, so erhält der Käufer von dem Gehalte, wie ihn die Analyse angiebt, nur 90 Pfund statt 100. Die hiesigen Braunsteine verlieren, wenn sie bereits das hygroskopische Wasser verloren haben, noch 7 bis 8 Proc. an Gewicht, wenn man sie in Porzellanschalen auf freiem Feuer trocknet. Es zeigt sich dabei ein wirkliches Aufwallen des Pulvers, wie beim Brennen der kohlensauren Magnesia. Offenbar ist es wider allen Fug und Recht, dem Braunstein vor der Analyse einen Wassergehalt zu entziehen, der ihm eigenthümlich ist, und der nicht von zufälligen Ereignissen, wie Regen, Waschen, herrührt, denn der Käufer bekommt dieses Wasser in jedem Falle zugewogen. Das sogenannte scharfe Austrocknen hat nun noch den Nachtheil, dass der so getrocknete Braunstein, in welchem durch den Verlust des Wassers alle Poren geöffnet sind, im höchsten Grade hygroskopisch ist, so dass ein sicheres Auswägen gar nicht mehr möglich ist. Ein solcher rasch gewogener Braunstein zieht auf der Wage in wenigen Minuten so viel Wasser an, dass die Seite der Wage, wo der Braunstein liegt, zum Heruntersinken und Aufschlagen kommt, und man kann nicht wissen, wie viel er schon vor dem Einstehen der Wage angezogen hatte. Es kommt deshalb zunächst auf ein richtiges und gleichmässiges Austrocknen der Probe an.

Fresenius hat über diesen Gegenstand eine besondere Untersuchung angestellt, und die Resultate derselben in einem Circular an die Käufer und Verkäufer von Braunstein unter dem 18. November 1854 mitgetheilt.

100 Thle. lufttrockner Braunstein, welcher in diesem Zustande, nach der Methode von Fresenius selbst analysirt 65,536 Proc. MnO_2 zeigte, verloren:

getrocknet bei	nach Stunden	Wasser	zeigte analysirt Proc. MnO_2
100° C.	3	3,20	67,01
110° „	1¼	3,36	67,81
140° „	1½	4,24	68,44
180° „	1½	5,22	69,15
200° „	1	5,77	69,54
220° „	1½	6,16	69,83
240 bis 250° C.	Das Gewicht blieb constant.		

Durch Glühen gab der Braunstein, ausser dem entweichenden Sauerstoff, noch 1,08 Proc. Wasser ab. Aus diesen Thatsachen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Temperatur, bei welcher der Braunstein getrocknet wird, und ebenso die Dauer des Trocknens sind von Einfluss auf den Wassergehalt desselben, und es führt somit jedes Trocknen des Braunsteins zu einem festen Ziele, wenn es bei einer bestimmten Temperatur geschieht und so lange fortgesetzt wird, bis bei dieser Temperatur keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

2) Der Unterschied im Hyperoxydgehalt, welchen ein bei 100° C. getrockneter Braunstein gegenüber einem bei 220 bis 250° getrockneten zeigt, beträgt etwa 3 Proc. Dieser Ausspruch bedarf einer Erläuterung. Wenn die Braunsteine reines Hyperoxyd und Wasser enthalten, so würde durch den Verlust von 6 Proc. Wasser der Braunsteingehalt auch um 6 Proc. steigen. Nun enthalten aber die meisten rheinischen Braunsteine und viele andere neben dem reinen Hyperoxyd auch niedere Oxydationsstufen, z. B. Manganit von der Formel $Mn_2O_3 + HO$, dessen Atomgewicht 79,14 ist. Dieser Manganit kann ebenfalls, um auf Oxydul zurückzugehen, 1 Atom Sauerstoff abgeben, folglich sind 79,14 Theile Manganit = 43,57 Theilen Manganhyperoxyd, oder 100 Manganit sind = 55 Pyrolusit. Der Manganit enthält nun 10 Proc. Wasser; entzieht man dies durch Austrocknen, so bleiben 90 wasserleeres Mn_2O_3 = 55 Pyrolusit, also 100 wasserleeres Mn_2O_3 = 60,1 Pyrolusit. Man sieht also hier, dass wenn der Manganit 10 Proc. Wasser verliert, sein scheinbarer Pyrolusitgehalt nur um 5 Proc. steigt.

Ganz damit übereinstimmend sind die Resultate von Fresenius, wo das verlorene Wasser 6,16 Proc. ausmachte, die Zunahmen an Hyperoxyd aber nur 2,82 Proc. betrugen.

Der Braunstein muss nun in jedem Falle, um ihn von dem hygroskopischen Wasser zu befreien, über den Siedepunkt des Wassers erhitzt werden, und ich glaube, dass 120° C. eine richtige Temperatur sei, wobei

alles hygroskopische Wasser entfernt ist und die etwa vorhandenen Hydrate nicht zersetzt werden. Das Erwärmen in flüssigen Bädern ist eine sehr unangenehme Arbeit, die nicht einmal die Sicherheit giebt, dass der Körper wirklich die verlangte Temperatur erhalten habe. Ich ziehe es deshalb vor, den Braunstein in einer dicken metallenen Schale auf einer kleinen Weingeistflamme zu erhitzen und mit der Kugel des Thermometers selbst umzurühren. Sobald das Thermometer 110° C. erreicht hat, entferne ich vom Feuer, und rühre noch beständig um, wobei das Thermometer noch bis 120° C. steigt. Alsdann setze ich die Metallschale unter eine Glasglocke mit Chlorcalcium und lasse darin erkalten, ehe zum Auswägen geschritten wird.

Diese Ansichten sind von Fresenius in einem zweiten Circulare an die Braunsteinverkäufer und Käufer, vom 27. Januar 1855, durch Versuche bestätigt worden. Er ging davon aus, dass der Braunstein das hygroskopisch vorhandene und durch Erwärmung verflüchtigte Wasser in der Luft wieder anziehen müsse, dagegen das chemisch gebundene Wasser nicht mehr anziehen könne, welchem Schlusse man nichts Gegründetes entgegensetzen kann. Hierbei fand er nun, dass ein bei 120° C. getrockneter Braunstein seinen ganzen Verlust an Gewicht durch Stehen an der Luft wieder ergänzte, dagegen über 150° C. erhitzt, sich nicht mehr auf das frühere Gewicht stellte, demnach schon chemisch gebundenes Wasser verloren haben musste. Von 120° bis 150° C. war fast gar keine Gewichtsabnahme zu bemerken. Es dürfte deshalb das Austrocknen des Braunsteins bei 120° C. in Zukunft als Norm angenommen werden. Fresenius hat einen zweckmässigen Apparat angegeben, um diese Austrocknung zu bewirken. Er besteht aus einer 210^{mm} Durchmesser und 37^{mm} Dicke habenden gusseisernen Scheibe, welche 16 Pfund wiegt. Diese Scheibe kann durch Weingeist, Gas- oder Kohlenfeuer erwärmt werden. Es dürfte jedoch für eine einzelne Probe diese Austrocknung mehr Mühe und Zeitverlust veranlassen, als die Analyse selbst, aus welchem Grunde ich das stundenlange Erwärmen in dünner Schicht durch das schneller wirkende Umrühren mit der Kugel des Thermometers selbst ersetzt habe.

Das Auswägen geschieht nun rasch auf der bereits in Ordnung gebrachten und belasteten Wage. Um hier jede Gewichtszunahme während des Wägens zu vermeiden, hat man vorgeschlagen, den getrockneten Braunstein in einem verschlossenen Glase auf der Wage ins Gleichgewicht zu bringen, dann eine beliebige Menge desselben in das zur Analyse bestimmte Glas auszuschütten und nun den Gewichtsverlust der ersten Flasche zu bestimmen. Dieses Verfahren ist allerdings sehr sicher, allein es hat den Nachtheil, dass zu jeder Analyse andere Mengen Braunstein kommen, und dass nun jede Analyse mit einer weitläufigen Rechnung geschlossen werden muss. Die Operation hört dadurch auf eine technische zu sein, welche möglichste Einfachheit und Gleichheit der einzelnen Operationen verlangt.

Ich ziehe es deshalb vor, den Braunstein auf einer guten Wage und in einem Schiffchen aus Messingblech abzuwägen. Dasselbe ist ein schief abgestutzter hohler Kegel vom dünnsten glänzenden Messingblech, und wiegt, in einem besonderen Falle, $6^1/_2$ Grm. Vermöge seiner Gestalt kann man die darin liegende pulverförmige Probe leicht in das Zersetzungsgläschen bringen, ohne dass etwas von dem Pulver an den Wänden hängen bleibt.

Fig. 133.



Wägeschiffchen.

Das spitze offene Ende, durch welches die Probe entleert wird, hat einen Durchmesser von ungefähr 10^{mm}; und ist also eng genug, um in jedes Glas einzugehen. Die kegelförmige Gestalt des Schiffchens bedingt, dass die Oeffnung immer in die Mitte des Halses der Flasche kommt. Während des Wägens auf einer mit einer guten Arretirung versehenen Wage ist die Gewichtszunahme nicht bemerkbar, denn nach geschehenem Einstehen der Zunge bleibt die Wage noch eine Zeitlang stehen. Erst nach einigen Minuten senkt sich die Schale, auf welcher das Pulver liegt. Das genaue Abwägen geschieht mittelst eines sehr dünnen langstieligen Löffelchens aus Messing oder Argentan. Dieses Abwägen geht jeder Analyse voran, und wir hätten nun auf die eigentliche Analyse selbst zu kommen.

Es giebt so viele verschiedene Methoden, den Braunstein auf seinen Gehalt an Hyperoxyd auf gewichts- oder maassanalytischem Wege zu prüfen, dass es wirklich schwer hält, darunter eine Wahl zu treffen. Die Gründe, welche bei dieser rein technischen Analyse leiten, sind wissenschaftlicher und praktischer Natur. Die wissenschaftlichen betreffen die Schärfe und Sicherheit der Methode, die praktischen die leichte Ausführbarkeit. So viele maassanalytischen Methoden auch angegeben worden sind, und eine wie grosse Vorliebe ich für diese Arbeiten habe, so will ich doch bekennen, dass ich mich Jahre lang nur der Fresenius-Will'schen Gewichtsanalyse bedient habe, und dass ich sie für gewöhnliche Techniker auch jetzt noch für sehr zweckmässig halte. Ich will deshalb hier ausnahmsweise diejenige Modification dieser Operation beschreiben, deren ich mich zu mehr als tausend Analysen bedient habe.

Bekanntlich zersetzt sich das Manganhyperoxyd (MnO_2) mit Kleesäure ($C_2O_3 + 3$ Aq.) in der Art, dass 1 Atom Kleesäure aus dem Manganhyperoxyd 1 Atom Sauerstoff aufnimmt und in 2 Atom Kohlensäure sich verwandelt, während das Hyperoxyd in Manganoxydul (MnO) übergeht. Ein Zusatz von Schwefelsäure verhindert, dass sich kleesaures Manganoxydul bildet, in welchem Falle man nur eine grössere Menge Kleesäure anwenden müsste, und bewirkt, dass die Zersetzung lebhafter vor sich gehe und sich rascher vollende. Da das Atom des Mangans 27,57 ist, so wiegt 1 Atom Hyperoxyd 27,57 + 16 = 43,57, und diese erzeugen 2 Atom Kohlensäure, welche 44 wiegen. Es ist also ganz nahe

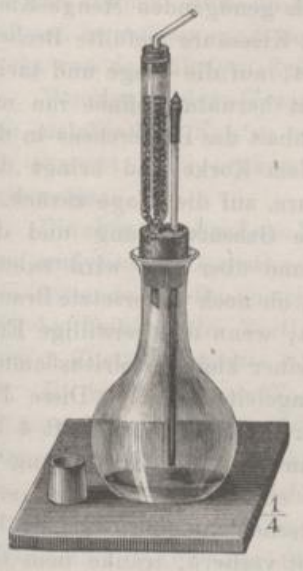
das Gewicht der entweichenden Kohlensäure gleich dem des zerstörten Hyperoxydes, und insofern ein scharfes Maass desselben. Als man das Atom des Mangans = 28 annahm, war diese Gleichheit vollständig, indem nun MnO_2 und $2\,CO_2$ gleichviel, nämlich 44 wogen. Das Verhältniss nahm auch Thomas Thomson an, von dem eigentlich diese Methode herrührt (vergl. Ann. d. Pharmacie 19, 194. Es kommt deshalb bei der Gewichtsanalyse darauf an, das Gewicht der entweichenden Kohlensäure ganz allein bestimmen zu können.

Zu diesem Zwecke muss das entweichende kohlensaure Gas vollkommen ausgetrocknet werden. Dies geschieht in dem Fresenius-Will'schen Apparat durch Schwefelsäure, welche in dem einen der beiden Gläser enthalten ist. Ich habe jedoch gefunden, dass bei stürmischer Entwicklung und starker Erhitzung der Flüssigkeit oft sichtbare Wasserdämpfe aus dem Apparat entweichen, welche durch das einmalige Durchstreichen durch eine nicht sehr hohe Schicht Säure durchaus nicht entwässert waren.

Wägt man 2,97 Grm. Braunstein ab, so würden diese, wenn sie rein waren, 3,00 Grm. Kohlensäure entwickeln. 300 Centigramme würden also 100 Proc. vorstellen; es sind demnach die Zahl der Centigramme Kohlensäure, durch 3 dividirt, gleich den Procenten an reinem Hyperoxyd. Man stellt sich zweckmässig ein Braunsteingewicht von 2,97 Grm. aus einem Stück Argentanblech dar, um nicht jedesmal 7 Gewichtstücke auflegen zu müssen.

Sobald die erste Portion Braunstein von 2,97 Grm. abgewogen ist, werfe man sie aus dem Schiffchen (Fig. 133) in die Flasche des Apparats Fig. 134, und wäge sogleich eine neue ab, die man zur Wiederholung im Schiffchen selbst lässt oder auf Glanzpapier absetzt. Man gebe dann etwa 30 bis 40 CC. Wasser in die Flasche und giesse durch die mit Bimssteinstückchen gefüllte Röhre 4 bis 5 CC. concentrirte Schwefelsäure, wenn diese bereits mit Schwefelsäure getränkt sind. Es fliesst deshalb eine gleiche Menge Schwefelsäure in die Flasche ab, und die Bimssteinstücke sind vor jeder Operation mit unverdünnter Schwefelsäure getränkt. Wären etwa kohlensaure Erden in dem Braunstein enthalten, so werden diese durch die Schwefelsäure und die durch sie veranlasste Erwärmung zersetzt und die Kohlensäure ausgetrieben. Es ist dies ein wesentlicher Vorzug dieser Abänderung der Methode, dass sie den Fehler der kohlensauren Erden in jedem Falle und

Fig. 134.



Gewichtsanalyse von Braunstein.

ohne besondere Prüfung beseitigt, während bei der reinen Fresenius-Will'schen Methode nur neutrales kleesaures Kali oder Natron zum Braunstein kommen, die kohlensauren Erden also gar nicht bemerkt, und wenn sie nicht vorher entfernt werden, als Hyperoxyd in das Resultat eingehen. Man sauge nun die Flasche einmal leicht aus, für den Fall, dass sich Kohlensäure aus Erdsalzen entwickelt hätte. Zu diesem Zwecke ist eine Glasröhre durch den Stopfen angebracht, welche oben mit einem kleinen Stückchen einer vulcanisirten Kautschukröhre endigt, welches Röhrchen selbst mit einem Holzpflöckchen geschlossen wird. Dieser Schluss ist hermetisch und dem Wachspfropf bei weitem vorzuziehen. Diese Röhre reicht bis dicht über die Flüssigkeit oder auch hinein, wenn man will. Man entfernt den Holzpflock und saugt an der seitlich gebogenen Spitze des Austrocknungsrohrs. Man setzt das Holzpflöckchen wieder auf, und bringt den Apparat auf die Wage. Daneben stellt man ein kleines oben enger werdendes Becherchen von Messingblech oder ein Stück einer Glasröhre, an die man, wenn der Boden geschmolzen ist, auf einem Ziegelsteine einen flachen Boden anstösst. In dieses Becherchen kommt die nöthige Menge krystallisirter Kleesäure. Da 1 Atom Manganhyperoxyd (= 43,57) gerade 1 Atom krystallisirte Kleesäure (= 63) zersetzt, so würden die nahezu 3 Grm. Braunstein, wenn sie reines Hyperoxyd wären, 4,3 Grm. Kleesäure erfordern. Da die meisten Braunsteine nicht weit von 60 Proc. Manganhyperoxyd kommen, so wägt man einmal 4 Grm. Kleesäure ab, schüttet sie in das Becherchen und macht sich eine Marke daran, oder schneidet den Rand, wenn es von Messing ist, so weit ab, dass es von den 4 Grm. Kleesäure gefüllt wird. Man hat alsdann ein bequemes Maass einer in jedem Falle mehr als genügenden Menge Kleesäure, worauf es doch ankommt. Dieses mit Kleesäure gefüllte Becherchen setzt man neben den Apparat, Fig. 134, auf die Wage und tarirt genau ab. Alsdann nimmt man den Apparat herunter, öffnet ihn mit der linken Hand, wirft mit der rechten den Inhalt des Becherchens in die Flasche, verschliesst dieselbe sogleich mit dem Korke und bringt das Becherchen, selbst mit einigen Resten Kleesäure, auf die Wage zurück.

Es beginnt nun sogleich eine lebhafte Gasentwicklung und die schwarze Farbe des Gemenges geht ins Braune über und wird zuletzt rein braun. Am Boden der Flasche sieht man, ob noch unzersetzte Braunsteinkörnchen vorhanden sind. Man erwärmt, wenn die freiwillige Entwicklung nachgelassen hat, den Apparat auf einer kleinen Spiritusflamme, wodurch sogleich wieder Gasentwicklung eingeleitet wird. Diese Erwärmung ist nicht zu versäumen, da bei der ersten Operation oft 4 bis 6 Proc. Braunstein unzersetzt bleiben. Man setzt die Erwärmung so lange fort, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, was man sehr leicht von einem anfangenden Kochen unterscheiden kann. Damit bei dieser Operation der Kork keine Feuchtigkeit verliere, tränke man ihn vorher mit geschmolzenem gelben Wachs oder mit etwas Talg, was noch nebenbei den Vortheil hat, den Kork gegen die unvermeidliche Berührung

mit Schwefelsäure zu schützen. Wenn die Zersetzung vollständig stattgefunden hat, was man an der ganz ruhigen Oberfläche der Flüssigkeit und dem rothen Ansehen der Bodenfläche erkennt, so saugt man die Luft aus, indem man vorher den Holzpfropf entfernt hat. Es wird dadurch die Kohlensäure, die in dem Luftraume enthalten ist, entfernt. Ohne dieses Aussaugen macht man, je nach der Grösse des Apparats, einen Fehler von $^1/_2$ bis $^3/_4$ Proc. zu wenig. Man lässt nun den Apparat erkalten und bestimmt den Gewichtsverlust aufs Genaueste. Die erhaltene Zahl durch 3 dividirt und das Komma um zwei Stellen zur Rechten gerückt, giebt unmittelbar den Procentgehalt an reinem Manganhyperoxyd.

Es ist dies, nach meiner Erfahrung, eine sehr einfache und sichere Form der Gewichtsanalyse des Braunsteins. Der Apparat ist sehr leicht und gerade stehend, die Absorption des Wassers durch die in den Bimssteinstücken enthaltene Schwefelsäure, welche vor jedem Versuche in denselben Zustand gesetzt wird, sehr vollständig. Chlorcalciumröhren allein genügen nicht, indem sie bei der Feuchtigkeit des heissen Gases leicht verwässern, und nur mühsam wieder in den früheren Zustand gebracht werden können. Die künstlichen, sehr leichten, aus einem Stück geblasenen Glasapparate haben gar keinen praktischen Werth, weil man zwischen zwei Versuchen die entwässernde Schwefelsäure ausgiessen muss, um das untere Gefäss von dem übrigbleibenden Grand reinigen zu können. Dieses Ausgiessen der Schwefelsäure und Abputzen der Hälse ist eine so unangenehme Arbeit, dass man diese Apparate sehr bald wieder zur Seite legt. Wenn ein solcher Apparat wirklich förderlich soll angewendet werden können, so muss man acht bis zehn Analysen mit demselben hintereinander machen können, ohne an ihm etwas Wesentliches, als das Reinigen, vornehmen zu müssen, und dies bedingt immer, dass die Entwicklungsflasche leicht von dem übrigen Zubehör getrennt werden könne.

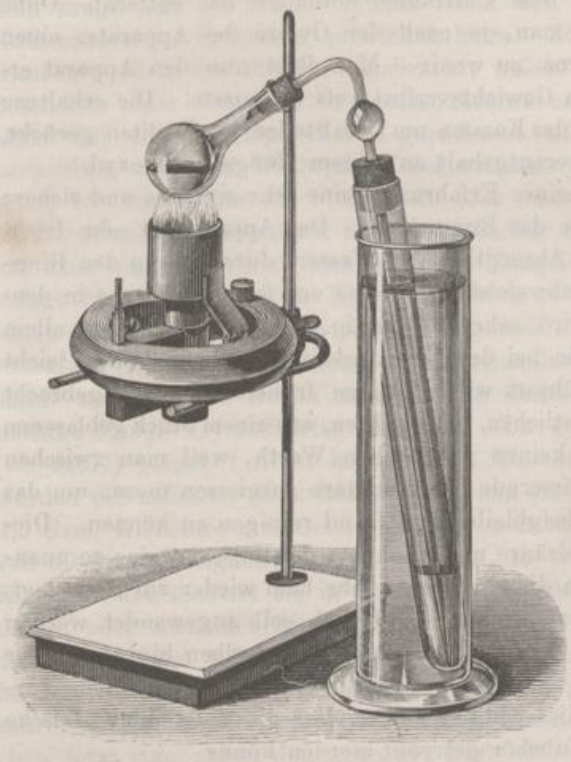
Von den übrigen Gewichtsanalysen ist die von Fuchs vorgeschlagene mit metallischem Kupfer nur bei eisenfreien Braunsteinen anzuwenden, die äusserst selten vorkommen und immer eine Prüfung auf Eisenoxyd voraussetzen.

Die eben beschriebene Methode gehört auch noch nicht zu den schärfsten analytischen Operationen. Der Grund davon liegt in dem pulverigen Zustande des Braunsteins, wodurch seine vollständige Aufschliessung von der Feinheit der Vertheilung abhängt, und dann in dem hygroskopischen Zustande grosser Glasflächen, dessen Einfluss nicht zu übersehen ist. Es ist gerade ein Vorzug der Maassanalyse, dass man von einer Menge solcher störender Nebenumstände, wie hygroskopische Flüssigkeit, Filterasche etc., ganz unabhängig wird.

1) Als maassanalytische Methode zur Braunsteinanalyse kann man jetzt die Austreibung des Chlors durch Salzsäure, Auffangen in Jodkalium und Bestimmung des freien Jods mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron als die vorzüglichste empfehlen, wie sie oben (S. 249) beschrieben wurde.

Der richtig getrocknete Braunstein wird zu 0,436 Grm. abgewogen und mit starker Salzsäure in einem kleinen Kölbchen destillirt. Man schlägt von einer Jodkaliumlösung, die 33 bis 34 Grm. im Liter enthält, so viele CC. vor, als man Procente Braunstein erwarten kann. Die Destillation ist in wenigen Minuten vollendet, und die Messung mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron sehr scharf und auf einen Tropfen genau endigend. Diese Methode hat noch den Vorzug, dass sie gerade dieselbe Zersetzung veranlasst, die bei dem technischen Gebrauche des Braunsteins stattfindet, nämlich die Destillation mit Salzsäure und Chlorbildung. Alle Braunsteinarten lösen sich in der kochenden Salzsäure vollständig auf, während gewisse harte Sorten der Einwirkung der Kleesäure in verdünnten Lösungen hartnäckig widerstehen. Alle fremden Körper, die mit dem Braunstein vorkommen können, wie kohlensaure Erden, Eisenoxyd, stören nicht im Geringsten. Das Urmaass in dieser Analyse ist das Jod, dessen Aequivalent zum Chlor sehr genau feststeht.

Fig. 135.



Chlordestillation.

2) Durch Kleesäure.

Es dient dazu dieselbe Lösung der Kleesäure, welche in der Alkalimetrie angewendet wird, nämlich 1 Atom = 63 Grm. krystallisirte Kleesäure aufs Liter. Da sich Kleesäure und Manganhyperoxyd zu gleichen Atomen zersetzen, so stellt 1 CC. verbrauchte Normalkleesäure genau $^1/_{1000}$ Atom Manganhyperoxyd in Grammen dar. Auf 100 CC. Normalkleesäure, welche 6,3 Grm. enthalten, würde genau $^1/_{10}$ Atom Manganhyperoxyd = 4,357 Grm. kommen, und beide sich vollständig zersetzen. Wenn demnach die verbrauchten CC. Normalkleesäure direct Procente von MnO_2 vorstellen sollen, so muss man von der Braunsteinprobe 4,357 Grm. abwägen. Allein zu einer guten Analyse ist auch die Hälfte dieses

Gewichtes oder 2,178 Grm. Braunstein hinreichend, und man hat dann nur die verbrauchten CC. Normalkleesäure doppelt zu nehmen, um die Procente zu erhalten. Die Operation führt sich alsdann in der folgenden Art aus.

Man wägt genau 2,178 Grm. des getrockneten feingepulverten Braunsteins ab und bringt ihn in eine passende Kochflasche, lässt aus der Quetschhahnbürette ungefähr 30 CC. Normalkleesäure zufliessen, und giebt dann mit einer Pipette, Fig. 136, 4 bis 5 CC. concentrirte Schwefelsäure hinzu. Die Flasche bedeckt man lose mit einem Uhrglase oder Trichter und lässt das kohlensaure Gas feucht entweichen. Wenn die freiwillige Gasentwicklung bei öfterem Umschütteln nachlässt, bringt man sie durch Erwärmung wieder hervor und sieht, ob noch unzersetzter Braunstein am Boden liegt. In diesem Falle lässt man noch fernere 5 oder 10 CC. Normalkleesäure aus derselben Bürette hinzufliessen. Nimmt man von vornherein sogleich 50 CC. Normalkleesäure, so hat man, da diese 100 Proc. vorstellen, in jedem Falle genug. Nur muss man dann bei schwachen Braunsteinsorten unnöthig viel Kleesäure mit dem Chamäleon zurückmessen. Wenn die Gasentwicklung in der Wärme nachgelassen hat, giesst man mit befettetem Rande die trübe Flüssigkeit in ein 300 CC. haltendes Glas ab, giebt auf den Rest noch 2 bis 3 CC. Normalkleesäure und etwas Schwefelsäure, und erwärmt wieder, wobei sich dann bei reinen Flüssigkeiten und grösserem Schwefelsäuregehalt noch einmal Gasentwicklung einstellt, welche in der ganzen Masse nicht mehr zu erregen war. In dieser Art wird der Braunstein vollständig aufgeschlossen. Die Kleesäure hat vor anderen Reductionsmitteln, wie Eisenvitriol, Zinnchlorür, den wesentlichen Vorzug, dass ihr Zersetzungsproduct gasförmig ist, wodurch es möglich wird, an dem Aufsteigen der Blasen die letzten Spuren der Entwicklung und die Vollendung der Aufschliessung zu erkennen. Sie hat aber auch noch den grossen Vortheil, dass sie gegen atmosphärischen Sauerstoff nicht empfindlich ist, wie das Eisen- und Zinnsalz, und dass fortgesetzte Erwärmung und längeres Stehen an der Luft die Resultate nicht ändert, was bei jenen wohl der Fall ist. Man kann eine angefangene Arbeit beliebig lange stehen lassen und mit demselben Resultate zuletzt beendigen.

Fig. 136.



Schwefelsäureflasche.

Wenn der Braunstein ganz aufgeschlossen ist, spült man ihn mit Wasser in die 300 CC. Flasche, füllt diese bis an den Strich an und schüttelt tüchtig um. Es hängt nun davon ab, ob die Flüssigkeit braunroth oder nur weiss getrübt ist, ob man sogleich die unzersetzte Kleesäure abtitriren oder vorerst filtriren muss. Schlechte Braunsteinsorten scheiden eine grosse Menge Eisenocker ab, welcher sich schwer absetzt. In diesem Falle nimmt man eine Filtration vor. Da man von dem Filtrat nur 100 oder 200 CC. braucht, so wird nicht alles filtrirt, auch nicht ausgewaschen, sondern die trübe Flüssigkeit ohne Weiteres auf ein gutes Sternfilter vom besten Papiere gebracht. Aus dem Filtrat nimmt man 100 CC. mit einer Pipette heraus oder misst sie in einem 100 CC. Gläschen ab, wenn die Flüssigkeit bei guten Sorten nur weisslich getrübt erscheint, ohne Filtration, giesst sie dann in eine geräumige Flasche, giebt, ohne zu messen, noch etwa die doppelte Menge Wasser und noch etwas Schwefelsäure hinzu, und fügt nun aus der bis 0 gefüllten Gay-Lussac'schen Bürette das Chamäleon hinzu. Um hierbei gut beobachten zu können, kommt es auf einige nicht zu vernachlässigende Cautelen an.

Wenn eine manganoxydulhaltige Flüssigkeit, wie die vorliegende, mit Chamäleon, welches oft alkalisch ist, versetzt wird, so entsteht bald ein brauner Niederschlag oder eine Trübung, welche jede genaue Beobachtung der Farbe verhindert. Dies kann nur durch eine bedeutende Verdünnung und einen starken Säuregehalt (Schwefel- nicht Salzsäure) verhindert werden. Die Verdünnung und Ansäuerung ist erst dann genügend, wenn die ersten Tropfen der Chamäleonflüssigkeit die Flüssigkeit rein rosenroth färben. Es ist zu bemerken, dass ein starker Gehalt von Salzsäure und bedeutende Erwärmung der Flüssigkeit zu Chlorentwicklung Veranlassung geben kann, was natürlich zu vermeiden ist. Wenn das Chamäleon von seiner Bereitung her Chlorkalium enthält, so schützt auch die Anwendung von reiner Schwefelsäure nicht gegen die Wirkung der Salzsäure. Man wird deshalb immer auch die Nase zu Hülfe nehmen und die Operation nur dann für gut halten, wenn keine Spur Chlor bemerkt worden ist, was übrigens sehr leicht zu treffen ist. Die ersten Tropfen Chamäleon färben die Flüssigkeit lebhaft roth, und diese Farbe bleibt eine Zeitlang stehen. Sobald sie aber verschwindet, giebt man gleich Chamäleon nach, und nun nimmt das Verschwinden der Farbe an Schnelligkeit so zu, dass man fast beständig unter fortwährendem Umschütteln zutröpfeln kann. Die anfänglich rein rosenrothe Färbung der Flüssigkeit geht bei concentrirten Flüssigkeiten anfänglich durch Braunroth in Braun, dann in Gelbbraun, dann in Gelb und endlich ins Farblose über. Gegen Ende, wo die Farbe aus Rosenroth unmittelbar ins Farblose geht, giebt man das Chamäleon nur tropfenweise zu, wenn die vorherige Farbe bereits verschwunden ist. Auf einmal aber verschwindet die Farbe nicht mehr, und ein leicht rosenrother Stich bleibt fest stehen. Hat er in dieser Periode der Operation nur eine halbe Minute gestanden,

so ist die Arbeit als vollendet anzusehen, selbst wenn dieser Stich nach längerer Zeit verschwindet. Man notirt die verbrauchten CC. Chamäleon, und kann nun mit noch 100 CC. der Flüssigkeit dieselbe Bestimmung wiederholen. Sie stimmt damit immer auf $^1/_{10}$ CC., wenn nicht überstürzt worden ist. Die ganze Menge der Flüssigkeit (= 300 CC.) würde das Dreifache der zu 100 CC. verbrauchten Chamäleonmenge erfordert haben. Das Chamäleon selbst ist aber vorher auf die Normalkleesäure titrirt.

Will man sich die Mühe geben, die Chamäleonflüssigkeit so zu stellen, dass sie gerade ein Multiplum der Normalkleesäure ist, z. B. das Fünffache oder Zehnfache im Volum, so hat man die verbrauchten CC. Chamäleon nur mit 5 oder 10 zu dividiren.

Man reducirt nun die verbrauchten CC. Chamäleon auf Normalkleesäure, zieht diese von der angewendeten Menge, die man erst jetzt ablesen kann, ab, und multiplicirt den Rest mit 2, wodurch man den Gehalt des Braunsteins an Manganhyperoxyd in Procenten erhält.

Dies Verfahren giebt sehr übereinstimmende Resultate. Die einzige Fehlerquelle, wenn man richtig getheilte Gefässe und Büretten hat, läge in der Unreinheit der Kleesäure. Vergleicht man, mit demselben Braunstein arbeitend, diese Methode mit der Fresenius-Will'schen, so kommen oft Differenzen von $^1/_2$ bis 1 Proc. positiver und negativer Natur heraus. Diese finden darin ihre Erklärung, dass bei der Wägungsanalyse die Aufschliessung in einer Operation stattfinden muss, weil man keine neue Kleesäure hinzubringen kann; bei der Maassanalyse kann man vollständiger aufschliessen. In diesem Falle giebt die Maassanalyse einen Ueberschuss.

Hat man bei der Gewichtsanalyse, um die Aufschliessung zu befördern, lange Zeit erhitzt, dass vielleicht Wasser entwichen oder der Kork ausgetrocknet ist, oder hat man zu warm ausgewogen, so giebt die Gewichtsanalyse einen kleinen Ueberschuss. Was für die Maassanalyse spricht, ist der Umstand, dass sie bei gutem Aufschliessen bei verschiedenen Operationen mit sich selbst übereinstimmende Resultate giebt, dass sie von dem Einflusse eines Verlustes an Wasser oder zu heissem Auswägen ganz unabhängig ist.

Beispiel. Titer: 1 CC. Chamäleon = 0,1846 CC. Normalkleesäure.

Von einem sehr schönen strahligen Pyrolusit wurden zweimal, dicht hintereinander, 2,178 Grm. abgewogen.

Die erste Portion erhielt 50 CC. Normalkleesäure und eine genügende Menge Schwefelsäure. Nach der Aufschliessung war die Flüssigkeit weisslich trübe. Sie bedurfte keiner Filtration. Sie wurde zu 300 CC. verdünnt, und $^1/_3$ davon oder 100 CC. abgemessen. Sie erhielten 5,8 CC. Chamäleon; das zweite Drittel erhielt 5,7 CC.; das Mittel 5,75 CC. Diese dreimal genommen geben 17,25 CC. Chamäleon im Ganzen. Nach dem obigen Titer des Chamäleons stellen diese 17,25 CC. Chamäleon

3,184 CC. Normalkleesäure vor. Diese von 50 abgezogen, lassen 46,816 CC.; und diese zweimal genommen, geben 93,6 Proc. MnO_2.

Die zweite Portion wurde in dem Apparate Fig. 134 (S. 559) nach der oben beschriebenen Methode zersetzt, und der Gewichtsverlust zu 2,046 Grm. bestimmt.

Da 44 Kohlensäure = 43,57 Manganhyperoxyd sind, so stellen die 2,046 Grm. CO_2 2,026 Grm. MnO_2 vor, und da diese in 2,178 Grm. enthalten waren, so sind sie $\frac{2{,}026 : 100}{2{,}178} = 93$ Proc. Differenz gegen die Maassanalyse = 0,6 Proc.

3) Durch Eisenoxydul.

Ein sehr gebräuchliches Reductionsmittel des Braunsteins in saurer Lösung ist das Eisen im Zustande von Oxydul. Indem der Braunstein mit der zugesetzten Salzsäure Chlor bildet, wird das Eisenoxydul durch dieses in Oxyd oder, was dasselbe bedeutet, in Chlorid verwandelt. Der Ueberschuss des Eisenoxyduls wird mit Chamäleon gemessen. So lange Eisenoxydul vorhanden ist, wird nicht die kleinste Menge Chlor in Freiheit gesetzt. Die Digestion geschieht meistens in lufthaltigen Gefässen und bei dieser Gelegenheit oxydirt sich leicht ein kleiner Theil Eisen. Wenn auch das Eisen in stark saurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht so leicht Sauerstoff aufnimmt, so geschieht dies dennoch bei höherer Temperatur sehr rasch. Ich habe oft bemerkt, dass heisse, eben bereitete und ganz farblose Eisenlösungen beim Wegnehmen des Kautschukventils nach wenigen Secunden eine gelbe Farbe zeigten. Das Eisen wird in vier verschiedenen Formen angewendet, um ein bestimmtes Gewicht Oxydul zu erhalten: 1) man löst eine gewogene Menge Eisendraht eben vor dem Versuche auf; 2) man wägt eine bestimmte Menge reinen Eisenvitriol ab; 3) man misst eine bestimmte Menge einer vorhandenen titrirten Eisenvitriollösung ab; 4) man wägt eine bestimmte Menge Eisendoppelsalz ab.

Die erste Methode wird von Levol angewendet. Das Auflösen einer grösseren Menge Eisendraht von 1 bis 2 Grammen ist eine langweilige Arbeit, welche oft eine Viertelstunde Zeit wegnimmt, und da sie vor jeder Analyse wiederholt werden muss, so entsteht dadurch ein Zeitverlust, der sich bei vielen Analysen addirt. Derselbe wird bei Anwendung der Kleesäure ganz vermieden. Während man zu jeder einzelnen Analyse den Eisendraht abwägen und lösen muss, ist bei der Kleesäure eine einzige Wägung und Lösung für 100 Analysen hinreichend.

Das Abwägen von Eisenvitriol ist bei Weitem leichter. Bei vielen Analysen von Eisenvitriol habe ich immer etwas zu wenig gegen das Atomgewicht erhalten. Ich schreibe dies der zwischen den Krystallplatten vorhandenen Mutterlauge zu. Ein ganz trockner säurefreier Eisenvitriol oxydirt sich leider zu leicht und wird in den Gefässen gelb, zuweilen sehr bald, dann auch wieder erst nach längerer Zeit. Ein säurehaltiger, also feuchter Eisenvitriol ist unbrauchbar, weil er zu wenig

Oxydul enthält. Da die Analyse eine Restanalyse ist, so erscheint das, was dem Eisenvitriol fehlt, als Ueberschuss von Braunstein. Je weniger Eisen als Oxydul übrig bleibt, desto stärker hätte der Braunstein gewesen sein müssen.

Hält man endlich eine Lösung von Eisenvitriol vorräthig, so muss man nach jeder längeren Unterbrechung sowohl diese Lösung durch Chamäleon, als auch das Chamäleon durch metallisches Eisen oder Eisendoppelsalz titriren.

Ihre einfachste Form hat die Braunsteinanalyse durch die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks oder des sogenannten Eisendoppelsalzes erhalten.

2 Atom dieses Salzes oder 392 Theile werden von 1 Atom Manganhyperoxyd oder 43,57 Theilen vollständig oxydirt; folglich kommen:

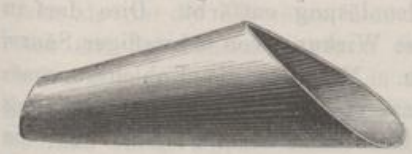
39,2 Theile auf 4,357 Theile Manganhyperoxyd
19,6 „ „ 2,178 „ „

Es zersetzt also 1 Grm. MnO_2 fast genau 9 Grm. des Eisendoppelsalzes, oder 1,111 Grm. MnO_2 zersetzen 10 Grm. Doppelsalz. Man wäge deshalb 1,111 Grm. Braunstein ab, und füge, wenn man den Braunstein unter 70 Procent schätzt, 7 Grm., wenn man ihn höher schätzt, 8 oder 9 Grm. Doppelsalz zu. In jedem Falle werden 10 Grm. ausreichen; da es aber unzweckmässig ist, weit über den wahren Gehalt zu gehen, weil man sonst zu viel Chamäleon rückwärts gebrauchen würde, so hält man sich in praktischen Fällen an einer auf Erfahrung gestützten Beurtheilung. Der Braunstein wird unter Zusatz von starker Salzsäure mit dem Eisendoppelsalze zersetzt und der Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleon bestimmt.

Die Analyse selbst wird in folgender Art vorgenommen:

Man wäge das Eisendoppelsalz in Mengen von 7 oder 8 Grm. genau ab und fülle dieselben in Glasröhren von der Dicke der gewöhnlichen Probirröhren. Hat man einmal das Schiffchen (Fig. 137) tarirt, so ist es zweckmässig, sich eine grössere Anzahl solcher Röhren zu füllen. Das Eisensalz darf keinen Staub oder Mulm enthalten, sondern muss aus ziemlich gleich dicken abgesiebten Stücken bestehen, damit nichts in der Glasröhre hängen bleibe. Die Röhren sind mit dem Gewichte des Inhaltes bezeichnet und gut verkorkt.

Fig. 137.

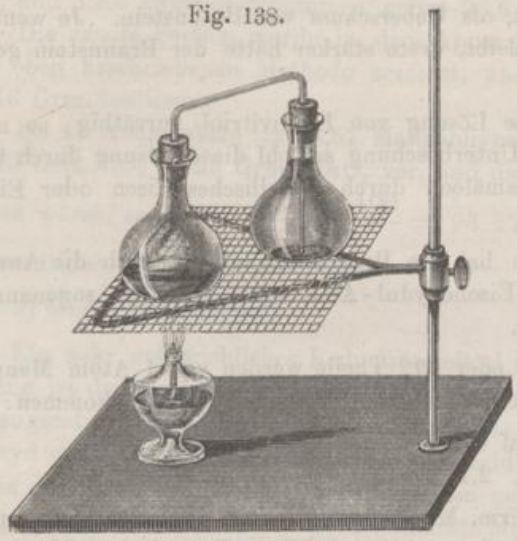


Wägeschiffchen.

Die Zersetzung des Braunsteins geschieht in dem umstehend gezeichneten Apparate (Fig. 138). Zwei kleine Kochflaschen mit ziemlich weitem Halse sind durch eine doppelt gebogene Glasröhre in Verbindung. Die-

selbe sitzt luftdicht mit einem Korke auf der Zersetzungsflasche (zur Linken), dagegen lose oder auch ohne Kork in der mit Wasser gefüllten Flasche zur Rechten. Das lange unten etwas verengte Ende der Glasröhre geht bis auf den Boden dieser Flasche. Das Wasser hat den Zweck durch Zurücksteigen in die erste Flasche die heisse Flüssigkeit in dieser zu verdünnen und abzukühlen und den Zutritt der Luft abzuhalten.

Fig. 138.



Braunsteinanalyse.

Man bringt die abgewogenen 1,111 Grm. Braunstein in die Zersetzungsflasche, entleert eine der mit dem Eisendoppelsalze gefüllten Röhren vollständig dazu und giesst sogleich reine Salzsäure hinzu, in jedem Falle einen ansehnlichen Ueberschuss. Um die in der Zersetzungsflasche enthaltene Luft zu vertreiben, werfe man einige erbsengrosse feste Stücke von doppelt kohlensaurem Natron hinzu und setze die Glasröhre fest ein. Es findet eine stürmische, aber kurz dauernde Kohlensäureentwicklung statt, welche allen Sauerstoff aus der Flasche austreibt. Die anzuwendende Salzsäure muss vorher geprüft sein, dass sie weder oxydirende noch reducirende Wirkung ausübe, d. h. weder Chlor noch schweflige Säure enthalte. Das Erste findet man, wenn man sie im verdünnten Zustande mit Stärkelösung und Jodkalium mischt, welche sie nicht blau färben darf; reducirende Wirkung erkennt man daran, dass die verdünnte Säure eine Chamäleonlösung entfärbt. Dies darf in keinem Falle stattfinden, mag nun diese Wirkung von schwefliger Säure, Eisenoxydul oder sonst was herrühren. Nachdem die Kohlensäuregas-Entwicklung nachgelassen hat, setzt man den Apparat, nach Anleitung der Zeichnung in Fig. 138, auf einem Drahtnetze einer Flamme aus, bis der Inhalt der Zersetzungsflasche vollkommen kocht, und lässt ihn einige Augenblicke kochen. Man erkennt das eigentliche Kochen an dem knatternden Geräusche der Dampfblasen in dem vorgelegten Wasser. Man entfernt die Flamme, wenn man sich überzeugt hat, dass der Braunstein vollkommen aufgeschlossen ist, was man an der hellen Farbe des Bodensatzes erkennt. Das vorgeschlagene Wasser wird nun bald durch den Luftdruck in die erste Flasche übergetrieben und man kann diese bequem abkühlen lassen, ohne Oxydation zu befürchten. Nachdem sich der Inhalt

etwas abgekühlt hat, was man auch durch Einsetzen in kaltes Wasser beschleunigen kann, spült man denselben von beiden Flaschen in eine grosse Kochflasche, welche schon Wasser enthält, aus, und bestimmt den Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleonlösung. Den Titer des Chamäleons nimmt man mit 1 Grm. Eisendoppelsalz, welches man ebenfalls in diesen Mengen abgewogen in kleinen Glasröhren oder Papierkapseln vorräthig halten kann.

Gesetzt 1 Grm. Salz erfordere M CC. Chamäleon und man habe den Braunstein unter 70 Proc. geschätzt, also 7 Grm. Doppelsalz genommen und rückwärts im Ganzen p CC. Chamäleon verbraucht, so findet die Proportion statt:

$$10\ M : 100 = 7\ M - p : x;$$

$$\text{also } x = \frac{10\ (7\ M - p)}{M}.$$

An die Stelle der Zahl 7 treten natürlich die angewendeten Grammen des Eisensalzes.

Beispiel: 1,111 Grm. Braunstein erhielt 7 Grm. Eisensalz, und rückwärts wurden 18 CC. Chamäleon verbraucht.

Titer: 1 Grm. Eisensalz = 21,4 CC. Chamäleon.

18 CC. Chamäleon sind nach dem Titer = 0,841 Grm. Eisendoppelsalz; diese von den angewendeten 7 Grm. abgezogen, lassen 6,159 Grm. = 61,59 Proc. oder nach der Formel:

$$x = \frac{10\ (7\ .\ 21{,}4\ -\ 18)}{21{,}4} = \frac{10\ .\ 131{,}8}{21{,}4} = \frac{1318}{21{,}4} = 61{,}59 \text{ Proc.}$$

Diese Analyse hat vor der Kleesäureanalyse den Vorzug, dass man mit starker Salzsäure arbeiten kann, welche den Braunstein vollständig aufschliesst, während bei der Kleesäureanalyse ein eisenoxydhaltiger Thon ungelöst bleibt, welcher häufig eine Filtration nöthig macht. Der mit starker Salzsäure zersetzte Braunstein erlaubt bei bedeutender Verdünnung eine directe Bestimmung des überschüssigen Oxyduls durch Chamäleon ohne Filtration. Die Bestimmung des Eisenoxyduls geht viel rascher, als die der Kleesäure, namentlich ist das Titerstellen des Chamäleons mit dem Eisendoppelsalz eine Arbeit weniger Minuten, während sie bei Kleesäure längere Zeit in Anspruch nimmt. Die Nachtheile, welche Eisenoxydulsalze gegen die Kleesäure wegen ihres unsicheren Gehaltes und ihrer Oxydirbarkeit hatten, sind durch die Einführung des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks und des kleinen sehr einfachen Apparates vollkommen beseitigt.

Bei der Analyse durch Eisen kann man auch das doppelt chromsaure Kali als Grundlage der Messung annehmen, indem man das Eisendoppelsalz nur als Zwischenkörper der Messung gebraucht.

Hat man zehntel-chromsaures Kali mit 4,92 Grm. im Liter, so ist jedes CC. = 0,004357 Grm. MnO_2. Wendet man 0,436 Grm. Braunstein an, so sind die CC. doppelt chromsaures Kali Procente an MnO_2.

Bei der Unveränderlichkeit der chromsauren Kalilösung und des festen Eisendoppelsalzes kann man den Titer von einer grossen Menge des Eisendoppelsalzes ein- für allemal nehmen. Man wäge davon 1 Grm. ab, setze Schwefelsäure zu und dann zehntel-chromsaures Kali, bis ein Tropfen Kaliumeisencyanid damit keine blaue Färbung mehr erzeugt. Daraus berechnet man, wie viel Eisensalz für 100 CC. Chromlösung nöthig wären. Nun wäge man die berechnete Menge ab, und prüfe ob sie genau 100 CC. Chromlösung erfordere, und nach diesem Resultate corrigire man das Gewicht des Eisendoppelsalzes:

Z. B. 1) 1 Grm. Eisendoppelsalz waren = 24,8 CC. $^1/_{10}$ Cr
2) 1 „ „ „ = 24,8 „
3) 2 „ „ „ = 49,65 „

Darnach würden $\frac{100}{24,8}$ = 4,032 Grm. Eisendoppelsalz = 100 CC. Chromlösung = 100 Proc. MnO_2 sein.

Der Braunstein wird zu 0,436 Grm. abgewogen, dazu 4,032 Grm. Eisendoppelsalz gesetzt, dies Gemenge in dem Apparate (Fig. 138, S. 570) zersetzt und dann die Flüssigkeit mit Chromlösung ausgemessen. Die verbrauchten CC. von 100 abgezogen lassen die Procente MnO_2 übrig.

Z. B. 0,436 Grm. Braunstein mit 4,032 Grm. Eisensalz gekocht erforderten 21,7 CC. Chromlösung, es sind also 100 — 21,7 = 78,3 Proc. Manganhyperoxyd darin enthalten. Da sehr viele Braunsteine unter 70 Proc. enthalten, so kann man auch für 70 Proc. 2,822 Grm. Eisensalz anwenden, und dann die CC. Chromlösung von 70 abziehen. Eine überstürzte Analyse kann man mit einer sauren Eisenlösung, die 3,92 Grm. des Doppelsalzes im Liter enthält, wieder in Ordnung bringen, da diese Flüssigkeit die Zehntel-Chromlösung zu gleichem Volum zersetzt.

Wenn die vorhandene Wage für die kleine Menge des Braunsteins zu wenig empfindlich scheint, so kann man für die doppelte Menge

0,872 Grm. Braunstein und 5,645 Grm. Eisensalz,

oder für die dreifache Menge

1,308 Grm. Braunstein und 8,467 Grm. Eisensalz

abwägen, beide auf 70 Proc. berechnet.

Im ersten Falle theilt man die Flüssigkeit in 2, im letzten in 3 Thle., misst einen Theil mit Chromlösung aus, und zieht die CC. von 70 ab.

Wenn es möglich wäre, chemisch reines wasserleeres Manganhyperoxyd darzustellen, so würde dieser Körper der sicherste Ausgangspunkt der Braunsteinanalyse sein.

Allein einen solchen Körper kann man bis jetzt nicht mit Zuverlässigkeit darstellen. Darauf hingerichtete Versuche gaben kein genügendes Resultat.

Reines Manganchlorür mit unterchlorigsaurem Natron bis zur Bil-

dung von Uebermangansäure behandelt giebt ein schwarzes Pulver, welches allgemein als Manganhyperoxyd angesehen wird.

1,111 Grm. davon bis 120° C. erhitzt, wurden mit 10,5 Grm. Eisendoppelsalz behandelt, und auf den Rest noch so viel Chamäleon verbraucht, dass dieses = 2,564 Grm. Eisensalz war. Der Gehalt an MnO_2 ist also nur 10,5 — 2,564 = 7,936 Grm. Eisensalz = 79,36 Proc. MnO_2.

Es ist demnach dies Pulver nur ein Hydrat des Hyperoxydes, welches jedoch mit keinem der bekannten stimmt. Es wurde deshalb mit unterchlorigsaurem Natron ein neues Präparat dargestellt. Von diesem wurden 7,81 Grm. lufttrocken abgewogen und dann ferner erhitzt. Dies Pulver verlor bei

180° C.	0,116 Grm.
240	0,160
300	0,240
Durch ferneres Erhitzen, wozu das Thermometer nicht mehr anzuwenden war	0,260
	0,340
	0,410
	0,460
	0,470
	0,470 = 6,017 Proc. Wasser.

Dies Präparat war also das von Rammelsberg beschriebene drittelgewässerte Manganhyperoxyd ($3\,MnO_2 + HO$), welches 6,38 bis 6,24 Proc. enthält. Von diesem Pulver wurde 1 Grm. mit 20 CC. Normalkleesäure und Schwefelsäure zersetzt und nachher dagegen 15,8 CC. Chamäleon gebraucht (Titer: 85 CC. Chamäleon = 10 CC. Normalkleesäure). Obige 15,8 CC. Chamäleon sind also $= \frac{15{,}8 \cdot 10}{85} = 1{,}858$ CC. Normalkleesäure und diese von 20 CC. abgezogen, lassen 18,142 CC. Normalkleesäure.

Eine Wiederholung desselben Versuches gab 18,177 CC. Normalkleesäure, im Mittel 18,159 CC. Diese mit 0,008 multiplicirt gaben 0,145272 Grm. = 14,527 Proc. freien Sauerstoff.

$^1/_2$ Grm. des Hyperoxydes mit Salzsäure zur Trockne gebracht, in destillirtem Wasser gelöst, zu 250 CC. verdünnt und davon 50 CC. mit Zehntel-Silberlösung gemessen, erforderten 23,8 CC. Zehntel-Silberlösung, im Ganzen also fünfmal soviel oder 119 CC., und diese mit 0,002757 multiplicirt gaben 0,328 Grm. Manganmetall, also in einem ganzen Gramme Hyperoxyd 0,656 Grm. = 65,6 Proc. Manganmetall. Diese 65,6 Proc. Manganmetall nehmen zu Manganoxydul 19 Proc. Sauerstoff auf. Das Pulver bestand also

aus Manganmetall	65,6 Proc.
aus zu Oxydul gebundenem Sauerstoff	19 „
aus freiem Sauerstoff	14,527 „
Zusammen	99,127 Proc. statt 100 Proc.

Demnach bleibt es noch geboten, andere Körper, deren Atomgewicht zu dem des Mangans festgestellt ist, als Ausgangspunkt der Braunsteinanalyse anzuwenden.

Um zu bestimmen, ob ein Hyperoxyd gleiche Mengen freien und gebundenen Sauerstoffs enthält, darf das Atomgewicht des Metalles eigentlich gar nicht mitspielen; dazu giebt es ein sehr schönes Mittel, wobei das Hyperoxyd weder absolut trocken noch überhaupt gewogen zu werden braucht.

Wenn man ein Hyperoxyd von der Formel RO_2 mit Salzsäure destillirt, so geht 1 Atom Chlor über und 1 Atom bleibt bei dem Metalle zurück.

Man leite das übergehende Chlor in Jodkalium und messe das ausgeschiedene Jod mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron.

Das Pflegma im Kölbchen giesst man in eine Porzellanschale aus, verdampft zur Trockne und bestimmt das Chlor mit Zehntel-Silberlösung und chromsaurem Kali. Beide Mengen Flüssigkeiten müssen einander vollkommen gleich sein. In jedem Falle geben sie genau das Verhältniss des freien und gebundenen Sauerstoffs an.

Schliesslich folge hier mein Verfahren *), die einzelnen Oxydationsstufen des Mangans im Braunstein quantitativ zu bestimmen.

Die verschiedenen Braunsteinsorten sind Gemenge von

Manganoxyd . . . . . $Mn_2O_3 = 79{,}14$

und Manganhyperoxyd . . $Mn\,O_2 = 43{,}57$.

In den oben beschriebenen Methoden der Braunsteinanalyse wird die ganze Menge des freien Sauerstoffs als Manganhyperoxyd berechnet. Aus obigen Zahlen ist einleuchtend, dass 79,14 Theile Manganoxyd genau eben so viel Chlor entwickeln, als 43,57 Theile Manganhyperoxyd, dagegen bleiben im Rückstand bei Manganoxyd 2 Atome Chlor zu Manganchlorür verbunden, und bei Manganhyperoxyd nur 1 Atom, und nennen wir dieses Chlor die verlorene Salzsäure, so ist wieder einleuchtend, dass man bei Mn_2O_3 doppelt so viel Salzsäure verliert, als bei MnO_2, auf eine gleiche Menge entwickelten und benutzten Chlors. Aus diesem Grunde ist es von Interesse, die Natur des Braunsteins genauer zu kennen.

Man wird die relativen Mengen beider Oxydationsstufen bestimmen können, wenn man einmal den freien Sauerstoff und ein andermal das in dem Braunstein enthaltene Manganoxydul bestimmt. Allein diese Bestimmung ist auf dem gewöhnlichen Wege, wegen der Scheidung von Eisenoxyd, Kalk und der verschiedenen Fällungs-, Auswaschungs- und Glühungsoperationen eine sehr weitläufige. Wir gelangen auf einem leichten Wege zu diesem Ziele, wenn wir zu beiden Bestimmungen dieselbe Methode anwenden können. Wir wählen beispielsweise die gewöhn-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 117, S. 382.

lich übliche von Fresenius und Will, nach welcher der Verlust an Kohlensäure direct auf der Wage bestimmt wird. Man wäge gleiche Theile desselben Braunsteins ab und bestimme den Kohlensäureverlust bei Hinzufügen von Kleesäure einmal direct an dem unveränderten Braunstein, und einmal, nachdem die zweite Portion durch lebhaftes Weissglühen in die Oxydationsstufe Mn_3O_4 übergeführt worden ist.

Die aus dem unveränderten Braunsteine entwichene Kohlensäure heisse A,

und die aus dem weissgeglühten B.

Die hieraus abzuleitenden Grössen sind:

1. der freie Sauerstoff p,
2. der Manganoxydulgehalt m.

Wenn aus der Wechselwirkung von Kleesäure und Manganoxyden Kohlensäure entweicht, so beträgt der freie Sauerstoff $^8/_{44}$ oder $^2/_{11}$ des Gewichtes der Kohlensäure. Denn in der Kleesäure sind bereits 3 Atome Sauerstoff vorhanden und das vierte Atom Sauerstoff (8) auf 2 Atome Kohlensäure (44) rührt vom Manganoxyd her.

Es ist demnach der freie Sauerstoff $p = {}^2/_{11}\ A$. (1)

Glüht man jedes höhere Manganoxyd allein oder mit Eisenoxyd, so bleibt die Verbindung Mn_3O_4 übrig. Hier kommen 3 At. Manganoxydul Mn_3O_3 (106,71) auf 2 At. Kohlensäure (44), die aus dem vierten Atom Sauerstoff des Oxydoxyduls entstehen. Es ist also

$$44 : 106{,}71 = B : \text{Manganoxydul},$$

woraus

$$\text{Manganoxydul} = B\,\frac{106{,}71}{44} \text{ oder } m = 2{,}4272\ B. \qquad (2)$$

Enthalte nun der zu untersuchende Braunstein x Theile MnO_2 und y Mn_2O_3, so ist die erste Gleichung

$$x + y = m + p. \qquad (I)$$

Das Manganhyperoxyd enthält $\frac{8}{43{,}57} = 0{,}1836$ freien Sauerstoff, also x Hyperoxyd enthalten $0{,}1836\ .\ x$ freien Sauerstoff. Das Oxyd Mn_2O_3 enthält $\frac{8}{79{,}14} = 0{,}101$ freien Sauerstoff, also y Mn_2O_3 $0{,}101\ .\ y$ freien Sauerstoff. Die ganze Menge des freien Sauerstoffs ist aber schon oben unter (1) als p bestimmt worden, und es wird die zweite Gleichung

$$0{,}1836\ x + 0{,}101\ y = p. \qquad (II)$$

Stellt man y aus I und II einander gleich, so ist

$$m + p - x = \frac{p - 0{,}1832\ x}{0{,}101},$$

$$0{,}101\ (m + p) - 0{,}101\ x = p - 0{,}1832\ x,$$

$$0{,}0822\ x = p - 0{,}101\ (m + p),$$

$$\text{endlich } x = \frac{p - 0{,}101\ (m + p)}{0{,}0822},$$

und sobald x bestimmt ist, findet sich y aus $\text{I} = m + p - x$.

Wir lassen hier eine wirklich ausgeführte Analyse folgen:

Von einem ordinairen Braunstein von der Lahn wurden jedesmal 2 Grm. genau abgewogen und die eine Portion weissgeglüht. Aus der ersten Portion entwichen in dem bekannten Apparate von Fresenius und Will

1,135 Grm. CO_2, also ..... $A = 1{,}135$ Grm.
und aus dem weissgeglühten .... $B = 0{,}430$ „
Daraus ist nun $p = {}^2/_{11} \cdot 1{,}135$; . $p = 0{,}2068$ „
und $m = 0{,}430 \cdot 2{,}4272$ oder .. $m = 1{,}0437$ „
also $m + p = 1{,}2505$ Grm.

Substituiren wir die Werthe von m und p in die Gleichung für x, so ist

$$x = \frac{0{,}2068 - 0{,}101\ (1{,}2505)}{0{,}0822}$$

$$= \frac{0{,}2068 - 0{,}1263}{0{,}0822}$$

$$= \frac{0{,}0805}{0{,}0822} = 0{,}9793 \text{ Grm. } MnO_2$$

und $y = 1{,}2505 - 0{,}9793 = 0{,}2712$ Grm. Mn_2O_3,

und da beide Mengen in 2 Grm. Braunstein enthalten waren, so berechnet sich der Procentgehalt zu

48,96 Proc. $Mn\,O_2$,
13,56 „ Mn_2O_3.

Wir hätten nun noch die Uebereinstimmung dieser Resultate mit der gewöhnlichen Analyse nachzuweisen.

Die Kohlensäurebestimmung aus 2 Grm. unveränderten Braunsteins ergab oben 1,135 Grm. CO_2. Nach dem Ansatze $44 : 43{,}57 = 1{,}135 : x$ stellen die 1,135 Grm. CO_2 1,126 Grm. MnO_2 vor, und da diese in 2 Grm. Substanz enthalten waren, so würden sie 56,3 Proc. Manganhyperoxyd ergeben, und diese Zahl wäre das gewöhnliche, im Braunsteinhandel abgegebene Attest.

Wir fanden aber 48,96 Proc. $Mn\,O_2$
und 13,56 „ Mn_2O_3.

Nun ist aber der relative Werth des Oxydes Mn_2O_3 und des Hyperoxydes MnO_2 wie deren Atomgewichte 79,14 : 43,57, und darnach werden die gefundenen

$$13{,}56 \text{ Proc. } Mn_2O_3 = \frac{43{,}57 \cdot 13{,}56}{79{,}14} = 7{,}465 \text{ Proc. } MnO_2$$

sein.

Fügen wir diese 7,465 Proc. zu den gefundenen
48,960 Proc., so erhalten wir

im Ganzen 56,425 Proc. MnO_2, für welche wir
direct 56,300 Proc. MnO_2 gefunden hatten,

also mit sehr befriedigender Uebereinstimmung.

Statt der Kohlensäurebestimmungsmethode kann man auch jede gute titrimetrische Methode anwenden: z. B. den Braunstein mit starker Salzsäure kochen und das entwickelte Chlorgas mit Jodkaliumlösung auffangen und mit zehntelunterschwefligsaurem Natron bestimmen. Unter Anwendung dieser Methode wäre

1 CC. Zehntellösung = 0,0008 Grm. freier Sauerstoff,
= 0,010671 „ Manganoxydul.

Die Braunsteinanalysen nach verschiedenen Methoden ausgeführt, geben übereinstimmende Resultate. So wurden 1,111 Grm. eines ordinairen Braunsteins nach S. 571 mit Eisendoppelsalz untersucht und zu 42,71 Proc. gefunden, und die weit kleinere Menge von 0,436 Grm. mit Salzsäure in Jodkalium destillirt gab 42,77 Proc. MnO_2.

Zwei Proben eines anderen Braunsteins gaben nach Fresenius und Will 50,274 und 50,372 Proc. und mit Salzsäure und Jodkalium 50,26 Procent MnO_2.

Meteorite.

Die Meteorite bestehen wesentlich aus zweierlei Massen: 1) Silicaten, §. 198.
2) metallischem Nickeleisen. Meistens sind beide Massen vereinigt, selten ganz getrennt. Es giebt Meteorsteine, welche kein metallisches Eisen enthalten, und umgekehrt Eisenmassen, welche keine Silicate enthalten. Die Mengung beider Massen ist sehr ungleich. Oft sind kleine Massen von Eisen durch den ganzen Stein vertheilt und erscheinen auf dem Schliffe als metallisch glänzende Flächen inmitten der glanzlosen Silicatmasse; ebenso kommen einzelne Nester Olivin mitten in den Eisenmassen vor. Die Bestimmung des Verhältnisses der Eisenmassen zu den Silicaten hat keinen Werth, weil oft in demselben Stücke sichtbar die Vertheilung ganz ungleich ist. Auch kann die Trennung nicht anders als mechanisch, bei kleinen Massen mit dem Magnete, geschehen. Da bereits alle Verhältnisse von Eisen von 1 Proc. bis zu 100 Proc. gefunden worden sind, so kann auf diesem Wege nichts Neues mehr entdeckt werden.

Die Silicate sind meist sehr undeutlich zu erkennen, sehr innig gemengt, und eine Bauschanalyse derselben, wie wir sie in Masse besitzen, hat nicht mehr Werth, als wenn man einen Pudding oder Häringssalat

als Ganzes der Verbrennungsanalyse unterwerfen wollte. Es werden deshalb an die Meteorite meistens nur qualitative Fragen gerichtet.

Untersuchung der Silicate.

Die erste Frage ist die, ob sie organische Körper enthalten, wie solche schon in vier Meteoriten gefunden worden sind. Man zieht das grobe Pulver warm mit Aether, oder absolutem Alkohol, oder Benzol aus, filtrirt, destillirt ab und lässt den Rest auf einem Uhrglase verdampfen. Bleibt ein organischer Stoff übrig, so bestimmt man davon soviel als die kleine Menge erlaubt. Nach genommener Beschreibung prüft man den Schmelzpunkt wenigstens annähernd, die Löslichkeit in Weingeist, Verhalten zu Wasser, Verhalten beim Erhitzen in einer trocknen Glasröhre, ob Verbrennung mit Flamme auf Platinblech eintritt, ob die Flamme leuchtet, ob Geruch ausgestossen wird, ob Kohle zurückbleibt und Aehnliches mehr.

Die zweite Frage ist, ob die Silicate Wasser enthalten. Ein kleiner Theil wird gepulvert, über Chlorcalcium lufttrocken gemacht und dann in einer passenden Vorrichtung zum Glühen erhitzt. Das Wasser muss in einer U-förmigen Röhre sichtbar erscheinen und sein Entweichen durch eine kleine Chlorcalciumröhre verhindert werden. Die Gewichtszunahme beider giebt den Wassergehalt. Blosse Gewichtsabnahme der im Tiegel geglühten Masse ist zu unsicher. Meteorite enthalten, wie der irdische Gneiss und Granit, bis zu $1^1/_2$ Proc. Wasser.

Die dritte Frage ist die, ob die Silicate Kohlensäure enthalten. Diese Thatsache ist noch nicht vollkommen festgestellt. Da sie in jedem Falle sehr wenig beträgt, so muss man mit kleinen Apparaten arbeiten. Die etwa entwickelte Menge Kohlensäure leitet man in eine gemessene Menge Barytwasser, dessen Titer mit Zehntel-Kleesäure festgestellt ist, und indem man nach Pettenkofer (S. 515) mit Zehntel-Kleesäure und Curcumapapier zurückmisst, erhält man das Gewicht der Kohlensäure. Waren noch Reste von Eisenmassen oder von Schwefeleisen in den Silicaten, so enthält das Gas zugleich Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff oder beide, über deren Bestimmung bei den Eisenmassen gesprochen werden wird.

Wenn kein metallisches Eisen vorhanden war, so kann man die mit Salzsäure aufgeschlossene Masse zur weiteren Analyse benutzen. Man dampft alles in einer Porzellanschale zur Trockenheit ein, um die Kieselerde unlöslich zu machen, nimmt dann in Salzsäure auf und bestimmt im Filtrat der Reihe nach Eisenoxyd, Thonerde, Kalk, Bittererde und Alkalien.

Waren Eisenmassen eingemengt, so hat die Analyse keinen Sinn, weil dann ein Theil Eisen den Silicaten (Olivin), ein anderer Theil den Eisenmassen gehörte. Die amorphe Kieselerde mit den in Salzsäure unlöslichen Stoffen kann nun weiter bearbeitet werden, indem man die

Kieselerde mit verdünntem Aetznatron auszieht, niederschlägt, eintrocknet und nach dem Auswaschen und Glühen wägt.

Der Rest von der letzten Ausziehung enthält nun die höheren Silicate und kann wie ein Gemenge von Augit und Feldspath en bloc analysirt werden. Ehe man aber daran geht, hat man noch eine wichtige Frage an ihn zu richten, nämlich wie sich sein specifisches Gewicht vor und nach längerem starken Ausglühen verhält.

Man trocknet bei hoher Temperatur, bestimmt das absolute Gewicht und dann das specifische in der Pyknometerflasche; dann glüht man diese Silicate im Platintiegel entweder im Gasgebläse, oder eingesetzt in Asbestlager in einem hessischen Tiegel und bestimmt nachher das specifische Gewicht. Die Verminderung desselben durch starkes Glühen spricht entschieden für eine Bildung auf nassem Wege. Nach dem Glühen lösen sich die Silicate viel leichter in Flusssäure und können auf diesem Wege analysirt werden. Einen Werth für die Wissenschaft kann diese Analyse nicht haben.

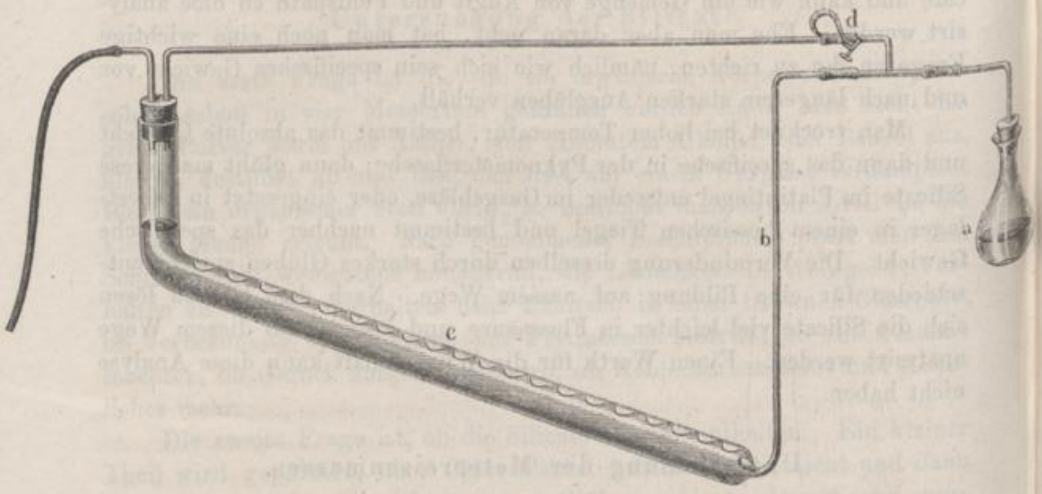
Untersuchung der Meteoreisenmassen.

Wenn keine Silicate darin stecken, so bestehen diese Eisenmassen aus Nickeleisen mit einem Nickelgehalt weniger Procente bis 10 Procent, und einer in schwachen Säuren unlöslichen Verbindung, Schreibersit, welche aus Eisen, Nickel und Phosphor besteht. Die Bestimmung der relativen Mengen dieser drei Stoffe hat ebenfalls keinen Werth für die Wissenschaft, da solche schon oft vorgenommen wurde und in einem neuen Falle höchstens andere Zahlen geben würde. Dagegen ist es von geologischer Seite von Wichtigkeit, zu bestimmen, ob das Nickeleisen gebundenen Kohlenstoff enthalte, und da man diese Frage zugleich mit der Analyse der Eisenmassen verbinden kann, so muss diese Untersuchung so eingerichtet werden, dass man eben beide Punkte erledigen kann. Es enthält aber das Meteoreisen häufig eingesprengtes Einfach-Schwefeleisen, und es kommen in gemengten Massen (Pultusk) Eisenmassen, Einfach-Schwefeleisen und Silicate zugleich vor. Es ist deshalb auch diese Bestimmung mit hereinzuziehen. Um alle diese Aufgaben zu vereinigen, habe ich den folgenden Apparat mit Erfolg angewendet (Fig. 139 a. f. S.).

Man wäge 6 bis 8 Grm. Meteoreisen ab und bringe es in die kleine Kochflasche *a*. Diese wird mit dem obigen Absorptionsapparat verbunden. Derselbe besteht aus der absteigenden Röhre und der schief aufsteigenden, etwa 350^{mm} langen und aussen 20^{mm} Durchmesser und enthält eine Auflösung von Silbersalpeter in Ammoniak. Die Kautschukröhre links wird mit dem Gasometer (Fig. 140) verbunden, nachdem die Flasche rechts ganz mit Wasser gefüllt ist und jene links so hoch steht, dass in beiden das Wasserniveau auf gleicher Höhe steht, was von selbst geschieht, wenn man beide Hähne vorher öffnet. Nachdem alles vorgerichtet ist, giesst man eine überschüssige Menge reiner Salz-

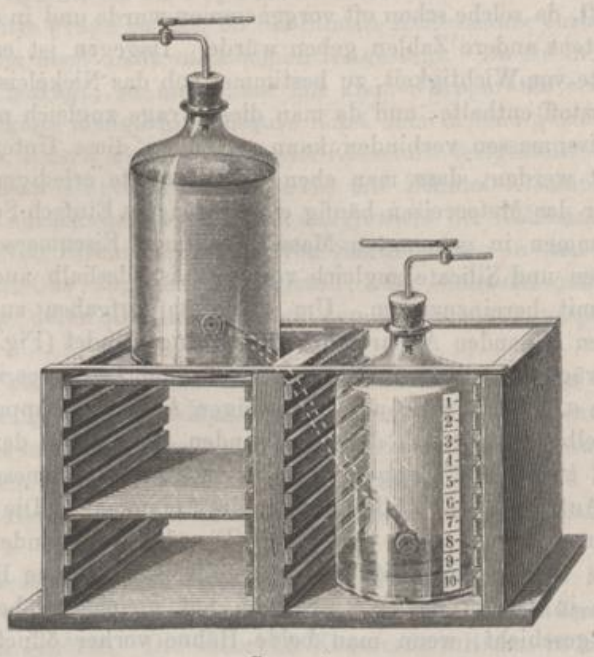
säure in die Flasche *a* und verbindet sie luftdicht mit dem Absorptionsapparat. Durch Erwärmen wird die Auflösung und Entwicklung der

Fig. 139.



ase eingeleitet. Das Gas steigt in der Röhre *b* abwärts und geht dann in einzelnen Blasen durch die Silberröhre *c* in den Gasometer. Aller

Fig. 140.



Gasometer.

Schwefelwasserstoff wird auf diesem Wege verschluckt und nur Wasserstoff und andere von Silberlösung nicht absorbirbare Gasarten gehen durch, natürlich auch die atmosphärische Luft aus der Entwicklungsflasche. Sobald die Entwicklung beginnt, kann man die Stellung der Flaschen in dem Gasometer wechseln, die linke tief und die rechte hoch stellen. Es wird dadurch der Druck im Entwicklungsapparate vermindert. Nachdem endlich die Gasentwicklung aufhört, was man sowohl am Gasometer als an der Absorptionsröhre deutlich sieht, öffnet man den Quetschhahn *d* an der Verbindungsröhre, zieht die Flamme unter der Flasche *a* weg und lässt erkalten. Es füllt sich nun die Entwicklungsflasche mit Luft aus dem Gasometer und die Silberlösung in *c* wird nicht zurück in die Flasche *a* getrieben. Nach dem Erkalten stellt man die Wasserniveaus der beiden Gasometerflaschen gleich und misst das Gas in der einen Flasche an der Scala, die sich an derselben befindet. Der Hahn der zweiten Flasche ist immer geöffnet, oder man hat den Kork ganz weggenommen. Man erhält so das Volum des entwickelten Wasserstoffs in Cubikcentimetern und kann daraus auf das reine Eisen einigermaassen schliessen; da aber auch Nickel in Lösung gegangen ist, so ist dieser Schluss nicht bindend, sondern nur annähernd, insofern die Atomgewichte beider Metalle nicht weit auseinander liegen.

Es folgt nun die Prüfung des Gases auf einen Gehalt an Kohlenwasserstoff, welcher von Silberlösung nicht zurückgehalten wird. Nachdem man den Gasometer abgetrennt, versieht man ihn mit einer Glasröhre, welche in eine Spitze ausgezogen ist und mit einem übergeschobenen Korke in eine weite Flasche eingesetzt werden kann. Diese Flasche füllt man mit kohlensäurefreier Luft, die man durch eine Natronkalkröhre mit einem Blasebalg hineinbläst, dann giesst man Barytwasser hinein, schüttelt um, giesst dieses Barytwasser wieder aus, und eine neue Portion ganz klares Barytwasser hinein. Unterdessen hat man das Wasserstoffgas ausströmen gelassen, angezündet, und führt die Verbrennungsröhre mit der Flamme in die Flasche mit Barytwasser. Der auf der Röhre sitzende Stopfen schliesst die Flasche gegen aussen ab. Durch die Flamme entsteht immer etwas Druck, aber durch den Verbrauch von Sauerstoff wird er auch wieder gemildert, so dass man die Flamme bis zum Verlöschen ausbrennen lassen kann. Man schliesst den Gasometer ab und lässt erkalten. Bei 3 Meteoreisenmassen, welche ich untersuchte (Toluca, Atacama, Pultusk) war keine Spur Kohle in dem Gase; das Barytwasser blieb vollkommen klar; das ausströmende Gas war absolut geruchlos. Da nun Toluca Graphit enthält, wie Dr. Kranz gefunden hat, so folgt daraus, dass die Meteoreisenmassen nicht durch Schmelzen ihre Form erhalten haben, sondern nothwendig auf nassem Wege. Ebenso enthält Pultusk Nickeleisen ohne Schwefel neben Einfach-Schwefeleisen, welche beide durch den Magnet getrennt werden können. Doch dies ist in der analytischen Chemie Nebensache, und es zeigt nur, dass die Untersuchung der Meteoreisenmassen auf gebundene Kohle weit wichtiger ist, als eine

quantitative Analyse. Aber auch diese kann mit dem Inhalt der Kochflasche *a* vorgenommen werden.

Man verdünnt mit Wasser, filtrirt, und behält auf dem Filtrum den Schreibersit in kleinen Krystallen und etwaige Reste von Silicaten.

Im Filtrat sind Eisen und Nickel vorhanden, die aus einem Theile der in der 300 CC. Flasche aufgefüllten Flüssigkeit bestimmt werden können.

Eisen wird oxydirt, mit essigsaurem Natron oder bernsteinsaurem gefällt, aus dem Filtrat das Nickel mit unterchlorigsaurem Natron als Sesquioxyd niedergeschlagen und bestimmt.

Gemischte Mangan- und Eisenerze.

1 CC. $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron = 0,010671 Grm. MnO
oder 0,008271 Grm. Mn.

§. 199. Behufs der Schlackenbildung im Hochofen werden im Eisenhüttenprocess schwache Manganerze, welche zur Chlorbereitung nicht zu gebrauchen sind, zugeschlagen, und es kommt dann nicht auf ihren Sauerstoffgehalt an, sondern nur auf ihren Gehalt an Mangan, und da das Eisenoxyd ebenfalls verwerthet wird, so muss auch eine Bestimmung dieses Körpers erfolgen. Um beide Bestimmungen in einer Analyse vorzunehmen, verfahre man in folgender Weise.

Man pulverisire das Erz fein, trockne es und wäge davon 0,5 Grm. ab; dies glühe man in einem Platintiegel zur hellen Kirschrothglühhitze, wodurch alle Manganoxyde in Mn_3O_4 übergehen. Diese Pulver destillire man in dem Apparate Fig. 83, S. 249, mit starker Salzsäure und leite das entwickelte Chlorgas in eine verdünnte Jodkaliumlösung. Nachdem bei Aufkochen kein Chlor mehr entweicht, was man an der Farbe des Gases in den Röhren deutlich sieht, zieht man die Entwicklungsröhre sammt dem Kochapparate rasch aus dem Jodkalium heraus und bestimmt das frei gewordene Jod mit $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natron.

Die Flüssigkeit in der Kochflasche enthält das Eisen als Chlorid und dies kann mit Jodkalium in gleicher Weise bestimmt werden, oder mit Zinnchlorür und Jodlösung nach S. 292.

Das Manganoxydoxydul, Mn_3O_4, giebt auf 3 At. Manganoxydul nur 1 At. Sauerstoff ab, und macht also auch nur 1 At. Chlor, resp. Jod frei. Da das unterschwefligsaure Natron auf 1 At. Sauerstoff gestellt ist, so entspricht jeder Cubikcentimeter der Zehntel-Lösung dem 10000sten Theil von 3 At. Manganoxydul oder Manganmetall. $3MnO$ ist 106,71,

also 1 CC. $^1/_{10}$ S_2O_2NaO = 0,010671 Grm. MnO oder = 0,00827 Grm. Mn.

Für das Eisenoxyd entspricht jeder CC. einer Menge von 0,0056 Grm. metallischem Eisen.

Bitterspath, Ankerit.

Trennung des Mangans und Eisens von Alkalien und Erden.

§. 200. Die in unregelmässigen Verhältnissen gemischten isomorphen Verbindungen der Kohlensäure mit Kalk, Bittererde, Eisenoxydul und Manganoxydul kommen häufig vor, und verlangen besondere Behandlungsweisen.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschieht nach Gewicht in einem der oben (S. 491) beschriebenen Apparate. Die Kohlensäure entwickelt sich erst in der Wärme vollständig und es geht deshalb leicht etwas Salzsäure mit über, welche in einer mit entwässertem Kupfervitriol gefüllten Röhre zurückgehalten wird. Ist bloss Kalk und Bittererde vorhanden, so geschieht die Bestimmung in bekannter Weise durch Kleesäure und phosphorsaures Natron. Ist aber Eisen und Mangan dabei, so macht man die Kohlensäurebestimmung durch Salzsäure, wie oben, nimmt aber zur Analyse eine neue Portion, welche man in Salpetersäure auflöst, zur Trockenheit abdampft und stark erhitzt. Dabei verwandelt sich das Mangan in Hyperoxyd und das Eisen in Oxyd, auch kann etwas Bittererde ausgeschieden werden. Den Rest kocht man mit salpetersaurem Ammoniak oder mit Salmiak, wodurch Kalk und Bittererde in Lösung gehen und durch das Filtrum abgeschieden werden. Das Filtrat enthält nur Kalk und Bittererde, die in bekannter Weise getrennt werden. Wären zugleich Alkalien vorhanden, so fällt man den Kalk mit kleesaurem Ammoniak, dampft das Filtrat ein, und fällt die Bittererde nach Schaffgotsch mit concentrirter Lösung von kohlensaurem und reinem Ammoniak. Das Filtrat von der kohlensauren Ammoniak-Bittererde verdampft und geglüht giebt die Alkalien.

Der Niederschlag von Manganhyperoxyd und Eisenoxyd wird ausgewaschen, geglüht und gewogen. Er enthält nun Manganoxydoxydul (Mn_3O_4)*) und Eisenoxyd. Er wird mit Salzsäure destillirt und das Chlor in Jodkalium aufgefangen und mit $^1/_{10}$-unterschwefligsaurem Natron gemessen. Zum Rest setzt man Jodkalium, digerirt verschlossen und lässt erkalten. Man bestimmt das jetzt ausgeschiedene Jod in gleicher Weise

*) Vergl. Annal. d. Chem. u. Pharm. 87, 263.

und berechnet auf kohlensaures Eisenoxydul. War zugleich Thonerde vorhanden, so erhält man diese aus dem Gewichtsunterschiede nach Abzug von Mn_3O_4 und Fe_2O_3, oder man scheidet sie durch Aetzkali ab und bestimmt sie aus dem Filtrat durch Kochen mit Salmiak.

Da das Manganoxydoxydul 3 At. Mangan enthält und nur 1 At. freien Sauerstoff, nämlich über das Oxydul, so geschehen die Berechnungen auch auf diese Menge. Mn_3O_4 ist 114,71 und kohlensaures Manganoxydul ist 57,57 und dies dreimal genommen ist 172,71. Es berechnet sich also 1 CC. $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron zu 0,011471 Grm. Mn_3O_4 und zu 0,017271 Grm. CO_2, MnO; ebenso für Eisen 1 CC. $^1/_{10}$ S_2O_2, NaO = 0,0080 Grm. Fe_2O_3 und 0,0116 Grm. CO_2, FeO.

Magneteisen in Basalten und ähnlichen Gesteinen.

§. 201. Die meisten vorhandenen Basaltanalysen sind sogenannte en bloc Analysen, worin die Bestandtheile einzeln aufgeführt werden, ohne Beziehung zu den einzelnen Mineralien. Nachdem es sich durch Untersuchungen als wahrscheinlich herausgestellt hat, dass die Spaltung des Basaltes in Säulen der Contraction der Masse durch Verwandlung des Spatheisens in Magneteisen zugeschrieben werden müsse, hat die Bestimmung des Magneteisens als solches eine besondere Bedeutung gewonnen. Wenn sich nämlich 3 At. kohlensaures Eisenoxydul in 1 At. Magneteisen umsetzen, so entstehen aus 174 Thln. kohlensauren Eisenoxyduls nur 116 Thle. Magneteisen nach der Gleichung $3\,FeO, CO_2 + O = Fe_3O_4 + 3\,CO_2$. Indem 1 At. Sauerstoff eintritt, treten 3 At. Kohlensäure aus. Die Volumina der Stoffe erhält man durch Division der absoluten Gewichte durch die specifischen. Die 174 Thle. Spatheisen nehmen bei dem specif. Gew. von 3,8 ein Volum von $\frac{174}{3,8} = 45,8$ ein, und die entstehenden 116 Thle. Magneteisen vom specif. Gew. 5,09 nehmen ein Volum von $\frac{116}{5,09} = 22,4$ ein. Es findet demnach eine Contraction des Spatheisens von 45,8 nach 22,4, also um mehr als die Hälfte des Volums statt. Indem dies in der ganzen Masse gleichmässig geschieht, muss eine Spannung entstehen, die zuletzt, wenn sie grösser als die Cohäsion geworden ist, durch Spaltung in die Säulenform wieder aufgehoben wird. Aus diesem Grunde ist die Bestimmung des Magneteisens von so grosser Wichtigkeit geworden, ausserdem dass es als ein freies Oxyd inmitten saurer Silicate jede vorläufige Schmelzung des Basaltes ausschliesst, so wie auch das freie Magneteisen durch Schmelzung des Basaltes verschwindet. Im natürlichen Basalt lässt sich das Magnet-

eisen durch schwache Säuren ausziehen, wobei sich der Basalt entfärbt, Hohlräume annimmt und in ein trachytisches Gefüge etc. übergeht.

Die Bestimmung des Magneteisens kann im Basalt und anderen Melaphyren nur auf seinen Gehalt an Eisenoxyd gegründet werden, da die meisten Basalte noch ausserdem kohlensaures Eisenoxydul und Olivin enthalten, welche ihren Gehalt an Eisenoxydul jenen des Magneteisens hinzufügen und deshalb seine Bestimmung unnütz machen. Andere Eisenoxydverbindungen können im Basalt nicht vorkommen, so lange noch kohlensaures Eisenoxydul vorhanden ist. Bei der vollständigen Verwitterung geht alles Eisen in Oxydhydrat über und es hört dann die Magneteisenbestimmung auf. In diesem Falle zeigt sich auch der Gehalt an Eisenoxydul sehr gering und nicht genügend, um mit dem gefundenen Oxyd Magneteisen zu bilden, während in den Basalten immer mehr Eisenoxydul vorhanden ist, als dem Oxyde entspricht. Zur Bestimmung des Eisenoxydes im Magneteisen eignen sich zwei Methoden. 1) die Zersetzung desselben in einem verschlossenen Glase mit Jodkalium und Salzsäure und Bestimmung des freien Jods mit zehntelunterschwefligsaurem Natron; 2) die Methode von Fresenius-Wallace mit Zinnchlorür und Rückmessung des nicht verbrauchten Zinnchlorürs mit Jodlösung. Beide geben sehr genaue und übereinstimmende Resultate.

Es wurde zu diesem Zwecke octaëdrisches, sehr reines Magneteisen im Achatmörser fein zerrieben und davon 0,200 Grm. mit Jodkalium und Salzsäure in einem Gläschen, aus welchem die Luft vor dem Schliessen mit einem raschen Strom Kohlensäure verdrängt war, digerirt. Es hatte sich alles Magneteisen nach einer Nacht gelöst und Jod in Freiheit gesetzt. Die Flüssigkeit wurde stark mit Wasser verdünnt, mit Stärkelösung versetzt und mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron titrirt. Es wurden davon 17,3 CC. verbraucht. Wenn das Atomgewicht von $Fe_3O_4 = 116$ ist, so entspricht 1 CC. Zehntel NaO,S_2O_2 0,0116 Grm. Magneteisen. Obige 17,3 CC. geben also $17{,}3 \times 0{,}0116 = 0{,}20068$ Grm. Magneteisen statt der angewendeten 0,200 Grm. Es wurden in gleicher Art 0,400 Grm. Magneteisen in Arbeit genommen und diesmal 34,4 CC. $^1/_{10}$ NaO,S_2O_2 gebraucht. Diese geben $34{,}4 \times 0{,}0116 = 0{,}39904$ Grm. Magneteisen statt 0,400 Grm. Diese Methode hat den Vortheil, nur eine Maassflüssigkeit zu haben, die sich bekanntlich sehr gut auf dem Titer hält.

Es wird durch diese Analyse zugleich die Zusammensetzung des Magneteisens bestätigt.

Die Zinnchlorürmethode hat zwei Flüssigkeiten: 1) Zinnchlorür von beliebigem Gehalt und 2) Jodlösung von bekanntem Gehalt. Entweder steht der letzte aus der Bereitung fest, oder wenn er unbekannt oder zweifelhaft ist, wird er vorher festgestellt. Da man bei der Jodstärkereaction gern eine noch verdünntere Flüssigkeit als Zehntelnormal anwendet, so wollen wir annehmen, es wäre eine solche stark verdünnte

Jodlösung vorhanden, deren Verhältniss zur Zehntelflüssigkeit festzustellen sei.

Man wiege einen Krystall von chemisch reinem unterschwefligsaurem Natron genau aus, löse ihn in Wasser, setze Stärkelösung hinzu und titrire mit der zu prüfenden Jodlösung auf Blau. Da 24,8 Grm. unterschwefligsaures Natron 1000 CC. Zehntelflüssigkeit geben, so berechne man den Krystall nach diesem Ansatz:

$$24{,}8 : 1000 = \text{Krystall} : x.$$

Die wirklich verbrauchten müssen nun mit einer Zahl multiplicirt werden, dass sie genau dieses x geben. Man erhält also diesen Factor, wenn man das obige x oder den Sollverbrauch durch den wirklichen Verbrauch dividirt. Man bemerke diese Zahl auf die Jodlösung selbst und multiplicire damit alle verbrauchten Mengen um $^1/_{10}$ Jodlösung zu erhalten, die dann unmittelbar nach den Tabellen auf die gesuchten Stoffe ausgerechnet werden können.

Die Zinnchlorürlösung stellt man auf die Jodlösung fest, indem man 1 CC. Zinnchlorür mit einer feinen Pipette herausnimmt, mit Stärke versetzt und dann mit Jodlösung auf Blau titrirt. Dies Verhältniss wird ebenfalls notirt. Man gebraucht zur Zinnchlorürlösung immer dieselbe Pipette, die man zur Titerstellung genommen, wo es dann gleichgültig ist, ob die CC. dieser Pipette richtig sind oder nicht. Zur Prüfung dieser Methode wurden von demselben Magneteisen etwa 0,200 Grm. abgewogen, mit 2 CC. Zinnchlorür und Salzsäure versetzt und in einem kleinen Gläschen mit Kautschukventil (Fig. 93) bis zur Auflösung des Magneteisens leise gekocht. Die Flasche wird dabei luftleer, und man setzt sie in kaltes Wasser, wo die Flüssigkeit noch lange fortkocht. Nach dem Erkalten wurde die Flasche geöffnet, Stärkelösung zugesetzt und auf Blau titrirt.

Die wirklichen Zahlen waren folgende: die Jodlösung hatte den Factor 0,403 erhalten, sie war also viel schwächer als Zehntel-Lösung, 1 CC. Zinnchlorür war = 25 CC. Jodlösung, und es wurden bei 2 CC. Zinnlösung 7 CC. Jodlösung zurückverbraucht.

Die 2 CC. Zinnchlorür sind = 50 CC. Jodlösung, davon ab 7 CC. lassen 43 CC. Jodlösung; diese mit 0,403 multiplicirt geben 17,329 CC. $^1/_{10}$ Jodlösung, und diese mit 0,0116 multiplicirt geben 0,2001208 Grm. Magneteisen statt 0,200 Grm., also auch hier eine sehr grosse Uebereinstimmung.

0,5 Grm. Magneteisen mit 5 CC. Zinnlösung zersetzt, erforderten noch 18 CC. Jodlösung. Es waren also von der Zinnlösung 125 — 18 = 107 CC. Jodlösung entfärbt worden; diese mit 0,403 multiplicirt geben 43,1 CC. $^1/_{10}$ Jodlösung und diese mit 0,0116 multiplicirt geben 0,49996 Grm. Magneteisen statt 0,5 Grm.

0,5 Grm. desselben Magneteisens mit Schwefelsäure und Salzsäure aufgeschlossen und mit Chamäleon auf Eisenoxydul gemessen erforderten davon eine Menge, welche dem mit Eisendraht genommenen Titer gemäss

eine Eisenmenge von 0,1216 Grm. anzeigten. Diese nach dem Verhältniss von 28 : 36 berechnet geben 0,1563 Grm. Eisenoxydul = 31,26 Proc. Die Formel Fe_3O_4 verlangt 31,03 Proc. Es ist also auch synthetisch die Richtigkeit der Formel bewiesen.

Bei Bestimmung des Magneteisens in Basalten hat man darauf zu achten, dass das Steinpulver in der Salzsäure nicht gelatinirt, was sehr leicht geschieht, wenn grössere Mengen Olivin, Nephelin oder anderer in Salzsäure zersetzbarer Silicate vorhanden sind. Um dies zu verhindern, bringt man in die kleine Kochflasche, welche mit einem Krönig'schen Kautschukventil versehen ist, eine den Boden bedeckende Menge von Granaten, die vorher mit Zinnchlorür ausgekocht sind. Nimmt man 2 Grm. feines Basaltpulver und 2 CC. Zinnchlorür und eine ansehnliche Menge Salzsäure, so sieht man während des Kochens, ob eine genügende Menge Zinnchlorür vorhanden ist, wenn sich keine gelbliche Farbe mehr zeigt. Man treibt durch Kochen alle Luft aus, schüttelt mehreremale den ganzen Inhalt, um die Gallertklumpen zu zertheilen, lässt abkühlen und verfährt wie oben.

Die Resultate fallen bei Basalten nicht so übereinstimmend aus, als bei reinem Magneteisen, weil durch längeres Kochen auch kleine Mengen Augit und Hornblende etwas Eisenoxyd abgeben können. Es ist also zweckmässig, bei einer Reihe von Versuchen gleichviel Salzsäure zu nehmen und annähernd nach der Uhr gleich lange zu kochen.

Zweimal 2 Grm. Basalt vom Siebengebirge, mit 2 CC. Zinnchlorür und Granaten aufgeschlossen gaben

1) 8,43 Proc. Magneteisen,
2) 8,204 „ „

Basalt vom Kammerbühl bei Eger gab

1) 6,09 Proc. Magneteisen,
2) 6,67 „ „

Nehmen wir die zweite Bestimmung als die richtigere an, so enthalten die 6,67 Proc. Fe_3O_4 an Eisenoxydul 2,1032 Proc. vom ganzen Basalt. Eine directe Eisenoxydulbestimmung mit Chamäleon ergab

	4,781	Proc. FeO,
davon ab obige	2,103	„ „
lassen	2,678	Proc. FeO

als Bestandtheile von kohlensaurem Eisenoxydul und Olivin. Dieser Ueberschuss des Oxyduls über das Oxyd spricht dafür, dass das Oxyd als Magneteisen vorhanden war. Wäre bei einem Basalt das direct gefundene Eisenoxydul nicht hinreichend, um mit dem durch Zinnchlorür direct gefundenen Eisenoxyd Magneteisen zu bilden, so wäre natürlich auch die Berechnung auf Fe_3O_4 nicht zulässig.

In den Basalten und Grünsteinen kommt nicht selten Schwefelkies und Magnetkies vor. Der letztere zersetzt sich durch Salzsäure in Schwe-

felwasserstoff und dieser mit Eisenchlorid unter Ausscheiden von Schwefel in Eisenchlorür. Für einen solchen Fall würde die Magneteisenbestimmung unrichtig werden. Es giebt jedoch in diesem Falle kein Mittel, die Bestimmung des einen oder andern zu bewerkstelligen, weil wir im Basalt nicht selten sechs verschiedene Mineralien haben, welche von Salzsäure gelöst werden, nämlich kohlensaures Eisenoxydul, kohlensauren Kalk, Magnetkies, Olivin, Nephelin und auch etwas Labradorfeldspath, dagegen nur wenige, welche ungeglüht von Salzsäure nicht angegriffen werden, nämlich Oligoklas, Augit oder Hornblende. Eine en bloc Analyse der Basalte oder Grünsteine hat wissenschaftlich gar keinen Werth, weil man das Eisen aus drei bis vier Mineralien, den Kalk aus zwei (kohlensaurem Kalk und Labrador), die Kieselerde und Thonerde aus zwei oder drei Mineralien zusammen erhält. Es müssen deshalb noch Mittel gesucht werden, wenigstens einige dieser sechs bis sieben Bestandtheile annähernd zu bestimmen, da dies für die Geologie des Basaltes von der grössten Bedeutung ist.

Phosphorsaures Eisenoxyd, Raseneisenstein.

§. 202. Zur Bestimmung der Phosphorsäure eignet sich am besten die Ausziehung derselben durch kohlensaures Alkali und Fällung mit Magnesiamixtur. Man verfährt in folgender Weise:

Man macht sich ein Geschmelze aus nahezu gleichen Theilen Chlorkalium, Chlornatrium, kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron. Dies Gemenge schmilzt ungemein leicht und zwar leichter als jedes der einzelnen Salze. Von diesem bringt man auf der Weingeistflamme etwa 8 bis 10 Grm. im Platintiegel zum Schmelzen und bringt das gepulverte, vorher gut ausgetrocknete Raseneisenerz hinein, indem man mit einem Platindraht umrührt. Die Masse entwickelt etwas Kohlensäure, jedoch nicht unbequem. Man schmilzt etwa 10 Minuten und lässt erkalten. Die Salzmasse wird in destillirtem Wasser aufgelöst, auf ein Filtrum gebracht und ausgewaschen. Die wasserklare Flüssigkeit wird mit Salzsäure bis zum Aufhören des Brausens versetzt, dann mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesiamixtur gefällt. Sie giebt ein blendend weisses phosphorsaures Bittererde-Ammoniak, welches nach dem Glühen gewogen wird.

Wenn sich Kieselerde aufgelöst haben sollte, so dampft man mit Salmiak zur Trockne ein, filtrirt und fällt nun die Phosphorsäure wie oben.

Der Eisengehalt kann in bekannter Weise durch Lösen in Salzsäure mit Jodkalium, oder Zinnchlorür, oder nach der Reduction zu Eisenoxydul mit Chamäleon oder zehntelchromsaurem Kali bestimmt werden. Von

allen Methoden, die Phosphorsäure zu bestimmen, kann ich nur diese als ganz zuverlässig empfehlen. Salpetersäure löst das phosphorsaure Eisenoxyd nicht sicher auf, und Salzsäure bringt zuviel Eisenoxyd in Lösung.

5 Grm. Raseneisenstein verloren durch Glühen 0,570 Grm.; der Rest mit obigem Gemenge geschmolzen, ausgewaschen und geglüht wog 4,366 Grm. Die abfiltrirte Flüssigkeit mit Magnesiamixtur gefällt gab 0,116 Grm. pyrophosphorsaure Bittererde = 0,07424 Grm. Phosphorsäure; dies ergiebt

Eisenoxyd (und Manganoxyd)	87,320	Proc.
Phosphorsäure	1,484	„
Wassergehalt	11,400	„
	100,204	Proc.

Schwefel, Phosphor und Kupfer in Eisenerzen.

§. 203. Das feingepulverte Erz wird mit dem im vorigen Capitel beschriebenen Gemenge von kohlensaurem Kali und Natron, Chlorkalium und Chlornatrium, dem man jetzt noch $^1/_4$ Salpeter zusetzt, im Platintiegel über der Weingeistlampe, um den Schwefelgehalt des Leuchtgases zu vermeiden, $^1/_4$ Stunde lang eingeschmolzen, in Wasser aufgeweicht, mit Salzsäure zur Trockne gebracht, um Kieselerde auszuscheiden, dann wieder in Wasser aufgenommen und filtrirt. Da die Beimengungen sehr klein sind, so darf man nicht zu kleine Mengen des Erzes anwenden, sondern etwa 5 bis 10 Grm. und diese zu 500 CC. verdünnen. Hat man 10 Grm. Erz genommen, so entsprechen 100 CC. der Verdünnung 2 Grm. des Erzes.

Man nimmt 250 CC. = 5 Grm. Erz aus der Flasche, übersäuert mit Salzsäure und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Im Filtrat von schwefelsaurem Baryt fällt man das Kupfer kochend mit Schwefelwasserstoff.

Die zweite Hälfte von jenen 500 CC. fällt man mit Ammoniak und Bittererdemixtur und erhält phosphorsaures Bittererde-Ammoniak, welches geglüht die Phosphorsäure giebt.

Eisenvitriol mit Kupfervitriol.

§. 204. Man kann den Gehalt an Eisenoxydul direct durch Chamäleon in bekannter Weise bestimmen, und aus derselben Flüssigkeit, oder besser aus einer neuen gleich schweren Menge das Kupfer mit Zink unter Zusatz von Salzsäure fällen und wägen.

Das ausgeschiedene Kupfer kann man auch in Eisenchlorid und Salzsäure lösen und das gebildete Eisenoxydul mit Chamäleon bestimmen. Da nun hier der Fall vorliegt, dass beide Körper mit derselben Maassflüssigkeit gemessen werden können, so kann auch die Analyse ohne Wage und Gewichte (S. 58) und mit Titerflüssigkeit von unbekannter Stärke ausgeführt werden.

Wenn zwei Körper von ungleichem Atomgewicht in ganz gleicher Art auf eine gemeinschaftliche Maassflüssigkeit wirken, so wird für gleiche Mengen Substanz derjenige die kleinste Menge der Flüssigkeit verbrauchen, der das grösste Atomgewicht hat, und zwar wird dies genau im Verhältnisse der Atomgewichte sein. Man muss also, wie schon oben (S. 58) auseinander gesetzt wurde, die verbrauchten Mengen der Maassflüssigkeit mit dem Atomgewicht multipliciren. Im vorliegenden Falle wirken aber beide Körper verschieden auf das Chamäleon.

Das Eisenoxydul wird oxydirt, wenn zu 1 Atom Eisenoxydul $^1/_2$ Atom Sauerstoff kommt. 1 Atom Kupfer macht aber aus 1 Atom Eisenchlorid 2 Atome Eisenchlorür frei:

$$Cu + Fe_2Cl_3 = CuCl + 2\,FeCl.$$

Man gebraucht also für das Kupfer doppelt so viel Chamäleon, als für die äquivalente Menge Eisenoxydul, und deshalb muss in diesem besondern Falle das Chamäleon für das Kupfer mit dem halben Atomgewicht des Kupfervitriols multiplicirt werden.

Ein wirklich ausgeführter Versuch wird dies deutlicher machen.

Es wurden auf einer Wage gleiche Mengen reiner Kupfervitriol und Eisenvitriol abgewogen, ohne dass man das absolute Gewicht kannte. Man weiss nur, dass gleiche Mengen im Spiele sind.

Der Eisenvitriol erforderte 35,5 CC. eines seiner Stärke nach unbekannten Chamäleons. Der Kupfervitriol wurde mit Schwefelsäure und Zink gefällt, das metallische Kupfer in Eisenchlorid und Salzsäure gelöst und mit demselben Chamäleon gemessen; es wurden 78,8 CC. davon verbraucht.

Multipliciren wir nun 35,5 mit 139, dem Atomgewicht des krystallisirten Eisenvitriols, so erhalten wir die Zahl

4934,5;

und ferner die 78,8 CC. mit 62,34, dem halben Atomgewicht des krystallisirten Kupfervitriols, so erhalten wir die Zahl

4912,39.

Die relativen Mengen beider Vitriole sind also

4934,5

und 4912,39,

d. h. gleiche Theile mit Zugutehaltung kleiner unvermeidlicher Beobachtungsfehler.

Eisenvitriol, Kupfervitriol und Zinkvitriol.

§. 205. Man kann das Kupfer mit Zink niederschlagen und wägen, und das Eisen direct mit Chamäleon bestimmen, wo man dann das Zink aus dem Reste erhält. Der Beweis, dass ausser Kupfer und Eisen nur Zink vorhanden sei, wäre etwas umständlich beizubringen.

Anders kann man das Kupfer mit Eisendraht fällen und wägen (nach Kerl), aus dem Filtrate das Eisen durch Oxydation und Kochen mit essigsaurem Natron als Oxyd fällen, und im Filtrat das Zink mit Ammoniak und Schwefelnatrium bestimmen; das Eisen in einer besonderen Menge allein durch Chamäleon.

Auch lassen sich die drei Metalle durch Schwefelwasserstoff trennen. Das Kupfer fällt aus einer schwefelsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelkupfer heraus, das Zink aus dem Filtrat nach Zusatz von essigsaurem Natron ebenfalls durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink; das Eisen in dem letzten Filtrate nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs direct mit Chamäleon gemessen, die beiden Schwefelmetalle nach Behandlung mit Eisenchlorid und Salzsäure. Man erhält so drei Zahlen von Chamäleon. Da das Eisen direct nur $^1/_2$ At. Sauerstoff aufnimmt, die beiden Schwefelmetalle aber jedes 2 At. Eisenoxydul frei macht, die 1 At. Sauerstoff aufnehmen, so muss das Chamäleon des Eisens mit dem doppelten Atomgewicht des Eisenvitriols, die beiden anderen Zahlen mit dem einfachen Atomgewicht der beiden Vitriole multiplicirt werden.

Kupfervitriol und Zinkvitriol mit freier Säure (galvanische Flüssigkeit).

§. 206. Die freie Säure kann nach Kieffer mit Kupferoxyd-Ammoniak (S. 125) bestimmt werden.

Kupfer und Zink kann man mit Schwefelwasserstoff trennen, das Zink ebenfalls als Schwefelzink fällen, und beide Schwefelmetalle mit

Eisenchlorid und Salzsäure in Eisenchlorür umsetzen und mit Chamäleon bestimmen. Um das Verhältniss der Metalle zu der freien Säure zu bestimmen, muss hier das Chamäleon einen bestimmten Titer haben; oder man muss das gefällte Schwefelkupfer in Salpetersäure lösen, mit Ammoniak übersättigen und mit Schwefelnatrium beide Metalle bestimmen; oder das Kupfer direct mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron, aus dem Filtrat das Zink mit Schwefelnatrium bestimmen.

Schwefeleisen.

§. 207. Einfach-Schwefeleisen löst sich in Salzsäure zu Eisenchlorür unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Ist dem Einfach-Schwefeleisen metallisches Eisen beigemengt, so enthält das entwickelte Gas neben Schwefelwasserstoff reinen Wasserstoff. Ist Doppelt-Schwefeleisen vorhanden, so bleibt dasselbe als schwarzer Rückstand ungelöst zurück. Auf diese Thatsachen gründet sich die maassanalytische Bestimmung der beiden Bestandtheile des Schwefeleisens, und zwar wird das Schwefeleisen in Salzsäure gelöst, und das Gas durch gemessene Mengen von Jodlösung hindurchgeleitet; der Ueberschuss der Jodlösung wird durch zehntel-unterschwefligsaures Natron bestimmt. Das gebildete Eisenchlorür wird mit Chamäleon gemessen.

Das Schwefeleisen (0,5 Grm.) wird im Stahlmörser möglichst verkleinert und in ein etwas grösseres Proberöhrchen gebracht, welches durch einen Kork mit enger Gasleitungsröhre geschlossen ist. Man giesst eine überschüssige Menge starker Salzsäure hinzu, verstopft augenblicklich und führt die Entwicklungsröhre in das vorbereitete Gemenge von Jodlösung mit etwas Stärkelösung. Sehr zweckmässig kann man sich des auf S. 96 oder 258 beschriebenen Apparates bedienen. Die Vorlageflasche enthält etwa zur Hälfte ihres Volums ausgekochtes destillirtes Wasser, 100 CC. Zehntel-Jodlösung und etwas filtrirte Stärkelösung. Während der Entwicklung des Gases trübt sich die Jodlösung von ausgeschiedenem Schwefel. Sie muss aber immer noch blau bleiben. Sollte sie sich ganz entfärben, so giebt man mit einer Pipette noch 10 CC. Zehntel-Jodlösung durch die Glassplitterröhre hinzu. Zuletzt wird die Entwicklung durch Kochen befördert, welches durch Dampfbildung zugleich alles Schwefelwasserstoffgas austreibt. Am besten wird die Wirkung des Verfahrens aus einem wirklichen Versuche erhellen.

0,5 Grm. Gahn'sches Schwefeleisen wurde in der beschriebenen Art behandelt. Die Eisenoxydullösung zu 300 CC. verdünnt und 100 CC. herausgenommen, erforderten 40,8 CC. Chamäleon; im Ganzen also 122,4 CC. Von dieser Chamäleonlösung wurden 33,8 CC. verbraucht, um 0,1 Grm.

eben gelösten Eisendraht zu oxydiren. Die 122,4 CC. entsprechen also $\frac{122,4 \times 0,1}{33,8} = 0,3621$ Grm. = 72,42 Proc. metallischem Eisen.

In die Entwicklungsflasche waren 90,63 CC. Zehntel-Jodlösung gekommen, und nach geschehener Zersetzung 9,6 CC. zehntel-unterschwefligsaures Natron verbraucht worden. Der Schwefel ist also durch 81,03 CC. Zehntel-Jodlösung gemessen; diese geben (mit 0,0016 multiplicirt) 0,129648 Grm. = 25,93 Proc. Schwefel, und wir hätten demnach gefunden:

Schwefel . . .	25,93
Eisen	72,42
	98,35
Fremde Stoffe .	1,65
	100

Das vorliegende Schwefeleisen enthält also weit weniger als 1 Atom Schwefel (36,36 Proc.) und freies Eisen, welches auch mit der Thatsache, dass das entwickelte Gas immer viel freies Wasserstoffgas enthielt, übereinstimmt. Ein anderes käufliches Schwefeleisen vom Harz zeigte 27,16 Proc. Schwefel und 69,76 Proc. Eisen, hatte also ebenfalls einen Ueberschuss von Eisen. Wenn das Schwefeleisen mehr als 1 Atom Schwefel, also eine gewisse Menge Doppelt-Schwefeleisen enthält, so bleibt dasselbe in Säuren ungelöst zurück. Man bestimmt dann den löslichen Theil, wie oben, sondert den ungelösten auf einem Asbestpfropf in einer Glasröhre ab, und bringt nachher den ganzen Asbestpfropf mit seinem Inhalt in Salpetersalzsäure, worin sich der Schwefel zu Schwefelsäure löst und durch Barytsalze bestimmt werden kann, der Eisengehalt aber in gewöhnlicher Weise durch Chamäleon bestimmt wird.

Schwefel.

Die Bestimmung des Schwefels in festen Schwefelmetallen geschieht §. 208.
am besten durch Ueberführen desselben in Schwefelsäure und Bestimmung der entstandenen Schwefelsäure. Zur Oxydation des Schwefels dient am besten chlorsaures Kali in Verbindung mit kohlensaurem Kali und Natron. Die Oxydation durch Salpeter giebt fast immer um 2 bis 3 Proc. zu hohe Resultate, weil die Gegenwart der Salpetersäure in dem unzersetzten Salpeter eine Fällung von salpetersaurem Baryt auf dem schwefelsauren veranlasst. Es wird dadurch mehr Baryt gefällt, als der Schwefelsäure entspricht; da die Bestimmung der Schwefelsäure auf maassanalytischem Wege eine Restmethode ist, so wird zu wenig Barytlösung abgezogen, also zu viel in Anrechnung gebracht. Man macht ein Gemenge von

1,5 Thln. reinem kohlensauren Kali, 1 Thl. kohlensaurem Natron und 2 Thln. chlorsaurem Kali. Mit diesem Gemenge mischt man das sehr fein gepulverte Schwefelmetall in einem Platintiegel und schmilzt bei aufgesetztem Deckel und langsam zunehmender Hitze, bis die Masse ruhig fliesst. Nach Bedürfniss kann man eine kleine Menge chlorsaures Kali nachwerfen. Der aussen gereinigte Tiegel wird in einer Porzellanschale mit gutem Ausguss mit destillirtem Wasser zusammengebracht und das Salzgemenge durch Erwärmen gelöst, dann filtrirt und ausgewaschen. Das Filtrat enthält schwefelsaures Alkali mit kohlensaurem gemischt. Man übersättigt schwach mit Salzsäure, fällt dann die Schwefelsäure mit bestimmten und überschüssigen Mengen von Normal-Chlorbaryumlösung, dann nach einigem Erwärmen vollends mit kohlensaurem Ammoniak und filtrirt. Der kohlensaure Baryt im Niederschlage wird mit Normal-Salpetersäure bestimmt und nach S. 100 berechnet.

Die Schwefelbestimmung gelingt ganz gut, wenn die Aufschliessung gelingt. Dies ist aber nicht immer der Fall. Es mögen hier noch einige specielle Anwendungen Platz finden.

Bleiglanz.

0,5 Grm. Bleiglanz mit 2 Grm. Alkalimischung und 1 Grm. chlorsaurem Kali eingeschmolzen und noch etwas chlorsaures Kali nachgegeben. Das ausgeschiedene Bleioxyd hatte die Farbe der Mennige.

Zum Filtrat 10 CC. Normal-Chlorbaryumlösung, dann mit kohlensaurem Ammoniak ausgefällt. Der kohlensaure Baryt sättigte

1. 5,5 CC. Normalsalpetersäure,
2. 5,7 „ „

Im ersten Falle entsprechen dem Schwefel $10 - 5{,}5 = 4{,}5$ CC. Normal-Chlorbaryumlösung. Diese mit 0,016 multiplicirt geben 0,072 Grm. = 14,4 Proc. Schwefel.

Im zweiten Falle kommen $10 - 5{,}7 = 4{,}3$ CC. Normal-Chlorbaryumlösung zur Anwendung. $4{,}3 \times 0{,}016 = 0{,}0688$ Grm. = 13,76 Proc. Schwefel. Die Formel verlangt 13,38 Proc. Schwefel.

Schwefel in Kiesen und Blenden als Schwefelsäure alkalimetrisch bestimmt.

§. 209. Diese von Pelouze*) für die Bestimmung des Schwefels in den zur Schwefelsäurefabrikation verwendeten Kiesen angewandte Methode be-

*) Compt. rend. 53, 685; Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 249; Dingl. polyt. Journ. 162, 366.

ruht auf der Sättigung von Alkali durch die gebildete Schwefelsäure. Schmelzt man das aufs Feinste gepulverte Schwefelmetall mit chlorsaurem Kali und einer genau gewogenen Menge wasserleeren kohlensauren Natrons unter Zusatz von Kochsalz, um ein zu lebhaftes Verbrennen zu verhindern, so geht der Schwefel in Schwefelsäure über, welche einen Theil des Natrons sättigt. Das chlorsaure Kali geht in Chlorkalium über, wodurch die Neutralität nicht geändert wird. Es wird dann der Rest des nicht zersetzten kohlensauren Natrons alkalimetrisch zurückgemessen.

Zur Ausführung des Verfahrens wird 1 Grm. des höchst fein zerriebenen Erzes mit 5 Grm. frisch geglühtem und aufs Genaueste gewogenem kohlensaurem Natron und annähernd 7 Grm. chlorsaurem Kali und etwa 5 Grm. abgeknistertem Kochsalz in einem Mörser aufs Innigste gemengt und in einem Platintiegel oder schmiedeeisernen Löffel 8 bis 10 Minuten zur dunkeln Rothgluht gebracht. — Nach dem Erkalten kocht man mit Wasser aus und filtrirt in eine 500 CC. Flasche, oder man giesst in eine solche ohne Filtration ein und lässt absetzen; dann zieht man 100 CC. heraus, und misst sie alkalimetrisch mit Lackmus und Normal-Schwefel- oder Salpetersäure. Da die Schwefelsäure 1 Atom Schwefel enthält und auch 1 Atom Schwefelsäure sich mit dem Natron verbindet, so entspricht 1 CC. Normalsäure $^1/_{1000}$ Atom Schwefel, also 0,016 Grm. Schwefel. Hat man 1,6 Grm. Erz abgewogen, so sind die minder verbrauchten CC. Normalsäure unmittelbar Procente an Schwefel. Wäre die Masse reiner Schwefel gewesen, so würden 1,6 Grm. davon genau 4 Grm. wasserleere Schwefelsäure gegeben haben und diese würden 5,3 Grm. kohlensaures Natron sättigen, die nach dem System in 100 CC. vorhanden sind.

Da das öftere Ausglühen von kohlensaurem Natron unangenehm ist, so wäge man eine Anzahl Mengen von 5 Grm. ab, wenn man eben das kohlensaure Natron frisch ausgetrocknet hat. Man füllt diese Mengen in Kapseln von schwarzem Glanzpapier mit der Glanzseite nach innen und bewahrt sie in einem weithalsigen Glase, welches mit Glasstopfen und Talg gut verschlossen ist. Es wird dadurch das Wasseranziehen und zusammenbacken zu einem festen Kuchen vermieden, und später beim Gebrauche die Möglichkeit eines Verlustes vermindert.

Bei richtigem Verlaufe der Operation darf der ausgewaschene Rückstand mit Salzsäure behandelt keinen Schwefel absetzen, sondern muss sich bis auf den Quarz lösen. Bei gerösteten Kiesen ist der Zusatz von Kochsalz überflüssig. Das Auskochen der geglühten Masse ist unerlässlich. Das Verhältniss des Kochsalzes kann man nach der Heftigkeit der Einwirkung abändern. Das Kochsalz muss schwefelsäurefrei sein. Man fällt gelöstes Kochsalz mit Barytwasser, lässt an der Luft Kohlensäure anziehen oder leitet Kohlensäure hinein, filtrirt und lässt krystallisiren. Die getrockneten Krystalle werden gestossen, gesiebt und dann stark erhitzt. Die Bestimmung des Schwefels ist auf 1 bis $1^1/_2$ Proc. desselben genau.

Spatheisenstein.

§. 210. Das feine Pulver wird in Salzsäure gelöst unter Vertreibung der Luft aus dem Glase, und dann sogleich mit Chamäleon gemessen. Reine Spatheisensteine gaben, mit Zink behandelt, dieselbe Zahl, wie ohne dies.

Es kann noch Mangan, Kalk und Bittererde darin enthalten sein, deren Bestimmung verlangt wird.

Man oxydirt die salzsaure Lösung unter Erwärmung mit tropfenweise zugesetzter Salpetersäure und kocht das Stickoxydgas ab. Man verdünnt etwas und setzt kohlensaures Natron zu, bis das erste Eisenoxyd gefällt wird. Nun setzt man essigsaures Natron zu und fällt das Eisenoxyd durch Kochen. Filtration.

Aus dem Eisenoxyd auf dem Filtrum kann man durch Lösen in Salzsäure und Behandeln mit Zink auch das Eisen bestimmen.

Das Filtrat versetzt man mit unterchlorigsaurem Natron, vermischt und lässt bedeckt 24 Stunden stehen, wodurch das Mangan als Oxydhydrat gefällt wird. Dieses kann man mit Eisendoppelsalz und Chamäleon bestimmen.

Aus dem Filtrate von Manganoxydhydrat kann man den Kalk durch Kleesäure fällen und mit Chamäleon bestimmen, aus dem Filtrate vom kleesauren Kalk die Bittererde mit phosphorsaurem Ammoniak fällen und nach Gewicht bestimmen.

Chromeisenstein.

§. 211. Dieses Mineral, welches der Rohstoff zu den im Handel vorkommenden chromsauren Salzen ist, kann leicht auf seinen Gehalt an Chrom und Eisen geprüft werden. Zunächst bedarf es einer äusserst feinen Pulverisirung, welche im Achatmörser geschehen muss, ehe man mit der Aufschliessung vorgeht. Diese findet im Platin- oder Silbertiegel statt. Im Platintiegel wendet man kohlensaures Natron, im Silbertiegel Aetzkali oder Natron an. Nach beiden Weisen kann man das Mineral vollständig aufschliessen. Was durch das Aetzkali an chemischer Kraft geleistet wird, kann im Platintiegel durch die höhere Temperatur ersetzt werden. Das Chrom geht als Chromsäure in Lösung. Die Chromsäure wird nach S. 230 am leichtesten durch das Eisendoppelsalz bestimmt. Man übersättigt die filtrirte, verdünnte und erkaltete Lösung des chromsauren Kalis mit Schwefelsäure, und wirft aus einem tarirten und mit Eisendoppelsalz

gefüllten Gefässe mit einem Löffelchen kleine Mengen dieses Salzes in die saure chromsaure Lösung, bis die Farbe durch viele Abstufungen von Gelb, Braun und Grünlichbraun in reines Smaragdgrün übergegangen ist. Man bestimmt nun auf der Wage durch zugelegte Gewichte die Menge des verbrauchten Doppelsalzes. Da es aber jedenfalls in einem kleinen Ueberschuss angewendet worden, so bestimmt man diesen durch Chamäleon. Die verbrauchten CC. durch den Tagestiter dividirt geben das überschüssige Eisensalz, welches, von der angewandten Menge abgezogen, das zur Reduction der Chromsäure gebrauchte giebt. Dieses mit 0,0659 multiplicirt giebt Chromoxyd, als welches das Chrom im Chromeisenstein enthalten ist.

Noch sicherer kann man eine beliebige Eisenvitriollösung anwenden, die mit zehnteldoppeltchromsaurem Kali titrirt ist. Man erhält alsdann den Werth der chromsauren Lösung in doppeltchromsaurem Kali ausgedrückt.

Das auf dem Filtrum übriggebliebene Eisenoxyd löst man kochend in starker und reiner Salzsäure, indem man das Filtrum auf dem Trichter mit der erhitzten Salzsäure übergiesst, und das Filtrat allenfalls unter Zuziehung eines zweiten Untersetzglases nochmals erwärmt aufgiesst, bis sich alles auf dem Filtrum gelöst hat, was überhaupt löslich ist. Häufig bleibt etwas unaufgeschlossenes Pulver von Chromeisenstein übrig. Nach Einäscherung des Filters kann man dieses Pulver rein erhalten, im Achatmörser frisch zerreiben und einer neuen Aufschliessung unterwerfen.

Das abfiltrirte Eisenchlorid nach Aussüssung des Filters wird auf Zink gegossen, zu Chlorür reducirt und dies mit Chamäleon bestimmt. Die verbrauchten CC. Chamäleon werden nach dem Tagestiter auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak reducirt, und dies mit 0,1836 mutiplicirt giebt Eisenoxydul in Grammen, als welches das Eisen im Chromeisenstein enthalten ist.

Kupfererze und Hüttenproducte.

a. Oxydische Erze.

Rothkupfererz, Malachit, phosphorsaures Kupferoxyd.

§. 212. Sie sind die seltneren und am leichtesten zu bestimmen. Es kommt in der Regel nur auf den Gehalt an Kupfer an. Das abgewogene Erz, 2 bis 3 Grm., wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, bei Rothkupfererz unter Zusatz von wenig Salpetersäure filtrirt und mit reinem Zink gefällt. Das ausgeschiedene Kupfer wird, wie weiter unten be-

schrieben wird, im Wasserstoffgasstrom geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Die Schwefelsäure hat den Zweck, etwa vorhandenes Blei unlöslich zu machen. Will man das Eisen bestimmen, so hat man in der schwefelsauren Auflösung zuerst zu prüfen, ob es als Oxyd oder Oxydul vorhanden ist. Es kann dann in bekannter Weise titrimetrisch bestimmt werden. Ist das Eisen als Oxyd vorhanden, so muss es mit Salzsäure ausgezogen werden, und kann dann nach Ausfällung des Kupfers durch Zink sogleich mit Chamäleon gemessen werden.

Bei armen Erzen wendet man 10 Grm. Substanz an.

b. Geschwefelte Erze.

1. Das Kupfer metallisch ausgeschieden.

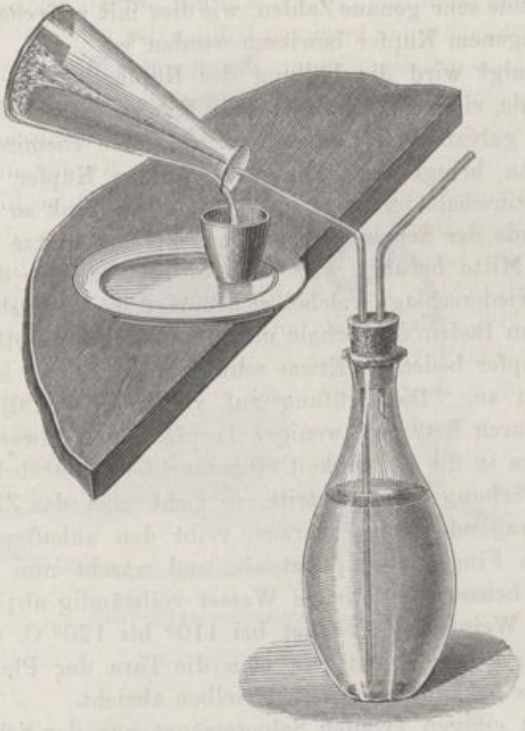
Kupferkies ($Cu_2S + Fe_2S_3$), in Procenten 34,55 Kupfer, 30,54 Eisen, 34,91 Schwefel; Buntkupfererz ($3\,Cu_2S + Fe_2S_3$); Kupferglas (Cu_2S).

Bestimmung des Kupfers allein.

Das Erz muss sehr fein gepulvert werden, ohne welches man sich die Arbeit des Aufschliessens sehr erschwert. Man bringt 5 Grm. in eine kleine Porzellanschale (100^{mm} Durchmesser), welche man mit einem abgesprengten Boden eines Kolbens bedeckt. Man giesst starke Salpetersäure und etwas Schwefelsäure zu, lässt eine Zeitlang digeriren, und erhitzt zuletzt bis zur Trockenheit. Es scheidet sich immer Schwefel aus, welcher Reste von Erz einschliesst. Man erhitzt die offene Schale bis zum Abbrennen des Schwefels, wobei zugleich alle Salpetersäure ausgetrieben wird. Nach dem Erkalten giesst man warmes Wasser und etwas Schwefelsäure zu, erwärmt zum Kochen und giesst vorsichtig auf ein Filtrum, ohne den schweren Rest aus der Schale zu bringen. Was leicht abfliesst, enthält kein Erzpulver. Auf den Rest in der Schale giesst man noch einmal Salpetersäure und Schwefelsäure und verdampft wieder zur Trockne. Es brennt gewöhnlich noch einmal Schwefel ab. War das Erz fein gepulvert, so ist es mit zwei Operationen aufgeschlossen und es bleibt reiner Quarz übrig; ohne diese Vorsicht wird man viermal dieselbe Operation wiederholen müssen, was wegen der abnehmenden Menge immer schneller von statten geht. Die aufgeweichte Masse wird auf dasselbe Filtrum gebracht, mit heissem Wasser ausgesüsst und das Kupfer mit reinem Zink gefällt. Die Zinkstängelchen überziehen sich mit einem Schwamme von rosenrothem Kupfer. Man lässt über Nacht stehen, wo dann am folgenden Tage die Flüssigkeit farblos ist und alles Kupfer am Boden liegt. Davon hat man sich durch eine Probe zu überzeugen. Man giesst in eine kleine Porzellanschale etwas Schwefelwasserstoffwasser und giebt dann mit einem Glasstabe einen Tropfen der überstehenden Lösung hinzu. Es darf keine braune Färbung, sondern nur eine weisse Fällung von Schwefelzink entstehen. Tritt das ein, so giesst man die Flüssigkeit klar ab in ein Becherglas, verdünnt mit heissem Wasser und giesst

nach dem Umrühren und Absetzen in das Becherglas ab. Zuletzt spritzt man den ganzen Inhalt des Glases, mit Zurücklassung des Zinkstückchens, in einem Platintiegel, welcher auf einem Porzellanteller steht, den man an den Rand des Tisches rückt. Das Glas hält man mit der Mündung schief nach unten über den Tiegel und spritzt nun mit der aufwärts gerichteten Spitze einer besondern Spritzflasche in das Glas hinein. Alles Kupfer spült sich leicht ab, nur das Zinkstückchen bleibt noch liegen. Man lässt es in die Hand rollen, und spritzt es zwischen den Fingern in den Tiegel ab. Das Wasser wird nun noch einigemal im Tiegel gewechselt, bis es keine Spur von Säure mehr zeigt, dann abgegossen und das Kupfer getrocknet. Am sichersten ist es, das Kupfer in einem Strome Wasserstoffgas auszuglühen.

Fig. 141.



Sammeln des Kupfers im Platintiegel.

Man bedeckt den Tiegel mit einer Glimmerplatte, welche in der Mitte durchbohrt ist, lässt hier die Spitze eines Glasrohrs durchgehen, welches auf der anderen Seite mit dem Wasserstoffgasapparat in Verbindung steht. Man lässt den Strom durchgehen und erhitzt dann den Tiegel bis zum Glühen. Das zwischen Deckel und Tiegel verbrennende Gas hat immer die grüne Kupferflamme, ohne dass dadurch eine merkbare Verminderung des Kupfers stattfände. Man löscht jetzt die Flamme aus und lässt erkalten, während der Wasserstoffstrom noch schwach fortdauert. Nach dem Erkalten kann man unter Wechsel des Glimmerblattes gegen den eigentlichen Deckel mit der grössten Ruhe auswägen. Das Kupfer bleibt im rosenrothen, zuweilen etwas gelbroth angelaufenen Zustande zurück und dient zugleich als Beleg. Wenn man keinen Wasserstoffstrom zu Gebote hat, so wäscht man das Kupfer mit Weingeist aus und trocknet dann bei 110° bis

120° C. In jedem Falle müssen zwei hintereinander folgende Wägungen dasselbe Resultat gegeben haben.

Als Wasserstoffentwicklungsapparat dient dieselbe Construction, welche, als zur Schwefelwasserstoffbereitung passend, beschrieben werden wird.

Die beschriebene Methode ist in ihren Resultaten ganz zuverlässig und giebt übereinstimmende sehr genaue Zahlen, wie dies mit aufgelöstem und wieder niedergeschlagenem Kupfer bewiesen worden ist.

Wesentlich beschleunigt wird die Fällung des Kupfers durch Anwendung einer Platinschale, eines Platintiegels oder Spatels. Durch diese Combination entsteht ein galvanisches Element, welches den chemischen Vorgang befördert. Man bringt die Flüssigkeit, welche Kupfer und Eisen enthält, in die Platinschale und legt ein Stängelchen Zink so hinein, dass es auf dem Rande der Schale aufliegt und mit der Spitze den Boden der Schale in der Mitte berührt. Es entsteht sogleich um diese Spitze herum ein rother Niederschlag, welcher sich immer weiter ausbreitet und zuletzt den ganzen Boden der Schale mit einer rein rosenrothen, festhaftenden Schichte Kupfer bedeckt. Etwas schwammiges Kupfer setzt sich an das Zinkstäbchen an. Die Prüfung auf vollständige Fällung macht man, wie oben, durch Betupfen weniger Tropfen Schwefelwasserstoffwasser mit einem eben in die Flüssigkeit eingetauchten Glasstäbchen. Wenn keine bräunliche Färbung mehr eintritt, so zieht man das Zinkstäbchen an dem hervorragenden Ende heraus, reibt den anhaftenden Kupferschwamm mit dem Finger ab, spritzt ab, und wäscht nun das Kupfer in der Schale mit heissem destillirtem Wasser vollständig ab; zuletzt mit etwas starkem Weingeist, trocknet bei 110° bis 120° C. und wägt, was mit einer Wägung geschieht, da man die Tara der Platinschale gegenstellt oder das bekannte Gewicht derselben abzieht.

Das Kupfer wird mit einigen Tropfen Salpetersäure aus der Schale gelöst. Dies ist auch der Grund, warum man keine Schale von Silber gebrauchen kann. Eher liesse sich eine Schale aus dünnem Kupferblech anwenden, die natürlich bei jeder Operation eine neue Wägung nothwendig macht. Nach jeder Operation entfernt man alles Kupfer welches mechanisch abgerieben werden kann. Die Schale wird bei jeder Analyse etwas schwerer, und nach einer Reihe von Operationen lässt sich eine zusammenhängende galvanoplastisch gebildete Schale loslösen, wenn man vorher die ursprüngliche Schale mit einer Spur Fett eingerieben hat.

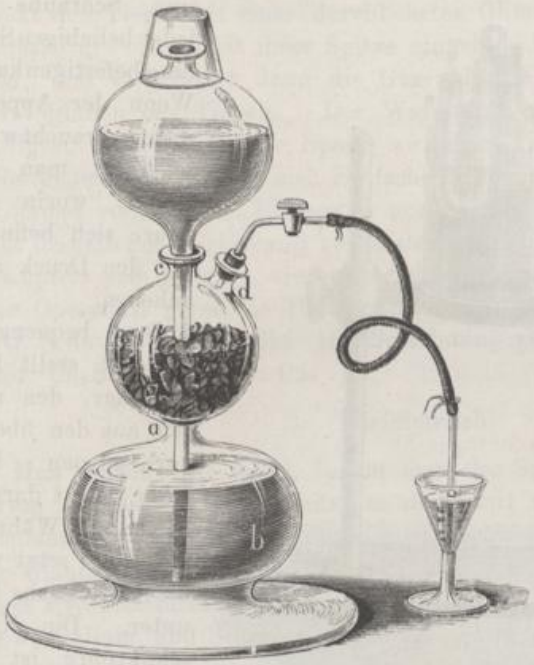
Das Kupfer in der Platinschale lässt sich ebenfalls im Wasserstoffstrom stark erhitzen und dann sicherer wägen.

2) Das Kupfer als Halbschwefelkupfer ausgeschieden.

Die Aufschliessung und Ausscheidung von Blei, Zinn, Antimon durch Schwefelsäure und Salpetersäure geschieht wie oben. Das heisse Filtrat

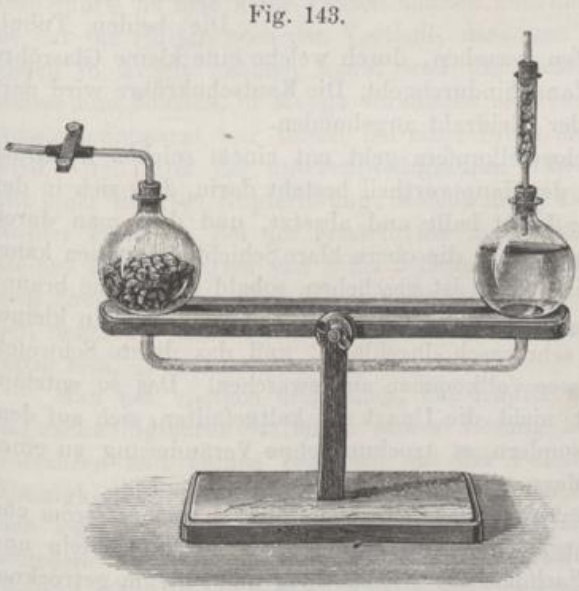
enthält alles Kupfer und daneben immer Eisen als Oxyd, kann auch noch Zink, Mangan und Erden enthalten. Aus dieser Flüssigkeit wird durch eine Operation das Kupfer allein ausgeschieden, und zwar durch Schwefelwasserstoff. Man erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen und lässt einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoffgas hineinströmen, während man zuweilen umschüttelt. Dazu dient am besten ein Apparat, der zu einer Entwicklung beständig bereit ist. Man hat mehrere Formen davon. Der Apparat, Fig. 142, von Kipp ist in den Laboratorien bekannt. Das Schwefeleisen befindet sich in der mittleren Kugel, und die Säure ist rohe mit gleichviel Wasser verdünnte Salzsäure. Um die Oxydation des Eisenoxyduls zu verhindern, kann man in die obere Kugel eine dünne Schichte Petroleum giessen. Statt des oben gezeichneten Stengelglases wählt man eine Kochflasche mit geraden nach oben in die Mündung auslaufenden Wänden. Zu demselben Zwecke

Fig. 142.



Schwefelwasserstoffentwickelung.

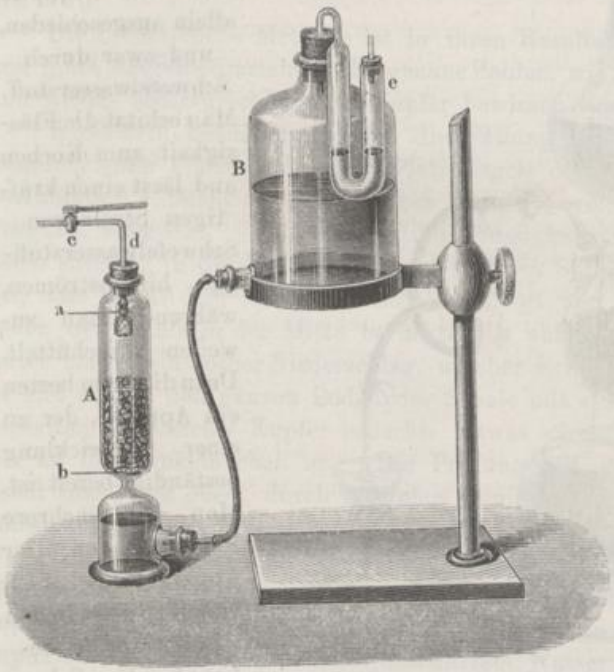
Fig. 143.



v. Babo's Schwefelwasserstoffapparat.

dient der Babo'sche Apparat, Fig. 143 (a. v. S.). Die beiden miteinander in Verbindung stehenden Kugeln ruhen in einem hölzernen Gestelle, welches man durch eine Schraube in jeder beliebigen Stellung befestigen kann. Wenn der Apparat nicht gebraucht wird, so neigt man die Kugel, worin die Säure sich befindet, um den Druck aufzuheben.

Fig. 144.



Schwefelwasserstoff.

Den bequemsten Apparat stellt Fig. 144 dar, den man sich aus den überall vorhandenen Flaschen leicht darstellen kann. Während der Ruhe setzt man die Säureflasche herunter. Die Kautschukröhre ist am besten aus schwarzem Stoff genommen. Die beiden Tubuli sind mit Kautschukstopfen versehen, durch welche eine kleine Glasröhre mit etwas erweitertem Rand hindurchgeht. Die Kautschukröhre wird darüber fest mit Kupfer- oder Bleidraht angebunden.

Die Fällung des Schwefelkupfers geht mit einem solchen Apparate sehr rasch vor sich, und der Hauptvortheil besteht darin, dass sich in der Hitze das Schwefelkupfer leicht ballt und absetzt, und dass man durch Halten der Entwicklungsröhre in die obere klare Schichte erkennen kann, ob alles Kupfer gefällt ist. Dies ist geschehen, sobald hier keine braune Färbung mehr eintritt. Die noch heisse Flüssigkeit wird auf ein kleines Filter gebracht, wo sie sehr rasch durchläuft, und das dichte Schwefelkupfer mit heissem Wasser vollkommen ausgewaschen. Das so entstandene Schwefelkupfer hat nicht die Unart des kaltgefällten, sich auf dem Filtrum zu oxydiren, sondern es trocknet ohne Veränderung zu einer blauschwarzen dichten Masse ein.

Es ist nun das Kürzeste, das Schwefelkupfer in einem Strom von Wasserstoff oder Leuchtgas in Halbschwefelkupfer zu verwandeln und als solches zu wägen. Nachdem der Niederschlag und Filtrum getrocknet ist, verbrennt man das Filtrum allein in freier Luft an einer Pincette

hangend und lässt die Asche in den Platintiegel fallen, der zur Vorsicht auf einem Porcellanteller steht. Erst verbrennt man das Filtrum vollständig, bis keine Kohle mehr glimmt, dann fügt man das Schwefelkupfer hinzu, bedeckt den Tiegel mit einer durchbohrten Glimmerplatte, durch welche die Gasleitungsröhre mit ihrer Spitze eingeht. Man lässt den Gasstrom gehen, und vergrössert dann die Gas- oder Weingeistflamme bis zum Hellrothglühen des Tiegels. Der Wasserstoff verbrennt mit dem verflüchtigten Schwefel an der Spalte zwischen Tiegel und Deckel. Der Kupferniederschlag ist für sich Einfach-Schwefelkupfer, enthält aber von dem immer vorhandenen Eisenoxyd noch einen Ueberschuss an Schwefel. Es ist deshalb Schwefel genug vorhanden, um die kleinen Mengen oxydirten Kupfers vom Filtrum wieder in Schwefelkupfer zu verwandeln. Bei dieser Operation muss die Hitze stark sein, weil sonst noch mehr als $^1/_2$ At. Schwefel zurückbleibt. Die Berechnung geschieht einfach mit dem Factor: $Cu_2S \times 0{,}798 = Cu$.

3. Titrimetrisch.

Man verfährt wie in 2), indem man das Schwefelkupfer auf einem Filtrum auswäscht. Man spritzt es dann mit warmem Wasser in eine Porzellanschale, fügt Salpetersäure, etwas Schwefelsäure und einige Krystalle Glaubersalz hinzu und dampft rasch zur Trockne ein. Es bleibt weisses schwefelsaures Kupferoxyd übrig. Dies löst man in der Schale, setzt Jodkalium und Stärke zu und misst mit $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natron aus, bis die blaue Farbe der Jodstärke eben verschwindet. Das Verfahren ist oben (S. 286) beschrieben. Diese Operation ist sehr rasch ausgeführt, da man keine Pausen machen und nichts abwarten muss, und sie hat für Hütten noch den Vortheil, dass man eine Anzahl Proben zugleich in Arbeit nehmen kann, weil die dazu nöthigen Gefässe, wie Gläser und Schalen, in Menge vorhanden sein können, und der Schwefelwasserstoffapparat nur immer bei einer Probe eine kurze Zeit gebraucht wird. Den Titer der unterschwefligsauren Natronlösung bestimmt man mit einer titrirten Kupferlösung, welche in 10 CC. 0,1 Grm. metallisches Kupfer enthält. Bei der Schärfe der Jodstärkereaction kann man mit kleinen Mengen Erzes von 1 bis 2 Grm. arbeiten, und nur bei sehr armen Erzen, wie die Mansfelder, muss man etwas grössere Mengen in Arbeit nehmen. Eine Operation kann in $2^1/_2$ Stunden bis zum Resultate fertig sein.

Man hat vielfach empfohlen, das Kupfer als Schwefelkupfer durch unterschwefligsaures Natron in saurer Lösung kochend zu fällen. Dies Verfahren hält keinen Vergleich mit der Fällung durch SH aus. Die Flüssigkeit wird erst trüb, dann grau, endlich schwarz, allein es bildet sich kein sich absetzender Niederschlag, sondern der in Menge ausgeschiedene Schwefel schwimmt mit dem Schwefelkupfer immer fort, grosse Mengen schwefliger Säure entwickeln sich, und man hat kein sicheres Zeichen, ob die Fällung vollendet ist. Hat man die Filtration zu früh einge-

leitet, so ist die Arbeit so gut wie verloren. Es lässt sich also diese Methode nicht empfehlen. Ueber die vielfach angewandte Methode von Pelouze mit titrirtem Schwefelnatrium ist oben (S. 428) gesprochen worden. Die dabei übliche Abscheidung des Eisenoxyds durch Ammoniak ist ganz zu verwerfen.

4. Gemischte Methode.

Die Mansfelder Ober-Berg- und Hüttendirection hatte speciell für ihre schwachen Kupfererze einen Preis ausgeschrieben und denselben in erster Linie dem Verfahren des Hrn. Dr. Steinbeck ertheilt.

Dasselbe besteht darin, dass 5 Grm. gepulverter Schiefer mit 40 bis 50 CC. roher Salzsäure von 1,16 specif. Gewicht in einen Stehkolben übergegossen werden, wobei die kohlensauren Erden zersetzt werden und Kohlensäure mit etwas Schwefelwasserstoff entweicht. Alsdann werden 6 CC. einer Salpetersäure zugesetzt, welche aus gleichen Volumen Wasser und einer Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht bereitet ist, und das Ganze $^1/_2$ Stunde lang auf dem Sandbade bei gelinder Wärme digerirt und zuletzt 10 bis 15 Minuten lebhaft gekocht, wonach alles Kupfer mit den andern vorhandenen Metallen Eisen, Blei, Zink, Nickel, Kobalt, Mangan sich in Lösung befindet. Es wird nun in ein etwa 400 CC. fassendes Becherglas filtrirt, und das Kupfer durch ein Zinkstäbchen von $^1/_2$ Loth (8 Grm.) und einen dazu niedergelegten Platinblechstreifen niedergeschlagen. Das Platin muss das Zink in der Lösung berühren. Die vollständige Fällung wird durch Schwefelwasserstoffwasser ermittelt. Das Kupfer ist theils als Schwamm ausgeschieden, theils haftet es am Platinstreifen. Es muss nun alle Flüssigkeit durch Wasser weggewaschen werden, wobei die Möglichkeit, keine Mengen schwimmenden Kupfers wegzuspülen, ebenso gut vorhanden ist, als bei anderen Fällungsmethoden. Das gefällte Kupfer wird nun wieder in 8 CC. obiger Salpetersäure durch gelindes Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten mit 10 CC. Ammoniak (aus 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Ammoniak von 0,93 specif. Gewicht) versetzt und in ammoniakalische Lösung gebracht, und dann aus dieser durch Cyankaliumlösung bis zum Verschwinden der blauen Farbe das Kupfer titrirt. Der Werth der Cyankaliumlösung wird auf ziemlich gleich starke Kupferlösung von bekanntem Gehalt gestellt.

Ueber diese Methode lässt sich von analytischer Seite Folgendes bemerken.

Da die Aufschliessung des Kupfererzes durch Salzsäure und Salpetersäure geschieht, so geht das Blei als Chlorid in Lösung, und da dieses mit dem Kupfer durch Zink gefällt wird, so wurde die zweite Auflösung des Kupfers nothwendig. Wenn man dagegen mit Salpetersäure und Schwefelsäure, oder mit Salzsäure, Salpetersäure und Ueberschuss von Schwefelsäure aufschliesst, in einer Porzellanschale bis zur Trockenheit eindampft, dann heiss filtrirt, so ist weder eine Spur Salzsäure, noch Sal-

petersäure mehr vorhanden, und nur Kupfer und Eisen lösen sich ohne eine Spur Blei. Fällt man nun aus dieser Lösung in einer Platinschale durch Zink das Kupfer, so bedarf es nur einer einfachen Wägung, um das Kupfer auf 1 Milligramm richtig zu haben. Die hierbei stattfindende Auswaschung des Kupfers ist in beiden Fällen ganz gleich. Es fragt sich nun, ob das Wägen der getrockneten Platinschale nicht kürzer und sicherer ist, als die Wiederauflösung und Austitrirung des Kupfers und die dazu nöthige Titerstellung des Cyankaliums, die allerdings nicht für jede Analyse besonders stattfindet, aber doch, wenn nicht täglich gearbeitet wird. Die Wägung des Kupfers in der Schale von bekanntem Gewicht ist eine absolut sichere Operation, die gar keine Berechnung nach sich zieht, weil sie den gesuchten Körper unmittelbar als solchen ganz rein giebt. Einen möglichen Verlust von abgeschwemmten Kupfer vermeide ich in der Art, dass ich das Spülwasser in einem Becherglase sammle, nochmals absetzen lasse, abgiesse und den kleinen gesammelten Rest Kupfer wieder in die Schale bringe, und dort noch einigemal mit destillirtem Wasser, zuletzt mit Weingeist ausschwenke. Die ganze Reihe der in der Steinbeck'schen Methode folgenden Operationen ist nur dadurch veranlasst, dass das Blei nicht ausgeschieden war, was mit Schwefelsäure sehr leicht geschehen konnte. In freier Schwefelsäure ist schwefelsaures Bleioxyd so gut wie unlöslich, und es liegt auch kein Grund vor, warum man die Schwefelsäure zu vermeiden hätte. Selbst wenn man der bleihaltigen Flüssigkeit eine ansehnliche Menge Glaubersalz zusetzt, scheidet sich das Blei so vollständig aus, dass nun im Filtrat Schwefelwasserstoff kaum mehr eine Färbung hervorbringt, wenigstens nicht stärker, als in einer Lösung von schwefelsaurem Bleioxyd allein. Es liegt nun gar kein Grund vor, warum das Blei nicht auf diese Weise ausgeschieden werden soll, da der Zusatz von Glaubersalz nachher die galvanische Zersetzung befördert.

Was nun die Wahl des Cyankaliums betrifft, um damit das Kupfer zu messen, so ist darüber nur eine Meinung, dass sie leicht zu Fehlern Veranlassung gebe. Steinbeck sucht nun diese durch Einhaltung möglichst gleichmässiger Verhältnisse in Concentration und Temperatur zu vermeiden, und kann auch einigermaassen diesen Zweck erreichen. Das kann jedoch eine Methode niemals empfehlen, dass man unter Einhaltung gleicher Umstände eine Anzahl nahe übereinstimmender Resultate erhält, sondern die Methode ist um so sicherer, je mehr sie von diesen Bedingungen abzusehen erlaubt; vor allem aber geht die Frage, ob sie überhaupt nothwendig ist. Schon Fleitmann hatte empfohlen, das metallisch gefällte Kupfer in Eisenchlorid zu lösen und dann mit Chamäleon zu messen. Diese Bestimmung war in jedem Falle ebenso gut und besser als jene mit Cyankalium, allein sie hatte den Fehler, das bereits zum Wägen fertige Kupfer noch einmal aufzulösen, statt es unmittelbar zu wägen. Die Titrirmethode ist nur dann von Nutzen, wenn sie die Bestimmung ohne vorherige Ausscheidung und Reindarstellung gestattet.

Wenn man durch eine Operation chemisch reines Kochsalz darzustellen in der Lage war, so ist es einfacher, dasselbe zu wägen, als mit Silberlösung zu titriren. Beim Kupfer ist dies der Fall, dass man es chemisch rein ausscheidet.

Eine zweite von der Berg- und Hüttengesellschaft anerkannte Methode der Kupferbestimmung ist die galvanische von Lukow, welche manches Eigenthümliche hat, sich aber wegen der dabei nöthigen kleinen Volta'schen Batterie zum hüttenmännischen Gebrauch nur bei täglicher Arbeit eignet.

Die Erze werden erst geröstet, was aber nur bei den bituminösen einen Zweck hat, im Allgemeinen aber überflüssig ist. Die anzuwendenden Mengen, welche kleiner genommen werden, von 3 bis 1 Grm. herab, werden in einem Becherglase von 2 bis $2^1/_2$ Zoll Höhe und $1^1/_2$ Zoll Weite mit 2 bis 3 CC. Salpetersäure und 10 bis 15 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure im Sandbade erst bedeckt, dann offen erhitzt, bis alle Schwefelsäure verdampft ist. Ein Zusatz von etwas Salzsäure soll das Eindampfen befördern und das Spritzen verhindern. Diese Aufschliessungsmethode genügt nur bei den armen Mansfelder Erzen, worin das Schwefelkupfer schon in sehr vertheiltem Zustande vorhanden ist, aber nicht bei reichen Kupferkiesen.

Es wird nun das Deckelglas mit etwas verdünnter Salpetersäure abgespritzt, dann das Glas bis zur Hälfte mit verdünnter Salpetersäure angefüllt, und nun, ohne Filtration, eine flache Drahtspirale aus etwas kräftigem Platindraht auf den am Boden liegenden Erzkuchen gesetzt, und diese Spirale mit dem Wasserstoffpol einer kleinen Volta'schen Becherbatterie von 4 bis 6 Elementen in Verbindung gesetzt. Das Kupfer scheidet sich nun in fester Gestalt auf die Platinspirale aus, wird mit dieser herausgezogen, abgespritzt, getrocknet und gewogen. Der zweite oder Sauerstoffpol der Kette endigt in einen hohlen Cylinder aus dünnem Platinblech und schwebt $1^1/_2$ Linien über der Platinspirale. So lange der Strom dauert, hindert die Gegenwart der Salpetersäure nicht die Ausfällung des Kupfers, sobald er aber unterbrochen wird, beginnt die Wiederauflösung des Kupfers. Man hebt also die Platinspirale sammt dem Platincylinder zugleich aus, ehe die Kette geöffnet ist, und taucht die Spirale sogleich in reines Wasser. Der Bleigehalt scheidet sich als Hyperoxyd an dem Sauerstoffpol, dem Platincylinder, ab.

Was an dieser Methode das grosse Lob der Wohlfeilheit und Kürze verdient, welches ihr die Direction ertheilt, ist nicht einzusehen. Das Ersparen der Filtration ist ohne allen Werth, denn mit gutem Papier ist dieselbe in 10 bis 12 Minuten nebst Auswaschen mit heissem Wasser vollendet, und hat dann den Vortheil, dass kein Theil des etwa ungelösten Kupfers unbemerkt in den Erzschlamm fallen könne. Die Gegenwart der Salpetersäure befördert auch nicht die Abscheidung des Kupfers, sondern man kann höchstens sagen, dass sie dieselbe nicht aufhält. In der sauren schwefelsauren Lösung geht die Ausfällung wenigstens ebenso

rasch vor sich, und beim Oeffnen des Stroms findet keine Wiederauflösung statt. Die Abscheidung des Bleies an dem Sauerstoffpol hat keinen Werth, weil das Blei vor der Filtration durch Glaubersalz abgeschieden sein kann, und auch nach Luckow's Methode abgeschieden sein würde, wenn er nicht überflüssiger Weise noch Salzsäure zugesetzt hätte. In der Volta'schen Kette löst sich wenigstens 6- bis 8mal so viel Zink auf, als wenn man die Fällung in einer Platinschale mit einer Zinkstange bewirkt hätte, den entsprechenden Kupfervitriol gar nicht zu rechnen, und an Kosten des Apparates kann auch nichts erspart sein, wenn man den Plantincylinder und die Spirale, nebst der ganzen Batterie gegen eine dünne Platinschale von 24 bis 25 Grm. an Gewicht stellt. Dass an Zeit nichts gespart wird, geht aus dem Berichte der Hüttendirection in Fresenius Zeitschrift Bd. 8, S. 1 hervor, wo nach Seite 11 die erste Abscheidung des Kupfers in Steinbeck's Methode mit einem Platinblech $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden dauert, während nach Luckow's Methode (Seite 30) 5 bis 6 Stunden nothwendig sind und 8 Stunden der Sicherheit wegen verwendet werden.

Es ist also ersichtlich, dass die Direction in der Auswahl der Methoden und Beurtheilung des Werthes derselben nicht ganz das Richtige getroffen hat.

Zinkerze.

Die Aufschliessung und Vorbereitung zur Analyse richtet sich nach §. 213.
der Methode der Bestimmung, die man wählt. Von den maassanalytischen Methoden ist die Fällung der ammoniakalischen Zinklösung mit Schwefelnatrium die bequemste und sicherste und man richtet darnach die Aufschliessung ein. Von Erzen sind in Erwägung zu ziehen: 1. Galmei, 2. gerösteter Galmei, 3. Blende. Die Aufschliessung ist für alle dieselbe.

Man wäge 1 Grm. feines Erzpulver ab und löse es durch Erhitzen mit Salzsäure, wobei Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff entweichen. Während die Flüssigkeit noch auf der Flamme steht, füge man Salpetersäure oder etwas chlorsaures Kali hinzu, bis sicherlich alles Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt ist. Um dies zu erkennen, könnte man ein Körnchen Kaliumeisencyanid in einem Glase lösen und mit Tropfen dieser Lösung einen Betupfungsversuch auf einem Porzellanteller machen, wobei keine blaue Farbe entstehen darf. Bei geröstetem Galmei findet dies gewöhnlich sogleich ohne Salpetersäure statt, doch ist es sicherer, sich diese Gewissheit zu verschaffen. Es muss jetzt das Eisenoxyd von dem Zinkoxyd geschieden werden. Dies kann in einer Operation nur durch essigsaures Natron geschehen.

Man setze der sauren Lösung erst essigsaures Natron zu, und dann tropfenweise kohlensaures Natron oder Ammoniak, bis die rothe Farbe des essigsauren Eisenoxyds sichtbar wird, alsdann erhitze man zum Kochen. Ehe man filtrirt, muss die Scheidung vollkommen stattgefunden haben, und die farblose klare Flüssigkeit über dem ausgeschiedenen Eisenoxyd stehen. So lange die Flüssigkeit noch trübe ist und sich nicht klärt, enthält sie gelöstes Eisenoxyd und lässt sich schwer filtriren. — Wenn die Essigsäure noch zu stark vorwaltet, findet die Scheidung nicht vollkommen statt; man muss alsdann noch einige Tropfen Ammoniak zusetzen, bis die Abscheidung eintritt. Die Flüssigkeit muss noch sauer sein, was man durch Eintauchen eines Glasstabes und Betupfen von blauem Lackmuspapier erkennt. Es wird nun filtrirt und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Ammoniak versetzt, bis die entstandene weisse Fällung sich wieder gelöst hat, und nun mit titrirtem Schwefelnatrium das Zink gemessen.

Zur Titerstellung wendet man eine Flüssigkeit an, welche im Liter 10 Grm. Zink, also im CC. 0,010 Grm. Zink enthält. Man löse 10 Grm. Zinkmännchen oder destillirtes Zink in Schwefelsäure auf, versetze mit Ammoniak bis zum Auflösen der entstandenen Fällung und fülle bei 14° R. bis zur Marke der Literflasche an.

Wo viele Zinkerze zu untersuchen sind, richte man eine Bürette für diese Zinklösung ein. Man lasse 50 CC. = 0,5 Grm. Zink auslaufen und messe sie mit Schwefelnatrium aus, bis die schwarze Linie erscheint. Nun lasse man von derselben Zinklösung aus der Bürette tropfenweise zufliessen, bis die schwarze Linie eben aufhört zu erscheinen. Gesetzt, man habe auf 50 CC. Zinklösung 54 CC. Schwefelnatrium verbraucht, und dann noch 2,5 CC. Zinklösung, um den schwarzen Strich verschwinden zu machen, so sind im Ganzen 0,525 Grm. Zink = 54 CC. Schwefelnatrium gefunden worden, oder 1 CC. Schwefelnatrium $= \frac{0{,}525}{54} = 0{,}00972$ Grm. Zink.

Diese Art, mit der Zinklösung rückwärts die eingetretene Reaction wieder aufzuheben, hat mehrere Vorzüge. Erstlich ist nun kein überschüssiges Schwefelnatrium verbraucht, welches nach dem Volum der Flüssigkeit wandelbar ist, sondern eine dem Zink genau entsprechende Menge; und zweitens kann man jede auch etwas überstürzte Analyse vollkommen wieder in Ordnung bringen. Da man bei einer Analyse die zu verbrauchende Menge Zinklösung voraus nicht kennt, so würde die Operation sehr zeitraubend werden, wenn man für jeden kleinen Zusatz eine Betupfung machen wollte. So aber sieht man vom Anfang eine Zeit lang noch an der Oberfläche die Bildung von Neuem Schwefelzink, und wenn dies anfängt undeutlich zu werden, geht man mit Zusetzen von 2 CC. Schwefelnatrium vorwärts, bis die schwarze Linie eintritt, und dann mit Zinklösung rückwärts, bis sie eben wieder verschwindet. Eigentlich ist auch diese Methode nothwendig; denn wenn die schwarze Linie

nicht bei tropfenweisem Zusatz eintritt, so kann man nicht genau wissen, um wie viel man den eigentlichen Fällungspunkt überschritten hat. So aber wird jede Analyse und jede Titerstellung in gleicher Art ausgeführt und corrigirt. Den Zinkgehalt der zugesezten Zinklösung zieht man von der aus dem Schwefelnatrium berechneten Menge ab.

Um die Filtration zu vermeiden, kann man 2 Grm. Zinkerz auflösen, fällen und in einer 200 CC. Flasche bis an die Marke anfüllen, dann absetzen lassen und davon 100 CC. abgiessen oder mit der Pipette abziehen.

Auf den Zinkhütten wird die Scheidung des Zinks vom Eisenoxyd gewöhnlich durch Ammoniak bewirkt. Diese Methode ist jedoch fehlerhaft, weil sich ein Theil Zinkoxyd mit dem Eisenoxyd niederschlägt, das durch Ammoniak nicht ausgezogen werden kann. Das Schlimmste ist jedoch der Umstand, dass die Menge des zurückgehaltenen Zinkoxyds von ihrem Verhältniss zum Eisenoxyd abhängig ist. Bei sehr schwachen Galmeien, die zum grössten Theil aus Eisenoxyd bestehen, kann der grösste Theil des Zinkoxyds im Eisenoxyd stecken bleiben, und bei gewöhnlichen Galmeisorten mit 50 Proc. Zinkgehalt kann der Verlust 3 bis 4 Procent Zink betragen. Wenn man das zuerst ausgefällte Eisenoxyd noch einmal in Salzsäure löst und mit Ammoniak fällt, so giebt das Filtrat mit Schwefelnatrium bedeutende Niederschläge. Bei einem Galmei, wo auf das erste Filtrat 50,4 CC. Schwefelnatrium gebraucht wurden, mussten zu der zweiten Fällung noch 4,6 CC. Schwefelnatrium verwendet werden. Das Schwefelnatrium war der Zinklösung äquivalent gestellt. Es betrug also das zurückgehaltene Zink 4,6 Proc. des Erzes und $\frac{4{,}6 \times 100}{50{,}4 + 4{,}6} = 8{,}36$ Procent des vorhandenen Zinkgehaltes.

Wir haben bis jetzt nur die Bestimmung des Zinks im Auge gehabt. Will man auch das Eisen bestimmen, so hat man das ausgewaschene Oxyd nur vom Filtrum abzuspülen, das Filtrum mit Salzsäure auszuziehen, alles Eisenoxyd zu lösen und nach einer der bekannten Arten zu bestimmen.

Enthalten die Zinkerze Kupfer, so löst man eine grössere Menge in Salzsäure mit chlorsaurem Kali, scheidet das Eisenoxyd nach obiger Methode mit essigsaurem Natron ab, filtrirt und fällt das Kupfer mit metallischem Zink. Man bestimmt das Gewicht des getrockneten Kupfers.

Auch kann man das Kupfer durch Jodkalium und unterschwefligsaures Natron bestimmen.

a) Mit Bleiglanzgehalt.

Nicht selten ist die Blende sehr bleihaltig, oder richtiger mit Bleiglanz durchsetzt, so dass man mechanisch nicht trennen kann. Zur Bestimmung des Zinks muss das Blei abgeschieden werden.

Man sättigt die Lösung in Salz- und Salpetersäure mit kohlensau-

rem Natron, bis die ersten Eisenoxydflocken erscheinen, dann setzt man reichlich von einer Lösung von schwefelsaurem Kali oder Natron zu und filtrirt nach einiger Zeit. Die durchgelaufene Flüssigkeit versetzt man mit essigsaurem Natron, kocht, filtrirt und bestimmt das Zink wie oben.

Will man Eisen und Blei bestimmen, so muss man erst die Blendelösung filtriren, und dann mit Glaubersalzlösung fällen. Man erhält das schwefelsaure Bleioxyd allein, welches man dem Gewichte nach bestimmt. Aus dem Filtrat fällt man das Eisenoxyd mit kohlensaurem und essigsaurem Natron und Kochen. Das ausgewaschene Eisenoxyd vom Filtrum mit warmer verdünnter Salzsäure gelöst, ausgewaschen und durch Zink reducirt, giebt mit Chamäleon den Eisengehalt.

Im Filtrate vom Eisenoxyd bestimme man das Zink wie oben.

Ist Kupfer vorhanden, so kann man es aus einer neuen Probe durch Zink fällen und nach Gewicht bestimmen.

Geröstete Blende, welche immer einen Theil unzersetzte enthält, kann man auf beide Gehalte analysiren. Man zieht mit starker Essigsäure alles Zinkoxyd aus und bestimmt es mit Ammoniak und Schwefelnatrium. Den Rückstand behandelt man wie frische Blende und bestimmt seinen Zinkgehalt allein.

Die Methode von Schmidt, aus dem geglühten Galmei das Zinkoxyd allein durch ein Gemenge von reinem und kohlensaurem Ammoniak auszuziehen, ist nicht zuverlässig. Die Cohäsion des geglühten Oxyds tritt der schwachen Affinität des flüchtigen Ammoniaks entgegen. Aus den sehr lange behandelten Erzpulvern konnte mit Salzsäure in den meisten Fällen noch Zinkoxyd ausgezogen werden. Man hat kein rechtes Zeichen der vollständigen Ausziehung. Ein anderes Verfahren zur blossen Bestimmung des Zinks ist folgendes:

Man schliesst das Zinkerz mit reiner verdünnter Salpetersäure auf, verdampft zur Trockne und erhitzt stark. Aus dem Reste zieht man mit Essigsäure das Zinkoxyd aus. Ist Blei vorhanden, so setzt man vor dem Trockenwerden etwas schwefelsaures Natron oder Schwefelsäure zu. Eisenoxyd und Mangan kommen in einen Zustand, der ihre Lösung in Essigsäure verhindert.

b) Mit Kupfer, Blei, Eisen (gemengte Blenden).

Aufschliessen in der bedeckten Porzellanschale mit Salpetersäure und Schwefelsäure. Ausgeschiedener Schwefel wird herausgenommen oder mit neuen Mengen Salpetersäure oxydirt. Warm lösen mit Zusatz von Schwefelsäure. Im Filtrat ist keine Spur Blei, aber Kupfer, Zink und Eisen.

In der erwärmten Lösung wird das Eisenoxyd mit schwefligsaurem Natron zu Oxydul reducirt, dann nach Wegkochen der schwefligen Säure das Kupfer mit SH kochend gefällt, ausgewaschen, und als Halbschwefelkupfer durch Glühen im Wasserstoffstrome oder in bekannter Weise als

Oxyd gewogen. Im Filtrat kann aus einem Theile das Eisen direct mit Chamäleon oder chromsaurem Kali gemessen werden; in einem anderen Theile oxydirt man das Eisenoxydul mit Salpetersäure zu Oxyd, fällt mit essigsaurem Natron, und aus dem Filtrat fällt man durch Kochen mit kohlensaurem Natron kohlensaures Zinkoxyd, welches geglüht als Oxyd gewogen wird.

In dem ersten Rückstand findet man das Blei als schwefelsaures Salz. Man zieht es mit Seignettesalz und Aetznatron aus, fällt das Filtrat mit Schwefelsäure und bestimmt als schwefelsaures Bleioxyd.

Kieselsaures Zinkoxyd, Willemit, wird mit Salzsäure zur Trockne eingedampft, dann wieder gelöst, filtrirt und wie oben weiter analysirt.

Metallisches Zink.

§. 214. Die Untersuchung des metallischen Zinks hat ein besonderes Interesse für den analytischen Chemiker, welcher sich desselben bedient, um Eisenoxydsalze zu Oxydul zu reduciren und um Kupfer im metallischen Zustande zu fällen. Es interessirt ihn deshalb zumeist der Gehalt des Zinks an Eisen und der in Salzsäure unlösliche Rückstand.

Zur Untersuchung des Zinks darf man keine zu kleine Menge dieses Metalles anwenden, weil seine Verunreinigungen nur sehr wenig betragen, und deshalb bei kleinen Mengen kaum nachzuweisen sind.

Man wäge 5 oder 10 Grm. des Metalles genau ab, und löse es in reiner Salzsäure oder destillirter Schwefelsäure. Gemeine Schwefelsäure ist nicht anzuwenden, weil ihr Gehalt an Eisen sich zu dem des Zinks addiren würde. Um den Sauerstoff der Luft abzuhalten, lässt man das entweichende Wasserstoffgas durch eine Glasröhre in Wasser streichen. Es füllt sich deshalb das Glas, worin die Lösung stattfindet, bald mit Wasserstoffgas an, und jede Oxydation des Eisenoxyduls nach geschehener Lösung ist vermieden. Sobald alle Entwicklung von Gas aufgehört hat, öffnet man das Glas, füllt es mit ausgekochtem Wasser an und lässt absetzen. Die ausgeschiedenen Metalltheilchen setzen sich leicht und rasch zu Boden. Man giesst in ein reines Glas ab, spült noch einigemal unter Absetzenlassen ab, und vereinigt die abgegossenen Flüssigkeiten. Nun fügt man Chamäleon aus einer sehr engen Pipette hinzu, bis rothe Färbung eintritt. Hat man keine Pipette, welche 100tel CC. ablesen lässt, so bereitet man sich durch Verdünnung ein sehr schwaches Chamäleon, und bestimmt den Werth eines Tropfens, indem man genau 1 oder 2 CC. abtröpfeln lässt und die Zahl der Tropfen bemerkt. Man erhält dann den Werth eines Tropfens in Brüchen des Cubikcentimeters. Zu-

gleich bestimmt man den chemischen Werth des Chamäleons, indem man den Titer in gewöhnlicher Art nimmt, durch Eintröpfeln in die Lösung von 1 oder 0,7 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak.

Beim Eintröpfeln bis zum Rothwerden der Flüssigkeit muss man den letzten Tropfen abzählen. Gesetzt, man hätte 12 Tropfen Chamäleon verbraucht, so sind nur 11 anzurechnen, diese werden mit dem bekannten Werthe eines Tropfens multiplicirt und geben die CC. Chamäleon, diese wieder mit dem Tagestiter des Chamäleons dividirt geben die Menge des Eisendoppelsalzes, und dieses durch 7 dividirt giebt den Werth an metallischem Eisen.

Um nun auch die Menge und annähernd die Zusammensetzung des Rückstandes zu erfahren, giesst man den kleinen Metallschwamm in ein leichtes Porzellantiegelchen, zieht das Wasser mit einer Pipette sorgfältig ab, lässt die letzten Tropfen durch Filtrirpapier aufsaugen und trocknet den Tiegel sammt Inhalt an einem warmen Orte. Man lässt ihn über Chlorcalcium erkalten, setzt ihn rechts auf die Wage und bringt ihn mit Messingfeile ins Gleichgewicht. Jetzt nimmt man den Metallrückstand heraus, indem man ihn loskratzt und auf ein Uhrglas schüttet, möglichst ohne Verlust. Den Tiegel reinigt man mit reinem Leinen, setzt ihn auf die Wage und bestimmt seinen Gewichtsverlust durch Auflegen der kleinen Gewichte. Man erfährt so den Werth des Gewichtes direct und durch doppelte Wägung.

Auf den Metallrest giesst man einige Tropfen reiner Salpetersäure. Etwaige Anwesenheit von Kupfer bemerkt man durch eine bläuliche Farbe, Zinn durch Bildung eines weissen Niederschlages. Man erhitzt gelinde bis zur Trockne. Dann weicht man mit destillirtem Wasser auf, und giesst sorgfältig von dem Absatze ab.

Die abgegossene Flüssigkeit enthält das Blei als neutrales salpetersaures Blei. Man setzt neutrales chromsaures Kali hinzu, bis die überstehende Flüssigkeit deutlich gelb erscheint. Der Absatz ist chromsaures Bleioxyd, einer der unlöslichsten Niederschläge, welche es giebt. Man lässt klar absetzen, giesst ab, wiederholt dies einigemal, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist. Nun wägt man 0,5 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak ab, fügt es zu dem Niederschlage, setzt etwas Salzsäure zu und schüttelt fleissig um. Nach wenigen Augenblicken ist vollkommene Entfärbung, meistens auch Lösung eingetreten. Man verdünnt mit Wasser und titrirt den Rest des Eisensalzes mit Chamäleon.

Aus dem Tagestiter des Chamäleons weiss man den Werth von 0,5 Grm. Eisensalz in Chamäleon. Zieht man die eben verbrauchte Menge von dem Tagestiter ab, so erhält man als Rest die CC. Chamäleon, welche dem chromsauren Blei entsprechen.

Da 2 At. Chromsäure 3 At. Sauerstoff abgeben, diese aber 6 At. Eisendoppelsalz oxydiren, so sind 3 At. Eisendoppelsalz = 1 At. Chromsäure = 1 At. Bleioxyd oder Blei.

Demnach sind 3 × 196 oder 588 Eisensalz = 103,57 Blei,
also Eisensalz × 0,17614 = metallisches Blei.

Zur Prüfung der Methode wurde folgende Analyse gemacht.

5 Grm. Zinkmännchen von Stolberg wurden in reiner Salzsäure gelöst. Ein Rückstand war nicht sichtbar, also auch nicht zu wägen. Die Lösung wurde mit einem verdünnten Chamäleon aus einer Pipette titrirt, an welcher 100tel CC. abzulesen waren. Es wurden genau 0,9 CC. Chamäleon verbraucht.

Titer: 0,1 Grm. Eisensalz = 5,8 CC. Chamäleon. Danach sind 0,9 CC. $= \frac{0{,}9 \times 0{,}1}{5{,}8} = 0{,}01551$ Grm. Eisensalz, und da der siebente Theil von diesem Salze Eisen ist, gleich 0,00221 Grm. Eisen, welche in 5 Grm Zink enthalten waren. Dies macht 0,0442 Proc.

5 Grm. Zink von der Sternerhütte bei Linz am Rhein, in destillirter verdünnter Schwefelsäure gelöst, erforderten 2,5 CC. Chamäleon (Titer: 0,2 Grm. Eisensalz = 11,35 CC. Chamäleon); danach sind die 2,5 CC. Chamäleon = 0,044 Grm. Eisensalz = 0,0063 Eisen in 5 Grm. Zink = 0,126 Procent.

Der im Porzellantiegel getrocknete Metallschwamm wog 0,107 Grm. = 2,14 Proc. Er wurde in Salpetersäure gelöst, zur Trockne abgedampft, wo sich eine reichliche Krystallisation von salpetersaurem Bleioxyd zeigte. Dieses in warmem destillirten Wasser gelöst gab mit chromsaurem Kali eine reichliche Fällung von hochgelbem chromsauren Bleioxyd. Es wurde ausgewaschen, mit Salzsäure versetzt und Eisensalz aus einem tarirten Gefässe hinzugefügt. Es waren 2,882 Grm. Eisensalz zugegeben worden. Zur Messung des überschüssigen Eisensalzes wurde so viel Chamäleon verbraucht, dass es nach dem Tagestiter 2,6145 Grm. Eisensalz repräsentirte. Das vom chromsauren Bleioxyd oxydirte Eisensalz betrug also 2,882 — 2,6145 = 0,2675 Grm. und dieses mit 0,1761 multiplicirt giebt 0,047 Grm. Blei = 0,94 Proc.

Es enthält also dieses Zink beinahe 1 Proc. Blei.

Kupfer und Zink.
(Messing, Tombak, Similor.)

§. 215. Um das Kupfer allein zu bestimmen, löst man die Legirung in Salzsäure, der man tropfenweise Salpetersäure zufügt, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet und Alles gelöst ist. Man setzt etwas Schwefelsäure und schwefelsaures Kali zu und dampft stark ab, um die Salpetersäure zu zerstören. Ist Blei vorhanden, so scheidet es sich durch das schwefelsaure Kali als schwefelsaures Bleioxyd ab. Man löst in Wasser

und fällt das Kupfer mit Zink, bestimmt es nach Gewicht, oder nach geschehener Lösung in Salpeter- und Schwefelsäure mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron. Soll das Zink auch bestimmt werden, so löst man in Salzsäure oder Salpetersäure und zerstört den Ueberschuss der Salpetersäure durch Einkochen mit Salzsäure. Die verdünnte Lösung behandelt man mit Schwefelwasserstoff, bis alles Kupfer gefällt ist, filtrirt, entfernt den Schwefelwasserstoff durch Erwärmen, übersättigt mit Ammoniak bis zur Wiederlösung und bestimmt das Zink mit Schwefelnatrium und alkalischer Bleilösung. Das Schwefelkupfer löst man in verdünnter warmer Salzsäure mit tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure, versetzt mit Ammoniak bis zu anfangender Fällung und Essigsäure bis zum Wiederklarmachen. Jetzt bestimmt man das Kupfer mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron. Versuche, beide Körper in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelnatrium in derselben Flüssigkeit zu bestimmen, sowie dieselben in alkalischer Lösung durch Traubenzucker zu trennen, gaben keine erwünschte Klarheit der Erscheinung.

Kupfer und Zinn.

(Bronce, Kanonengut, Glockenmetall.)

§. 216. Man bringe die gewogene Probe in Salzsäure, setze tropfenweise Salpetersäure zu und erwärme, um die Lösung zu bewirken. Sobald die Gasentwicklung aufhört, setze man wieder Salpetersäure tropfenweise zu, bis Alles gelöst ist. Hat die Flüssigkeit eine braungrüne Farbe, so fehlt es an Salpetersäure und es ist Kupferchlorür vorhanden. Man setze dann unter Erhitzen Salpetersäure zu, bis die grüne Farbe des concentrirten Kupferchlorids eintritt.

Man verdünne mit Wasser, setze Ammoniak zu, bis ein schwacher bleibender Niederschlag entsteht, dann etwas verdünnte Schwefelsäure und erhitze zum Kochen. Nun werfe man Glaubersalzkrystalle hinein, bis unter fortgesetztem Kochen alles Zinnoxyd gefällt ist. Das Zinnoxydhydrat setzt sich leicht ab, und man kann die überstehende Flüssigkeit auf Zinngehalt prüfen, wenn man einige Tropfen der klaren Flüssigkeit mit Glaubersalzlösung in einem Probirröhrchen erhitzt. Sobald keine Trübung mehr entsteht, ist die Fällung beendigt. Man filtrirt, das ausgewaschene Zinnoxydhydrat wird geglüht und gewogen. In der filtrirten Flüssigkeit kann man das Kupfer nach Zusatz von essigsaurem Natron mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron bestimmen.

Die gewöhnliche Trennungsmethode des Zinns durch Salpetersäure ist bei weitem weniger genau und leicht, weil sie ein kupferhaltiges Zinnoxyd liefert und eine langweilige Abdampfung erfordert.

1 Grm. von einem Drehspahn einer Kanone aus der Geschützgiesserei zu Spandau wurde in Salzsäure und Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak etwas abgestumpft, dann wenig Schwefelsäure und viel Glaubersalz unter Erhitzen zugesetzt und das Zinnoxyd gefällt. Dasselbe wurde ausgewaschen und geglüht. Es wog 0,110 Grm. = 0,0864776 Grm. Zinn. Das Filtrat wurde mit Ammoniak bis zur bleibenden Trübung, dann mit Essigsäure bis zur Klärung versetzt, dann mit überschüssigem Jodkalium in einer Stöpselflasche 1 Stunde hingestellt. Zum Aufheben der blauen Farbe nach Stärkezusatz wurden 144 CC. $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron verbraucht. Diese entsprechen $144 \times 0.006336 = 0{,}912384$ Grm. Kupfer. Es sind also erhalten worden 0,912384 Grm. Kupfer,

0,0864776 „ Zinn,

0,9988616 Grm.

statt 1 Grm.

Bleiglanz, Bleierze.

§. 217. Das gewöhnliche Vorkommen des Bleies ist die Schwefelverbindung theils rein, meistens aber mit anderen Schwefelverbindungen, Quarz, Gestein vermengt. Die technischen Anstalten zur Gewinnung des Bleies sind an die Analyse nicht anspruchsvoll, indem sie sich meistens der Ausschmelzungsmethoden bedienen, welche bei reinem Bleiglanz oft einen Verlust von 6 Proc. ergeben. Bei einer gut gerathenen Pottaschenprobe bringt man aus reinem Bleiglanz 80 Proc. Blei, statt 86,142 Proc., welche darin enthalten sind, aus. Die Probe mit schwarzem Fluss und Erzen (Freiberg, Przibram) bringt 84 bis $84^1/_2$ Proc. Blei aus; also immer noch ein Verlust von 2 Proc. Die belgische, Stolberger, Ramsbecker Methode in schmiedeeisernen Tiegeln mit Pottasche, Salpeter, Weinstein und Borax bringt 84 Proc. Blei aus. Die Anforderungen an die Analyse sind demnach nicht gross.

Mag man nun eine maassanalytische oder Gewichtsbestimmung im Sinne haben, so muss das Blei immer erst in Lösung gebracht und von den anderen Metallen, welche es begleiten, geschieden werden. Dazu dient am besten seine schwefelsaure Verbindung. Das schwefelsaure Bleioxyd ist in Wasser nicht ganz unlöslich, aber sehr schwer löslich in einer Flüssigkeit, welche freie Schwefelsäure enthält, und ganz unlöslich in einer Flüssigkeit, welche verdünnten Weingeist und etwas Schwefelsäure enthält. Man hat in diesen Auswaschflüssigkeiten eine Wahl, wenn man die Genauigkeit weiter treiben will: für die meisten Zwecke genügt ein mit wenig Tropfen Schwefelsäure versetztes destillirtes Wasser.

Die Aufschliessung der Bleierze geschieht am besten in Salpeter-

säure, welcher man gegen Ende etwas Schwefelsäure zusetzt, mit Vermeidung der Salzsäure, welche Chlorblei bildet, das selbst durch Schwefelsäure nicht vollständig zersetzt wird. Bleiglanz wird durch starke und viel Salpetersäure unmittelbar in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, wobei sich sowohl das Blei als der Schwefel oxydirt. Bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure scheidet sich Schwefel in reinen gelben Tropfen aus, die man nach dem Erkalten mit einer Pincette rein herausnehmen kann. In diesem Falle enthält die Flüssigkeit gelöstes salpetersaures Bleioxyd. In Salpetersäure ist überhaupt das schwefelsaure Bleioxyd ziemlich löslich, und man hat sich so einzurichten, dass mit der Aufschliessung des Erzes die meiste Salpetersäure zerstört ist, oder dass man sie durch starkes Eindampfen allmälig vertreibt. Aus der salpetersauren Lösung wird das Blei ebenfalls durch freie Schwefelsäure gefällt, allein man muss davon mehr anwenden, als bei der Ausfällung aus Wasser. Man verfährt deshalb am besten in folgender Weise.

Aufschliessung und Scheidung des Bleies.

Man wäge von dem fein gepulverten Erze 2 bis 3 Grm. ab, bringe sie in eine Porzellanschale von circa 100^{mm} Durchmesser und gebe eine genügende Menge mittelstarker Salpetersäure hinzu, indem man die Schale mit dem abgesprengten Boden einer Retorte bedeckt. Die Einwirkung beginnt sogleich in der Kälte, und wird nachher durch eine kleine Flamme unterstützt. Die gelben Dämpfe entwickeln sich reichlich, die Masse wird weiss und Schwefeltropfen scheiden sich aus. Sie vereinigen sich leicht zu einer Masse.

Man fügt nun etwas reines Glaubersalz und etwas freie Schwefelsäure hinzu und fährt fort, die Salpetersäure zu vertreiben. Der Zusatz von Glaubersalz verhindert das feste Zusammenkleben des schwefelsauren Bleioxydes und dessen vollständigere Auflösung bei dem späteren Verfahren. Wenn die Flüssigkeit beinahe verschwunden ist, hört man mit dem Eindampfen auf, setzt Wasser und etwas Schwefelsäure zu, rührt um und lässt absetzen.

Die klare überstehende Flüssigkeit enthält die schwefelsauren Verbindungen der übrigen Metalle, namentlich von Kupfer, Silber, Zink, Eisen. Man giesst die Flüssigkeit auf ein Filtrum, und wiederholt dies Ausziehen in der Schale mehrmal, wobei man die Hauptmasse des schwefelsauren Bleioxyds in der Schale zurücklässt. Es kommt nun darauf an, das schwefelsaure Bleioxyd von dem Quarz und anderen in Säuren unlöslichen Stoffen zu trennen und für sich rein darzustellen. Den Schwefeltropfen nimmt man mit einer Pincette heraus und spritzt ihn rein ab.

Das beste Lösungsmittel für das schwefelsaure Bleioxyd ist ein weinsaures Salz in Verbindung mit einer Lösung von ätzendem Natron. Zu diesem Zwecke wirft man Krystalle von Tartarus natronatus in kleiner

Menge hinein, löst dieselben durch Erwärmen und fügt dann das Natronhydrat hinzu. Die Flüssigkeit klärt sich sehr rasch. Die vorherige Entfernung des Schwefels ist deshalb nöthig, weil sich sonst Schwefelnatrium bildet, welches Blei als Schwefelblei niederschlägt. Bleibt die Flüssigkeit farblos, so war kein Schwefel mehr in der Masse vorhanden. Den Niederschlag auf dem eben benutzten Filtrum spritzt man in die alkalische Lösung zurück, und nachdem alles eine Zeitlang digerirt worden, bringt man das Ganze auf dasselbe eben abgespritzte Filtrum. Den Rest in der Schale kann man mit kleineren Mengen Tartarus natronatus und Natron noch einmal behandeln, auf das Filtrum bringen und heiss auswaschen.

Aus dem Filtrat fällt man das schwefelsaure Bleioxyd durch freie Schwefelsäure, welche das Natron sättigt und die weinsauren Verbindungen zersetzt. Der Niederschlag ist blendend weiss und setzt sich leicht ab. Er wird auf einem Filtrum ausgewaschen, getrocknet und durch Verbrennen des Filtrums bestimmt. Die durchgelaufene Flüssigkeit gibt weder mit Schwefelwasserstoffwasser, noch mit diesem und Ammoniak eine Fällung, sondern nur eine kaum bemerkbare bräunliche Färbung.

Die Gewichtsbestimmung des schwefelsauren Bleioxyds geschieht in folgender Weise. Man trenne den Niederschlag so viel wie möglich vom Filtrum, indem man ihn auf schwarzes Glanzpapier schüttet und mit einer Glocke bedeckt. Das Filtrum fasse man an eine Pincette und verbrenne es in freier Luft über dem in einer Schale stehenden Platin- oder Porzellantiegel. Es entsteht so am wenigsten Bleirauch. Das Filtrum brenne man für sich allein zu Asche, füge dann den Niederschlag dazu, und erhitze bedeckt bis zur schwachen Rothgluht. Der Inhalt des Tiegels wird gewogen. Zur Controle wurde 1 Grm. reines schwefelsaures Bleioxyd in Tartarus natronatus und Natron gelöst, filtrirt, gefällt, ausgewaschen und geglüht. Es wurden erhalten 0,995 Grm. schwefelsaures Bleioxyd; 2 Grm. ebenso behandelt gaben 2,007 Grm.

2 Grm. reiner würfeliger Bleiglanz gab in zwei getrennten Versuchen 1) 2,534 Grm. und 2) 2,516 Grm. schwefelsaures Bleioxyd. Die erste Probe ergiebt 86,575 Proc. Blei, die zweite 85,9 Proc. in Bleiglanz.

2 Grm. reiner Bleiglanz mit Salpetersäure und Schwefelsäure ohne Filtration zur Trockne gebracht gaben in zwei Operationen 1) 2,513 Grm. 2) 2,520 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.

Das schwefelsaure Bleioxyd wird durch Digestion mit kohlensaurem Natron vollkommen zersetzt, und in kohlensaures Bleioxyd umgesetzt. Man kann hierauf eine alkalimetrische Messmethode gründen. Digerirt man das ausgewaschene schwefelsaure Bleioxyd mit gemessenen Mengen normal kohlensauren Natrons, so kann man im Filtrat den nicht zersetzten Theil des kohlensauren Natrons alkalimetrisch bestimmen, und die Differenz wird auf Blei berechnet.

Etwas umständlicher wird die Operation, wenn man das schwefelsaure Bleioxyd mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss zersetzt, abfil-

trirt und auswäscht, und dann das kohlensaure Bleioxyd in titrirter Salpetersäure auflöst, und den Ueberschuss mit titrirtem kohlensaurem Natron bestimmt, bis die erste bleibende Färbung von kohlensaurem Bleioxyd auftritt.

Von den verschiedenen (von Domonte, Schwarz, Streng, dem Verfasser u. A.) vorgeschlagenen Titrirmethoden für Blei ist keine in die Praxis übergegangen. Die Fällung als chromsaures Blei schliesst die Gegenwart der Schwefelsäure aus, allein diese kann man nicht entbehren, wenn andere Metalle von Blei zuerst geschieden werden müssen. Die Verwandlung in Hyperoxyd durch Behandeln des schwefelsauren Bleioxydes mit unterchlorigsaurem Natron ist nicht immer vollständig, weil hierbei ein unlöslicher Körper in einen anderen unlöslichen übergehen soll, ohne vorher flüssig gewesen zu sein. Es finden dabei leicht Umhüllungen statt und Schutz gegen chemischen Eingriff. Trotz alledem ist die Methode immer noch genauer, als die beste der Ausschmelzungsmethoden.

Zur Prüfung wurden 0,5 reines schwefelsaures Bleioxyd in einer Porzellanschale mit Aetznatronlösung zerrieben und dann unter Zusatz von unterchlorigsaurem Natron bis zum Schwarzwerden der Masse gekocht. Der Niederschlag wurde auf ein Filtrum gebracht und heiss ausgewaschen. In der Schale setzt sich immer ein Theil Hyperoxyd so fest an, dass er nicht auf das Filtrum gebracht werden kann. Das Filtrum wurde sammt Niederschlag in eine Kochflasche gebracht, die Schale mit etwas Jodkalium und Salzsäure gereinigt, und die Flüssigkeit ebenfalls in die Kochflasche gebracht, dann noch Jodkalium und Salzsäure zugesetzt und das Ganze eine Zeitlang digerirt. Um Verdunstung von Jod zu verhindern, setzt man einen unten zugeschmolzenen Glastrichter auf, der mit kaltem Wasser gefüllt ist. Es entsteht gelbes Jodblei und freies Jod, und letzteres wird mit $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natron und Stärkelösung gemessen.

Für 0,5 Grm. schwefelsaures Bleioxyd oder das daraus entstandene Hyperoxyd wurden 32,5 CC. $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron verbraucht. Dies macht $32{,}5 \times 0{,}010357 = 0{,}3366$ Grm. metallisches Blei. Nach der Formel sind 0,3415 Grm. darin enthalten.

In gleicher Weise wurde 1 Grm. schwefelsaures Bleioxyd in Hyperoxyd verwandelt, und darauf 65 CC. $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron verwendet. Dies entspricht 0,6732 Grm. Blei statt 0,683, welche darin enthalten sind.

Die Resultate sind nicht schlechter als bei der directen Bestimmung des schwefelsauren Bleioxydes, und es fragt sich nur, welche Methode man für bequemer und kürzer hält. In jedem Falle muss schwefelsaures Bleioxyd gebildet und von den anderen Metallen getrennt werden *).

*) Ein Versuch, das Blei mit Chamäleon zu bestimmen, hatte folgenden Verlauf. Es musste vom schwefelsauren Bleioxyd ausgegangen werden, weil dies immer aus Bleiglanz entsteht. Schwefelsaures Bleioxyd mit neutralem kleesaurem Kali gekocht zersetzte sich vollständig. Das Filtrat enthielt aber etwas Blei. Es gab mit SH einen

Metallisches Blei auf fremde Beimischungen.

§. 218. Die gewöhnlichsten Verunreinigungen von metallischem Blei sind Kupfer und Eisen. Um diese in verhältnissmässig sehr kleinen Mengen verbrennenden Metalle genau zu bestimmen, habe ich in wirklich vorgekommenen Fällen die folgenden Methoden in Anwendung gebracht.

Man wäge 10 Grm. Blei genau ab, was keine Schwierigkeiten hat, und löse es in einer geräumigen Kochflasche in sehr verdünnter reiner Salpetersäure auf. Diese Auflösung muss durch Wärme unterstützt werden, und dauert ziemlich lange, für die angenommene Menge 3 bis 6 Stunden. Wenn das Blei vollständig gelöst ist, erkennt man an der Klarheit der Lösung, ob Kohlenstoff, Antimon, Zinn oder Schwefel darin vorhanden war. Eine weisse Trübung kann Antimon, Zinn und schwefelsaures Blei anzeigen. In diesem Falle filtrirt man ab und untersucht den Rückstand auf diese Stoffe. In den käuflichen guten Bleisorten hat sich mir noch keine Trübung der salpetersauren Lösung gezeigt.

Aus der klaren Flüssigkeit wird nach einiger Verdünnung das Blei durch destillirte Schwefelsäure gefällt, bis die überstehende Flüssigkeit durch ferneren Zusatz von Schwefelsäure keinen Niederschlag mehr giebt. Das schwefelsaure Bleioxyd ist in einer überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit trotz der Gegenwart von Salpetersäure fast ganz unlöslich und der etwa gelöste Rest wird nachher noch abgeschieden.

Man filtrirt nun vom schwefelsauren Bleioxyd ab, und wäscht mit destillirtem Wasser aus. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird zuerst in einer Porzellanschale, dann zuletzt in einer Platinschale vollkommen zur Trockne verdampft, wobei die überschüssige Schwefelsäure und die Salpetersäure verfliegt und es bleibt ein Rest von schwefelsaurem Bleioxyd, Kupferoxyd und Eisenoxyd. Man setzt Wasser und einige Tropfen Schwefelsäure zu, erhitzt zum Kochen und filtrirt. Es bleibt eine kleine Menge schwefelsaures Bleioxyd, und Kupfer und Eisen sind in der Lösung. Diese wird zum Kochen erhitzt und Schwefelwasserstoff hineingeleitet, wodurch das Kupfer als Schwefelkupfer gefällt wird, und das Eisen als Oxydul in Lösung bleibt. Wenn die Fällung vollständig stattgefunden hat und der überschüssige Schwefelwasserstoff weggekocht ist, so filtrirt man heiss. Das im Sieden gefällte Schwefelkupfer hat nicht die Eigenschaft, sich auf dem Filtrum zu oxydiren und nachher wieder aufgelöst durchzulaufen. Man kann es Tage lang feucht stehen lassen, ohne dass es sich wieder oxydirt.

---

schwarzen Niederschlag, mit einfach chromsaurem Kali einen gelben, mit Schwefelsäure einen sehr unbedeutenden weissen, mit Salpetersäure und Chlorbaryum einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Das kleesaure Bleioxyd lässt sich mit Schwefelsäure und Chamäleon, wie Kleesäure, titriren, doch geht die Operation zu langsam, so dass vom Ganzen Abstand genommen wurde.

Das Eisenoxydul in der Lösung titrirt man mit Chamäleonlösung.

Das Schwefelkupfer spritzt man mit warmem Wasser vom Filtrum in eine Porzellan- oder Platinschale, setzt einige Tropfen Salpetersäure und einen Tropfen Schwefelsäure hinzu und verdampft zur Trockne. Es bleibt wasserleeres schwefelsaures Kupferoxyd. Dieses löst man in warmem Wasser, bringt die Lösung in ein Stöpselglas und setzt reines Jodkalium hinzu, dann nach vollständiger Zersetzung fügt man Chlorzinkstärke hinzu, und titrirt das Kupfer mit Hundertstel unterschwefligsaurem Natron (2,48 Grm. auf 1 Liter).

Bei solchen kleinen Mengen Substanz ist die Titrirmethode ganz unschätzbar, weil sie von der Asche des Filters unabhängig macht.

Hat man es mit einigen Milligrammen Eisenoxyd zu thun, so hört alle Sicherheit auf, wenn die Filterasche selbst 3 Milligramme beträgt. Da man diese nicht mit dem Filtrum selbst, sondern mit einem anderen gleich grossen misst, so macht 1 Milligramm Differenz bei 2 Milligrammen Eisenoxyd 50 Proc. des Eisenoxydes aus.

Die Titrirung des Kupfers durch Jodausscheidung nach de Haen und Fresenius lässt nichts zu wünschen übrig, wenn man reines schwefelsaures Kupferoxyd hat, wie es hier der Fall ist. Man sieht an dem ausgeschiedenen Kupferjodür, dass man wirklich Kupfer unter Händen hat, und wäre selbst noch ein fremdes Metall dem Kupfer beigemischt, so wird es nicht mit titrirt, wohl aber mit gewogen.

Nickel in seinen Erzen.

§. 219. Das Nickel kömmt in seinen geschwefelten Erzen in verhältnissmässig kleiner Menge mit einer sehr grossen Menge anderer Schwefelmetalle verbunden vor. Den grössten Antheil derselben macht der Schwefelkies aus, dann noch daneben Kupfer, Kobalt, Mangan, Zink, Blei, Antimon, Arsenik.

Bei der technischen Bedeutung des Nickels ist es von besonderer Wichtigkeit, seine Menge vorzugsweise genau bestimmen zu können, und daneben noch die anderen werthvollen Metalle, Kupfer und Kobalt. Eine genaue Bestimmung sämmtlicher Bestandtheile dieser Erze gehört zu den schwierigsten und zeitraubendsten Arbeiten der Analyse, und hat für den Techniker keinen Werth, da es ihm nur auf den Gehalt an den werthvollen Metallen ankommt, und hat für den Chemiker keinen Werth, da es sich nur um ganz zufällige Gemenge handelt. Es kommt deshalb bei der technischen Analyse wesentlich darauf an, dass das Hauptmetall, hier Nickel, mit der grössten Genauigkeit bestimmt werden könne. Um dies zu erreichen, ist es nothwendig, den Gang der Analyse so zu wählen,

dass alle fremden Metalle von selbst ausgeschieden werden, ohne dass man genöthigt sei, auf dieselben seine Aufmerksamkeit zu richten. Nach vielfachen Versuchen wurde der folgende Gang als der sicherste und kürzeste befunden.

Das geschwefelte Nickelerz wird aufs Feinste pulverisirt und davon 5 Grm. in Arbeit genommen. Man bringe sie in eine kleine Porzellanschale und brenne sie drei- bis viermal mit kleinen Mengen starker Salpetersäure in gleicher Weise ab, wie dies bei der Analyse der Kupfererze genau beschrieben wurde. Die Schale ist bei dieser Operation mit einem flachen Boden einer Retorte oder eines Kolbens bedeckt. Bei kleinen Mengen von Salpetersäure findet kein Spritzen statt, so lange alle Bestandtheile zusammen sind. Hat man aber einmal mit Wasser gelöst und behandelt den Rest in gleicher Art, so spritzt er sehr bedeutend. Es ist deshalb nothwendig, dass die Aufschliessung vollständig sei, ehe man ans Ausziehen geht. Man erkennt an der Einwirkung der frischen Salpetersäure, ob noch unaufgelöste Theile vorhanden sind. Beim letzten Abbrennen setze man etwas Schwefelsäure zu und erhitze bis zur scharfen Trockne. Durch diese Operation wird Antimon, Zinn, Blei und der grösste Theil des Eisens ausgeschieden und in Wasser unlöslich. Man kocht den Rest mit destillirtem Wasser und filtrirt in eine Kochflasche mit vollständigem Aussüssen. Im Filtrate sind die Sulphate von Nickel, Kobalt, Zink und Kupfer, und noch ein grosser Theil Eisenoxyd und Arsensäure enthalten. Die erste Arbeit ist die vollständige Ausscheidung des Eisenoxydes. Man erhitzt die blassgrüne verdünnte Flüssigkeit beinahe bis zum Kochen und fügt dann tropfenweise verdünntes Aetznatron hinzu, bis das ausgeschiedene Eisenoxyd sich nicht mehr beim Umschütteln und längern Stehen löst. Kohlensaures Natron wird deshalb nicht angewendet, weil beim Aufbrausen die kochende Flüssigkeit leicht übersteigt. Jetzt setzt man eine concentrirte Lösung von essigsaurem Natron zu, wodurch sich das Eisenoxyd mit Arsensäure ausscheidet, und erhitzt bis zum Kochen. Man muss sich jedoch durch einen Versuch überzeugen, dass wirklich alles Eisenoxyd gefällt sei, weil davon die ganze folgende Operation abhängt. Man setzt mit einem Glasstabe einen kleinen Tropfen der Flüssigkeit auf Filtrirpapier und gleich daneben einen Tropfen Blutlaugensalz; wenn von der Vermischungsstelle nicht die kleinste Spur einer blauen Färbung mehr eintritt, so ist das Eisenoxyd gefällt. Dies findet aber nur statt, wenn die Menge der freien Essigsäure klein ist. Im Falle sich die blaue Farbe zeigt, so gebe man aus einer Pipette einzelne Tropfen von verdünntem Aetznatron zu, bis die verlangte Bedingung geleistet ist. Die Flüssigkeit ist nun noch ganz deutlich sauer und enthält die Lösung von Nickel, Kobalt, Kupfer und Zink.

Von hier an sind zweierlei Wege möglich. Entweder scheidet man das Kupfer und Zink aus der eben erhaltenen essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff kalt aus, wo dann im Filtrat nur Nickel und Kobalt und Mangan übrig bleibt; oder man setzt erst etwas Salzsäure hinzu,

um das essigsaure Natron zu übersättigen, fällt das Kupfer und Reste von Arsen kochend mit Schwefelwasserstoff, und aus dem Filtrate das Zink nach vorherigem Zusatz von essigsaurem Natron, in der Kälte durch Schwefelwasserstoff. Essigsaures Nickeloxyd wird auch durch dieses Gas in der Wärme und bei zu langer Einwirkung schwarz niedergeschlagen, weshalb die Trennung vom Zink kalt und rasch vorgenommen werden muss. Ist kein Mangan vorhanden, so kann man das Nickeloxydul durch Kalihydrat, oder als Sesquioxyd durch kohlensaures oder unterchlorigsaures Natron fällen und durch Wägen bestimmen.

Ist Mangan vorhanden, so muss die Trennung durch das ungleiche Verhalten der Schwefelverbindungen gegen verdünnte Salzsäure stattfinden; sie werden beide mit Schwefelammonium als Schwefelmetalle gefällt und das Schwefelmangan mit sehr verdünnter Salzsäure wieder gelöst.

Bei weniger complicirten Erzen ist die Scheidung einfacher. Das Arsennickel, auch Kupfernickel genannt, mit der Zusammensetzung Ni_2As löst man in Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure und fällt das Arsen mit schwefligsaurem Natron und Schwefelwasserstoff.

Oder man schmilzt das Nickelarsen mit 2 Thln. Salpeter und 2 Thln. kohlensaurem Kali, und zieht die alkalische Masse mit Wasser aus, wodurch das meiste Arsen entfernt wird. Die Oxyde löst man in Salzsäure unter Erwärmung auf, fällt Kupfer, Wismuth und einen Rest von Arsen mit Schwefelwasserstoff, wobei das Gemenge 24 Stunden stehen bleibt; das Filtrat fällt man kochend mit kohlensaurem Natron, und der Niederschlag, welcher Nickel, Kobalt und alles Eisen enthält, wird ausgewaschen. Den noch feuchten Niederschlag übergiesst man mit einer heissen und starken Lösung von Kleesäure im Ueberschuss und digerirt damit, wodurch alles Eisen aufgelöst wird und Nickel und Kobalt als kleesaure Salze ungelöst bleiben. Diese löst man in Ammoniak und trennt die beiden Metalle nach Laugier's Methode. Das kleesaure Nickel setzt sich grün ab, und das Kobalt bleibt in rother Lösung. Im Ganzen dient das Verfahren mehr zur Reindarstellung des Nickels als zur Analyse.

Argentan.

§. 220. Im Argentan oder Neusilber sind drei Metalle mit einander verbunden, nämlich Kupfer, Zink und Nickel, welche sich sehr schwierig von einander trennen lassen. Ihre Oxyde sind isomorph, indem sie in gewissen Doppelsalzen mit schwefelsaurem Ammoniak und Kali ohne Veränderung der Krystallform sich vertreten können. Die vollkommensten Trennungen geschehen durch das ungleiche Verhalten zu Schwefelwasserstoff Kupfer wird aus einer schwach sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff

als Schwefelkupfer vollständig gefällt, Nickel und Zink nicht aus der mineralsauren Lösung. Dagegen wird Zink aus der essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff als Schwefelzink gefällt, während Nickel nicht gefällt wird. Man sollte danach glauben, dass die Trennung dieser drei Metalle keine Schwierigkeit hätte; in der Wirklichkeit zeigt sich aber, dass die Trennung von Zink und Nickel aus der essigsauren Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig ist, und dass sich etwas Nickel als Schwefelnickel mitfällt (Rose's ausführliches Handb. d. analyt. Chem. II, S. 984). Jedoch geschieht dies nicht immer, sondern wenn man sehr lange Schwefelwasserstoff einleitet. Unter Zugrundelegung dieser Thatsachen würde sich die Analyse des Argentans so gestalten: Man löst das Argentan in Salzsäure unter tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure auf, indem man Sorge trägt, von letzterer Säure nicht zu viel zuzusetzen, verdünnt mit Wasser und fällt das Kupfer kochend durch Schütteln mit Schwefelwasserstoffgas. Das ausgewaschene Schwefelkupfer bestimmt man auf eine beliebige Weise als Oxyd, oder nach Lösung und Fällung durch Zink als metallisches Kupfer oder als Cu_2S.

Zu dem nach Schwefelwasserstoff riechenden Filtrate setzt man essigsaures Natron, um die freie Säure in Essigsäure zu verwandeln, und fährt mit Einleiten von Schwefelwasserstoff fort, bis das Zink gefällt ist. Man filtrirt vom Schwefelzink ab, welches man nun selbst weiter bestimmt.

Aus dem Filtrate kann man nach Verflüchtigung des Schwefelwasserstoffs das Nickeloxydul durch Aetzkali fällen, auswaschen und im geglühten Zustande wägen. Diese Methoden sind jedoch nur die gewöhnlichen gewichtsanalytischen, und es ist dadurch für die Technik nichts gewonnen, welche auf leichtere Weise und mit geringerem Zeitverlust analytische Resultate zu erhalten benöthigt ist. Herr Hermann Maste in Iserlohn hat sich vielfach damit beschäftigt, die Methoden der Maassanalyse auf die Zersetzung des Neusilbers anzuwenden, und hierbei manche schätzenswerthe Beobachtungen gemacht, deren Resultate zum Theil auch negativer Natur sind. Er fand zunächst, dass, wenn man Zink und Nickel beide durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle fällt, diese sich nicht durch verdünnte Salzsäure von einander trennen lassen, was man aus ihrem Verhalten einzeln hätte vermuthen können.

Er fand ferner, dass, wenn man die gefällten Oxyde in Cyankalium löst, durch Schwefelnatrium allerdings ein Niederschlag von Schwefelzink entsteht, dass aber bei Weitem nicht alles Zink auf diesem Wege gefällt wird. Ebenso wenig gelang die von Wöhler vorgeschlagene Methode, die Oxyde in Cyanwasserstoffsäure zu lösen und das Zink mit Schwefelnatrium oder Schwefelkalium zu fällen. Wenn man das Filtrat vom Schwefelzink erhitzt, so trübt es sich von Neuem und lässt nochmals Schwefelzink von körniger Consistenz fallen. Man ist der vollständigen Fällung des Zinks gar nicht sicher. Ebenso fand er, dass das mit unterchlorigsaurem Natron niedergeschlagene schwarze Nickeloxyd in seiner

Zusammensetzung schwankend ist und deshalb oxydometrisch mit Eisendoppelsalz gemessen unrichtige Resultate giebt.

Um nun die einzelnen Methoden auf die Richtigkeit ihrer Resultate zu prüfen, analysirte er ein Argentan auf gewichtsanalytischem Wege, und verglich nun mit diesen Resultaten die durch die anzuwendenden Maassmethoden erhaltenen Resultate. Es wurden demnach 2,016 Grm. Argentan abgewogen, in Salpetersäure gelöst, woraus sich kein Zinnoxyd abschied, darauf mit Schwefelsäure behufs der Bestimmung des Bleies zur Trockne eingedampft, wieder gelöst, filtrirt, das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt, und nach dem Filtriren und Aussüssen mit Schwefelwasserstoff aus der essigsauren Lösung das Zink ausgeschieden und in üblicher Weise die Oxyde gefällt, geglüht und gewogen. Es wurden erhalten:

		Procent
Kupfer	1,2356 Grm.	61,29
Zink	0,5333 „	26,45
Nickel	0,2537 „	12,58
Blei	0,0072 „	0,35

2,0298 Grm. statt 2,016; 100,67 statt 100.

Nun wurden zur Titriranalyse 4,008 Grm. desselben Argentans gelöst, und die Lösung zu 300 CC. verdünnt und dann folgendermaassen verfahren.

1. Aus 50 CC. wurde das Kupfer mittelst Eisendrahts gefällt, getrocknet und gewogen; es ergab sich 0,4035 Grm. statt 0,409 Grm.

2. Aus 50 CC. durch Zink das Kupfer gefällt gab 0,418 Grm. statt 0,409 Grm.

3. Aus 50 CC. mit Schwefelwasserstoff das Kupfer gefällt und nachher aus der essigsauren Lösung das Zink mit Schwefelwasserstoff. Das Schwefelzink aus essigsaurem Natron bestimmt gab 0,107 Grm. Zink statt 0,176 Grm.

4. 50 CC. wurden mit unterchlorigsaurem Natron mit Aetzkali gefällt, und das Nickeloxyd mit Eisendoppelsalz gemessen. Es ergab sich 0,067 Grm. Nickel statt 0,084 Grm.

Eine Wiederholung derselben Analyse gab ebenso schlecht stimmende Zahlen, weshalb diese Methoden aufgegeben wurden. Dies bewog Herrn Maste, über ein anderes Verfahren nachzusinnen, und er fiel auf die constante Verbindung von Kleesäure und Nickeloxydul, welche bei Abwesenheit freier Mineralsäuren nicht nur in Wasser, sondern auch in freier Kleesäure und Essigsäure ganz unlöslich ist. Leider verhalten sich Kupfer- und Zinkoxyd ganz ähnlich zu Kleesäure wie das Nickeloxydul, weshalb man auch die Kleesäure nicht dazu gebrauchen kann, das Nickel von den beiden anderen Metallen zu trennen, sondern nur um zu bestimmen, wenn bereits die anderen Metalle getrennt sind. Es muss deshalb das Kupfer zuerst aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff und

das Zink aus der essigsauren Lösung ebenfalls durch Schwefelwasserstoff getrennt sein. Um aber die grosse Menge freier Mineralsäure, welche durch die Lösung des Argentans ins Spiel kam, zu entfernen, wurden Nickel und Zink kochend durch kohlensaures Natron gefällt, ausgewaschen und dann in Essigsäure gelöst, worin sich die kohlensauren Salze leicht lösen. Aus der essigsauren Lösung wird das Zink mit Schwefelwasserstoff gefällt, und aus dem Filtrat von Schwefelzink, nachdem es etwas eingedampft ist, das Nickeloxydul durch freie Kleesäure gefällt. Da das kleesaure Nickeloxydul mit kleesauren Alkalien lösliche Doppelverbindungen einzugehen scheint, so hat man kleesaure Salze zur Fällung zu vermeiden. Im ersten Augenblicke des Zusatzes der Kleesäure bemerkt man keine Fällung, allein nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und es zetzt sich ein hellgrünes Pulver ab. Erwärmung und Umschütteln befördern den Absatz. Die grüne Farbe der Flüssigkeit wird immer heller, indem sie an den Niederschlag übertritt, und endlich ist die Flüssigkeit ganz farblos. Es ist zweckmässig, längere Zeit unter öfterem Umschütteln stehen zu lassen. Die abfiltrirte Flüssigkeit ist ganz frei von Nickel, da sie mit Schwefelammonium gar keine Färbung giebt. Der Niederschlag ist dicht und lässt sich leicht durch ein Filtrum trennen. Im Aussüsswasser ist er ganz unlöslich. Man spritzt ihn vom Filtrum herunter in ein Becherglas, setzt etwas Salzsäure zu, erwärmt bis zu 40° R. (50° C.) und bestimmt die Kleesäure mit Chamäleon. Die Cohäsion des kleesauren Nickeloxyduls ist so gross, dass es sich selbst in Mineralsäuren sehr wenig löst, und dass deshalb auch das Chamäleon nur allmälig auf die Kleesäure wirken kann, wie nämlich das Salz nach der Zerstörung der gelösten Kleesäure selbst zur Lösung gelangt. Die Titrirung der Kleesäure im kleesauren Nickeloxydul geht entschieden langsamer, als die des kleesauren Kalkes. Maste fand die Resultate sehr genau, indem der Niederschlag von gleichem Volum Normalkleesäure- und Normalnickellösung eben so viel Chamäleon erforderte, als die Normalkleesäure für sich allein.

Obschon dies eine maassanalytische Bestimmung des Nickels ist, so ist damit für die Technik doch nicht viel gewonnen, weil das Austitriren des kleesauren Nickeloxyduls so viel Zeit wegnimmt und in seiner Erscheinung nicht sehr klar ist, da die Flüssigkeit noch trübe von Niederschlag und zugleich roth von Chamäleon sein kann.

Man könnte vielleicht eben so rasch das ausgewaschene kleesaure Nickeloxydul durch Glühen im offenen Platintiegel in Oxydul verwandeln und dann dem Gewichte nach bestimmen. Somit müsste es noch ferneren Versuchen vorbehalten bleiben, bei der Analyse des Argentans eine leichte und sichere Methode zu entdecken.

Chlorsilber.

§. 221. Man zersetzt das Chlorsilber mit reinem Zink, filtrirt und wäscht aus. Im Filtrate stumpft man die freie Säure mit reinem kohlensauren Natron ab, bis die ersten Flocken kohlensauren Zinkoxyds bleibend niederfallen. Man setzt chromsaures Kali zu und bestimmt den Chlorgehalt mit Zehntel-Silberlösung.

Das metallische Silber kann man wägen, oder man löst es in Salpetersäure, dampft zur Trockne ab, und bestimmt das Silber mit Zehntel-Kochsalzlösung, chromsaurem Kali und zuletzt mit Zehntel-Silberlösung.

Chromgelb.

§. 222. Die im Handel vorkommenden gelben Chromfarben enthalten meistens nur eine sehr kleine Menge chromsaures Bleioxyd, daneben aber bedeutende Mengen schwefelsaures Bleioxyd. Der eigentliche Werth wird durch Bestimmung des reinen chromsauren Bleioxyds gefunden, und dazu genügt, die Chromsäure allein zu bestimmen.

Wir haben dazu zwei sehr bequeme Methoden kennen gelernt, nämlich die Zersetzung der chromsauren Verbindung durch freie Salzsäure und überschüssiges Eisendoppelsalz, und die Zersetzung durch Jodkalium und Salzsäure und Bestimmung des frei gewordenen Jods durch $^1/_{10}$ unterschwefligsaures Natron.

Nach der ersten Methode wägt man das Chromgelb ab, zerreibt es in einem Mörser mit Wasser zu einem feinen Schlamme und giebt es in eine Kochflasche. Man setzt eine gewogene Menge Eisendoppelsalz zu, so dass nach der Digestion dieses Salz jedenfalls im Ueberschuss vorhanden ist, und bestimmt dann rückwärts mit $^1/_{10}$ Chromlösung (4,919 Grm. doppelt chromsaures Kali im Liter) das überschüssige Eisensalz. Jeder CC. $^1/_{10}$ Chromlösung ist gleich 0,00392 Grm. Eisendoppelsalz. Die so gefundene Menge Eisendoppelsalz zieht man von der im Ganzen angewendeten ab, und den Rest multiplicirt man mit 0,275, wodurch man das chromsaure Bleioxyd erhält, und dies berechnet man auf Procente der angewendeten Menge. Da der Gehalt der Chromgelbe an chromsaurem Bleioxyd sehr wechselnd ist und oft unter 10 Proc. herunter geht, so lässt sich für die Menge des Eisensalzes keine bestimmte Zahl im Voraus angeben.

Nach der zweiten Methode bringt man das im Mörser zu Schlamm

zerriebene Chromgelb in eine Stöpselflasche, setzt Salzsäure und Jodkalium zu, und digerirt die Substanz in der fest verschlossenen Flasche, bis die gelbe Farbe des Chromgelbes verschwunden ist, und farbloses Chlorblei als Bodensatz erscheint. Nach dem Erkalten setzt man Stärkelösung zu, und titrirt mit $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natron auf farblos. Jeder CC. dieser Flüssigkeit ist 0,010787 oder in runder Zahl 0,0108 Grm. chromsaurem Bleioxyd. Das Atomgewicht desselben ist 161,81, und da es nur 1 At. Chromsäure enthält, so muss nach S. 232 $^2/_3$ eines $^1/_{10000}$ Atom der Verbindung gerechnet werden.

Wägt man 1,08 Grm. Chromgelb ab, so sind die CC. des unterschwefligsauren Natrons Procente an reinem chromsauren Bleioxyd.

Die erste Methode ist in der Praxis wohlfeiler wegen des Eisendoppelsalzes, dagegen ist sie eine Restmethode mit Tüpfelung und umständlicher Berechnung; die Jodkaliummethode ist direct und giebt sogleich das Resultat an der Bürette.

Alaunerde.

§. 223. Die Alaunerde ist ein erdiges Gemenge von fein vertheiltem Schwefelkies, Thon und Braunkohle.

Man pulverisirt die zu untersuchende Probe, trocknet sie im Wasserbade oder im Sandbade bei 110° C., bringt die Substanz in ein weithalsiges, mit gut schliessendem Stopfen versehenes Glas, aus welchem man die einzelnen Proben abwägt.

1. Bestimmung des Schwefels.

Man vermischt 1 Grm. Alaunerde mit 5 bis 6 Grm. eines Gemenges von gleichen Atomen reinen kohlensauren Kalis und Natrons (etwa 4 Thle. kohlensaures Kali und 3 Thle. kohlensaures Natron) und 1 Grm. chlorsauren Kalis; dieses Gemenge erhitzt man in einem Platintiegel, bis es mit merkbarem Zischen (Kohle) anfängt, zersetzt zu werden. Man vermindert das Feuer, bis dies vorüber ist, hebt den Deckel ab und giebt in das schwärzliche Gemenge kleine Mengen chlorsaures Kali, bis die Masse eine rothbraune Farbe angenommen hat. Die Masse schäumt etwas auf, spritzt aber nicht. Gegen Ende giebt man starkes Feuer, damit alles ruhig fliesse. Der Tiegel sammt Inhalt wird in heisses destillirtes Wasser gelegt, und nach der Auflösung filtrirt und vollkommen ausgesüsst. Nun wird die Bestimmung der Schwefelsäure durch gemessene Mengen Normal-Chlorbaryumlösung (S. 117) vorgenommen, nachdem man das kohlensaure Alkali eben mit reiner Salzsäure gesättigt hat. Es wird dann vollständig mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt

und der kohlensaure Baryt auf dem Filtrum mit Normalsalpetersäure bestimmt.

Die CC. Normal-Chlorbaryumlösung, weniger die CC. Normal-Salpetersäure mit 0,016 (= $^1/_{1000}$ Atom Schwefel) multiplicirt, geben den Schwefel in Grammen, der in 1 Grm. Alaunerde enthalten ist; oder sicherer, man fällt die angesäuerte Lösung mit Chlorbaryum und bestimmt den schwefelsauren Baryt nach Gewicht.

2. Eisenbestimmung.

Das Filtrum aus der vorigen Operation, welches das Eisenoxyd von 1 Grm. Alaunerde enthält, wird getrocknet, im Platintiegel zu Asche verbrannt und dann im Tiegel in starker reiner Salzsäure das Eisenoxyd gelöst. Das Eisenchlorid wird mit Zink (S. 177) behandelt und mit Chamäleon gemessen, welches auf schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak titrirt ist.

3. Thonerdebestimmung. Mit der Eisenbestimmung vereinigt.

Man fällt die salzsaure Eisenlösung aus der vorigen Operation zuerst mit Ammoniak, wäscht aus, glüht und bestimmt das Gewicht von Eisenoxyd und Thonerde zusammen. Nun löst man die geglühte Masse in starker Salzsäure und bestimmt das Eisen allein mit Zink und Chamäleon und zieht das Eisenoxyd von dem Gesammtgewicht ab, wodurch man die Thonerde erhält. Oder man bestimmt die Thonerde allein, nach C. Mohr: Man verwandelt das Eisenchlorid in concentrirter Lösung durch Zusatz von Jodkalium und Kochen in Oxydul, übersättigt dann mit Aetzkali und Cyankaliumlösung, wodurch das Eisen in Blutlaugensalz übergeht. Ammoniak fällt dann nur die Thonerde allein.

4. Die organischen Bestandtheile.

Eine organische Analyse ist bei diesem Körper kaum angezeigt. Es genügt, wenn man die Summe der organischen Stoffe, die Braunkohle sind, bis auf ein Procent genau weiss.

Man wäge einige Grammen Alaunerde ab, bringe sie in einen Platintiegel und erhitze, bis keine Flamme oder Rauch mehr zwischen dem Deckel heraustringt. Nun lässt man einen sehr schwachen Strom Sauerstoffgas durch die Spitze eines Löthrohrs, welches mit dem Mundende durch eine Kautschukröhre mit dem Gasometer in Verbindung steht und mit der Spitze durch ein Loch eines aufgesetzten Deckels von Eisenblech geht, hineinströmen. Der Tiegel wird lebhaft glühend. Wenn er bei äusserer Erhitzung und gelindem Sauerstoffstrom nicht stärker glüht, als in der Flamme selbst, so ist die Verbrennung beendigt. Es wird sehr wenig Sauerstoff verzehrt. Nach dem Erkalten bestimmt man den Gewichtsverlust. Derselbe ist jedoch etwas zu gross, weil der Schwefel verbrannt ist und an dessen Stelle weniger Sauerstoff getreten ist. Ohne Anwendung von Sauerstoff mischt man das Pulver mit einer gewogenen

Menge ($^1/_4$ bis $^1/_2$) reinen und wasserleeren Eisenoxydes und glüht in einer flachen Platinschale. Das Eisenoxyd befördert die vollständige und rasche Oxydation (Graeger).

Den Schwefelgehalt kennt man aus der Analyse und ebenso den Eisengehalt. Man berechnet, wie viel das vorhandene Eisen Sauerstoff aufnimmt, um in Oxyd überzugehen; dieses zieht man vom Schwefel ab, und den Rest zieht man vom Glühverlust im Sauerstoff ab. Der letzte Rest giebt die organische Substanz.

Trennungen der Bittererde und Alkalien.

§. 224. Der gewöhnliche Verlauf der Mineralanalyse, wobei keine seltene Stoffe vorkommen, ist der, dass man nach Abscheidung der Kieselerde durch Eindampfen mit Salzsäure aus dem Filtrat Eisenoxyd und Thonerde durch Ammoniak fällt, und diese nachher wieder löst und trennt, dass man im Filtrat von Eisenoxyd den Kalk mit kleesaurem Ammoniak fällt und dann noch die Alkalien und Bittererde in der Lösung behält. Dampft man nun ein und zerstört durch Glühen die Ammoniaksalze und die Kleesäure, so behält man die Alkalien und Bittererde. Diese sind entweder als schwefelsaure Salze oder als Chlormetalle vorhanden und darnach sind die Trennungsmethoden verschieden.

A. Aus der schwefelsauren Verbindung.

1) Man fällt mit essigsaurem Baryt, wodurch die Schwefelsäure entfernt wird, und erhält die Salze im Filtrat als essigsaure. Durch Eindampfen und Glühen gehen diese in Kohlensäure über. Die Alkalien zieht man mit Wasser und die Bittererde mit verdünnter Schwefelsäure und fällt sie dann mit phosphorsaurem Ammoniak.

2) Einfacher: Man fällt mit Barytwasser in kleinem Ueberschuss, dampft zur Trockne ab, wobei sich der Baryt kohlensauer ausscheidet, und hat im Filtrat die Alkalien allein, Baryt und Bittererde trennt man mit Schwefelsäure.

3) Man wägt im Zustande neutraler Sulfate, löst und theilt die Lösung in zwei gleiche Theile; in dem einen bestimmt man die Bittererde mit phosphorsaurem Ammoniak, im anderen das Kali mit Chlorplatin; das Natron wird aus der Differenz berechnet (Scheerer).

4) C. Rabe (Fresen. Zeitschrift 4, 415) schlägt vor, die Sulfatlösung nicht zu theilen, sondern das Kali mit Chlorplatin zu fällen (und Schwefelsäure?), das Filtrat zur Abscheidung des Kalirestes nochmals einzudampfen, die Lösung durch Salmiak vom Platinchlorid zu befreien, die Bittererde mit phosphorsaurem Natron zu fällen und das Natron aus der Differenz zu bestimmen (?).

B. Aus der Chlorverbindung:

5) Glühen unter Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak, wodurch die Bittererde in kohlensaure übergeht und unlöslich wird, die Alkalien aber löslich bleiben, Trennung durch Wasser. Bei einigen Grammen Substanz sind acht Glühungen nothwendig.

6) Nach Berzelius: Glühen der Chlorverbindung mit Quecksilberoxyd, wodurch Chlormagnesium zersetzt wird, die Chloralkalien aber unverändert bleiben. Trennung durch Wasser.

7) Nach Laspeyres (Fresen. Zeitschr. 4, 415): Durch blosses anhaltendes Glühen. Sehr langweilig und zuletzt ungenügend.

8) Nach Mitscherlich: Durch mehrmaliges Eindampfen mit Kleesäure und Glühen, wodurch beide als Carbonate übrig bleiben, welche durch Wasser getrennt werden.

9) Nach Heintz: Fällen der Bittererde mit Ammoniak und phosphorsaurem Ammoniak. Der Niederschlag giebt die Bittererde ganz. Aus dem Filtrat die Phosphorsäure mit essigsaurem Blei fällen, das Blei mit kohlensaurem Ammoniak; das Filtrat eindampfen und die Alkalien ferner trennen.

10) Nach Sonnenschein (Pogg. 74, 313): Durch 10 Minuten langes Kochen mit kohlensaurem Silberoxyd; giebt kohlensaure Alkalien und Bittererde; die ersten werden mit Wasser ausgezogen, die Bittererde mit Salzsäure und dann beliebig bestimmt.

11) Nach v. Schaffgotsch (Pogg. 104, 482) durch eine concentrirte Lösung von reinem und kohlensaurem Ammoniak. Das Fällungsmittel besteht aus etwa 300 CC. Ammoniak von 0,96 specif. Gew. und 200 Grm. anderthalbkohlensaurem Ammoniak in 1 Liter. Neutrale Bittererdesalze werden anfangs von dem Fällungsmittel, welches in ziemlichem Ueberschuss angewendet wird, kaum getrübt und diese Trübung löst sich noch einmal auf. Nach einiger Zeit bilden sich körnige Krystalle von kohlensaurem Bittererde-Ammoniak ($NH_4O, CO_2 + MgO, CO_2 + 4\,HO$), welche in dieser Flüssigkeit so gut wie unlöslich sind. Man lässt über Nacht stehen, bringt den Niederschlag auf ein Filtrum, indem man die durchgelaufene Flüssigkeit benutzt, um den Rest der Krystalle auf das Filtrum zu spülen. Die durchlaufende Flüssigkeit wird von phosphorsaurem Ammoniak nicht im geringsten getrübt, enthält also keine Spur von Bittererde mehr. Man lässt vollkommen ablaufen und süsst dann mit dem Fällungsmittel aus. Ein Gemenge von schwachem Weingeist und etwas Ammoniak hat ebenfalls keine lösende Wirkung und lässt sich aus einer kleinen Spritzflasche sehr gut zum Aussüssen verwenden. Die grosse Unlöslichkeit des kohlensauren Bittererde-Ammoniaks beruht auf der bedeutenden Cohäsion. Ehe dies eingetreten ist, war es in ziemlicher Menge in der Flüssigkeit gelöst; liegt es aber einmal auf dem Filtrum, so widersteht es den Lösungsmitteln kräftig. Es hat in seiner Bildung und Zusammensetzung grosse Aehnlichkeit mit dem

bekannten phosphorsauren Tripelsalz, setzt sich an gestrichene Stellen des Glases ebenso in dicken Krusten an, die nachher abfallen, und löst sich in schwachen Säuren leicht auf.

Zu den beiden Alkalien Kali und Natron verhält es sich nicht ganz gleich. Die Aehnlichkeit des Kalis mit dem Ammoniak bewirkt, dass auch ein Theil Kali sich als homologes Tripelsalz, als kohlensaures Kali-Ammoniak, mit absetzt. Es muss deshalb die geglühte Bittererde, wenn Kali in dem Gemenge war, noch einmal mit Wasser ausgezogen werden, und das Filtrat der Hauptflüssigkeit zugesetzt werden. Natron wird nicht mit niedergeschlagen, weshalb in diesem Falle die Trennung scharf ist. —

Diese Methode hat vor den anderen angeführten den wesentlichen Vorzug, dass man keinen fremden Körper mehr auszuscheiden hat, wie oben bei 1) und 2) den Baryt, bei 9) die Phosphorsäure und Bleisalz, bei 10) kleine Mengen Silber.

Die Bestimmung der Bittererde ist genügend scharf. 2 Grm. Bittersalz gaben 0,330 Grm. Bittererde und 4 Grm. ergaben 0,662 Grm. statt 0,3252 und 0,6504.

H a r n.

§. 225. Die meisten der quantitativen Bestimmung fähigen Bestandtheile des Harns können maassanalytisch bestimmt werden. Es giebt Fälle, wo man nur einen Bestandtheil zu bestimmen wünscht (das Kochsalz bei Nervenfiebern), meistens werden die drei Bestandtheile Kochsalz, Harnstoff und Phosphorsäure bestimmt. In einzelnen Fällen werden noch einige andere Bestandtheile bestimmt. Die Menge des gelassenen Harns wird ausschliesslich nur nach Volum gemessen, indem man sich dazu graduirter Cylinder bedient, die nöthigenfalls mehrmals ausgeleert werden. Aus diesem Grunde werden die Bestandtheile auch nur auf Volum reducirt, weil man den Vortheil hat, die einzelnen Mengen Harn geradezu aus einer Bürette auslaufen lassen zu können, und die Gewichtsbestimmung eines einzelnen Körpers, auf das ganze gelassene Volum reducirt, sogleich die ganze ausgeschiedene Menge eines einzelnen Körpers für den Tag oder die gelassene Menge Harn ergiebt. Da das Ansaugen des Harns in Pipetten etwas Unangenehmes hat, so bedient man sich zum Messen einer in der Etagère stehenden Bürette von 50 bis 60 CC. Inhalt, in fünftel Cubikcentimeter getheilt.

Der zur Analyse bestimmte Harn wird zweckmässig vor dem Versuche filtrirt, weil die auch in jedem gesunden Harn befindlichen Epithelialzellen die Erscheinungen trüben und spätere Filtrationen erschweren.

Man habe also mit dem filtrirten Harn eine Bürette gefüllt und gehe zur Analyse über.

1. Kochsalzbestimmung.

Wenn man den Chlorgehalt des Kochsalzes im Harn direct durch Zehntel-Silberlösung unter Zusatz von neutralem chromsauren Kali als Indicator bestimmen will, so bemerkt man gegen Ende der Operation nicht jenes plötzliche Eintreten der rothen Färbung, wie bei reinen Salzen, sondern die Farbe geht durch zunehmendes Gelb so allmälig in die röthliche über, dass zwei Beobachter um namhafte Volumtheile der Maassflüssigkeit von einander abweichen. Directe Versuche mit reiner Kochsalzlösung unter Zusatz von phosphorsaurem Natron und dann von Harnstoff zeigten, dass diese beiden Bestandtheile des Harns nicht die Ursache der abweichenden Erscheinung sind. Es scheint ziemlich festzustehen, dass die Extractiv- und Farbestoffe des Harns, über deren Natur man so wenig weiss, die Veranlassung zu der erwähnten Erscheinung geben.

Der Farbestoff des Harns lässt sich durch keines der bekannten Entfärbungsmittel, wie Kohle, Thonerde, Kalkmilch, entfernen, und es musste ein Verfahren gesucht werden, denselben auf eine leichte Weise zu zerstören. Es geschieht dies am leichtesten durch Eindampfen und Erhitzen mit Salpeter.

Wenn man 5,85 Cubikcentimeter Harn aus einer getheilten Pipette abfliessen lässt, und darin durch eine zuverlässige Methode durch Zehntel-Silberlösung das Chlor bestimmt, so sind die Cubikcentimeter der verwendeten Silberlösung durch 10 dividirt Procente Kochsalz im Harn, und zwar in Grammen auf 100 CC. bezogen. Die Zahl 5,85 CC. ist nämlich der zehnte Theil des Atomgewichtes des Kochsalzes, und nach dem Systeme der Titrirmethode wird die Substanz immer im Gewichte des zu suchenden Körpers angewendet.

Man lässt aus einer in Zehntel CC. getheilten Pipette die 5,85 CC. Harn in eine kleine Schale (am besten aus Platin) ablaufen, setzt 1 Grm. chlorfreien Salpeter hinzu, dampft die kleine Menge rasch zur Trockne ab, und erhitzt bei allmälig gesteigerter Hitze, bis die Kohle sich oxydirt und der Rest ein geschmolzenes farbloses Salz darstellt. Wenn man langsam arbeitet, so findet gar keine Lichterscheinung statt. Eine Schale verdient den Vorzug vor einem Tiegel, weil in letzterem die Masse zu hoch steigt und leicht kleine Verpuffungen eintreten. Eine Silberschale würde auch anwendbar sein, sogar eine eiserne; eine Porzellanschale lässt sich nicht leicht zu der nöthigen Hitze bringen. Die Menge des zugesetzten Salpeters ist bei weitem grösser, als zur Verbrennung der Kohle nöthig ist, da schon 0,2 Grm. Salpeter hinreichen. Allein je richtiger das Atomverhältniss genommen wird, desto heftiger ist die Deflagration, so dass der überschüssige Salpeter nur zur Mässigung der Hitze hinzugefügt wird. Die Salzmasse löst man in wenig Wasser. Sie bedarf keiner Filtration. Da durch die Zersetzung des Salpeters kohlensaures Kali entsteht, die Titrirung des Chlors am deutlichsten aber in einer neutralen

Flüssigkeit auftritt, so sättigt man dies kohlensaure Alkali durch Hinzufügen von salpetersaurem Kalk, wodurch kohlensaurer Kalk gefällt wird, der in der Flüssigkeit bleiben kann. Man setzt zwei Tropfen chromsaure Kalilösung hinzu, und bestimmt den Chlorgehalt in bekannter Weise.

Ein und derselbe Harn zeigte nach diesem Verfahren einen Chlorgehalt, welcher durch die Zahlen 11,8, 11,9, 11,85 gemessen wurde, also einen Kochsalzgehalt von 1,18, 1,19, 1,185 Procent, während der natürliche Harn 1,31 und 1,28 Proc. Kochsalz zeigte. Man ersieht hieraus die Grösse des Fehlers, den man ohne die Zerstörung der Farbstoffe begeht.

Nimmt man 10 CC. Harn und 1 Grm. Salpeter, so berechnet man das Chlornatrium nach den Tabellen und erhält dann gleich den Kochsalzgehalt im Liter, wenn man mit 100 multiplicirt. Es ist empfohlen worden, den Harn durch Auflösen von Alaun und Fällen mit Barytwasser oder kohlensaurem Natron zu entfärben und dann die Chlormessung mit $^1/_{10}$ Silber vorzunehmen. Ich fand, dass die Entfärbung sehr unbedeutend ist, dass die Flüssigkeit nachher noch schäumt, und dass der Farbenübergang undeutlich bleibt. Zudem hat man eine Filtration nothwendig. Die Abdampfung von 10 CC. Harn mit Salpeter und Verglühung bedarf keiner Filtration und die ganze Operation ist in 15 Minuten vollendet. Sie giebt viel rascher ein absolut scharfes Resultat, als die Methode von Liebig.

2. Harnstoffbestimmung.

a. Ohne Correction.

Man lässt 10 CC. Harn aus der Bürette in ein Becherglas ausfliessen, bringt sie unter die Bürette mit der empirischen salpetersauren Quecksilberoxydlösung (Seite 433) und lässt so lange davon hinzu, bis eine kleine auf ein Uhrglas gegossene Menge Flüssigkeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natron eine gelbliche Färbung erzeugt. Dies tritt erst nach einiger Zeit ein, weshalb man das Uhrglas, ohne durch Rütteln zu mischen, eine Zeit lang ruhig hinstellt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Quecksilberlösung durch 10 dividirt geben die Procente Harnstoff.

b. Mit Correction.

Die Gegenwart von Kochsalz und Phosphorsäure macht einen kleinen Fehler, weil diese Stoffe ebenfalls mit der Quecksilberoxydlösung in Wechselwirkung treten. Man muss deshalb diese beiden Stoffe vor der Harnstoffbestimmung entfernen.

Man mische 50 CC. Harn, den man aus der Bürette ausfliessen lässt, mit 50 CC. Barytwasser, schüttele um und filtrire. Von dem Filtrat nehme man 20 CC. = 10 CC. Harn, stumpfe das freie Barythydrat mit einigen Tropfen Salpetersäure ab und versetze sie mit soviel Zehntel-Silberlösung, wie aus der vorher ausgeführten Kochsalzbestimmung zur vollständigen Fällung des Kochsalzes nöthig ist. Man weiss, wie viel Silberlösung man auf 5,85 CC. Harn verbraucht hat, und berechnet die

Menge für 10 CC. Harn durch eine Proportion. Diese Flüssigkeit braucht man nicht zu filtriren, sondern bringt sie mit dem Chlorsilber unter die Quecksilberbürette und bestimmt den Harnstoff in der bekannten Weise. Da kohlensaures Natron nicht auf Chlorsilber wirkt, so ist dessen Anwesenheit nicht schädlich.

Der Unterschied beider Analysen ist häufig sehr unbedeutend.

Chlorsilber wird von Barythydrat in gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, wohl aber bei Gegenwart von Harnsäure. Wenn man 10 CC. Kochsalzlösung mit 10 CC. Silberlösung zersetzt, was genau aufgeht, und fügt Barytwasser hinzu, so bleibt das Gemenge weiss. Fügt man jetzt Harnsäure hinzu, so schwärzt es sich sehr bald von metallischem Silber und das Filtrat enthält wieder Chlor. Die Harnsäure, als sauerstoffbegieriger Körper, veranlasst diese Zersetzung, gerade wie Chlorsilberlösung und kohlensaures Natron sich allein nicht zersetzen, wohl aber wenn Traubenzucker dazu kommt. Aus diesem Grunde wurde oben das Abstumpfen des Barythydrates empfohlen.

3. Phosphorsäure.

Die Bestimmung der Phosphorsäure im Harn macht darum weniger Schwierigkeit, weil kein Eisenoxyd und Thonerde vorhanden sind. Am besten scheidet man die Phosphorsäure aus 100 CC. Harn durch sogenannte Magnesiamixtur, ein klares Gemenge von Bittersalz, Salmiak und Ammoniak ab. Das Bittererdetripelsalz sondert sich sehr leicht ab, und Harnsäure und Extractivstoffe bleiben wegen des Ammoniaks gelöst. Nach vollständigem Absetzen bringt man es auf ein Filtrum und wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus. Der Niederschlag wird ganz weiss, und alle färbenden Bestandtheile finden sich im Filtrat. Man hat es nun in der Hand, den Niederschlag durch Glühen und Verbrennen des Filtrums in gewöhnlicher Weise zu bestimmen. Bei der Mangelhaftigkeit der volumetrischen Phosphorsäurebestimmungen dürfte diese Methode die sicherste sein, da sie sich an die vorzüglichste Phosphorsäurebestimmung anschliesst.

Will man die Phosphorsäure volumetrisch bestimmen, so dient dazu ebenfalls dieser gereinigte Niederschlag, der sich mit Leichtigkeit in Essigsäure auflöst und alsdann die richtige Auflösung liefert, aus der man die Phosphorsäure mit essigsaurem Uranoxyd, essigsaurem Bleioxyd oder Eisenoxyd fällen kann. Von diesen Fällungsmitteln dürfte das essigsaure Eisenoxyd wegen seiner unsicheren Wirkung am ehesten zu verlassen sein, und das essigsaure Uranoxyd sich am besten eignen.

Man löse den Niederschlag des phosphorsauren Bittererde-Ammoniaks in wenig Essigsäure, fülle mit der Lösung eine 100 CC. Flasche an, und nehme aus dieser mit einer Pipette 25 CC. zur Probe heraus.

Man hat eine Lösung von phosphorsaurem Natron vorräthig, welche 25,11 Grm. des Salzes in einem Liter enthält, was 0,01 Grm. PO_5 in 1 CC. entspricht. Wir nehmen an, die essigsaure Uranoxydlösung sei

dieser Lösung gleichgestellt, oder man habe ihren Werth gegen diese Lösung abgemessen.

Nun lasse man von der Uranlösung in die phosphorsaure Lösung einfliessen, schüttele um und warte die Zersetzung, die sich erst nach einiger Zeit vollendet, ab. Jetzt bringe man eine fast farblose Lösung von reinem Blutlaugensalz tropfenweise auf eine Porzellanplatte, und betupfe nach jedem CC. Zusatz der Uranlösung einen solchen Tropfen. Sobald sich die braunrothe Färbung zeigt, lasse man sie durch tropfenweisen Zusatz der phosphorsauren Natronlösung wieder verschwinden, und ziehe die CC. des phosphorsauren Natrons von jenen der Uranlösung ab, wenn sie gleichwerthig sind, sonst erst nach der Berechnung der Phosphorsäure.

Die Gegenwart von Kalk schadet bei dieser Bestimmung nichts, denn wenn er auch als dreibasisch phosphorsaurer Kalk niederfällt, so löst er sich als solcher wieder in Essigsäure.

Das zu verwendende Blutlaugensalz kann in ganz farbloser Lösung angewendet werden. Am besten reinigt man das Salz durch Fällen einer concentrirten Lösung mit Weingeist. Im Ganzen darf man bei dieser Methode nicht zu rasch verfahren, da die Reactionen nicht immer sogleich, sondern erst nach einiger Zeit eintreten.

Die zweite sehr gut anwendbare Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure ist die Fällung der essigsauren Lösung mit $^3/_{10}$ Bleilösung (S. 424). Durch die Ausscheidung des phosphorsauren Bittererde-Ammoniaks sind die störenden Stoffe, Schwefelsäure und Chlor, vollkommen entfernt, und man hat mit einer ganz reinen und klaren Lösung zu thun.

Wenn das Tripelsalz in Essigsäure gelöst ist, so verdünne man die Lösung ansehnlich und erwärme sie bis zu 50 bis 60° C. Man lasse nun die $^3/_{10}$ Bleilösung hinzufliessen, so lange man noch auf der Oberfläche die Bildung von phosphorsaurem Bleioxyd wahrnimmt. Von nun an lasse man nach jedem Zusatze absetzen, giesse etwas der klaren überstehenden Flüssigkeit in ein Uhrglas ab, halte dies über schwarzes Papier und gebe nun tropfenweise die Bleilösung hinzu, bis bei diesem Verfahren zuletzt keine Trübung mehr stattfindet. Die verbrauchten CC. werden nach dem System berechnet.

10 CC. Harn wurden mit Magnesiamischung gefällt, ausgewaschen und das Tripelsalz in Essigsäure gelöst und zu 100 CC. verdünnt.

50 CC. wurden mit Uranlösung gefällt, deren Titer war 11,4 CC. = 0,1 Grm. PO_5. Es wurden 14,3 CC. verbraucht. Dies giebt $\frac{0{,}1 \times 14{,}3}{11{,}4}$ = 0,1254 Grm. PO_5 in 50 CC., also 0,2508 Proc. Phosphorsäure.

50 CC. derselben Lösung wurden mit $^3/_{10}$ Bleilösung sorgfältig gefällt und davon 17,6 CC. verbraucht. Diese mit 0,007136 multiciplirt geben 0,1255 Grm. PO_5 oder 0,2510 Proc. Phosphorsäure, also mit grosser Uebereinstimmung.

Für Diejenigen, welche keine Uranlösung anwenden, die auch bei

häufigen Arbeiten wegen ihres hohen Preises erhebliche Ausgabe veranlasst, hat die Bleilösung den Vortheil, dass man grössere Mengen Harn anwenden und dadurch genauere Resultate erzielen kann. Hat man sich in dieser Operation einige Uebung verschafft, so gehen die Bestimmungen sehr rasch und sind im System richtig.

Zu einer anderen Zeit wurden 2 mal 100 CC. desselben Harns mit Magnesiamixtur gefällt und beide Niederschläge in gleicher Art ausgewaschen. Der eine Niederschlag wurde in Essigsäure gelöst und mit $^3/_{10}$ Bleilösung titrirt, wovon 22,2 CC. verbraucht wurden. Dies giebt 22 × 0,0071 = 0,1562 Grm. Phosphorsäure. Der andere Niederschlag wurde geglüht und gewogen und betrug 0,236 Grm.; diese berechnen sich zu 0,15168 Grm. Phosphorsäure, woraus die Anwendbarkeit der Methode zur Genüge hervorgeht.

4. Kalk.

Man versetze 100 CC. filtrirten Harn mit Essigsäure und dann mit kleesaurem Kali oder Ammoniak, lasse in der Wärme absetzen, filtrire, wasche aus, und bestimme die Kleesäure mit Chamäleon (S. 183):

Eisensalz × 0,07143 = Kalk.

Man hat also das auf Eisendoppelsalz reducirte Chamäleon mit 0,07143 zu multipliciren, um Kalk zu erhalten.

Hat man das Chamäleon auf krystallisirte Kleesäure gestellt, so ist $\text{Kalk} = \frac{\text{Kleesäure} \times 63}{28}$, also Kleesäure × 0,444 = Kalk.

5. Eisen.

Man dampfe 100 CC. Harn ein und verbrenne den Rest in einem Platintiegel unter Zuwerfen von salpetersaurem Ammoniak, die geglühte Masse ziehe man mit Salzsäure kochend aus, bringe die Lösung (filtrirt oder nicht) auf Zink und bestimme das Eisen mit Chamäleon. $^1/_7$ des Eisendoppelsalzes ist Eisen, dies mit 10 multiplicirt und mit 7 dividirt giebt Eisenoxyd.

6. Harnsäure.

Man versetze 300 CC. Harn mit 5 CC. englischer Schwefelsäure, lasse einen oder einige Tage möglichst kalt stehen, giesse die Flüssigkeit sanft vom Niederschlage ab, füge etwas kaltes Wasser hinzu und giesse nochmals ab. Den Niederschlag löse man in wenig warmem Kali, verdünne, setze viel Schwefelsäure zu und bestimme die Harnsäure mit Chamäleon. Dieses wird auf Eisendoppelsalz reducirt und dessen Gewicht mit 0,19 multiplicirt giebt Harnsäure.

Die Harnsäure wirkt nämlich in saurer Lösung auf die Chamäleonlösung ebenso rasch wie Eisenoxydulsalze, während Harnstoff als ein höher oxydirter Körper auf Chamäleon gar nicht wirkt. Der eben mitgetheilte Factor des Eisendoppelsalzes zu 0,19 ist aus Versuchen mit reiner Harnsäure ermittelt, gegen welche ein auf Eisendoppelsalz gestelltes Chamäleon angewendet wurde. Wenn die Harnsäure rein ist, so kann ihre Bestimmung mit grosser Schärfe geschehen. Bei der Anwendung

der Methode auf Harn kommen zwei Fehlerquellen vor, welche sich glücklicher Weise wechselseitig zum Theil aufheben. Zunächst wird nicht alle Harnsäure durch Schwefelsäure gefällt, und wenn man reine Substanzen angewendet hat, so zerstört die über der ausgeschiedenen Harnsäure stehende Flüssigkeit eine kleine Menge Chamäleon. Sodann werden aber aus dem Harne mit der Harnsäure kleine Mengen Farbestoff gefällt, die ebenfalls etwas Chamäleon entfärben. Der erste Fehler vermindert, der zweite erhöht den Gehalt an Harnsäure. Man wird nicht weit von der Wahrheit entfernt sein, wenn man beide Fehler als sich wechselseitig aufhebend ansieht und ganz unberücksichtigt lässt. Uebrigens hat die Gewichtsbestimmung der ausgeschiedenen Harnsäure dieselben Fehler, die ebenfalls nicht beseitigt werden können.

Zabelin hat (Annal. d. Chem. u. Pharm. 2. Suppl. 313) die blosse Ausscheidung der Harnsäure durch Salzsäure zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht, und den Verlust, der durch die Löslichkeit der Harnsäure entsteht, durch eine Correction beseitigt, indem er für jede 100 CC. der nach der Filtration und dem Auswaschen gemessenen Flüssigkeit, im Mittel von vielen Bestimmungen, 4,5 Milligramm Harnsäure der gewogenen Menge hinzufügt, dabei aber übersehen, dass Neubauer schon 6 Jahre früher dasselbe Correctionsverfahren ausgeführt und veröffentlicht hat, welcher Letztere die durch Zabelin sehr übereinstimmende Correction von 3,9 Milligramme für je 100 CC. Flüssigkeit gefunden hatte. Diese Correction kann beim Arbeiten mit reiner Harnsäure sicher angebracht werden, dagegen weniger bei röthlichem Harn, da sich die Harnsäure fast niemals farblos ausscheidet, also jedenfalls noch mit Farbstoffen behaftet ist. Da aber die Farbstoffe auch Chamäleon entfärben, so habe ich vorgezogen, keine Correction anzubringen, weil beide Fehler sich bis zu einem gewissen Grade ausgleichen.

Die Harnsäure, $C_5 H N_2 O, HO$, ist eine einbasische Säure und stellt im reinen Zustande ein aus mikroskopischen Krystallen bestehendes sehr lockeres Pulver dar. In kaltem Wasser wirkt sie auf Lackmustinctur gar nicht, beim Erwärmen färbt sie die Lackmustinctur wie Kohlensäure. Sie kann nicht alkalimetrisch bestimmt werden.

Von Jodlösung wird sie nicht verändert und der erste Tropfen derselben färbt die beigemengte Stärkelösung blau. In alkalischer Lösung wird Jod eine Zeitlang aufgenommen und die zuerst gebildete blaue Farbe verschwindet wieder. Man bleibt aber zuletzt ganz ungewiss, weil die blaue Farbe erst nach längerer Zeit verschwindet. Man kann daraus schliessen, dass sich organische Verbindungen bilden, die selbst nicht ganz unempfindlich gegen freies Jod sind.

Gegen freie Chromsäure ist die Harnsäure unempfindlich in saurer und alkalischer Lösung, ebenso lässt Kaliumeisencyanid keine bestimmte Reaction erkennen.

Eine alkalische Lösung von Harnsäure färbt sich durch Chamäleon erst grau, wie bei Zucker und anderen Körpern, und setzt Mangan-

hyperoxydhydrat als braunes Pulver ab, so dass nur die Bestimmung durch Uebermangansäure in saure Lösung übrig blieb. Die Zahlen bei reiner Harnsäure stimmen ganz gut mit einander.

7. Freie Säure.

Man messe 100 CC. Harn ab, bringe sie unter die Bürette mit Normalkali, lasse dies tropfenweise einfliessen und prüfe durch Streichen mit einem Glasstabe oder einer Federfahne über violettes Lackmuspapier, bis dieses leicht gebläuet wird. Die Zahlen sind unter gleichen Verhältnissen vergleichbar. Da man die Natur der freien Säure nicht kennt, so kann man das Normalkali nicht auf eine bestimmte Säure berechnen (S. 150).

8. Ammoniak.

Die Bestimmung des Ammoniaks im Harn bietet wegen der gleichzeitigen Gegenwart von Harnstoff, welcher durch die Einwirkung der zersetzenden Alkalien selbst zersetzt wird, eine eigene Schwierigkeit. Der Harnstoff wird von ätzenden Alkalien in der Wärme leicht zersetzt, aber nicht in der Kälte, während die Ammoniaksalze schon in der Kälte vollständig zersetzt werden. Nach der Methode von Schlössing wird der Harn mit etwas Aetzkali gemischt, mit einer flachen Schale, welche eine gemessene Menge einer normalen Säure enthält, zugleich unter eine dicht schliessende Glasglocke gestellt und längere Zeit darunter stehen gelassen. Es verdunstet hier das Ammoniak aus dem Harn und wird von der Säure absorbirt. Diese sättigt sich zum Theil. Man bestimmt den nicht gesättigten Theil der Säure mit Normalkali und findet so den gesättigten durch Abzug, welcher das Aequivalent des Ammoniaks ist. 1 CC. Normalsäure = 0,017 Grm. Ammoniak. Die grösste Schwierigkeit besteht darin, dass man nicht wissen kann, ob die Zersetzung und Absorption durch die Säure vollständig vor sich gegangen ist. Hebt man die Glocke auf, so ist der Versuch unterbrochen und kann nicht weiter fortgesetzt werden. Erwärmen darf man den Teller der Glocke auch nicht, weil sonst Ammoniak austritt. Ja schon der wechselnde Barometerstand und die Temperatur des Apparates können dasselbe bewirken.

Ein Vorschlag zur schnelleren Beendigung der Operation bestände darin, durch den mit einem kleinen Ueberschuss von Aetzkali versetzten Harn einen Strom atmosphärischer Luft zu saugen, und das Ammoniak in dieser Luft durch einen Absorptionsapparat mit normaler Salz- oder Salpetersäure zu absorbiren. Den Harn dürfte man auch bis 30 oder 40° R. erwärmen. Die gemessene vorgeschlagene Säure rückwärts gemessen gäbe die Menge der durch das Ammoniak gesättigten Säure.

Bei näherer Betrachtung der eigenthümlichen Zersetzung des Harnstoffs und der Ammoniaksalze gelang es, eine directere und viel einfachere Bestimmung des Ammoniaks aufzustellen.

Wenn Ammoniaksalze mit fixen Alkalien zersetzt werden, so geht die Säure an das Alkali und das Ammoniak entweicht im Kochen. Wenn die ausbrechenden Wasserdämpfe keinen Ammoniakgehalt mehr durch geröthetes Lackmuspapier zu erkennen geben, ist die Zersetzung vollendet

und das zugesetzte Alkali hat ebensoviel an Alkalität verloren, als dem entwichenen Ammoniak entsprach. Wird Harnstoff durch Kochen mit Aetzkali zersetzt, so entweicht ebenfalls Ammoniak, aber das Kali bleibt als kohlensaures Kali zurück und hat nichts an seiner Alkalität eingebüsst. Es ist also ganz gleichgültig, ob bei der Destillation des Harns mit Aetzkali der Harnstoff zersetzt wird oder nicht. Wir messen nicht die Alkalität des entweichenden Ammoniaks, welche zum Theil dem Harnstoff zukommt, sondern nur die übrigbleibende Alkalität des titrirten Kalis. Die Operation führt sich in der folgenden Art aus.

100 CC. Harn werden mit Aetzkali und Betupfen von violettem Lackmuspapier nach Nr. 7 des vorliegenden Artikels genau gesättigt. Man bringt den Harn in eine Kochflasche, welche das Fünffache dieses Volums Inhalt haben muss, setzt 10 CC. Normalkali zu und bringt ihn vorsichtig zum Kochen. Anfänglich ist der Harn besonders geneigt zum Blasenwerfen und Uebersteigen. Ist diese Periode vorbei, so kocht er ruhig, ohne überzusteigen. Es entwickeln sich ammoniakalische Wasserdämpfe, welche man durch eine in einem Stopfen sitzende ausgezogene Glasröhre entweichen lässt. Sobald die Dämpfe nicht mehr ammoniakalisch reagiren, lässt man etwas erkalten und giesst den noch warmen Harn in ein hohes Becherglas, bringt dies unter eine Bürette mit Normalsalpetersäure und stumpft das noch freie Kali ab. Man prüft wegen der Farbe des Harns durch Bestreichen eines violetten Lackmuspapiers. Sobald dies keine Veränderung mehr zeigt, ist die Messung beendigt. Man zieht die gebrauchten CC. Normalsalpetersäure von den 10 CC. Normalkali ab, und berechnet den Rest auf Ammoniak.

1 CC. Normalkali = 0,017 Grm. Ammoniak.

Versuch. 100 CC. Harn erforderten zur Sättigung der freien Säure 0,6 CC. Normalkali. Es wurden nun noch 10 CC. Normalkali zugefügt und der Harn damit abgekocht. Zur Sättigung des überschüssigen Kalis wurden verbraucht 3,5 CC. Normalsalpetersäure. Es waren also 6,5 CC. davon gesättigt. Diese mit 0,017 multiplicirt geben 0,1105 Procent Ammoniak.

Eine Wiederholung derselben Analyse mit demselben Harn, wobei sehr lange gekocht wurde, gab 3,4 CC. Normalsalpetersäure zur Sättigung des nicht abgestumpften Kalis. Es kamen also 6,6 CC. Normalkali zur Berechnung = 0,1122 Proc. Ammoniak.

Diese Methode ist leichter auszuführen, als die von Schlössing; man kann die Beendigung der Zersetzung an einem sicheren Zeichen erkennen und dieselbe beliebig herbeiführen.

Rautenberg (Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, 63) hat die obige Methode näher geprüft und sie mit den Resultaten der Schlössing'schen Methode verglichen. Er fand, dass die beschriebene Methode im Vergleich zu jenen von Schlössing und Boussingault constant einen Ammoniaküberschuss und zwar meistens einen sehr bedeutenden giebt.

Er findet den Grund dieses Ueberschusses mit Wahrscheinlichkeit darin, dass gewisse ursprünglich neutrale „Extractivstoffe“ des Rinderharns durch die Einwirkung der Alkalien in Producte saurer Natur übergeführt werden, und hält die Methode für Rinderharn nicht für anwendbar. Auf der anderen Seite liegt auch kein Beweis vor, dass durch das Schlössing'sche Verfahren sämmtliches Ammoniak ausgetrieben und gewonnen werde. In der 2. Auflage des Commentars zur preussischen Pharmacopoe habe ich (II, 77) nachgewiesen, dass bei gleichen Theilen Salmiak und Aetzkalk, also bei 2 At. Kalk, und Abdestilliren bis zur Trockne sich noch Salmiak unzersetzt im Rückstand befand. Bei dem Schlössing-schen Verfahren lässt sich auch die Probe nicht anstellen, denn bei stärkerem Erwärmen, was grundsätzlich vermieden wird, zersetzen sich auch Harnstoff und andere Körper *).

9. Freie Kohlensäure.

Man erhitzt eine gemessene Menge Harn in einer Kochflasche und saugt mittelst eines Aspirators einen Strom atmosphärischer Luft, der durch eine Glaubersalzkalkröhre gegangen ist, durch den stark erwärmten Harn und dann durch Barytwasser in eine Knieröhre.

Der gefällte kohlensaure Baryt wird mit heissem Wasser ausgewaschen und alkalimetrisch mit Normalsalpetersäure (S. 100) gemessen, oder in Salzsäure gelöst zur Trockne gebracht, und das Chlor mit Silber bestimmt (S. 341). Setzt man dem Harne einige Tropfen Essigsäure zu, dass er sauer reagirt, so wird alle Kohlensäure ausgetrieben.

10. Kali und Natron.

Eine gemessene Menge Harn wird mit Barytwasser vollkommen präcipitirt, filtrirt, dann mit kohlensaurem Ammoniak versetzt und wieder filtrirt. Das Filtrat wird zur Trockne eingedampft und unter Zusatz von salpetersaurem Ammoniak geglüht. Der Rückstand wird kochend mit Salzsäure ausgezogen, filtrirt, zur scharfen Trockne verdampft und in einer Platin- oder Porzellanschale das Gewicht der Chlormetalle bestimmt. Man löst in destillirten Wasser auf, setzt einige Tropfen chromsaures Kali hinzu und bestimmt durch $^1/_{10}$ Silberlösung das Chlor, was man am Eintreten der röthlichen Färbung erkennt. Aus dem Chlorgehalt und der Summe der beiden Chlormetalle bestimmt man nach Seite 392 das Kali und Natron. Die etwa übrig gebliebene kohlige Masse kann man im

*) Ein Versuch, das Ammoniak durch Fällung zu bestimmen, hat kein Resultat gegeben. Bittersalz und phosphorsaures Natron lassen sich ohne Fällung mischen. Es war also denkbar, dass man mit diesem Gemenge das Ammoniak aus einer neutralen Verbindung herausschlagen könnte. Ein Gemenge von Bittersalz, phosphorsaurem Natron und etwas Salmiak gab keinen Niederschlag. Es wurde nun doppelt kohlensaures Natron zugesetzt, wodurch sich die Flüssigkeit trübte, aber bald wieder aufhellte. Nach einiger Zeit hatten sich deutliche Krystalle von dem Tripelsalz abgesetzt, aber nicht vollständig, denn das Filtrat gab mit dem Nessler'schen Reagenz noch eine starke Fällung eines rothbraunen Niederschlags. Wurde zu dem Gemenge der drei Salze verdünntes Aetzkali gesetzt, so schied sich das Tripelsalz und Bittererdehydrat aus, aber auch hier war das Filtrat nicht frei von Ammoniak.

Tiegel noch einmal glühen, um sie einzuäschern, was jetzt viel leichter geschieht, um zu sehen, ob noch feuerbeständige Reste vorhanden sind.

Durch das Barytwasser wurde Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kalk, Bittererde und Eisenoxyd gefällt, durch das kohlensaure Ammoniak der überschüssige Baryt. Es konnten also im Filtrat nur die Salze der fixen Alkalien und des Ammoniaks vorhanden sein mit den organischen Stoffen, welche durch die spätere Glühung zerstört wurden.

Da die indirecte Analyse leicht Veranlassung zu grösseren Fehlern giebt, als die Schärfe der directen Ausmessung und Wägung eines Körpers, und da die Bestimmung des Natrons wegen des Kochsalzgenusses keinen Werth hat, so ist es zweckmässig, die Bestimmung des Kalis allein vorzunehmen, und dazu die Platinmethode oder die Weinsteinmethode (S. 144) zu wählen.

11. Harnzucker.

Man vermischt eine gemessene Menge Harn mit etwas Kalkmilch, verdünnt ihn zu seinem doppelten Volum und filtrirt. Das Filtrat kommt in die Blasebürette (Fig. 28, S. 21). In einer Porzellanschale löse man eine Portion weinsaures Kupferoxyd, welches für 0,5 oder 1 Grm. reinen Stärkezucker titrirt ist (S. 440), in Aetznatron auf, erhitze bis nahe zum Kochen und lasse nun den Harn hinzu, bis die bekannte Erscheinung der Entfärbung eingetreten ist. Das verbrauchte Volum Harn, welches wegen seiner Verdünnung nur der Hälfte natürlichen Harnes entspricht, enthält alsdann 0,5 oder 1 Grm. Zucker, wonach man den Procentgehalt berechnet.

12. Jod.

Dieser Körper kann nur im Harn enthalten sein, wenn er durch Arzneien, Bäder oder Einreibungen in den Körper gelangt ist. In den meisten Fällen genügt es die Gegenwart des Jods durch eine der vielen Methoden *) nachzuweisen, wenn man erkennen will, ob Jod überhaupt in den Körper gekommen sei, was bei Bädern und Einreibungen allein zweifelhaft sein könnte. Will man das Jod quantitativ bestimmen, so ist zu bemerken, dass es sich durch Eisenchlorid nicht ausscheiden lässt, da auch andere Stoffe im Harn das Eisenchlorid reduciren, wie die Harnsäure. Es ist am zweckmässigsten eine gemessene Menge Harn mit kohlensaurem Kali einzudampfen und durch Schmelzen die organischen Körper zu zerstören, den Rückstand mit Wasser auszuziehen und mit Eisenchlorid und Salzsäure zu destilliren. Im Destillat kann man dann das Jod durch Stärke und Zehntel oder Hundertstel unterschwefligsaures Natron bestimmen.

*) Das Jod kann ausgeschieden werden 1. durch Chlor, 2. Brom, 3. unterchlorigsaure Salze, 4. salpetrige Säure, 5. Eisenchlorid, und erkannt werden 1. durch Stärke, 2. durch Chloroform, 3. durch Schwefelkohlenstoff, 4. durch Benzin etc. Dies giebt allein 20 Methoden, das Jod nachzuweisen.

13. Summe der festen Bestandtheile.

Dieselbe lässt sich nicht durch Eindampfen im Wasserbade oder einem trocknen Luftstrome bestimmen, weil sich gegen Ende Harnstoff zersetzt, Ammoniak entweicht, ja unter Umständen sogar kohlensaures Ammoniak sublimirt. Neubauer (Fresen. Zeitschr. 1, 166) hat diese Frage erschöpfend behandelt, und zu Normalbestimmungen eine sehr mühsame Methode angewendet, wo das entweichende Ammoniak von Säuren aufgesammelt und durch Rückmessung alkalimetrisch bestimmt wird. Indem man es auf Harnstoff reducirte und dem übrigen Reste zufügte, erhielt man die Summe der Bestandtheile. Neubauer hat diese mühsame Arbeit unternommen, um die Beziehungen zum specifischen Gewichte des Harnes festzustellen, wodurch dann anderen die Mühe derselben Arbeit erspart bleibt, weil man aus dem specifischen Gewichte die Summe der festen Bestandtheile berechnen kann. Er fand nun übereinstimmend mit einer früheren Arbeit von Häser, dass wenn man das specifische Gewicht des Harnes auf 4 Decimalen bestimmt, die drei letzten Decimalen mit 0,233 multiplicirt annähernd die Summe der Bestandtheile in 1000 Theilen geben. Wäre zum Beispiel das specif. Gew. = 0,0160 gefunden worden, so würden die drei letzten Ziffern als Ganze genommen und mit 0,233 multiplicirt die Summe geben: $160 \times 0{,}233 = 37{,}28$. Der Versuch hatte 37,4 gegeben, oder 3,74 Proc. Für das specifische Gewicht 1,0137 wäre $137 \times 0{,}233 = 31{,}92$; der Versuch hatte 32,55 gegeben.

Da sich aus der Summe der Bestandtheile medicinisch nicht viel machen lässt, und wissenschaftlich noch weniger, so dürfte man sich bei diesem einfachen Verfahren beruhigen.

14. Specifisches Gewicht.

Auf einer guten Wage bringt man ein leeres Glas von genügendem Inhalt ins Gleichgewicht, das Glas links, das Gleichgewicht rechts. Man lässt nun die mit Harn bis an die Marke gefüllte 100 CC. Pipette in das leere Glas auslaufen und bestimmt das Gewicht in Grammen. Das Komma um zwei Stellen links gerückt, giebt das specifische Gewicht.

Man kann natürlich auch jede andere gute Pipette anwenden. Eine gute empfindliche Spindel mit dünner Senkröhre und dickem Körper giebt am einfachsten eine genügend scharfe Angabe.

15. Harnsedimente.

a. Freie Harnsäure.

Das Bestimmen des Gewichtes eines solchen Sedimentes ist misslich. Man bestimmt am einfachsten die Harnsäure selbst. Man löst den Niederschlag in wenig heissem Aetzkali, verdünnt bis zu 300 CC., nimmt 50 oder 100 CC. heraus, versetzt sie mit viel Wasser und überschüssiger Schwefelsäure und bestimmt die Harnsäure mit Chamäleon (Seite 636).

b. Enthält dieser Niederschlag saures harnsaures Natron, so reagirt seine Asche alkalisch. Man trennt das Sediment durch Abgiessen der Flüssigkeit, glüht und verwandelt in Asche. Diese löst man in Wasser, filtrirt, wenn sich die Lösung nicht klar abgiessen lässt, und bestimmt die Alkalität mit Normalsalpetersäure und Kali.

c. Kleesaurer Kalk.

Wenn das Sediment sich in verdünntem Aetzkali nicht löst, so ist es keine Harnsäure. Nach dem Auswaschen giesst man reine Schwefelsäure hinzu, löst, verdünnt mit Wasser und bestimmt die Kleesäure mit Chamäleon (S. 182). Aus einem anderen Theile stellt man durch Glühen hohlensauren Kalk dar, befeuchtet ihn mit Wasser und prüft, ob er alkalisch reagirt. Im Falle dies stattfindet, zieht man ihn mit Wasser aus und bestimmt den Rest wie kohlensauren Kalk mit Normalsalpetersäure und Kali.

d. Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

Wenn man die Natur des Absatzes durch Reactionen erkannt hat, so genügt es die Phosphorsäure zu bestimmen. Das Tripelsalz ist sehr leicht in Essigsäure löslich, und kann aus der filtrirten Lösung durch Ammoniak wieder gefällt werden. Man hat alsdann die Wahl, diesen ausgewaschenen Niederschlag nach dem Verbrennen durch Gewicht zu bestimmen oder die Phosphorsäure mit $^3/_{10}$ Bleilösung (S. 424) oder essigsaurer Uranlösung zu bestimmen (vgl. S. 422).

Sollte gleichzeitig Kalk vorhanden sein, so kann dieser durch Kleesäure in essigsaurer Lösung gefällt und durch Chamäleon bestimmt werden; aus dem Filtrat vom kleesauren Kalk kann die Bittererde mit Ammoniak als Tripelsalz gefällt und nach dem Auswaschen bestimmt werden.

e. Harnsaures Ammoniak.

Das Ammoniak kann man durch eine Destillation mit Aetzkali, Auffangen des Destillats in einer gemessenen Menge Normalsalpetersäure (S. 96) und Rückwärtsbestimmen der noch nicht gesättigten Salpetersäure bestimmen; die Harnsäure in der der Destillation unterworfenen Flüssigkeit durch Verdünnen, Uebersättigen mit Schwefelsäure und Bestimmen der Harnsäure mit Chamäleon (s. oben Nr. 6).

§. 226. Indigo.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
143. Indigo . . .	?	?	7,415 Grm.	0,07415 Grm.

1 Grm. Indig = 0,742 Grm. Eisen,
1 „ Eisen = 1,348 „ Indig.

Die Bestimmung des Indigos auf seinen Handelswerth ist eine rein technische Operation ohne alle wissenschaftliche Ansprüche. Sie entspricht aber vollkommen ihrem Zwecke, indem sie das Quantum desjenigen Stoffes vergleichsweise angiebt, welcher in der Technik allein Bedeutung hat, nämlich des blauen Farbestoffs. Alle bis jetzt angewendeten und die vorliegende von mir angegebene Methode *) beruhen auf Entfärbung des Indigs durch Zerstörung desselben. Meistens zersetzt man den Indig durch Chlor; bei Chamäleon geschieht es mit Sauerstoff. Dies ist jedoch ganz gleichgültig und es kommt nur darauf an, welche Methode am leichtesten zu guten, unter sich übereinstimmenden Resultaten führt.

Tröpfelt man in eine schwefelsaure Indiglösung von bedeutender Verdünnung Chamäleonlösung, so bemerkt man im ersten Augenblicke wegen der Intensität der Farbe keine Veränderung, allmälig aber geht die blaue Farbe in die grüne über und diese wird heller, indem sich ein brauner Ton beimengt; lässt man nun Chamäleon unter beständigem Umschwenken tropfenweise hineinfallen, so verschwindet mit einem Male der letzte Stich von Grün, und ein schmutziges Gelb, bei grösserer Concentration ein schwaches Braun, ist an die Stelle getreten. Die Operation ist nun vollendet. Giebt man mehr Chamäleon hinzu, so wird die Farbe noch eine Zeit lang heller, allein die rothe Farbe des Chamäleons tritt noch lange nicht ein, weil die aus dem Indig entstandenen organischen Körper noch viel Chamäleon zerstören können, ohne selbst merkbare Erscheinungen darzubieten. Man hat also bei dieser Operation das Verschwinden der blauen und grünen Tinte, nicht aber das Eintreten der rothen Farbe des Chamäleons abzuwarten. Und darin liegt auch die

*) Dingler's polytechn. Journal, 132, 363.

Richtigkeit des Schlusses, dass die Färbekraft des Indigs proportional sei der zu seiner Zerstörung nöthigen Menge Chamäleonlösung, weil nur der Farbestoff zerstört wird. Um eine solche Bestimmung auf absolutes Maass zurückzuführen, hat man nur noch nachträglich den Titer der Chamäleonlösung mit metallischem Eisen oder Kleesäure zu bestimmen.

Es tritt jedoch bei allen diesen auf Zerstörung der Farbe gerichteten Erscheinungen eine Schwierigkeit ein, welche den Resultaten eine gewisse Unsicherheit und Willkürlichkeit giebt. Der Farbestoff ist allerdings der zerstörbarste Theil des Gemenges, allein bei nicht vollständiger Durchdringung beider Flüssigkeiten wirkt sowohl das Chlor als das Chamäleon auch auf andere Stoffe, mit denen es in Berührung kommt. Bei starkem Schütteln während des Mengens braucht man weniger Entfärbungsmittel, als wenn man schwach schüttelt, weil im letzteren Falle vor vollständiger Zerstörung des Farbestoffs auch andere Stoffe angegriffen werden, und sogar der entfärbte Farbestoff weiter gechlort und oxydirt wird.

Von einer schwefelsauren Indiglösung wurden 50 CC. herauspipettirt und unter starkem Schütteln mit Chlorwasser, welches aus einer Bürette ausfloss, gemengt. Es waren 46,7 CC. Chlorwasser gebraucht worden. Es wurden nun wieder 50 CC. derselben Indiglösung genommen und 46,7 CC. Chlorwasser hinzugelassen, dann das Glas verschlossen hingestellt und erst nach einigen Minuten umgerüttelt. Die Flüssigkeit war jetzt noch ganz blau, und um sie wie die erste Probe zu entfärben, mussten noch 10,8 CC. Chlorwasser hinzugelassen werden. Es ist klar, dass man bei verschiedener Manipulation des Mischens jede Zahl zwischen 46,7 und 57,5 CC. hätte erhalten können, und bei noch langsamerem Mischen weit über 57,5 CC. hinaus. Es muss deshalb bei allen derartigen Versuchen eine ganz gleiche Manipulation beobachtet werden, und bei den noch immer verschiedenen Zahlen ist offenbar die niedrigste der Wahrheit am nächsten. Es bleibt aber immer die Entfärbungsmethode bei Indigo eine der am wenigsten sicheren maassanalytischen Methoden und dürfte auch nicht leicht gründlich verbessert werden können, ausser wenn man einen Stoff entdeckte, welcher nur den blauen Farbestoff veränderte, wozu wenig Hoffnung vorhanden ist.

Der zu prüfende Indig muss unter allen Umständen in schwefelsaurer Lösung sein. Der im Wasser vertheilte Indig giebt gar keine deutlich wahrnehmbare Farbenveränderungen und erfordert viel mehr Entfärbungsmittel als der wirklich in Lösung befindliche.

Von einer schwefelsauren Indiglösung, welche 1 Grm. Indig im Liter enthielt, wurden 50 CC. durch 46,7 CC. Chlorwasser entfärbt.

Als 1 Grm. Indig in 1 Liter Wasser fein aufgeschlämmt war, konnten zu 50 CC. frisch geschüttelter Flüssigkeit 94 CC. Chlorwasser zugegeben werden, und noch erschien die Flüssigkeit trüb blau. Sie roch durchdringend nach Chlor und war noch nicht entfärbt. Chamäleon wirkt

besser; es entfärbt auch suspendirten Indig vollständig, allein es geht eine weit grössere Menge darauf.

Es ist deshalb die vollständige Aufschliessung des Indigs in Schwefelsäure die erste unerlässliche Bedingung, und ob diese von den früheren Bearbeitern dieser Probe überall vollkommen erreicht worden sei, finde ich nirgendwo deutlich ausgesprochen. Es ist bekannt, dass, wenn man noch so fein gepulverten Indig mit Schwefelsäure behandelt, nach dem Verdünnen mit Wasser sich immer ein ungelöster Rest vorfindet, der sich im Glase absetzt oder auf dem Filtrum bleibt. Bei ungleicher Feinheit des Pulvers ist dieser Umstand allein schon hinreichend, die ganze Methode unsicher zu machen, denn der nicht gelöste Theil entgeht gänzlich der Chlorwirkung. Um eine vollständige Vertheilung des Indigs zu erhalten, hat man den Indig in einem Mörser mit Schwefelsäure abgerieben. Dies ist jedoch nicht genügend, denn ausserdem, dass die Schwefelsäure durch Wasseranziehung ihre lösende Kraft bald verliert, drückt sich der Indig auch durch das Pistill fest auf den Boden des Mörsers auf und entgeht durch seine schlüpfrige Consistenz ganz der Vertheilung. Spült man einen solchen Mörser mit Wasser aus, so bleiben die festgedrückten Theile am Boden sitzen und geben bei künstlicher Ablösung mit der Fahne einer Feder eine trübe Lösung.

Um den Indig vollständig mit der Schwefelsäure in Berührung zu bringen und bei abgehaltenem Luftzutritt beliebig lange zerdrücken zu können, bedient man sich mit dem besten Erfolge der folgenden Methode.

Man wägt 1 Grm. feingepulverten getrockneten Indig genau ab, bringt ihn in ein mit Glasstopfen gut verschliessbares, etwa 4 Unzen haltendes Glas, worin sich 60 bis 80 Grm. gekörnte Granaten befinden. Diese Steine werden in Böhmen aus dem Granatfels herausgemahlen und zum Tariren verwendet. Man kann sie pfundweise von Batka, oder Alois Kreidl, in Prag zu sehr billigem Preise erhalten. Man vertheilt das Indigpulver erst trocken durch kräftiges Umschütteln und giebt dann 12 bis 15 Grm. concentrirte Schwefelsäure, was gemessen 7 bis 8 CC. ausmacht, hinzu. Man setzt nun den Glasstopfen fest auf und schüttelt kräftig mit den Granaten um. Es findet dadurch die vollständigste Vertheilung statt, und wenn man das Glas 6 bis 8 Stunden bei dann und wann wiederholtem Schütteln an einen mildwarmen Platz stellt, so ist eine vollständige Auflösung erfolgt. Man öffnet nun die Flasche, füllt sie halb mit Wasser und giesst nach gehörigem Umschwenken in eine Literflasche ab. Die Granaten verhindern hier die augenblickliche Vermischung von Schwefelsäure und Wasser und dadurch auch die zu starke Erhitzung des Glasbodens. Es ist dabei nie eine Flasche gesprungen. Durch öfteres Auswaschen der Granaten bleiben dieselben bald von allem Indig befreit zurück. Die Literflasche füllt man bis an die Marke an und vermischt das Gemenge gehörig. Man hat nun 1 Grm. Indig in 1 Liter gleichmässig vertheilt und gelöst. Von dieser Flüssigkeit pipet-

tirt man 100 CC. in ein anderes geräumiges Glas, verdünnt mit 300 bis 400 CC. Wasser und giebt dann das Chamäleon tropfenweise unter beständigem Umschütteln hinzu. Die Farbe der Flüssigkeit geht bald in Grün und Braun über. Sobald der letzte Rest von Grün verschwunden ist, liest man die verbrauchte Chamäleonlösung ab. Man hat Substanz genug, um den Versuch noch neunmal zu wiederholen, wird es aber nur noch einmal thun müssen. Geben beide Versuche übereinstimmende Zahlen, so kann man den Versuch als beendigt ansehen und aufs Ganze schliessen. Man erhält niemals gleichbleibende Zahlen, wenn man ungeich verdünnt. Die verdünnteste Lösung erfordert am wenigsten Chamäleon, weil in der concentrirteren das Chamäleon örtlich auch mit anderen Stoffen in Wechselwirkung tritt und vernichtet wird, ehe es mit fernerem Farbestoffe zusammenkommt. Verdünnung wirkt also genau so, wie starkes Umschütteln.

Um die Anwendbarkeit der Methode praktisch zu versuchen, verschaffte ich mir von einem hiesigen Handelshause fünf Indigproben, welche als folgende bezeichnet waren:

Nr. 1. Java, sehr fein,
„ 2. Bengal, sehr fein,
„ 3. Caraque, gering von Ansehen,
„ 4. Madras, mittelmässig von Ansehen,
„ 5. Kurpah, mittelmässig;

dazu kam

„ 6. ein gestohlener Indig, Gegenstand einer Criminaluntersuchung,
„ 7. Indig, von welchem Nr. 6 muthmaasslich gestohlen war und deren Identität nachgewiesen werden sollte.

Alle Sorten wurden fein zerrieben zu $^1/_2$ Grm. in Gläser gebracht und mit Granaten geschüttelt, dann in jede Flasche 5 CC. concentrirte Schwefelsäure pipettirt und tüchtig geschüttelt. Die Gläser wurden an einen warmen Ort gestellt und nach 5 Stunden der Reihe nach vorgenommen, zu 1 Liter verdünnt, daraus 50 CC. herausgenommen und mit demselben Chamäleon entfärbt.

Nr. 1. Java 50 CC. erforderten Chamäleon:

1. 3,25 CC.
2. 3,15 „
100 CC.: 3. 6,4 „

folglich 1000 CC. = 64 CC. Chamäleon.

Nr. 2. Bengal.

50 CC. Lösung = 1. 3,2 CC. Chamäleon.
2. 3,2 „ „
3. 3,2 „ „

1000 CC. = 64 CC. Chamäleon.

Nr. 3. Caraque.

50 CC. = 1. 1,8 CC. Chamäleon
2. 1,75 „ „
3. 1,7 „ „

Mittel 1,75 CC. per 1 Liter = 35 CC.

Nr. 4. Madras.

50 CC. = 1. 2,45 CC. Chamäleon
2. 2,5 „ „
3. 2,5 „ „
4. 2,5 „ „

Mehrzahl 2,5 CC.; per 1 Liter = 50 CC.

Nr. 5. Kurpah.

50 CC. = 1. 2,6 CC. Chamäleon
2. 2,5 „ „
3. 2,6 „ „
4. 2,6 „ „

Mehrzahl 2,6 CC.; per 1 Liter = 52 CC. Chamäleon.

Nr. 6. Entwendeter Indig.

50 CC. = 1. 3 CC. Chamäleon
2. 3 „ „
3. 3 „ „

der 1 Liter = 60 CC.

Nr. 7. Vergleichsindig zu Nr. 6.

50 CC. = 1. 3 CC. Chamäleon
2. 3 „ „
3. 3,05 „ „

Mehrzahl 3 CC.; per 1 Liter = 60 CC.

Der Titer des Chamäleons war 24,5 CC. für $^1/_4$ Grm. Eisen = 98 CC. per 1 Grm.

Berechnet man darauf die einzelnen gewonnenen Resultate, so ist 1 Grm. Indig:

von Nr. 1. = 0,653 Grm. metall. Eisen
„ 2. = 0,653 „ „ „
„ 3. = 0,357 „ „ „
„ 4. = 0,510 „ „ „
„ 5. = 0,530 „ „ „
„ 6. = 0,612 „ „ „
„ 7. = 0,612 „ „ „

Später erhielt ich von Hrn. Prof. Heinrich Rose eine Probe von reinem Indig, welchen derselbe durch Reduction und Oxydation bereitet hatte. Es war mir nun möglich, die obigen nur vergleichbaren Resultate

auf einen reinen Indig, wenigstens so rein, als man ihn auf diesem Wege darstellen konnte, zu beziehen.

0,571 Grm. über Chlorcalcium getrockneter Indig wurden in der beschriebenen Weise aufgelöst, zu 500 CC. verdünnt, davon 100 CC. herausgenommen und mit Chamäleon entfärbt. Es wurden erfordert

1. 8,2 CC. Chamäleon
2. 8,2 „ „

im Ganzen also 5 mal 8,2 = 41 CC. Chamäleon, dessen Titer war 27 CC. = 5 CC. Normalkleesäure. Diese 41 CC. sind also = 7,5926 CC. Normalkleesäure, welche selbst der angewendeten Menge von 0,571 Grm. reinem Indig entsprechen.

Es ist demnach 1 CC. Normalkleesäure $= \frac{0,571}{7,5653} = 0,0752$ Grm. Indig.

Nun ist aber auch 1 CC. Normalkleesäure = 0,056 Grm. metallischem Eisen, folglich 0,056 Grm. metall. Eisen = 0,0752 Grm. Indig, und daraus 1 Grm. reiner Indig $= \frac{0,056}{0,0752} = 0,745$ Grm. reinem Eisen.

Es ist nun möglich, die obigen Resultate auf Procente reinen Indigs zu berechnen. Nr. 1. enthält z. B. $\frac{0,653 \cdot 100}{0,745} = 87,65$ Proc.

Demnach enthält

1. Java . . . . . 87,65 Proc.
2. Bengal . . . . 87,65 „
3. Caraque . . . 48 „
4. Madras . . . 68,46 „
5. Kurpah . . . 71,14 „
6. . . . . 82,15 „
7. . . . . 82,15 „

Von den anderen Methoden, den Indig auf ein bestimmtes, vergleichbares Maass zurückzuführen, ist jene von Bolley (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 119, Seite 114) zu erwähnen. Er zerstört den Indig durch eine titrirte Lösung von chlorsaurem Kali, welche er der erhitzten, mit Salzsäure versetzten Indiglösung zufügt. Da sich hierbei Chlor entwickeln muss, welches dann den Indig zerstört, so sind die Erscheinungen dieselben, wie bei Anwendung von Chlorwasser. Nur erlaubt das chlorsaure Kali, wegen seiner bestimmten Zusammensetzung und sonstigen physischen Eigenschaften, die Menge des Chlors immer zu wissen. Ein Nachtheil ist, dass verdünntes chlorsaures Kali nur in der Wärme oder Siedhitze den Indig zerstört, was Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur thut.

Schlummberger (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 84, S. 369) titrirt seine Chlorkalklösung mit reinem Indig, den er durch Oxydation

einer Indigküpe an der Luft dargestellt hat. Indem er diesen Indig als rein = 100 Proc. annimmt und danach seine Chlorkalklösung abliest, kann er den Verbrauch derselben Chlorkalklösung bei anderen Indigsorten auf reinen Indig berechnen. Da die Chlorkalklösung nicht haltbar ist, so erfordert jeder Versuch nach längerer Zeit eine neue Titrirung mit reinem Indig, welcher ein schwierig herzustellender und theurer Körper ist.

Penny (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 128, Seite 208) wendet saures chromsaures Kali und Salzsäure zur Entfärbung des Indigs an. Da sich durch Wechselwirkung dieser Stoffe ebenfalls Chlor bildet, so tritt diese Methode in die Reihe der mit Chlor arbeitenden. Sie gehört mit zu den besten, da das saure chromsaure Kali seinen Titer behält, die Lösung auch zu anderen Arbeiten der Maassanalyse dienlich ist und mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Indig wirkt, was es vor dem chlorsauren Kali voraus hat. Dass das gebildete Chromoxydsalz eine grünliche Farbe hat, ist ein Nachtheil, welcher das Erkennen erschwert.

Alle Chlormethoden haben die Eigenthümlichkeit des Nachbleichens. Schwach grüne Flüssigkeiten verlieren nach einiger Zeit den Rest der grünen Farbe und erscheinen dann ganz gebleicht; stark nach Chlor riechende Flüssigkeiten sind anfangs noch grün gefärbt. Setzt man einer eben entfärbten Probe frische Indiglösung zu, so wird sie nicht sogleich blau gefärbt, sondern eine namhafte Menge des neuen Zusatzes wird noch entfärbt.

Opium, Morphium.

§. 227. Die Versuche, das Morphium, als den wichtigsten Bestandtheil des Opiums, der Bürette zu unterwerfen, haben kein befriedigendes Resultat gegeben. Die desfallsigen Versuche sind von Kieffer angestellt und in den Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. 103, S. 271) mitgetheilt. Ich habe dieselben wiederholt, und zum Theil sehr abweichende Resultate erhalten.

Bei dem Morphium sind es zwei Eigenschaften gewesen, auf welche sich die einzuschlagenden Methoden gründen sollten: seine Alkalität und seine Zerstörbarkeit durch oxydirende Körper.

Die Alkalität des Morphiums ist so schwach und sein Atomgewicht so hoch, dass von dieser Eigenschaft kein wesentlicher Nutzen gezogen werden konnte. Nach der Formel würde 1 CC. Normalsäure 0,303 Grm. krystallisirtes Morphium vorstellen, und ein ganzes Gramm Morphium würde nur 3,3 CC. Normalsäure darstellen. Bei einem dieserhalb angestellten Versuche wurde 0,1 Grm. Morphium in 10 CC. Normalsalzsäure

gelöst und dagegen 9,7 CC. Normalkali gebraucht, wonach 0,1 Grm. krystallisirtes Morphium = 0,3 CC. Normalsäure ist. Ebenso wurde 1 Grm. Morphium in 10 CC. Normalkleesäure gelöst, und 6,8 CC. Normalkali dagegen gebraucht, wonach 1 Grm. Morphium = 3,2 CC. Normalsäure zu stehen käme, was mit der Voraussetzung ziemlich stimmte. Es wäre aber dann die Morphiumbestimmung von allen alkalimetrischen Proben die am wenigsten genaue, weil das Atomgewicht das höchste ist, Uebrigens sieht man den Farbenwechsel mit kohlensäurefreiem Alkali ganz deutlich, und es wäre mit sehr fein getheilten und engen Büretten ein ziemlicher Grad von Genauigkeit zu erreichen.

Einem anderen Gedanken, das Morphium in seinen neutralen Salzen durch seine Wirkung auf Kupferoxyd-Ammoniak zu bestimmen, hat Kieffer keine weitere Folge gegeben, indem, wenn einmal das Morphium als ein reines Salz oder als solches rein dargestellt ist, seiner Wägung auch kein Hinderniss entgegensteht.

Eine andere Reihe von Methoden, das Morphium zu bestimmen, gründet sich auf dessen Oxydirbarkeit durch Sauerstoff abgebende Körper. Das Morphium entfärbt in saurer Lösung die Chamäleonlösung, anfangs rasch, gegen Ende immer langsamer, so dass man die Vollendung der Zersetzung gar nicht mehr beurtheilen kann.

Jodsäure wird von Morphium mit Ausscheidung von Jod zersetzt. Man kann jedoch das Jod mit keinem der bekannten Mittel bestimmen, weil alle reducirenden Körper auch aus der überschüssigen Jodsäure Jod ausscheiden. Nebenbei gesagt ist ein Gemenge von jodsaurem Kali, Schwefelsäure und Stärkelösung das empfindlichste Reagenz für alle reducirenden Wirkungen, indem schweflige Säure, unterschweflige Säure, sogar Salzsäure damit die blaue Jodstärkereaction hervorbringen.

Ein Agens, womit Kieffer eine Reihe von Versuchen anstellte, ist das Kaliumeisencyanid. Auch dieses Salz wird vom Morphium in seiner alkalischen Lösung zersetzt, und Kieffer glaubte zu finden, dass sich gleiche Atome beider Körper zersetzen und dass die Wirkung augenblicklich wäre. Wenn sich dieses bestätigte, so war darin eine Bestimmung des Morphiums durch Restanalyse gegeben, indem das Kaliumeisencyanid sehr leicht durch Jodkalium und Zinkvitriol in eine äquivalente Menge Jod übergeführt und dieses durch Stärke und unterschwefligsaures Natron bestimmt werden konnte. Meine Versuche gaben kein günstiges Resultat. Der Anfang der Zersetzung ist zwar augenblicklich, so dass man bald gebildetes Blutlaugensalz nachweisen kann, allein das Ende hängt von der Menge des zugesetzten Kaliumeisencyanids, der Zeit und Erwärmung ab. Vor allen Dingen mussten gleiche Mengen Morphium mit ungleicher Behandlung doch gleiche Resultate geben, wenn die Methode eine Zukunft haben sollte. Es wurde deshalb 1 Grm. krystallisirtes Morphium in verdünnter Kalilösung gelöst, dann mit Zehntel-Kaliumeisencyanidlösung (32,933 Grm. im Liter) versetzt, schwach mit Salzsäure übersättigt, Jod-

kalium und Zinkvitriol (oder auch Jodzink allein) zugesetzt und dann das freigewordene Jod mit einer $^2/_{10}$ unterschwefligsauren Natronlösung (24,8 Grm. im Liter, s. S. 242 u. 281), welches der Kaliumeisencyanidlösung an Volum äquivalent ist, bestimmt. Wurden die Cubikcentimeter unterschwefligsaure Natronlösung von den Cubikcentimetern der Kaliumeisencyanidlösung abgezogen, so erhielt man die Menge der durch das Morphium zersetzten Lösung des letzteren Salzes. Für 10 CC. obiger Morphiumlösung, welche genau 0,1 Grm. Morphium enthält, wurden die Zahlen 3,7; 4,5; 5,7 und bei Erwärmung sogar 13,1 und 15,3 erhalten. Gleich nach dem Zusatz des Kaliumeisencyanids konnte man durch Jodzink und Stärke die Gegenwart dieses Salzes selbst bei kleinen Zusätzen nachweisen; durch Stehenlassen oder Erwärmen verschwand die Reaction wieder. Nimmt man den Ueberschuss des Kaliumeisencyanids zu gross, so leidet die Genauigkeit schon darunter, dass es eine Restanalyse ist, und dennoch werden die Resultate nicht gleich, was die erste Bedingung der Richtigkeit wäre. Es müsste deshalb die Wirkung des Kaliumeisencyanids auf Morphium als unsicher aufgegeben werden.

Da sich der Salzsäuregehalt des salzsauren Morphiums sehr scharf durch Silberlösung bestimmen lässt, so wurde noch ein Versuch angestellt, durch Bestimmung des Chlors die Menge des Morphiums zu finden.

0,3 Grm. reines salzsaures Morphium erforderte bis zur Erscheinung der rothen Farbe des chromsauren Silberoxyds genau 8 CC. Zehntelsilberlösung. Diese sind $= 8 \times 0{,}003646 = 0{,}029168$ Grm. Salzsäure, und dies macht nach der Proportion:

0,3 : 0,029168 = 100 : 9,722 Proc. Salzsäure im salzsauren Morphium.

Die Formel $C_{34}H_{19}NO_6 + ClH + 6\,Aq. = 375{,}46$ giebt $\frac{36{,}46 : 100}{375{,}46}$ = 9,73 Proc. Salzsäure, was mit der gefundenen Zahl sehr gut stimmt.

Es wurde nun 0,1 Grm. Morphium in verdünnter Salzsäure gelöst und in einer Porzellanschale bei milder Ofenwärme zur Trockne gebracht. Es blieb ein firnissartiger fester Körper zurück. Bei seiner Lösung in destillirtem Wasser zeigte er eine etwas saure Reaction. Es wurden ihm einige Tropfen einer Lösung von doppelt kohlensaurem Natron zugesetzt; und mit chromsaurem Kali und Zehntel-Silberlösung das Chlor gefällt. Es wurden gerade 5 CC. gebraucht.

0,2 Grm. Morphium in gleicher Art behandelt erforderten 9 CC. Zehntel-Silberlösung. Man ersieht daraus, dass die Resultate bei Weitem nicht so genau mit einander stimmen, als es die sehr scharfe Silbermethode zulässt. Der Grund davon liegt darin, dass es nicht thunlich, das Morphium durch Abdampfen in den Zustand des neutralen Salzes überzuführen. Die ungleiche Menge dabei bleibender Salzsäure hängt von der angewendeten Wärme ab. Auch geben die Zahlen ein zu starkes Resultat.

Nach der Formel $C_{34}H_{19}NO_6 + 2\,Aq. = 303$ entspricht jedes Cubikcentimeter Zehntel-Silberlösung einem zehntausendtel Atom oder

0,0303 Grm. krystallisirtem Morphium. Der erste Versuch giebt 0,1515 Grm. Morphium statt 0,1 Grm., der zweite 0,2727 Grm. statt 0,2 Grm. Die deutlich saure Reaction des Rückstandes erklärt dies zur Genüge. Hätten die Zahlen unter sich gestimmt, so hätte sich ein empirisches Verhältniss feststellen lassen. Da aber dies so wenig, als das richtige atomistische Verhältniss eintraf, so musste die Sache fallen gelassen und bis auf bessere Zeiten zurückgelegt werden.

Seifen.

§. 228. Bei Bestimmung der Zusammensetzung der Seifen kommt es wesentlich auf die Menge

1. der Fettsäuren,
2. des Alkalis,
3. des Wassergehaltes und fremder Stoffe an.

Man schabe die Seife auf einem Querschnitt des Stückes, so dass man gleichviel von der etwas trockneren Rinde und dem feuchteren Inneren bekommt und wäge davon 10 Grm. ab. Man trockne dieselbe auf einer Papierkapsel, bis zwei hintereinander folgende Wägungen gleiches Gewicht geben, wobei man eine Temperatur von 110 bis 120° C. anwenden kann. Durch den Gewichtsverlust erhält man den Wassergehalt.

Man löse die Seife in einer Porzellanschale in destillirtem Wasser auf, dass sie eine ganz dünne Flüssigkeit gebe. Man lasse jetzt Normalsalpetersäure zuletzt tropfenweise zufliessen, bis die Flüssigkeit auf blaues Lackmuspapier einen schwachrothen Fleck macht. Dadurch ist die Menge des Alkalis direct bestimmt.

Die heisse Flüssigkeit lasse man eine Zeit lang kochen, bis die erst trübe Flüssigkeit durch Ausscheidung der Fettsäure-Kügelchen klar geworden ist, und lasse erkalten. Die Fettsäuren schwimmen obenauf, als eine feste Schicht. Man lasse die unterstehende Flüssigkeit in eine Porzellanschale fliessen und wasche mit kaltem Wasser ab. Die Fettsäuren schmelze man bei einer Temperatur von 110 bis 120° C. in der Porzellanschale, bis sie ganz klar erscheinen und keine Wasserdämpfe mehr ausgeben. Hat man die Schale vorher gewogen, so wäge man sie mit den Fettsäuren wieder, und erhält durch Abzug des Gewichtes der Schale die Menge der Fettsäuren.

Sehr zweckmässig ist es nach der Bestimmung des Alkalis der heissen Flüssigkeit eine gewogene Menge Wachs, etwa das Doppelte der Seife, zuzusetzen, durch Schmelzen die Fettsäuren zu vereinigen und dann erstarren zu lassen. Es lassen sich dann die Fettmassen zusammenhängend herausnehmen und in einer kleineren Schale durch Schmelzen bei 120° und Abzug des zugesetzten Wachses bestimmen.

Es genügt übrigens, ohne den Wassergehalt zu bestimmen, was auch am wenigsten sicher ist, weil das vollständige Austrocknen der Seifen schwerer ist, als es scheint, die gewogene Seife sogleich zu lösen, das Alkali mit Normalsäure, die Fettsäuren durch Ausscheidung zu bestimmen, und den Rest als Wasser und Unreinigkeiten zu berechnen.

Gewöhnlich ist über die Natur des Alkalis kein Zweifel. Man kann jedoch aus der salpetersauren Flüssigkeit, welche von den Fettsäuren abgegossen wurde, das Kali bestimmen. Man dampft die Flüssigkeit mit doppelt-weinsteinsaurem Natron im Wasserbade zur Trockne ein, und wäscht die zerriebene Masse mit kalt gesättigter Weinsteinlösung aus. Den ausgewaschenen Weinstein titrirt man mit Normal-Alkali (S. 144). Ist kein Kali vorhanden gewesen, so löst sich alles in der Weinsteinlösung auf.

Es kann nun noch die Frage gestellt werden, ob die Seife freies kohlensaures Natron enthalte. Um dies zu finden, löse man eine gewogene Menge (10 Grm.) Seife in starkem Weingeist. Löst Alles sich zu einer klaren Flüssigkeit, so ist kein kohlensaures Natron vorhanden gewesen. Bleibt ein Rest ungelöst, so bringt man denselben auf ein Filtrum, wäscht mit Weingeist aus, wobei man den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt hält. Zuletzt setzt man ein anderes Glas unter und wäscht mit heissem Wasser aus. Die durchgelaufene Flüssigkeit mit Normalsäure gemessen giebt die Menge des kohlensauren Alkalis.

Gerbesäure, Tannin.

§. 229. Viele Pflanzen enthalten schwach saure Körper, welche die Eigenschaft mit einander gemein haben, thierische Häute zu gerben, d. h. sich damit in einer der Haut ähnlichen, aber nach dem Trocknen biegsamen und der Fäulniss in der Nässe widerstehenden Masse, dem Leder, zu vereinigen; sie werden deshalb Gerbesäure, Tannin, genannt. Sie haben einen herben zusammenziehenden Geschmack, röthen Lackmuspapier schwach und fällen Leim aus seinen Auflösungen. Diese Körper sind sehr unter einander verschieden, wenn sie in verschiedenen Pflanzen vorkommen. Sie geben mit vielen Metallsalzen Niederschläge und unter diesen ist der mit Eisenoxyd der bezeichnendste. Viele geben damit schwarze, andere grüne oder graue Niederschläge, und man hat eisenbläunenden und eisengrünenden Gerbstoff unterschieden, was jedoch nicht viel besagen will. Die Niederschläge müssen überhaupt in neutraler oder schwach alkalischer (durch doppelt kohlensaures Natron) Lösung beurtheilt werden.

Man hat eine grosse Menge Bestimmungsmethoden vorgeschlagen,

von denen aber keine einzige den Bedürfnissen entspricht. Ueberhaupt geben die Gerbesäuren mit einer sehr grossen Anzahl von Körpern, namentlich mit fast allen Metallsalzen, Niederschläge, die aber auch mit denselben Metallsalzen von anderen Körpern entstehen. Es müssen deshalb solche gewählt werden, welche mit denen mit Gerbesäure vorkommenden Stoffen keine Niederschläge geben.

Eine kritische Beurtheilung der bis jetzt in Vorschlag gebrachten Bestimmungsmethoden findet sich in Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie 7, 130, aber auch mit dem Ergebniss, dass keine Methode dem Bedürfnisse nach Genauigkeit und leichter Ausführbarkeit entspricht.

Eine eigenthümliche Schwierigkeit liegt darin, dass man keine reine Titersubstanz hat. Die eigentliche Gerbesäure, warum es sich handelt, ist die in der Eichenrinde enthaltene, und ob dieselbe mit jener aus den Galläpfeln gleich sei, ist nicht ermittelt, und auch schwer festzustellen, weil sich aus Eichenrinde kein Gerbestoff wie aus Galläpfeln darstellen lässt. Aber auch das aus Galläpfeln dargestellte Tannin ist nichts als der Verdampfungsrest eines ätherisch-weingeistigen Auszuges, und da in diesem Lösungsmittel auch Gallussäure löslich ist, und ein Trennungsmittel beider Körper nicht bekannt ist, so bleibt kein anderer Ausweg, als das nach guten Methoden dargestellte Tannin.

Die meisten empfohlenen Methoden sind später wieder von anderen Beobachtern verworfen worden, und wir können nur einen Bericht darüber geben:

1) Mit essigsaurem Eisenoxyd von Handtke *). Diese mit essigsaurem Natron schwach versetzte Lösung giebt mit Gerbesäure einen blauschwarzen Niederschlag, der in der Flüssigkeit unlöslich ist. Auf Filtrirpapier setzt er sich scharf ab und giebt einen farblosen Wasserkranz. Handtke beobachtet das Absetzen, welches erst bei einem gewissen Zusatze der Eisenlösung stattfinden soll. Die Operation ist sehr langweilig, weil man bei jedem Zusatz das Absetzen abwarten muss. Eine Betupfung mit Blutlaugensalz gab sehr ungleiche Zahlen; die zuerst als ungefärbt übergegangenen Tupfen zeigten nach einiger Zeit dennoch den blauen Strich.

2) Mit essigsaurem Kupferoxyd nach Fleck. Der Niederschlag ist sehr charakteristisch, von schmutzig brauner Farbe. Er ist löslich in Säuren, selbst in Essigsäure. Es soll die Gerbesäure durch eine gemessene Menge essigsaurer Kupferoxydlösung im Ueberschuss gefällt, filtrirt und im Filtrat der Ueberschuss des Kupfers durch Cyankalium zurückgemessen werden. Das geht bei reinem Tannin wohl an, aber wie schon E. Wolff bemerkte, nicht bei Eichenrinde und anderen gefärbten Gerbestoffen.

3) Mit Zinnchlorür, nach Risler-Beunat **). Der Niederschlag soll in graduirten Cylindern 12 Stunden absetzen gelassen und seinem Volum nach gemessen werden. Sehr unsicher, wie alle Sedimentirmethoden.

*) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 104. u. 3, 126. — **) Ebend. 2, 287.

4) Mit Brechweinstein nach Gerland *). Die gerbstoffhaltige Lösung wird mit Salmiak versetzt und mit einer auf Tannin titrirten Brechweinsteinlösung gefällt. Absetzenlassen und Erkennen, dass kein Niederschlag mehr entsteht. Zeichen des Endes undeutlich.

5) Mit Leimlösung nach Fehling, oder Leim und Alaun nach Müller **).

6) Nach dem specifischen Gewicht der Lösung, welches nach Versuchen in einer Tabelle festgestellt ist. Von dem zu untersuchenden Stoffe wird mit einem bestimmten Gewicht Wasser ein Auszug gemacht, das specifische Gewicht desselben bestimmt, dann durch aufgeweichtes und abgepresstes Hautpulver der Gerbestoff aufgenommen, filtrirt und wieder das specifische Gewicht genommen. Die beiden specifischen Gewichte entsprechen nach der Tafel bestimmten Gehalten, und die Differenz beider Gehalte ist das Resultat. Nach Hammer.

7) Oxydation durch Chamäleonlösung nach Monier und Löwenthal***).

8) Durch Sauerstoffabsorption in alkalischer Lösung nach Mittentzwey †). Zu hohe Resultate.

9) Durch Zersetzung von Jodsäure bei Gegenwart von Blausäure nach Commaille ††). Sehr umständlich und für technische Zwecke unbrauchbar. Resultate schwankend.

10) Durch Fällung mit titrirter Cinchoninlösung von Rudolph Wagner †††).

Es existirt zur Stunde keine einzige befriedigende Methode der Gerbesäurebestimmung, insbesondere nicht für gefärbte Auszüge, wie doch die meisten von Eichenrinde, Knoppern, Catechu, Dividivi u. a. sind. Alle Fällungen mit Metallsalzen leiden an dem Vorwurf, dass in den Rohstoffen noch andere Körper, ausser der Gerbsäure, vorhanden sind, welche fällend auf diese Salze wirken. Fällt man einen concentrirten wässerigen Auszug von Eichenrinde mit Alkohol, so erhält man ein pectöses Gerinnsel, welches mehremal in dieser Weise gereinigt mit Kupfer-, Blei- und Eisenoxydsalzen dunkel gefärbte Niederschläge giebt. Ebenso wirkt die Gallussäure auf diese Metallsalze, während sie nicht gerbt. Es dürfte überhaupt schwierig sein, eine Methode zu erfinden, welche so ungleichartige Stoffe wie Tannin und Potasche mit gleicher Sicherheit bestimmt. Kritische Beurtheilungen der verschiedenen vorgeschlagenen Methoden findet man von Gauhe (Fres. Zeitschr. 3. 122), von Hallwachs (ebend. 3, 231), von R. Wagner (ebend. 5,1), von Löwe (ebend. 4, 366), von Cech und von Ph. Büchner (ebend. 7, 130).

*) Fresen. Zeitschr. f. anal. Chem. 2, 419. — **) Ebend. 3, 125 u. Dingl. 151, 69. — ***) Fresen. Zeitschr. 3, 122. — †) Ebend. 3, 484. — ††) Ebend. 3, 488. — †††) Ebend. 5,9 u. 7,71.

Untersuchung von Brunnen-, Quell- u. Flusswasser.

§. 230. Das zur Untersuchung zu verwendende Wasser wird in Flaschen von bestimmtem Inhalt nach Cubikcentimetern graduirt abgefasst und zur Untersuchung verwendet. Die Marke der Flaschen muss im Halse derselben sich befinden. Alle Gewichte der Stoffe beziehen sich auf das Litermaass des Wassers. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes hat keinen Werth, indem dies im Allgemeinen sehr nahe dem des reinen Wassers steht und die Differenzen, wenn man nicht mit sehr grossen Mengen und sehr guten Wagen arbeitet, innerhalb der Beobachtungsfehler fallen. Die Bestimmung der Summe der Bestandtheile kann mit 500 CC. vorgenommen werden.

Am besten dient dazu eine Platinschale von 3 bis $3^1/_4$ Zoll (80^{mm} bis 85^{mm}) Durchmesser, die bei dieser Grösse auf der feinsten analytischen Wage ausgewogen werden kann. Das Wasser misst man in einer enghalsigen 500 CC. Flasche ab, giesst davon etwas in die Schale und stürzt nun die Flasche in die Flüssigkeit um, natürlich unter der Bedingung, dass nichts verloren gehe. Vorher hat man sich bereits ein Gestell zurecht gemacht, wo die Platinschale auf einem Triangel über einer kleinen Flamme, die Halbliter-Flasche aber in einem anderen Triangel oder Ring darüber schwebt, so dass der Hals der Flasche abwärts gerichtet unter dem Wasser steht. Man zündet nun die Flamme an und beginnt die Verdampfung. Allmälig rückt man die schwebende Flasche so hoch, dass die Oberfläche des Wassers in der Schale möglichst hoch ohne Gefahr des Ueberfliessens steige. Die Verdampfung geht sehr rasch, indem die Halbliter-Flasche sich nach Maassgabe des Verdampfens ausleert. Wenn sie leer ist, spült man sie mit etwas destillirtem Wasser nach. Die vollständige Verdampfung muss nun ohne Sieden vor sich gehen. Man erreicht dies durch Entfernung der Flamme, oder dadurch, dass man gerade über der Flamme ein Drahtnetz von dichterem Gewebe und von der Grösse des Durchmessers der Schale anbringt. Nachdem alles eingedampft ist, beobachtet man, ob die rückständige Masse weiss ist, oder gelblich gefärbt von Eisenoxyd, oder gefärbt von humosen Stoffen. Bei einer vorläufigen Prüfung hat man untersucht, ob der feste Rückstand verdünntes Aetznatron gelb färbt oder nicht. Im letzteren Falle, der bei guten Trinkwassern immer eintritt, sind keine erheblichen Mengen Humus vorhanden. Man bestimmt nun das Gewicht der Schale mit dem Inhalt, wiederholt die Trocknung, bis zwei hintereinander folgende Wägungen dasselbe Resultat geben.

Den Rückstand kann man zur Bestimmung des Chlors (Kochsalzes) benutzen. Man löst in destillirtem Wasser auf und prüft die Lösung mit rothem Lackmuspapier. Wenn dasselbe gebläuet wird, so sind Spuren kohlensaurer Alkalien vorhanden, und dadurch die Gegenwart von Gyps ausgeschlossen. Dieser Fall möchte wohl der seltnere sein, allein in einigen Rheingegenden werden Trinkwasser genossen, die anderswo für vollkommene Mineralquellen gelten würden; so z. B. im Brohlthale in der Eifel. Im Falle das Lackmuspapier gebläuet wird, muss die Bestimmung des kohlensauren Natrons vorgenommen werden. Man filtrirt, wäscht aus, versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen reiner Salzsäure bis zur sauren Reaction, dampft wieder in der Platinschale zur Trockne ein und bestimmt den Chlorgehalt mit Zehntelsilberlösung und mit chromsaurem Kali; der Chlorgehalt entspricht dem kohlensauren Natron und dem Kochsalz zusammen. Man dampft nun wieder 500 CC. Wasser in einer Porzellanschale zu einem kleinen Raume ab, setzt chromsaures Kali zu und titrirt den Chlorgehalt in der Schale selbst mit Zehntelsilberlösung. Zieht man die letztere Zahl von der ersteren ab, so entspricht der Rest dem kohlensauren Natron, die letzte Zahl allein aber dem Kochsalz. Wenn beide Mengen sehr klein sind, so ist es zweckmässig, den Versuch mit 1 Liter Wasser zu wiederholen.

Ist das Lackmuspapier nicht gebläuet worden, so ist kein kohlensaures Natron, wahrscheinlich aber Gyps vorhanden. Man titrirt nun den Chlorgehalt allein und berechnet ihn als Kochsalz.

Die übrigen Stoffe, welche in sehr kleiner Menge vorhanden sind und keine so scharfe Bestimmungen zulassen, werden aus grösseren Mengen Wasser bestimmt.

Man dampft in einer Porzellanschale 1 oder 2 Liter Wasser mit etwas Salzsäure zur Trockne ein, löst mit Salzsäure auf, und filtrirt von der Kieselerde ab, die nach Gewicht in bekannter Weise bestimmt wird. Das Filtrat fällt man mit Ammoniak, sondert das Eisenoxyd ab, und bestimmt dasselbe im geglühten Zustande nach Gewicht, oder man löst in Salzsäure und bestimmt titrimetrisch. Thonerde ist noch nicht in Lösung gefunden worden.

Das Filtrat von Eisenoxyd fällt man mit Kleesäure, und bestimmt den kleesauren Kalk, nachdem er ausgewaschen ist, entweder nach Glühen als kohlensauren Kalk, oder man titrirt ihn mit Chamäleonlösung nach Seite 183.

Das Filtrat vom kleesauren Kalke prüft man auf Bittererde mit phosphorsaurem Ammoniak und bestimmt dieselbe, falls sich ein Niederschlag bildet, in demselben in bekannter Weise.

Die Schwefelsäure des Gypses bestimmt man aus einer neuen Menge Wasser. Man dampft 1 Liter auf 200 bis 300 CC. mit Salzsäure ein, und fällt mit Chlorbaryum. Den Niederschlag muss man mindestens 24 Stunden stehen lassen, am besten in einem warmen Orte, und bestimmt ihn gewichtsanalytisch und berechnet ihn auf Gyps. Zieht man den der

Schwefelsäure entsprechenden Kalk von dessen Gesammtmenge ab, so erfährt man, ob noch kohlensaurer Kalk ausserdem vorhanden war.

War kohlensaures Natron vorhanden und zugleich Schwefelsäure, so wird diese auf schwefelsaures Natron berechnet, weil in diesem Falle kein Gyps vorhanden sein konnte.

Ob es der Mühe lohnt, auf Phosphorsäure, Kali und ähnliche selten vorkommende Stoffe zu untersuchen, muss dem Interesse der Einzelnen anheim gestellt bleiben.

Es ist jedoch wichtig, zu wissen, ob das Trinkwasser freien absorbirten Sauerstoff enthalte, oder ob es sich im Zustande der Moderung befinde. Dies geschieht durch Fällen von Eisenoxydulsalzen im Wasser mit Aetzkali, Wiederauflösen des Niederschlags und Bestimmung des noch rückständigen Eisenoxyduls. Während die Eisenoxydulsalze in saurer Lösung sehr wenig Verwandtschaft zu Sauerstoff äussern, insbesondere wenn eine starke Säure (SO_3) vorwaltet, so nehmen sie den Sauerstoff im alkalischen Zustande sehr leicht auf. Das specielle Verfahren ist S. 211 beschrieben.

Die Kohlensäure giebt dem Trinkwasser die belebende Frische; ihre Bestimmung ist deshalb von Wichtigkeit.

Man fasse 1 Liter Wasser, fälle es mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction und lasse verschlossen an einem warmen Orte absetzen. Man zieht die grösste Menge der klaren Flüssigkeit mit einem Glasheber ab, bringt den Rest mit dem Niederschlag auf ein Filtrum, filtrirt unter Glasbedeckung und wascht mit heissem destillirtem Wasser aus; den Rückstand, welcher alle Kohlensäure enthält, kann man alkalimetrisch mit Normalsalpetersäure und Normalkali, oder genauer durch Auflösen in Salzsäure, Verdampfen zur Trockne, Zusatz von Glaubersalz mit chromsaurem Kali und Zehntelsilberlösung bestimmen. Man berechnet die Kohlensäure nach Gewicht, und daraus nach Procenten vom Volum des Wassers bei normalem Barometerstand und dem Gefrierpunkte des Wassers (S. 490).

Vielfach steht der gelöste kohlensaure Kalk in einem bösen Rufe, als mache er das Wasser hart, unverdaulich und ungesund. Allein es kann wohl kein unbegründeteres Vorurtheil geben. Der Umstand, dass alle natürlichen Wasser auf der Erde diesen Bestandtheil enthalten, sollte zu dem Schlusse führen, dass alle trinkenden Wesen ihn vertragen können, weil alle unter dieser Bedingung entstanden und aufgewachsen sind. Man kann noch weiter gehen und den sauren kohlensauren Kalk als den wichtigsten und unentbehrlichsten Bestandtheil eines guten Trinkwassers erklären. Viele Mineralwasser, die sehr grosse Mengen desselben enthalten, werden als Heilmittel angewendet.

Die Analyse der Trinkwasser kann bei alledem nicht allein zur Beurtheilung ihrer Güte genügen, indem möglicher Weise organische Stoffe darin sein können, die sich bis jetzt den Untersuchungen ziemlich entzogen haben. Die Bestimmung des freien Sauerstoffs ist die einzige Probe,

die bis jetzt gegen diese Körper gerichtet werden konnte, allein es fehlen noch die Erfahrungen, dass die Anwesenheit von einer gewissen Menge absorbirten Sauerstoffs mit der Gegenwart von modernden Stoffen unverträglich sei.

Härte des Brunnenwassers.

§. 231. Die Clark'sche Methode, die Härte, d. h. den Kalkgehalt des Brunnenwassers zu bestimmen, besteht darin, dass man zu einem bestimmten Volum des zu untersuchenden Wassers eine titrirte Seifenlösung so lange zusetzt, bis die Flüssigkeit beim Umschütteln einen stehenbleibenden Schaum erzeugt.

Da es keine ganz reine Seife giebt, welche eine ganz bestimmte Zusammensetzung hat, so muss sich jeder seine Seifenlösung auf einen bestimmten Gehalt von Kalk stellen.

Am rationellsten ist Faisst's Angabe. Er bestimmt den Gehalt einer neutralen Chlorcalciumlösung an Kalk und löst so viel davon auf, dass auf 1000 CC. 0,120 wasserleerer Kalk kommen. Obwohl es näher gelegen hätte, nur 0,100 Grm. Kalk im Liter anzuwenden und dies mit 10^0 Härte zu bezeichnen, so wäre es unzweckmässig, von den Angaben von Faisst abzuweichen, weil sonst wieder mühsame Arbeiten nothwendig geworden wären, eine neue Tabelle auszuarbeiten, da die Angaben der Methode nicht proportional dem Kalkgehalt sind, also durch eine Tabelle corrigirt werden müssen. Als Seife wendet man eine aus reinem Natron und Oelsäure und durch kochendes Aussalzen bereitete Seife an.

Zuerst bereitet man eine stärkere Seifenlösung aus 10 Grm. getrockneter Seife, in Weingeist von 0,833 specif. Gewicht gelöst, filtrirt und verdünnt in einer Literflasche mit Weingeist zu 1000 CC.. Diese Lösung ist haltbar. Zu 200 CC. dieser Seifenlösung setze man erst 150 CC. Wasser, um den Weingeist auf 56^0 Tralles (48 Gewichts-Proc.) zu bringen, und dann noch so viel Weingeist von 56^0 Tralles, um $^1/_2$ Liter zu füllen. Von dieser Lösung sollen 45 CC. hinreichend sein, um in 100 CC. Wasser einen Gehalt von 0,012 Grm. Kalk zu fällen, welcher als der höchste vorkommende angesehen wird. Man bedient sich dieser verdünnten Lösung, um die mit halben Milligrammen Kalk in 100 CC. steigenden 24 Härtegrade des Brunnenwassers zu bestimmen, und wird dazu die in Dingler's polyt. Journal Bd. 125, S. 38 befindliche Tabelle gebraucht.

Man wendet gewöhnlich 100 CC. Wasser an, setzt aus einer Bürette die Seifenlösung zu, indem man zwischen jedem Zusatze etwa 20 Schüttelschläge giebt. So lange noch Kalk vorhanden ist, zerreisst der Schaum augenblicklich. Sobald eine kleine Menge Seife in Ueberschuss vorhan-

den ist, bildet sich ein dichter, zarter Schaum, welcher sich 4 bis 5 Minuten hält. Die Reaction soll nach Faisst so empfindlich sein, dass man bis auf einige Tropfen oder 0,1 CC. den Punkt der vollständigen Zersetzung bestimmen könne, was mir in dieser Art nicht gelungen ist.

Bei alledem gehört die Methode zu den unsicheren und schlechten. Clark wollte in der Seife eine allen gewöhnlichen Menschen zugängliche Substanz zur Messung der Härtegrade in die Hand geben. Der Umstand, dass bei zunehmendem Kalkgehalt immer kleinere Mengen Seifenlösung hinreichend sind, den stehenbleibenden Schaum zu erzeugen, ist erst später endeckt worden. Die Stellung der jedesmal vorhandenen Seife auf die Kalklösung von bekanntem Gehalt ist keine Arbeit, welche Anderen als Chemikern vom Fach gut zugänglich ist. Die ganze Methode rührt aus einer Zeit her, wo die Wirkung des Chamäleons auf Kleesäure noch unbekannt war. Jetzt haben wir in der Fällung des Kalkes mit kleesauren Salzen, Filtriren und Bestimmen der Kleesäure im Niederschlage ein so leichtes scharfes Mittel zur Bestimmung des Kalkes, dass man zu dem unsicheren kaum mehr seine Zuflucht nehmen wird.

Man messe 300 bis 500 CC. Wasser ab, füge kleesaures Ammoniak und etwas freies Ammoniak hinzu, stelle warm bis zum klaren Absetzen und sammle auf einem Filtrum, welches man ein wenig auswascht. Dann bringt man das ganze Filtrum mit Niederschlag in eine Flasche, setzt Schwefelsäure hinzu und misst die Kleesäure in bekannter Weise. Das Filtrum schadet nicht, denn die rosenrothe Endfarbe steht oft stundenlang unverändert mit den Fetzen des Filtrums. Man kann dieser Bestimmung eine ungeheure Schärfe geben, wenn man $^1/_{100}$ Chamäleonlösung mit 1,58 Grm. krystallisirten übermangansauren Kalis im Liter anwendet. Da die Uebermangansäure 5 At. Sauerstoff abgiebt, so oxydirt sie auch 5 At. Kleesäure und entspricht also 5 At. kohlensaurem Kalk. Diese wiegen $5 \times 50 = 250$. Ein CC. einer zehntel Lösung entspricht also 0,0250 und 1 CC. $^1/_{100}$ Lösung 0,0025 Grm. kohlensauren Kalkes.

300 CC. Brunnenwasser gaben kleesauren Kalk, welcher mit 36,4 CC. $^1/_{100}$ Mn_2O_7 gemessen war. Diese Menge entspricht $36{,}4 \times 0{,}0025 = 0{,}09125$ Grm. kohlensaurem Kalk, oder 0,304 Grm. im Liter.

Bestimmung organischer Stoffe im Wasser.

§. 232.

Man hat zu diesem Zwecke vorzugsweise das übermangansaure Kali, aber in sehr verschiedener Weise benutzt.

Ursprünglich hat man dieses Salz in saurer Lösung angewendet, und die darüber vorhandene Literatur ist ziemlich reichhaltig *). Es finden sich hier Arbeiten von Forchhammer, Schrötter, Hervier, Mon-

*) Vgl. Fresenius Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 246; 2, 425; 4, 462; 6, 252.

nier, Miller, Heintz und besonders von Kubel in einer besonderen Schrift: „Anleitung zur Untersuchung des Wassers", Braunschw., bei Fr. Vieweg u. Sohn, 1866.

Das Verfahren von Kubel besteht darin, dass er von einer sehr verdünnten Chamäleonlösung dem kochenden und mit Schwefelsäure versetzten Wasser so viel zusetzt, bis die Flüssigkeit nach 5 Minuten langem Kochen noch roth bleibt. Nun fügt er von einer titrirten Kleesäurelösung so lange hinzu, bis die rothe Farbe verschwunden ist, und dann rückwärts wieder Chamäleon, bis lichtes Roth eintritt.

Hat nun die Kleesäure einen frischen Titer (z. B. Hundertstel mit 0,63 Grm. krystallisirten Säure auf 1 Liter), und ist auch das Chamäleon auf Kleesäure gestellt, so findet man nachher durch Addition der zwei Chamäleonmengen den Unterschied gegen die angewandte Kleesäure, und dieser Unterschied wird der Wirkung der organischen Substanz zugeschrieben. Kubel fand, wie auch früher Woods, dass 5 Theile organischer Substanz durch 1 Thl. übermangansaures Kali oxydirt werden. Kennt man also die zerstörten Milligramme von übermangansaurem Kali, so würden diese, mit 5 multiplicirt, die organische Substanz geben, was jedoch ein sehr unsicherer Begriff ist, und da wir die organische Substanz doch nicht benennen können, so ist es eben so gut und frei von Voraussetzungen, wenn wir den Werth in Milligrammen übermangansauren Kalis angeben.

Es muss hier nach ganz bestimmten Regeln gearbeitet werden, wenn man übereinstimmende Resultate erhalten will, was der Methode nicht zur Empfehlung dient. In der That geben saure Lösungen von übermangansaurem Kali anhaltend gekocht Sauerstoff ab, auch wenn kein organischer Körper vorhanden ist.

Auch ist bekannt, wie indifferent Uebermangansäure in saurer Lösung gegen viele organische Körper ist. Filtra schweben oft stundenlang in der schwach röthlichen Flüssigkeit von der Titrirung des kleesauren Kalkes. Ueberhaupt wirken nur wenige organische Körper, wie Harnsäure, Tannin, Pyrosäuren u. a., energisch auf freie Uebermangansäure, und dazu gehört denn auch die Humussäure, wenn man annehmen will, dass sie in Quellwassern vorhanden sei, was leichter ist, als es zu beweisen, selbst wenn sie etwas Chamäleon entfärben.

Aus diesem Grunde schien die Methode von Fr. Schulze in Rostock besser zu sein, nach welcher die Oxydation in alkalischer Lösung vor sich geht. Die Einwirkung ist viel energischer, und die Flüssigkeit wird durch blosses Kochen nicht verändert, wenn keine organische Stoffe vorhanden sind. Im anderen Falle giebt sie Sauerstoff an diese ab und verwandelt sie in Kleesäure, und sie selbst geht in Mangansäure über. Es muss hierbei immer ein grosser Ueberschuss von übermangansaurem Kali vorhanden sein, so dass die Flüssigkeit niemals grün wird, sondern nur missfarbig von einem Gemenge von Grün und Roth. Nachdem die Flüssigkeit gekocht hat, giesst man sie in eine sehr verdünnte Schwefel-

säure, worin sich alles mit rother Farbe lösen soll, ohne einen Niederschlag zu geben, was aber nicht zutrifft. Die rothe Farbe nimmt man mit titrirter Kleesäure weg und geht dann mit der titrirten Chamäleonlösung auf rosenroth. Bei dem Ausgiessen der alkalischen Lösung in die freie Schwefelsäure wirkt auch die gebildete Kleesäure zersetzend auf die freie Uebermangansäure und zerstört einen Theil derselben. Den Rest nimmt man mit der titrirten Kleesäure weg und endlich diese ganz scharf mit Chamäleonlösung. Man hat also auch hier zwei Portionen von der letzteren zu addiren, und davon die zugesetzte Menge Kleesäure abzuziehen. Der Rest gegen den Titer der ganzen Menge giebt das Aequivalent der organischen Substanz in Milligrammen übermangansauren Kalis. Geht nicht.

Zur Bestimmung der Summe der organischen Bestandtheile empfiehlt Heintz*) das folgende Verfahren. Man dampfe das Wasser in einer geräumigen Platinschale in einer solchen Menge ein, dass ein Rückstand von 0,3 bis 0,6 Grm. Gewicht entsteht. Man dampft sorgfältig ab, so dass die Kochhitze niemals erreicht wird. Nachdem das Wasser verdunstet ist, trocknet man den Rückstand bei 150 bis 160° C., bis es nicht mehr an Gewicht abnimmt. Hierauf wird die Summe der Bestandtheile bestimmt. Es dürfte diese Temperatur eher etwas hoch erscheinen, und ich ziehe das Verfahren vor, unter der Luftpumpe auszutrocknen. Man erhitze in einem Metallgefässe Sand, bis derselbe nach Umrühren an dem Thermometer 120° C. zeigt, setzt die Platinschale fest eingebettet hinein, und bringt das Ganze mit etwas concentrirter Schwefelsäure unter die Luftpumpe, indem man sogleich auspumpt. Nach dem Erkalten ist die Masse absolut trocken.

Zum Verbrennen der organischen Stoffe wird die Schale mit ihrem Deckel geschlossen und zum gelinden Glühen erhitzt und darin gehalten, bis die organische Substanz verbrannt ist, d. h. bis die Masse weiss geworden ist. Um dies sicherer zu bewirken, bringe ich einige Sauerstoffpillen in einem kleinen auf Triangel stehenden Platintiegel in die Platinschale. Diese Sauerstoffpillen bestehen aus einem Gemenge von Braunstein und chlorsaurem Kali, die mit etwas Wasser zu einem Teige geformt, platt gedrückt und noch feucht in würfelförmige Stücke zerschnitten werden. Nach dem Austrocknen bewahrt man sie unter ihrem Namen auf. Sie zersetzen sich, nachdem der Boden der Schale schon schwach glühend ist, und geben reichlich Sauerstoff aus, worin die organischen Körper verbrennen. Da der kleine Platin- oder Porzellantiegel nur mit seinem Triangel die Schale berührt, so kann man ihn ohne Verlust herausheben. Zur Vorsicht kann man die nach dem Verbrennen vorhandene Masse noch einmal mit kohlensaurem Ammoniak befeuchten, bis zum anfangenden Glühen erhitzen, und nach dem Erkalten zum zweitenmale wägen. Die von Heintz vorgeschlagene Bedeckung der Schale, um Verflüchtigung der Alkalisalze zu verhindern, ist jedenfalls sehr zweckmässig.

*) Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 5, 14.

Bier, Wein.

§. 233. Bei Untersuchung des Bieres werden allgemein nur zwei Bestimmungen nach Zahlen gemacht, nämlich des Alkoholgehaltes und des Malzextractes. Die Bestimmung des Alkohols geschieht allgemein durch Destillation und Bestimmung des Alkohols im Destillate nach dem specifischen Gewichte, und jene des Malzextractes geschah entweder durch Verdampfen des Bieres und Bestimmung des trockenen Rückstandes, oder durch Bestimmung des specifischen Gewichts des abgekochten und auf gleiches Volum und Temperatur gebrachten Bieres, wo dann der einem jeden specifischen Gewichte entsprechende Procentgehalt an Malzextract selbst durch eine Abdampfungsanalyse ermittelt war. Alle dazu nöthigen Daten und Tafeln finden sich in der Abhandlung über diesen Gegenstand in Otto's Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe und rühren grösstentheils von Balling in Prag her. Es sind demnach die Destillation und die Abdampfung eigentlich die Fundamentalversuche, auf welchen die neueren Proben, namentlich die saccharometrische und die hallymetrische, beruhen. Man will nämlich den Alkoholgehalt durch eine Vergleichung des specifischen Gewichtes des unveränderten Bieres und des durch Kochen entgeisteten und auf dasselbe Volum zurückgeführten Bieres bestimmen, indem man schliesst, dass das frische Bier um eben so viel specifisch leichter als das dephlegmirte sein müsste, als ein alkoholhaltiges Wasser von demselben Alkoholgehalt des Bieres leichter ist als reines Wasser. Hierzu bemerkt Otto, dass diese Methode der Bestimmung in ihren Prämissen nicht völlig richtig, also auch im Resultate nicht völlig genau sei. In jedem Falle ist diese Methode eine Unterstellung oder petitio principii, und will man ihre Richtigkeit prüfen, so bleibt nichts übrig als auf Destillation und Eindampfung zurückzugehen.

Es scheint nun unter allen Umständen wünschenswerther, sich an die Fundamentalversuche selbst halten zu können, als an davon auf irgend welchem Wege abgeleitete Schlüsse und Tabellen.

Einen anderen Grund kann man für das neue Verfahren doch nicht angeben, als leichtere Ausführbarkeit. Was die Sicherheit der Resultate anbelangt, so verhält sie sich zur Destillationsmethode, wie das Radbarometer zum Heberbarometer. Die Destillation ist darum so missliebig geworden, weil das unvermeidliche Uebersteigen des Bieres diese Arbeit zur langweiligsten machte. Nachdem es mir gelungen ist, jedes noch so fermenthaltige Bier ohne Schwierigkeit einer raschen Destillation zu unterwerfen, schien es zweckgemäss, die Alkoholbestimmung wieder auf diese Grundlage zurückzuführen und dabei ein Verfahren zu ermitteln, welches nach Art einer Formel mit der leichtesten Mühe das sicherste Resultat erzielt. Ich schlage deshalb, an Stelle des in Otto's genann-

tem Werke, 4. Aufl., S. 138 beschriebenen speciellen Verfahrens das hiernach zu beschreibende vor.

Von Apparaten ist nothwendig eine gute Wage zu 150 Grm. und Grammengewichte und die bekannten gläsernen Röhrendestillirgeräthschaften. Die Anwendung von Grangewichten kann man nur missbilligen, weil sie meistens sehr ungenau sind, in jedem Falle aber die Ablesung und Addition der verschiedenen Stücke eine ganz überflüssige Mühe ist, die leicht einen Fehler herbeiführen kann. Wer sich mit Nürnberger Apothekergewichten behilft, möge lieber das Analysiren ganz bleiben lassen.

Vor Allem kommt es darauf an, ein sehr genaues 100 Grm. Gläschen zu haben; es muss einen langen und engen Hals haben und die Marke der 100 Grm. muss an den engen Theil des Halses kommen.

Dieses Gläschen wird in der folgenden Art graduirt. Man trocknet es aus und stellt es mit dem 100 Grm. Stück auf die rechte Seite der Wage, bringt es durch Schrote ins Gleichgewicht und macht sich ein Gegengewicht, welches so schwer ist, als das 100 Grm. Glas mit dem 100 Grm. Gewicht. Das Gegengewicht ist am besten ein Glas mit Glasstopfen, welches mit Schrot und zuletzt mit Rauschgold ins Gleichgewicht gebracht wird. Um den Stopfen unveränderlich zu befestigen, erwärmt man den Hals des Gläschens und setzt den Glasstopfen kalt in den erwärmten Hals. Durch Zusammenziehen des Halses beim Erkalten wird der Stopfen festgeklemmt, und kann nicht durch Zufall lose werden.

Man nehme nun das 100 Grm. Gewicht von der Wage und giesse destillirtes Wasser von 14° R. in das Glas, indem man gegen Ende mit einer feinen Pipette oder einem eingetauchten Glasstabe einzelne Tropfen herausnimmt, bis das Gleichgewicht aufs Schärfste hergestellt ist. An die Stelle, wo der unterste Punkt mit der concaven Wasserfläche steht, mache man eine scharfe und zarte Marke, sei es mit einem Diamant oder mit einer neuen scharfen dreikantigen Feile. Man erhält so als Einheit des specifischen Gewichtes das absolute Gewicht von 100 Grm. Wasser bei 14° R. und zwar gerade von denselben 100 Grm., die man besitzt, da es wohl nicht so scharf zutreffen möchte, wenn man ein 100 Grm. Glas aus einer und den Gewichtssatz aus einer anderen Handlung beziehen wollte.

Dieses 100 Grm. Glas dient nun sowohl zum Abmessen der Flüssigkeiten, als zur Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Specielles Verfahren.

1. Alkoholbestimmung.

Man messe zweimal das 100 Grm. Gläschen bis an die Marke voll Bier, giesse jedesmal den Inhalt in eine Kochflasche von ungefähr 300 bis 400 CC. Inhalt, spüle jedesmal das Fläschchen nach, bringe in die Koch-

flasche 100 bis 200 Grm. trocknes Chlorcalcium und eine Messerspitze voll Tannin. Da das Aufschäumen des Bieres von seinem Klebergehalt herrührt, so wird es ganz vermieden, wenn man den Kleber in eine unlösliche Verbindung bringt. Dies geschieht durch das Tannin. Es entsteht sogleich ein reichlicher Niederschlag, der sich übrigens auch durch Kochen nicht absetzt und durch jedes Filter läuft. Man kann auch Galläpfelpulver anwenden, doch ist seine Wirkung nicht so sicher und plötzlich.

Man legt das 100 Grm. Gläschen als Vorlage vor und destillirt 100 CC., d. h. bis an die Marke ab. Diese 100 CC. Destillat enthalten den ganzen Alkoholgehalt, wovon ich mich durch Versuche überzeugt habe, indem der Nachlauf nach den 100 CC. krystallisirte Chromsäure mit gelber Farbe löste, ohne selbst beim Erhitzen die kleinste Menge davon zu zersetzen. Nachdem die Temperatur des Destillats genau auf 14° R. gebracht ist, setzt man das aussen trockne 100 Grm. Glas auf die Wage und legt Gewichte rechter Hand zu, bis Gleichgewicht eintritt. Die zugelegten Gewichte wiegt das Destillat weniger als die 100 Grm., welche auf der Wage gelegen hatten. Kann man bis Milligramme auswägen, so erhält man das specifische Gewicht mit 5 Decimalstellen, wovon 3 zuverlässig sind. Das erhaltene specifische Gewicht verwandelt man nach der Tabelle (Otto, a. a. O. S. 221) in Alkoholprocente nach Gewicht, wovon die Hälfte genommen wird, da man mit 200 CC. gearbeitet hat. Alkoholvolumprocente haben in wissenschaftlicher Untersuchung keinen Sinn und sind nur für Branntweinbrenner in der Welt. Es wäre sehr zu wünschen, wenn alle Volum-Aräometer und -Tabellen vollkommen aufgegeben würden, da die Wirkung des Weingeistes zum Verbrennen, zur Aether- oder Essigbereitung doch nur von seinem Gewichtsgehalt an Alkohol abhängig ist. Es würde dann auch das verwickeltste Kapitel der Physik, die Aräometrie des Weingeistes, einfacher werden.

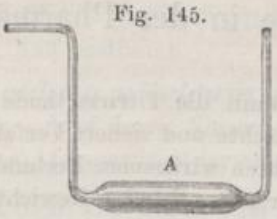
Wenn durch Destillation aller Weingeist übergetrieben und verdichtet ist, so ist diese Art der Bestimmung seines Gehaltes durch das specifische Gewicht die schärfste, welche existirt, und zugleich die einfachste. Es ist genau dieselbe, welcher sich Gilpin zur Aufstellung seiner Alkoholtafeln bedient hat. Dass man aber den Alkohol alle gewinne, kann man durch bekannte Verfahrungsarten erreichen. Das Kühlrohr muss mit einer langen Spitze in das auffangende 100 CC. Glas gehen, und die Oeffnung durch einen um die Glasröhre gehenden Kork mit einer dünnen Längskerbe, um die Luft herauszulassen, geschlossen sein. Luftdichter Schluss der Theile des Apparates und gute Abkühlung liegen in eines Jeden Macht.

2. Malzextract.

Zur Bestimmung des Malzextractes bedient man sich am besten der von A. Vogel angegebenen Methode. Man lässt 10 CC. Bier aus einer Pipette in den Austrocknungsapparat (Fig. 145) bei der organischen Analyse einlaufen, verbindet das eine Ende mit einem Aspirator (auslaufen-

der Gasometer) und das andere mit einer Chlorcalciumröhre. Dann senkt man den Apparat in kochendes Wasser und lässt die Luft darüberstreichen, bis zwei Wägungen nach einer Zeit von 5 Minuten Zwischenraum dieselbe Zahl geben. Hat man die leere Röhre vorher gewogen, so erhält man durch Abzug sogleich das Gewicht des Malzextractes. Die Austrocknung von 100 CC. Bier in einer offenen Schale ist eine sehr lange dauernde und unsichere Arbeit.

Fig. 145.



Austrocknung von Bier.

Man kann jedoch ein gutes Resultat erhalten, wenn man eine Luftpumpe zu Gebote hat. Man dampft die 100 CC. Bier im Wasserbade in einer tarirten Platin- oder Porzellanschale so weit ein, als es geht, setzt sie dann in ein Gefäss mit auf 120° C. geheizten Sand, und bringt beide rasch in das Vacuum der Luftpumpe. Die Masse bläht sich stark auf und lässt den Rest von Feuchtigkeit heraus. Ein zugleich eingesetztes Gefäss mit Chlorcalcium oder concentrirter Schwefelsäure nimmt das Wasser auf und vollendet das Austrocknen. Man wägt rasch und bedeckt nach dem Erkalten.

Auch kann man sich der Balling'schen Tafel bedienen.

Man messe 100 CC. Bier in der Flasche ab, giesse sie in ein Porzellanschälchen, erhitze dies, bis etwa ein Drittheil oder die Hälfte des Bieres verdampft ist, bringe die Lösung wieder in die 100 CC. Flasche, spüle die Schale mit destillirtem Wasser nach, welches das verdampfte ersetzen muss, und bringe so den letzten Rest des in der Schale befindlichen Extractes in die 100 CC. Flasche. Nachdem man diese auf 14° R. abgekühlt und strichvoll gemacht hat, bestimmt man das specifische Gewicht, indem man die Gewichte links legt, während rechts die gefüllte Flasche steht. Die hinzugelegten Gewichte zu den 100 Grm. addirt geben das specifische Gewicht mit der grössten Schärfe. Vor einem Saccharometer mit Spindel hat diese Bestimmung den Vorzug einer grösseren Schärfe, absoluter Sicherheit und dass man mit viel weniger Flüssigkeit zu arbeiten hat, als wenn man eine Spindel schwimmen lassen muss.

Zu dem gefundenen specif. Gewichte sucht man in der Tafel (Otto, a. a. O. S. 133) den Malzextractgehalt in Procenten.

Endlich kann man noch den Gehalt an Stärkezucker durch weinsteinsaures Kupferoxyd in alkalischer Lösung (S. 436) bestimmen.

Anwendung der Titrirmethode in der Pharmacie.

§. 234. Eine sehr ausgedehnte Anwendung kann die Titrirmethode in der Pharmacie finden, indem man durch sehr leichte und sichere Verfahrungsarten den Gehalt vieler Arzneimittel an ihren wirksamen Bestandtheilen ermitteln kann, was sonst nur mittelst sehr zeitraubender Gewichtsanalysen möglich war. Nicht nur, dass der Apotheker beim Ankaufe von Rohwaaren, Säuren, Alkalien, Salzen, sich der Stärke seiner Waare versichern kann, auch die von ihm selbst gefertigten Arzneimittel kann er auf ihren gleichbleibenden Gehalt prüfen. Wir wollen nur die wichtigsten Anwendungen aufführen und dabei der alphabetischen Ordnung der preussischen Pharmacopoe folgen. Wir nehmen an, dass man sich der Grammgewichte und der nach Cubikcentimetern getheilten Büretten bediene.

Zunächst kommen die Säuren.

Acetum concentratum soll nach Angabe der Pharmacopoe 29 Proc. Essigsäurehydrat gleich 24,6 Proc. wasserleerer Essigsäure enthalten. Wenn man 5,1 Grm. Acetum concentratum abwägt, so geben die bis zur blauen Färbung der Lackmustinctur verbrauchten Cubikcentimeter Normalkali direct die Procente an wasserleerer Essigsäure. Wägt man 6 Grm. ab, so erhält man die Procente an Essigsäurehydrat. Da das specifische Gewicht des Acetum concentratum 1,038 ist, so sind $\frac{5,1}{1,038}$ oder 4,9 CC. gleich 5,1 Grm. Man kann also, statt 5,1 Grm. abzuwägen, in einer engen Pipette 4,9 CC. Acetum concentratum ablaufen lassen.

Wenn die Essigsäure Salzsäure enthält, so sättigt man sie mit reinem kohlensauren Natron und bestimmt den Salzsäuregehalt durch chromsaures Kali und Zehntel-Silberlösung. Diese Verunreinigung ist nicht unmöglich, wenn das kohlensaure Natron, woraus das essigsaure bereitet wurde, Kochsalz enthielt.

Acetum crudum. Die Stärke des rohen Essigs steht nach der unzweckmässigen Prüfung mit Kali carbonicum nicht recht fest. Wägt man 1 Grm. Kali carbonicum depur. ab, so müssen 16 CC. Essig die blaue Farbe der Lackmustinctur in der zum Kochen erhitzten Flüssigkeit in Zwiebelroth verwandeln. Muss man mehr als 16 CC. nehmen, so ist der Essig zu schwach.

Acidum aceticum soll 84 bis 85 Proc. wasserleerer Essigsäure enthalten. Es müssen also 5,1 Grm., oder, da das specif. Gewicht 1,06 ist, $\frac{5,1}{1,06} = 4,81$ CC. dieser Essigsäure 84 bis 85 CC. Normalkali sättigen. Man wird finden, dass es fast nicht möglich ist, dieser Bedingung zu entsprechen.

Acidum hydrochloratum purum und ***crudum*** können sehr scharf durch Normalkali gemessen werden (S. 128).

Acidum hydrocyanatum wird auf seinen Gehalt sehr scharf nach S. 333 bestimmt.

Acidum nitricum purum, fumans und ***crudum*** können sehr scharf durch Normal-Kalilösung gemessen werden.

Das Atomgewicht der wasserleeren Salpetersäure ist 54. Es müssen also 5,4 Grm. abgewogen oder $\frac{5,4}{1,2} = 4,5$ CC. abgemessen werden und diese bei reiner Salpetersäure 27,6 CC. Normalkali sättigen.

Rohe und rauchende Salpetersäure verdünnt man mit warmem destillirten Wasser bis zum Farblosen und misst alsdann ihre Stärke mit Normalkali. Um das Volum von 5,4 Grm. der Säure zu erhalten, dividirt man 5,4 durch das specifische Gewicht der Säure.

Um den Chlorgehalt der käuflichen rohen Salpetersäure zu bestimmen, sättigt man mit reinem kohlensauren Natron oder mit doppelt kohlensaurem Natron und bestimmt das Chlor mit Zehntel-Silberlösung in bekannter Weise.

Acidum pyrolignosum crudum und ***rectificatum*** werden durch Antupfen von rothem Lackmuspapier geprüft (S. 137).

Acidum phosphoricum kann nicht durch Sättigung geprüft werden, da seine neutralen Salze alkalisch reagiren. Auch würde ein Gehalt von Salpetersäure dabei mit gemessen werden.

Acidum sulphuricum, verdünnt und concentrirt, kann sehr scharf mit Normalkali bestimmt werden. Von der reinen rectificirten Säure müssen 4 Grm. 81 CC. Normalkali sättigen. Bei der öligen Consistenz dieser Säure ist das Messen vom Volum nicht zulässig.

Aether aceticus kann nach S. 151 auf seinen wirklichen Gehalt an Aether geprüft werden.

Ammoniacum carbonicum kann auf seine ganze Zusammensetzung untersucht werden. Den Gehalt an Ammoniak bestimmt man mit Normalsäure, die Kohlensäure bestimmt man durch Fällen mit Chlorbaryum und Aetzammoniak, indem man den ausgewaschenen kohlensauren Baryt alkalimetrisch mit Normalsalpetersäure und Normalkali bestimmt.

Aqua Amygdalarum amararum auf Blausäure nach Seite 336.

Aqua Calcariae nach S. 98.

Calcaria hypochlorosa nach S. 268.

Cuprum sulphuricum venale. Sein Gehalt an Eisenvitriol kann mit Chamäleon entdeckt und bestimmt werden.

Ferrum. Alle Eisenpräparate können mit grosser Leichtigkeit auf ihren Gehalt an Eisen geprüft werden. Diejenigen, welche organische Körper enthalten, wie *Extr. Ferri pomatum*, *Ferro-Kali tartaricum*, *Ferrum aceticum*, können mit Salpeter geglüht, dann in Salzsäure unter Kochen gelöst, mit Zink reducirt und der Eisengehalt bestimmt werden.

Ueber den Eisengehalt dieser Präparate existiren fast gar keine Angaben, weil man die Mühe der Analyse scheute. Diejenigen Präparate, welche nur Eisenoxydul enthalten sollen, wie *Ferrum sulphuricum*, *Ferrum chloratum*, können ohne Weiteres in saurer Lösung mit Chamäleon ausgemessen werden. Wenn sie mit Zink digerirt mehr Chamäleon zerstören, so haben sie auch Oxyd enthalten.

Diejenigen, welche nur Oxyd enthalten sollen, wie *Ferrum sesquichloratum*, dürfen für sich allein kein Chamäleon entfärben. Thun sie es dennoch, so entdeckt und bestimmt man einen Oxydulgehalt durch Chamäleon. Mit Zink digerirt geben sie den ganzen Eisengehalt. Diejenigen Präparate, welche beide Oxyde enthalten dürfen, wie *Ferrum hydricum*, *Ferrum phosphoricum*, geben allein in saurer Lösung den Oxydulgehalt, und nach vorheriger Behandlung mit Zink den ganzen Eisengehalt.

Iodum. Beim Ankauf von Jod kann man dessen Gehalt an reiner Substanz mit unterschwefligsaurem Natron nach S. 257 bestimmen.

Kali aceticum. Sein Chlorgehalt lässt sich durch Silberlösung bestimmen.

Kali carbonicum crudum und ***depuratum*** werden zweckmässig auf ihre Stärke alkalimetrisch geprüft.

Im ***Kali chloricum*** lässt sich der Gehalt an Chlorkalium mit Zehntel-Silberlösung bestimmen.

Kali hydricum fusum kann auf seinen Gehalt an ätzendem Kali durch Normalsäure, an kohlensaurem Kali durch Fällen mit Chlorbaryum und Bestimmen des ausgewaschenen kohlensauren Baryts mit Normalsalpetersäure, an Chlorkalium durch Sättigen mit Salpetersäure und Titriren mit Zehntel-Silberlösung geprüft werden.

Ebenso ***Liquor Kali hydrici*** und ***Liquor Natri hydrici.***

Im ***Kali nitricum*** kann der Gehalt an Chlornatrium mit Zehntel-Silberlösung bestimmt werden.

Liquor Ammoniaci carbonici und ***caustici*** werden mit Normalsäure gemessen.

Liquor Chlori kann mit arsenigsaurem Natron (nach S. 320) sehr genau ermittelt werden oder nach S. 265.

Im ***Natrum nitricum*** und ***sulphuricum*** kann der Chlorgehalt mit Zehntel-Silberlösung leicht bestimmt werden.

Spiritus Ammoniaci caustici Dzondii kann auf seinen Ammoniakgehalt mit Normalsäure untersucht werden.

In den Fruchtsaftsyrupen kann der Gehalt an gebildetem Traubenzucker durch alkalische Kupferlösung erkannt und bestimmt werden.

Tartarus crudus und ***depuratus*** kann auf seinen Gehalt an reinem Weinstein mit Normalkali untersucht werden.

Tinctura Iodi kann durch unterschwefligsaures Natron sehr genau auf seinen Jodgehalt geprüft werden.

Viele dieser Prüfungen können ohne Zeitverlust bei Revisionen vorgenommen werden, wobei sie nicht mehr Zeit kosten, als eine Bestimmung des specifischen Gewichtes, und eine ungleich tiefere Bedeutung haben. So unterliegt z. B die Jodtinctur bei der Revision gar keiner Prüfung, während ihre Titrirung auf den Jodgehalt in wenigen Augenblicken vollendet sein kann. Bei *Liquor Ammoniaci caustici* ist die übliche Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht befriedigend, da man durch Weingeistzusatz das gleiche specifische Gewicht bei weit geringerem Ammoniakgehalt erreichen kann. Eine alkalimetrische Prüfung giebt ein vollkommen richtiges Maass der Stärke.

Endlich ist auch noch zu bemerken, dass die Apotheker an vielen Orten, in kleineren Städten, die chemischen und wissenschaftlichen Rathgeber sind, und dass ihnen bei entsprechender Ausbildung die Analysen von Braunstein, Eisenerzen, Soda und Potasche gern übertragen werden. Zu den absolut nöthigen Apparaten gehört eine Literflasche, zwei Quetschhahnbüretten, eine Chamäleonbürette, eine in 10tel CC. getheilte Pipette von 10 bis 12 CC. Inhalt. Bei etwas besserer Ausstattung würde ein Mischcylinder, eine 300 CC. und eine 100 CC. Flasche hinzutreten. Mit diesen wenigen Apparaten lassen sich alle Arbeiten der Maassanalyse ausführen. In der That haben auch schon viele Apotheker sich in diesen Arbeiten ausgebildet, und neben dem Vortheil für die bessere Ausübung der Pharmacie noch erheblichen Gewinn aus wissenschaftlichen Untersuchungen geerntet.

Bestimmung des specifischen Gewichtes fester Körper mit der Pipette.

§. 235.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes eines festen Körpers bedarf man zweier Zahlen, nämlich des Gewichtes des festen Körpers selbst, und des Gewichtes eines gleich grossen Volums Wasser. Offenbar würde dieser Bedingung auch genügt sein, wenn man das Volum des Wassers in Cubikcentimetern kännte, weil dies mit dem Gewichte in einem bekannten Zusammenhange steht. Der feste Körper, von dem wir vorläufig anneh-

men wollen, dass er in destillirtem Wasser untersinke, wird in Grammen ausgewogen. Man nehme ein Becherglas (Fig. 146) mit geschliffenem Rand und setze es mit etwas Klebwachs auf einen festen, horizontal stehenden Tisch. Ueber den Rand des Glases lege man ein gerades Brettchen von Holz, an dem unten ein in eine Spitze auslaufender Messingdraht oder Messingblech befestigt ist. Diese Spitze schwärzt man, indem man sie mit Chlorplatin einreibt und dann leicht mit Talg befettet. Man giesse nun Wasser, gleichgültig, ob destillirt oder nicht, in das Glas und lasse zuletzt aus einer Pipette ganz langsam Wasser in das Glas einlaufen, bis die Wasserfläche den schwarzen Stift eben berührt. Man kann dies mit einer wunderbaren Schärfe thun; denn indem sich der helle Himmel auf der Oberfläche des Wassers spiegelt, erscheinen gegen diesen weissen Untergrund die schwarze Spitze und ihr im Wasser gespiegeltes Bild sehr scharf, so dass man den kleinsten Zwischenraum, der durch die Spiegelung doppelt so gross erscheint, wahrnimmt. Im Augenblick, wo das steigende Wasser die schwarze Spitze berührt, ist die glatte Oberfläche des Wassers gestört. Man hebt den Index ab und versenkt nun den gewogenen Körper in das Wasser, saugt mit einer leeren, aber eben befeuchteten und ausgelaufenen Pipette so viel Wasser aus, dass wenn man den Index wieder aufsetzt, die Oberfläche des Wassers denselben nicht berührt. Nun lässt man aus der Pipette Wasser tropfenweise einfliessen, bis wieder Berührung des Index stattfindet. Das in der Pipette zurückgebliebene Wasser ist nothwendig dem Volum des Körpers gleich. Man liest es einfach nach Cubikcentimetern und Zehntel oder Hundertstel derselben ab. Dividirt man die Anzahl der CC. Wasser in das Gewicht des Körpers, so hat man das specifische Gewicht bei der Temperatur der Graduirung der Pipette.

Fig. 146.



Specifisches Gewicht fester Körper.

Ein massiver Glasstopfen wog 44,64 Grm. Das von ihm beim Untersinken über die Mire erhobene Wasser betrug in fünf Versuchen 18,4; 18,35; 18,4; 18,4; 18,4 CC., also in der Mehrzahl 18,4 CC. Das specifische Gewicht durch Messung ist $\frac{44,64}{18,4} = 2,426$, durch Wägung 2,434.

Man kann auch das hydrostatische Problem, dass ein schwimmender Körper so viel Wasser verdrängt, als er selbst wiegt, leicht beweisen.

Man verfährt in derselben Art wie eben, nur dass man den Körper schwimmen lässt und den Index mehr an der Seite einsetzt.

Eine Glasflasche wog in der Luft 89,34 Grm. Das in der Pipette zurückbleibende Wasser, als sie schwamm, betrug 89,1 CC. Ein Porzellantiegel wog 44,3 Grm. Als er schwimmen gelassen wurde, blieben in der Pipette

1. 44,4 CC. Wasser
2. 44,41 „ „

zurück, also war das Problem vollkommen bewahrheitet.

Dass man das Volum von festen Körpern, etwa Edelsteinen, Goldstufen und anderen Dingen, ohne Wage bestimmen könne, ist schon aus dem Obigen klar.

Da die Dichtigkeit der Flüssigkeit, worin untergetaucht wird, keinen Einfluss auf diese Maassbestimmung hat, so kann man auch Weingeist oder Petroleum statt Wasser anwenden und das specifische Gewicht einer Menge Salze bestimmen, die in Wasser löslich sind. Man hat hier keine Correction für die Flüssigkeit zu machen, weil die Pipette für Wasser graduirt ist.

Die vorstehende in der ersten Auflage dieses Werkes zuerst mitgetheilte Methode hat Veranlassung gegeben zu einer grossen Menge von Modificationen, denen aber allen gemeinschaftlich die Idee zu Grunde liegt, das Volum des verdrängten Wassers durch Messen in Röhren zu bestimmen.

Gesetzt, man habe eine kleine Bürette, welche sehr genau in 10tel CC. eingetheilt ist. Man lasse das Wasser scharf bis an eine gewisse Stelle ablaufen. Wirft man nun einen festen Körper hinein, dessen absolutes Gewicht vorher bestimmt ist, so steigt das Wasser um ebensoviel als der Körper Volum einnimmt. Man kann also das Volum des Körpers in der Bürette ablesen. Natürlich lässt sich auch jede grössere Bürette zu diesem Zwecke gebrauchen. Die Methode hat den Einwurf, dass das durch Einsenken gestiegene Wasser eine andere Form der Oberfläche hat, als das durch Abfliessen geebnete. Durch etwas Umschwenken kann man den Meniscus auch herstellen.

Das Ablesen in einer in 10tel CC. getheilten Bürette wird nicht leicht über $^1/_{20}$ CC. gehen. Wenn diese Schärfe nicht genügt, kann man auch das Volum durch Wägen in folgender Art bestimmen. Eine kleine Glasröhre von der Weite einer Bürette versehe man mit Ausflussspitze und Quetschhahn. In der Mitte bringe man auf der Glasröhre einen einzigen sehr zarten, rund umlaufenden Diamantstrich an. Vor dem Versuche lasse man das Wasser bis an diesen Strich ablaufen. Man werfe nun den Körper in die Röhre, wodurch das Wasser über die Marke steigt. Nun lasse man mittelst des Quetschhahns das Wasser in ein kleines sehr genau gewogenes Gläschen abfliessen, bis es wieder an die Marke kommt. Das ausgeflossene Wasser, welches dem Volum des Körpers gleich ist, wird auf einer Wage genau ausgewogen, wo man dann bis in die Milli-

gramme oder $^1/_{1000}$ Cubikcentimeter Wasser gehen kann. Diese Wägung ist jedenfalls schärfer, als die Messung in der getheilten Röhre, die nur $^1/_{20}$ CC. zu schätzen zulässt.

Vielfach hat man das Princip zur Bestimmung des specif. Gewichtes der Kartoffel verwendet. Man habe ein cylindrisches Glasgefäss von 100 bis 120^{mm} Durchmesser, 150 bis 180^{mm} Höhe und mit einem Tubulus am Boden versehen. In diesen bringt man mit einem Korke einen messingenen Hahn an, oder eine Glasröhre mit Kautschukrohr, Quetschhahn und Ausflussspitze. Dies Glasgefäss stelle man auf eine feste horizontale Unterlage, dass die geschliffene Randfläche ganz horizontal liegt, etwa mit einer Luftblasennivelle. Nun lege man die Mire wie in Fig. 116 S. 672 auf, fülle mit Wasser bis nahe an die Mire, und lasse aus einer Bürette, deren lange Ausflussspitze bis ins Wasser eintaucht, um keine Wellen zu schlagen, das Wasser sanft einfliessen, bis die Oberfläche des Wassers an die Mire anspringt, was man ungemein scharf sieht. Aus diesem Grunde darf die Oberfläche des Wassers nicht bewegt werden, weil sonst die Wellenberge früher anschlagen. Man hebt nun die Mire ab und legt die in den Augen mit einem Pinsel befeuchtete und vorher gewogene Kartoffel ein. Man setzt die Mire wieder ein und lässt aus dem Hahn in eine sehr genaue Flasche 100, 200 oder 300 CC. ausfliessen, bis die Mire in der Luft schwebt. Nun lässt man Wasser aus der Bürette einfliessen, bis wiederum das Wasser an den Zeiger anspringt. Die ausgeflossene Menge Wasser, weniger der aus der Bürette eingeflossenen Menge giebt das Volum in CC. oder das Gewicht in Grammen Wasser an. Indem man dies ins absolute Gewicht dividirt, erhält man das specifische Gewicht.

Eine Kartoffel wog 171,77 Grm. In drei Versuchen verdrängte sie 155,3, 155,8, 156 CC. Wasser, und dies giebt die specif. Gewichte 1,106, 1,102, 1,101.

Um den Grad der Sicherheit des Einstellens mit der Mire beurtheilen zu können, wurde aus der Bürette Wasser einfliessen gelassen, bis es eben die Mire berührte. Nun liess man Wasser ausfliessen, goss das Wasser in die Bürette zurück, und liess wieder einfliessen bis zum Berühren.

Die Bürette zeigte 13,8, 13,6, 14, 13,8, 14, 14 CC. Die grösste Differenz beträgt 0,4 CC. Da die Oberfläche des Wassers ein Kreis von 108^{mm} war, so betrug die Oberfläche $54^2 \times 3{,}14 = 9156{,}24$ Quadratmillimeter.

0,4 CC. sind aber 400 Cubikmillimeter; es ist also die Höhe des in den Versuchen schwankenden Wassercylinders $\frac{400}{9156{,}24} = 0{,}043^{mm}$; also die ganze vorhandene Unsicherheit etwas mehr als 4 Hundertstel Millimeter.

Nun kann man aber mit Diamant nicht leicht einen Strich auf ein Glas machen, dessen Breite nicht $^1/_{10}$ Millimeter betrüge: folglich das Einstellen mit dem Zeiger ungleich schärfer als mit Strichen auf dem Glase.

Noch unsicherer, ja sogar fehlerhaft, ist das Verfahren, das verdrängte Wasser durch freiwilliges Ausfliessen zu messen. Setzt man in den Tubulus des Cylinders eine S-förmig gebogene Glasröhre, und lässt man beim ersten Anfüllen das Glas sich so weit ausleeren, als es diese Röhre mit sich bringt, so müsste nach dem Hineinwerfen der Kartoffel alles über die Ausflussöffnung erhobene Wasser ausfliessen. Dem ist aber nicht so. Die blosse capillare Adhäsion des letzten Tropfens an der Ausflussmündung hält das Ausfliessen gegen 8^{mm} Höhe zurück gegen jene, dass man einen feuchten Glasstab oder Bindfaden an die Ausflussmündung anlegt. Endlich ist bei abnehmender Höhe der drückenden Säule das tropfenweise Ausfliessen sehr langsam und dauert oft $^1/_4$ Stunde lang.

Es giebt deshalb kein Verfahren, welches nur annähernd dieselbe Schärfe gäbe, als das Anspringenlassen an die aufgelegte schwarze und mit Talg bestrichene Mire.

Bestimmung des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten mit maassanalytischen Apparaten.

§. 236.

Da diese Apparate auf absolutes Gewicht von destillirtem Wasser von 14^0 R. $= 17{,}5^0$ C. geaicht sind, so kann man sie auch zum Bestimmen des specifischen Gewichts von Flüssigkeiten benutzen. Man muss aber dann unterscheiden, ob die Aichung auf „trocken“ oder auf „auslaufen“ gemacht ist. Die Flaschen von 250, 300, 500, 1000 Grm. Wasser sind trocken geaicht und man hat sie also nur zu tariren, dann bis an die Marke zu füllen und das absolute Gewicht des Inhaltes zu bestimmen, und dies durch die Aichung dividirt giebt das specifische Gewicht. Die grösseren Flaschen dienen passend bei Mineralwassern, Salzsoolen, Wein, Bier und ähnlichen Flüssigkeiten, die nicht weit von Wasser abstehen. Man thut in jedem Falle gut, seine Messflaschen einmal mit seinen eigenen Gewichten auf die Richtigkeit der Aiche zu probiren.

Die 100 CC.-Flasche ist auf Auslaufen geaicht und kann also gefüllt nicht verwendet werden. Doch würde eine solche Flasche wegen der runden Zahl und wegen der passenden Grösse des absoluten Gewichts hier den besten Dienst leisten. Besitzt man eine solche Flasche ohne Marke, so richtet man sie zu dieser Arbeit in folgender Weise ein.

Man setze die gereinigte und vollkommen getrocknete Flasche nebst 100 Grm. Gewicht auf die rechte Schale der analytischen Wage und bringe sie durch Schrote und zuletzt Sandkörner ins Gleichgewicht. Nun nehme man das Gewichtsstück herunter, und fülle die Flasche mit destillirtem Wasser von 14^0 R. bis wieder Einstehen stattfindet. Man mache nun die Marke an den Hals der Flasche mit einem Papierstreifchen, wor-

auf sich ein schmaler Strich befindet. Jetzt nehme man auch die Flasche hinweg, setze eine mit Glasstopfen versehene Flasche auf, die man mit Schroten und zuletzt mit Blechschnitzeln so lange beschwert, bis wiederum Gleichgewicht stattfindet. Diese Flasche ist nun die Tara von der bis an die Marke mit destillirtem Wasser gefüllten 100 Grm. Flasche.

Bei der Benutzung stellt man die Wage ins Gleichgewicht, füllt die leere Flasche mit der zu bestimmenden Flüssigkeit genau bis an die Marke, stellt dann die Flasche auf die eine Seite und die Tara auf die andere Seite der Wage, und bestimmt nun das Gewicht, um welches die Flüssigkeit mehr oder weniger wiegt, als dasselbe Volum Wasser. Diese Gewichtsmenge addirt man zu 100, wenn die Flüssigkeit mehr wiegt, oder zieht von 100 ab, wenn sie weniger wiegt. Diese Operation kann auf dem analytischen Wege geschehen, wovon wir annehmen, dass Milligramme darauf ausgewogen werden können. Gesetzt, man habe auf die Seite der Tara 13,578 Grm. zulegen müssen, so wiegt die Flüssigkeit $100 + 13{,}578 = 113{,}578$ Grm. und ihr specif. Gewicht ist 1,13578; oder man habe auf die Seite der Flasche 9,369 Grm. zulegen müssen, so wiegt die Flüssigkeit

$$\begin{array}{r} 100 \\ -\ 9{,}369 \\ \hline 90{,}631 \text{ Grm.} \end{array}$$

und ihr specifisches Gewicht ist 0,90631.

Man erhält so das specifische Gewicht auf 5 Decimeter, von denen 3 sicher sind. Es ist dies eine sehr vortreffliche Methode, das specifische Gewicht mit grosser Schärfe zu bestimmen, und diese hängt, ausser der Richtigkeit der Gewichte und der Aiche, wesentlich ab von der Enge des Halses der Flasche. Diese hat aber eine gewisse Grenze, weil sich Luft und Wasser im Halse ausweichen müssen. Ist die Weite unter 5 Millimeter, so hat das Eingiessen der Flüssigkeit, das nachherige Reinigen und Trocknen der Flasche besondere Schwierigkeiten. Um das zu vermeiden, hat man der Messflasche zwei Mündungen gegeben, durch deren eine die Flüssigkeit eintritt und durch die andere die Luft austritt. Man erinnere sich an Vohl's Schwänchen.

Dieselben Bedingungen leistet eine Pipette in noch vollkommneren Maasse, weil hier Eingang und Ausgang an verschiedenen Enden sind. Die Pipetten sind nun alle auf Ausfluss geaicht, weil man das Ausspülen vermeiden will, und das geht auch bei Titrirflüssigkeiten sehr gut, weil alle wässrig und sehr verdünnt sind.

Beim Bestimmen des specifischen Gewichts kommen aber Flüssigkeiten von sehr verschiedener Cohäsion vor, und man kann sich also nicht auf gleichmässiges Ausfliessen verlassen. Es müssen also solche Pipetten, die dazu dienen sollen, trocken geaicht werden. Nachdem eine solche Pipette von 50 oder 100 Grm. Wasser eine richtige Marke erhalten hat, versieht man sie am oberen Ende mit einem Kautschukrohr und Quetsch-

hahn, saugt die Flüssigkeit bis über die Marke ein und lässt mit Hülfe des Quetschhahns bis an die Marke ablaufen. So legt man sie auf die Wage und bestimmt das absolute Gewicht des ganzen Systems. Zieht man davon das vorher bestimmte absolute Gewicht der trocknen Pipette mit Quetschhahn ab, oder hat man eine richtige Tara, wie oben, auf die entgegengesetzte Schale gestellt, so erhält man das absolute Gewicht der Flüssigkeit, welches mit jenem des Wassers dividirt das specifische Gewicht der Flüssigkeit giebt.

Auf gewöhnlichen Wagen ist die Länge der Pipette unbequem. Man kann sie auch an dem Oehr des Quetschhahns aufhängen. Auch hat man ein auf die untere Spitze aufgeschliffenes Becherchen angesetzt, welches das Heraustreten einzelner Tropfen verhindert.

Bestimmung des specifischen Gewichtes der festen Körper als Schwimmer, und der flüssigen durch Schwimmer.

§. 237. Ein fester Körper in einer Flüssigkeit von gleichem specifischen Gewichte sinkt weder zu Boden, noch schwimmt er mit Hervorragung, sondern er schwebt an jeder Stelle in vollkommener Ruhe. Wegen der grossen Beweglichkeit der Flüssigkeit ist es übrigens sehr schwer, diese Bedingung hervorzubringen. Wenn man das specifische Gewicht einer Flüssigkeit durch Zusetzen von concentrirter Salzlösung oder Wasser so lange verändert, bis der Körper schwebt, ohne zu steigen und zu sinken, so hat er das specifische Gewicht der Flüssigkeit, und man hat nur das specifische Gewicht der Flüssigkeit zu bestimmen, was allenfalls mit Spindeln geschehen könnte, um das des festen Körpers ermittelt zu haben. Es ist dies eine der leichtesten Methoden, das specifische Gewicht der Kartoffeln zu bestimmen. Im reinen Wasser sinkt eine Kartoffel zu Boden. Löst man Kochsalz darin auf, oder mischt man gesättigte Kochsalzlösung hinzu, die bekanntlich das specifische Gewicht 1,205 hat, so tritt ein Punkt ein, wo die Kartoffel sich vom Boden erhebt und in der Flüssigkeit ruhig schwebt. Senkt man eine Spindel in die Flüssigkeit, welche das specifische Gewicht anzeigt, so hat man das specifische Gewicht der Kartoffel ohne eine Wägung ermittelt. So lassen sich die specifischen Gewichte von fetten Oelen in Gemengen von Weingeist und Wasser bestimmen, im Ganzen aber nur sehr wenige feste Körper, deren specifisches Gewicht nicht hoch ist, und die in gesättigten Salzlösungen noch zum Schwimmen kommen.

Umgekehrt kann man das specifische Gewicht einer Flüssigkeit bestimmen, wenn man es durch Zumischen von Wasser so lange verändert, bis ein Schwimmer von vorher ermitteltem specifischem Gewichte darin schwebt, ohne zu sinken und zu steigen. Von Oechsle in Pforzheim wurde dies Princip angewendet, um die zunehmende Dichtigkeit des eingekochten Zuckerklärsels durch aufsteigende hohle Messingkugeln zu ermitteln, und Friedrich Scheefer in Mainz hat dasselbe angewendet, um den Weingeistgehalt von Wein und Bier zu bestimmen. Gesetzt, man habe einen Wein abdestillirt, dass sein ganzer Weingeistgehalt im Destillate enthalten sei, bringe nun ein Glaskügelchen hinein, welches das specifische Gewicht eines 1procentigen Weingeistes habe, und verdünne nun so lange mit destillirtem Wasser, bis das anfangs unten liegende Glaskügelchen zu schweben anfängt, so enthält die Flüssigkeit 1 Procent Alkohol, und man hat nur ihr Volum abzulesen, um den ganzen Weingeist zu haben. Die Darstellung des Glaskügelchens ist allerdings sehr mühsam, es würde jedoch diese Mühe wohl verwendet sein, wenn das Verfahren nicht an einem anderen principiellen Fehler litte, dass man den Fehler multiplicirt. Denn gesetzt, man habe einen 12procentigen Wein abdestillirt, so macht man den Fehler des Kügelchens zwölfmal. Da nun doch die Destillation nicht vermieden werden kann, so erscheint das Verfahren viel weniger sicher, als das Mindergewicht von 100 CC. Destillat in einer genauen 100 CC. Flasche auf der Wage zu bestimmen. Ausserdem dauert das Stellen der Flüssigkeit durch Vermischen ungleich länger, als eine genaue Abwägung, die jedenfalls dieselbe Schärfe giebt, wie die nach demselben Verfahren bearbeiteten Tabellen.

Ebenso hat ein anderes Princip, das specifische Gewicht der Flüssigkeiten mit der Uhr zu bestimmen, keine Anwendung gestattet. Die Ausflussgeschwindigkeit von Flüssigkeiten ist nach der Theorie nur von der Druckhöhe, aber nicht von der Dichtigkeit der Flüssigkeit abhängig. Es müssen deshalb unter gleichen Verhältnissen in derselben Zeit von allen Flüssigkeiten gleiche Volumina ausfliessen. Es verhalten sich dann die specifischen Gewichte wie die absoluten Gewichte in gleicher Zeit ausgeflossener Mengen, und umgekehrt müssen sich die Auslaufszeiten für gleiche Gewichte umgekehrt wie die specifischen verhalten. Man hätte demnach nur die Auslaufszeiten für ein gleiches Gewicht Wasser und das einer anderen Flüssigkeit zu bestimmen, und durch Division der Auslaufszeit des Wassers in die Auslaufszeit der anderen Flüssigkeit das specifische Gewicht der anderen Flüssigkeit zu bestimmen. Beim Versuche zeigte sich jedoch, dass die Cohäsion der verschiedenen Flüssigkeiten das Gesetz in sehr merkbarer Weise verdeckt, so wie denn auch die Auslaufszeiten für gleiche Volumina durchaus nicht gleich waren.

Ueber die Erfindung neuer maassanalytischer Methoden.

§. 238. Wenn man für einen noch nicht unter die Bürette gebrachten Körper eine neue Bestimmungsmethode sucht, so muss man dabei nach einem gewissen Systeme verfahren, wenn man sich nicht vergebliche Arbeit machen will. Bei Bearbeitung des Lehrbuches der Titrirmethode habe ich häufig Gelegenheit gehabt, die dabei zu befolgenden Grundsätze kennen zu lernen, nachdem ich öfter durch planloses Verfahren auf weiten Umwegen zu keinem Resultate gekommen bin.

1. Zuerst betrachtet man den Körper, ob er sich unter eine der grossen Gruppen der analytischen Methoden, der Alkalimetrie, Oxydationsanalyse oder Fällungsanalyse unterbringen lasse. Für Alkalimetrie wird nicht viel mehr übrig sein, nachdem die meisten Stoffe auf diesen Gesichtspunkt bereits ins Auge genommen sind.

Sodann betrachtet man sein Verhalten zu Sauerstoff und Chlor, und es legt sich dann die Frage vor, ob er zwei Oxydationsstufen oder Chloride habe, die leicht in einander übergehen. Die nächste Frage ist, ob seine niedrigste Oxydationsstufe Jodstärke entfärbt oder nicht, und man prüft dieselbe mit Jodlösung und Stärke. Spricht diese Probe nicht an, so prüft man sie in saurer Lösung mit Chamäleon, welches noch viele Körper oxydirt, auf welche Jod nicht mehr wirkt (Kleesäure, Eisenoxydul).

2. Das reichste Feld bieten noch die Fällungsanalysen. Man hat dabei ins Auge zu fassen, ob der Körper eine unlösliche Verbindung habe, und zu diesem Zwecke schlägt man Rose's analytische Chemie, ersten Theil, nach, worin die Reactionen aller Stoffe mit der grössten Zuverlässigkeit angegeben sind. Ferner consultirt man Gmelin's Chemie unter dem betreffenden Stoffe und Fresenius' analytische Chemie, worin man alle bekannten Verhältnisse und gute Gewichtsanalysen findet. Man betrachtet dabei jede Methode, ob sie sich nicht zu einer volumetrischen umwandeln lasse.

3. Hat man eine anscheinend passende Verbindung ins Auge gefasst, so prüft man zuerst, ob die Enderscheinung deutlich ist. Dazu kann man sich untitrirter Flüssigkeiten bedienen. Bei einer wirklichen Fällung ist zu beachten, ob sich der Niederschlag leicht absetzt, ob man das Aufhören der Fällung deutlich sehen kann, oder ob ein Ueberschuss des Fällungsmittels sich durch eine deutliche Erscheinung erkennen lasse und ob der Niederschlag in einem Ueberschusse des Fällungsmittels merkbar löslich ist, wie phosphorsaures Eisenoxyd in essigsaurem Eisenoxyd. Am

günstigsten ist es, wenn man den Indicator in die Flüssigkeit selbst bringen kann. Die an der Einfallstelle auftretende Reaction mit dem Indicator muss durch Umschütteln wieder verschwinden (chromsaures Silberoxyd in Chlormetallen, Jodstärke in unterschwefligsaurem Natron etc.).

Ist dies nicht zulässig, so muss man prüfen, ob sich der Ueberschuss des Fällungsmittels in sehr kleinen Mengen durch eine Reaction, Tüpfeloperation, entdecken lasse.

Ferner hat man zu prüfen, ob Erwärmung oder Schütteln zur Abscheidung günstig wirken.

4. Wenn diese Bedingungen günstig ausfallen, so hat man zuerst zu prüfen, ob die Resultate constant sind. Man fasst mit einer Pipette 10 CC. des gelösten zu bestimmenden Körpers ab, und bestimmt die Menge des zu verbrauchenden Körpers, indem man diesen in eine Bürette bringt und die Enderscheinung hervorruft. Man wiederholt diesen Versuch mit denselben Flüssigkeiten und Röhren einigemal, um zu sehen, ob man immer dieselbe Zahl erhalte. Die Differenzen mehrerer Versuche dürfen höchstens um 1 bis 2 Procent schwanken. Sind die Zahlen sehr verschieden, so ist die Methode unbrauchbar.

5. Man hat nun ferner zu prüfen, ob die Resultate proportional sind. Man misst 10, 20, 30, 40 CC. der Flüssigkeit ab und bestimmt die Substanz aus derselben Bürette. Stehen die verbrauchten CC. in demselben Verhältnisse, wie die angewandten Stoffe, so ist auch dieser Punkt günstig erledigt.

6. Man hat dann zu prüfen, ob die Resultate bei Verdünnungen constant bleiben. Die Ausführung ergiebt sich von selbst. (Chamäleon giebt mit Eisen bei jeder Verdünnung gleiche Zahlen; Jodlösung gegen Zinnchlorür, Jodwasserstoff gegen Eisenoxydsalze nicht.)

7. Man hat zu prüfen, ob die Resultate systematisch richtig sind, d. h. ob die angewandten Mengen der sich fällenden Körper im Atomverhältnisse stehen. (Silber gegen Chlor, arsenige Säure gegen Jod sind systematisch richtig; Bleioxydsalze gegen chromsaure Salze nicht.) Im ersten Falle eignet sich die Methode zu einer systematischen, worin die titrirten Flüssigkeiten nach dem Atomgewicht hergestellt werden können.

Sind die Fällungen nicht systematisch richtig, so ist noch die Möglichkeit vorhanden, eine empirische titrirte Flüssigkeit darzustellen. Um dies zu ermitteln, stellt man sich $^1/_2$ Liter titrirter Zehntelflüssigkeit dar, indem man $^1/_{20}$ Atom des zu bestimmenden Körpers zu 500 CC. löst. Nun wägt man den zu bestimmenden Körper chemisch rein, ebenfalls im Atomgewicht, ab, z. B. $^1/_{100}$ Atom, löst ihn und bestimmt mit der titrirten Flüssigkeit. $^1/_{100}$ Atom des Körpers würde 100 CC. der titrirten Flüssigkeit verbrauchen. Hat man mehr verbraucht, so berechnet man die Menge des Fällungsmittels aus der Zusammensetzung, und erfährt dadurch das Verhältniss beider Körper zu einander. In diesem Falle hat es keinen Zweck, das System beizubehalten, und man berechnet nun

die Menge des fällenden Körpers, welche für 1 Grm. des zu bestimmenden genügt. Löst man die zehnfache Menge des fällenden Körpers zu 1 Liter, so wird der zu bestimmende zu 1 Grm. abgewogen, und die CC. sind nun Procente.

8. Es ist immer vorzuziehen, wenn der zu bestimmende Körper selbst gefällt wird. Bietet dieses aber keine deutliche Enderscheinung dar, so ist es oft möglich, den Körper mit einem zweiten zu fällen, der sich bestimmen lässt. So wird Kalk durch die mitgefällte Kleesäure mittelst Chamäleon, Phosphorsäure durch das mitgefällte Eisenoxyd bestimmt. Dabei ist vor Allem zu beachten, ob der Niederschlag eine constante Zusammensetzung hat, ob er sich im Fällungsmittel nicht löst, ob Verdünnung oder Erwärmung auf die Zusammensetzung keinen Einfluss haben.

Zuweilen liegt die Handhabe zur Bestimmung noch entfernter. Der gefällte Körper kann mit einem dritten Körper behandelt eine Erscheinung geben, die zur Bestimmung geeignet ist. So giebt Zinkoxyd mit Kaliumeisencyanid einen Niederschlag von Zinkeisencyanid, der mit Jodkalium eine äquivalente Menge Jod frei macht, die selbst nun wieder mit unterschwefligsaurem Natron leicht bestimmt wird.

Die Sammlung und Mittheilung dieser Grundsätze bei Aufsuchung neuer maassanalytischer Methoden schien dadurch gerechtfertigt, weil sehr häufig Methoden auf einen oder zwei Versuche gestützt publicirt werden, die bei näherer Prüfung nicht stichhaltig sind, indem die Erfinder alle die Verhältnisse, welche durch Verdünnung, Erwärmung bedingt werden, gar nicht zum Gegenstand ihrer Untersuchung gemacht haben.