

Zweiter Abschnitt.

G a y - L u s s a c.

Alkalimetrie.

Allgemeines.

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

Die alkalimetrische Probe wird immer nach der sichtbaren Farbenveränderung beurtheilt, welche gewisse organische Farbstoffe durch Alkalien und Säuren erleiden. Als solche sind allgemein angewendet das Lackmus, das Fernambuk- und Campechenholz.

Als Grundlage dient, nach meinem System, für die ganze Alkalimetrie die krystallisirte Kleesäure. Darnach stelle ich ein vollkommen kohlensäurefreies Aetznatron und nach diesem eine reine Salpetersäure her, welche also mit der Kleesäure gleichwerthig ist.

Erstes Capitel.

Kleesäure als Grundlage der Alkalimetrie.

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

Wenn man die rohe Kleesäure des Handels in Wasser auflöst, so bleibt ein weisses Pulver ungelöst zurück, welches kleesaurer Kalk ist.

Er wird, im verschlossenen Platintiegel geglüht, grau, braust dann mit Säuren und giebt die Reaction von Kalk. Er rührt offenbar von Anwendung des Brunnenwassers zum Umkrystallisiren her.

Eine andere Verunreinigung besteht in einem kleinen Rückhalte von saurem klee-saurem Kali. Wenn man die umkrystallisirte Säure in einem Platintiegel sublimirt und zuletzt zerstört, so bleibt eine kleine Menge eines weissen Körpers übrig, der sich als kohlen-saures Kali herausgestellt hat. Er ist in Wasser löslich, reagirt dann stark alkalisch und giebt mit Chlorplatin den bekannten krystallinischen Niederschlag. Bei einem Versuche hinterliess eine zweimal krystallisirte Säure von 50 Grm. Säure 0,118 Grm. kohlen-saures Kali, welche als saures klee-saures Kali vorhanden waren. Man hätte nun hieraus schon eine corrigirte Zahl für diese Kleesäure berechnen können, allein ich zog es doch vor, dieselbe lieber ganz rein darzustellen.

Bei den Lösungen der Kleesäure bemerkt man, dass gegen Ende ein sehr schwerlöslicher Salzrest bleibt, welcher nur mittelst Anwendung von Wärme in Lösung übergeht. Wenn man diesen Salzrest ganz zurücklässt, statt ihn durch Wärme zu lösen, so erhält man aus der Lösung fast ganz reine Krystalle. Ich führe deshalb die Reinigung der Kleesäure in der Art aus, dass ich die rohe Säure pulvere und mit lauwarmem destillirtem Wasser in einem Kolben übergiesse, so dass noch ein grosser Theil der Säure ungelöst zurückbleibt. Ich filtrire nun sogleich und stelle die Flüssigkeit zur Krystallisation hin. Die Krystalle lasse ich auf einem Trichter abtropfen und dann auf Filtrirpapier an freier Luft abtrocknen, bis nicht mehr das geringste Haften von Krystallen an einander und am Papier stattfindet. Diese so gereinigte Kleesäure dient zur Grundlage der Alkalimetrie. Sie empfiehlt sich zu diesem Zwecke durch folgende Eigenschaften:

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

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

Die Reinheit der Schwefelsäure als wirkliches erstes Hydrat ist schwer festzustellen, wenn sie auch gleich nach der Bereitung dieser Bedingung entsprochen hätte, so wird sie doch durch öfteres Oeffnen der Flasche und schlechten Verschluss allmählig wasserhaltiger und man kann den ganzen Inhalt einer Flasche nicht mit absoluter Sicherheit ausgebrauchen. Nach den Versuchen von Marignac ist aber selbst die durch Abdestillation concentrirte Schwefelsäure nicht das erste Hydrat, sondern hält constant $\frac{1}{12}$ Atom Wasser mehr. Die Kleesäure ändert sich aber weder in der Flasche, noch an freier Luft.

Wollte man die Stärke der Schwefelsäure gegen trockenes kohlen-saures Natron feststellen, so hat man zwar einen leicht rein darzustel-lenden Stoff als Grundlage, allein eine Sättigungsoperation, welche we-gen der bis zu Ende sich entwickelnden Kohlensäure und ihrer Wirkung auf Lackmus in hohem Grade unsicher ist. Da man nun keine reine kohlen-säurefreie Alkalien in bestimmter Zusammensetzung herstellen kann, so zog ich es vor, als Grundlage der Alkalimetrie eine luftbestän-dige Säure zu nehmen.

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

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

5) Einzelne verschüttete Tropfen trocknen ein, ohne eine Zerstö-rung von Kleidungsstücken nach sich zu ziehen. Schwefelsäuretropfen erscheinen auch anfänglich nur als Feuchtigkeit, durch Eintrocknen con-centriren sie sich und zerstören das damit befeuchtete Gewebe. Beim Arbeiten im Sitzen ist dies nicht zu übersehen. Die Anwendung der Kleesäure als alkalimetrisches Mittel ist im November 1854 von Astley Price in der Chemical-Gazette veröffentlicht worden. Ich bemerke, dass ich die Methode schon im September 1852 bei der Versammlung deutscher Naturforscher in Wiesbaden vorgetragen habe.

Zweites Capitel.

Darstellung der Normalprobesäure.

Man wäge auf einer guten Wage genau 63 Grm. = 1 Atom in Grammen ausgedrückt, krystallisirte Kleesäure ab, bringe sie, auf Glanz-papier gelegt, vorsichtig in eine Litreflasche, fülle diese zwei Drittel mit destillirtem Wasser voll und bewirke die Lösung durch Umschwen-ken; dann fülle man destillirtes Wasser bis nahe an die Marke nach und bringe die Temperatur der Flüssigkeit auf 14° R.; alsdann fülle man eine Pipette mit destillirtem Wasser, halte die Litreflasche schwe-bend an dem obersten Theile des Halses zwischen Zeigefinger und Dau-men der linken Hand gerade vor die Augen und lasse nun destillirtes Wasser aus der Pipette nachfliessen, bis der unterste Punkt der con-caven Flüssigkeitscurve mit der Marke zusammenfällt.

Man verschliesse die Litreflasche und schüttle mehrere Male tüchtig durch.

Diese nun richtig gestellte Normalprobesäure fülle man in eine dazu bestimmte Flasche, welche gut verschlossen ist. Ich bezeichne die Säure, ausser der Etiquette, mit einem daran geklebten grossen Stücke von rothem Papier, sowie die Normalnatronlösung mit blauem Papier,

welche Farben mit ihrer Wirkung auf Lackmustinctur übereinstimmen. Diese Bezeichnung hat ihren sehr guten Grund, dass man nicht in der Hitze der Arbeit einmal eine nicht ganz entleerte Pipette in ein unrechtes Glas ausleere, wodurch dann die ganze Menge der Probeflüssigkeit unbrauchbar würde. Es kann dies nur zu leicht geschehen, wenn beide Flüssigkeiten in ähnlichen Flaschen mit ähnlichen Aufschriften enthalten sind. Man glaubt die rechte Flasche zu greifen und liest die Aufschrift nicht; die Farbe des angeklebten Papiers fällt aber so sehr in die Augen, dass man diesen Fehler nicht leicht begehen kann.

Drittes Capitel.

Darstellung der Normalnatronlösung.

Zur Normalalkalilösung hat man kohlensaures Natron, Aetzammoniak genommen, und ich habe Aetznatron dazu in Anwendung gebracht. Das kohlensaure Natron ist zwar leicht rein und wasserleer zu haben, allein da es beim Sättigen durch Säuren Kohlensäure entwickelt, so entsteht im letzten Augenblicke doppelt kohlensaures Natron, welches eine nur schwache Wirkung auf Lackmuspigment hervorbringt. Es wird dadurch der Uebergang der Farbe aus Roth in Blau verlangsamt.

Das Ammoniak bietet uns ein sehr leicht kohlensäurefrei und rein darzustellendes Alkali. Jedoch wegen seiner Flüchtigkeit eignet es sich nicht gut zu diesen Versuchen. Giesst man es in Büretten ein, so riecht man es deutlich in der Umgebung, was einen offenbaren Verlust bekundet. Zum Gebrauche mit Pipetten eignet es sich besser, weil bei dem Ansaugen von Flüssigkeit Luft in die Flasche eintritt. Da jedoch mit Pipetten nur sehr kleine Mengen Flüssigkeit verwendet werden, so wird eine Flasche von einem Litre Inhalt sehr oft geöffnet werden müssen, ehe sie verbraucht ist, und dies bedingt denn doch immer eine Schwächung der letzten Antheile. Aus diesen Gründen habe ich mich für Aetznatron entschieden, welches vor dem Kali nur den Vorzug hat, dass man es leichter frei von Schwefelsäure und Kieselerde erhalten kann.

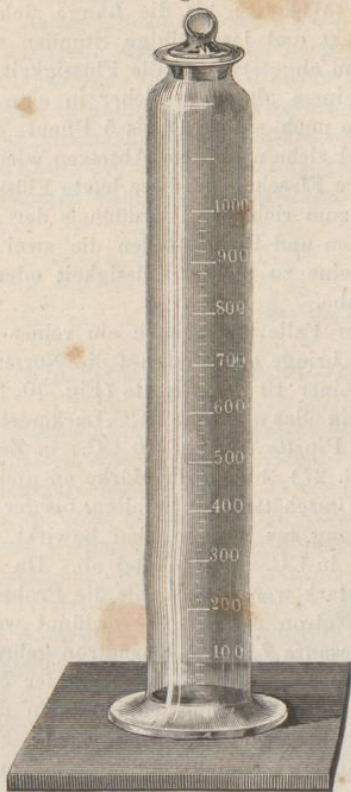
Ich nehme dazu ein ganz reines krystallisirtes kohlensaures Natron, da bei der Titirung von Barytsalzen in der Kohlensäurebestimmung die Schwefelsäure einen Niederschlag veranlasst, der, wenn auch den Versuch nicht unbrauchbar machend, ihn doch wenigstens minder deutlich macht. Das Aetznatron muss vollkommen kohlensäurefrei dargestellt werden. Zu diesem Zwecke nehme man 1 Pfund gebrannten Kalk und bringe ihn in einem gusseisernen, mit Deckel versehenen Grapen mit 6 bis 8 Pfund destillirtem Wasser zusammen und lasse das Ganze unter öfterem Umrühren zu einem zarten Schmant zergehen. Man füge

Wasser bis zu 20 Pfund hinzu, erhitze zum Kochen und bringe allmählig 4 Pfund krystallisirtes reines kohlensaures Natron hinein und koche zuletzt unter Ersatz des verkochten Wassers, bis die Lauge sich ganz kohlensäurefrei zeigt. Man bedeckt und lässt einige Stunden stehen. Der kohlensaure Kalk hat sich dann abgesetzt und die Flüssigkeit ist so weit erkaltet, dass man sie mit einem gläsernen Heber in eine Glasflasche abziehen kann. Man giesse noch einmal 4 bis 5 Pfund Wasser auf den Kalkabsatz, rühre um und ziehe nach dem Absetzen wieder ab und, wenn man will, in eine andere Flasche, da diese letzte Flüssigkeit gewöhnlich zu schwach ist und zum richtigen Verdünnen der ersten dient. Es sind nun beim Verdünnen und Richtigstellen die zwei Fälle möglich, nämlich dass man nur eine zu starke Flüssigkeit oder eine zu starke und eine zu schwache habe.

Wir beginnen mit dem ersten Falle, man habe ein reines Aetznatron, welches zu stark ist. Man bringe es zuerst auf die Normaltemperatur von 14° R. und steche mit einer 10 CC. Pipette (Fig. 30, S. 23) dieses Maass Normalprobesäure in ein Glas und füge 1 CC. Lackmustinctur dazu. Nun fülle man eine andere Pipette, welche 10 CC., in Zehntel-Grade getheilt, enthält (Fig. 42, S. 27), bis an die Marke an und lasse tropfenweise das Aetznatron unter Umschütteln hineinfallen, bis der letzte Tropfen plötzlich den Farbenübergang aus Roth in Blau bewirkt. Nun lese man das verbrauchte Natron in CC. und Zehntel ab. Da dieses Natron dem Volum nach eben so stark werden soll, als die Probesäure, so muss offenbar das verbrauchte Natron zu 10 CC. verdünnt werden. Gesetzt, man habe zu 10 CC. Probesäure 7,5 CC. Aetznatron gebraucht, so müssen 7,5 CC. Aetznatron zu 10 CC. verdünnt werden, oder 75 CC. zu 100 oder 750 CC. müssen zu 1000 verdünnt werden. Zu diesem Zwecke bedient man sich des Mischcylinders oder der Mischflasche, Fig. 54 und 55 (a. f. S.). Es ist dies ein hoher, ziemlich weiter, geradwandiger Cylinder, der mit einem Glasstopfen verschlossen ist. Derselbe hat auf der ganzen Länge eine Graduierung in Cubikcentimeter von 5 zu 5 oder von 10 zu 10. In dem oben erwähnten besonderen Falle würde man von dem angewandten Aetznatron 750 CC. in diese Flasche einfüllen und dann mit destillirtem Wasser bis zu 1000 CC. verdünnen. Nachdem man gut umgeschüttelt hat, macht man mit dem Gemenge eine Probe. Man hebt 10 CC. Säure mit der Pipette aus der Flasche und lässt 10 CC. des gemengten Natrons zufließen. Es muss dabei der letzte Tropfen die blaue Farbe der bis dahin rothen Mischung hervorbringen. Sollte dies nicht der Fall sein, so ist entweder die Flüssigkeit schon früher blau geworden, in welchem Falle das Natron zu stark ist. Man setzt alsdann etwas Wasser zu, schüttelt um und wiederholt die Probe. Wenn sie damit stimmt, so macht man den Versuch mit zwei ganz genauen und gleichen Fünfzig-Cubik-Centimeter-Stechpipetten. Es ergibt sich alsdann vielleicht noch ein Fehler, welcher bei der kleineren Bürette unbemerkbar war und den man durch kleine Zusätze von Wasser oder

starkem Natron und nachherige Prüfung corrigirt. Ist man einmal so

Fig. 54.



Mischcylinder.

nahe gekommen, dass wenige Tropfen bei 10 CC. den ganzen Fehler ausmachen, so kommt man bei einem blossen Tasten schneller zum Ziele, als mit Berechnungen.

Der zweite Fall ist der, dass man zwei verschiedene Natronflüssigkeiten von der Bereitung her hat, indem die zweite Flüssigkeit für sich allein zu schwach ist. Als dann verfährt man, wie in dem folgenden, ganz concreten Falle beschrieben ist.

Von der schwachen Flüssigkeit waren 15,1 CC. nothwendig, um 10 CC. Probesäure zu sättigen, von der starken nur 2,3 CC. Die Stärke der Flüssigkeiten ist offenbar umgekehrt, wie die Anzahl CC., welche man davon bedarf, um einen gleichen Effect hervorzubringen, und die beiden Flüssigkeiten, von denen man 15,1 und 2,3 CC. gebrauchte, verhalten sich in ihrer Stärke wie $\frac{1}{15,1}$ und $\frac{1}{2,3}$, während die Stärke der nor-

malen Flüssigkeit $\frac{1}{10}$ sein soll. Nehmen wir nun von der ersten Flüssigkeit x CC. und von der zweiten y CC., so ist

$$\text{I.} \quad \frac{x}{15,1} + \frac{y}{2,3} = \frac{x+y}{10}$$

und die zweite Gleichung ist selbstredend

$$\text{II.} \quad x + y = 1000.$$

Aus I. findet sich $\frac{x = 116,5 y}{11}$, aus II. ist $x = 1000 - y$; beide

Werthe gleichgesetzt giebt

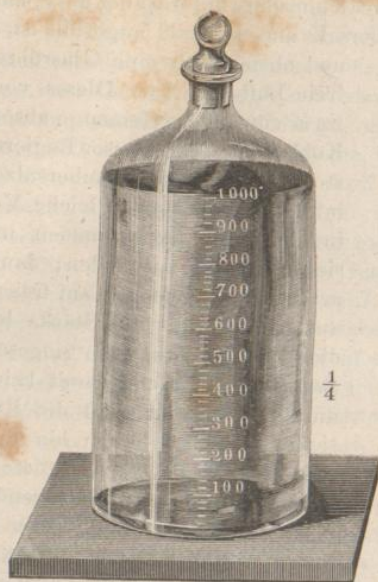
$$\frac{116,5 y}{11} = 1000 - y,$$

woraus $y = 89,9$ CC.,

also $x = 910,1$ CC.

Es wurden demnach 89,9, d. h. nahe 90 CC. von der starken Flüssigkeit in die Mischflasche gegeben und dann von der schwachen bis zu 1000 CC. nachgefüllt. Beim

Fig. 55.



Mischflasche.

Probiren zeigte sich die Mischung vollkommen richtig, indem genau 50 CC. der einen und der anderen Flüssigkeit sich beim Zusatze des letzten Tropfens umfärbten.

Wenn man die Probe so ausführt, dass man misst, wie viel CC. Probesäure für je 10 CC. der zu mischenden Flüssigkeiten zu nehmen sind, um die blaue Farbe in roth zu ändern, so geben die erhaltenen CC. direct die Stärke

der Flüssigkeiten an und die Gleichung hat eine andere Gestalt.

In einem speciellen Falle forderten 10 CC. der starken Flüssigkeit 20,5 CC. Probesäure und der schwachen 4,85 CC. Nehme ich von der starken x CC., also von der schwachen $1000 - x$ CC., so ist

$$20,5 x + (1000 - x) 4,85 = 10 \cdot 1000, \text{ woraus } x = 329.$$

Es wurden demnach von der starken Flüssigkeit 329 (d. h. nahe 330) CC. in die Mischflasche gegeben und von der schwachen bis 1000 nachgefüllt. Beim Probiren erforderten 10 CC. des neuen Gemenges 10 CC. und 3 Tropfen Probesäure. Es war also sehr nahezu richtig, aber noch um die 3 Tropfen zu stark. Es wurden nun, da die übrigen 990 CC. um 99mal 3 Tropfen zu stark sind und etwa 30 Tropfen in dieser Bürette 1 CC. ausmachten, noch 9 CC. Wasser zugesetzt, wodurch die Mischung ganz richtig war.

Sobald die Flüssigkeit richtig hergestellt ist, kommt es darauf an, sie ohne Veränderung zu bewahren. Das ätzende Natron zieht in allen noch so gut verschlossenen Gefäßen Kohlensäure an, indem die Wechsel des Barometerstandes und der Wärme ein beständiges Ein- und Ausreten von Luft veranlassen. Da man nun durch den besten Verschluss diesen Luftwechsel nicht verhindern kann, so dachte ich darauf, denselben gar nicht zu hindern, vielmehr auf einem vorgeschriebenen Wege frei

zu gestatten. Ich verschliesse deshalb die Flasche mit einem in Wachs getränkten Korkstopfen, den ich noch warm einsetze und bringe in diesem Kork eine sogenannte Chlorcalciumröhre an, die aber mit einem ausgetrockneten Gemenge von Glaubersalz und Aetzkalk angefüllt ist, Fig. 56,

Fig. 56.



Aufbewahrung von Aetznatron.

und oben durch eine Glasröhre in die freie Luft offen ist. Dieses von Graham empfohlene Gemenge absorbiert die Kohlensäure mit grosser Begierde. Man stösst krystallisiertes Glaubersalz und gebrannten Kalk, etwa gleiche Volumina, in einem Mörser zusammen und lässt sie vollständig ausquellen, dann trocknet man das Gemenge auf freiem Feuer aus. Man füllt die Stücke locker in die Glasröhre auf einen eingeschobenen Baumwollenpauisch, damit kein Pulver durchfalle. Man prüft die Röhre, ob sie nach beiden Seiten hin durchwegsam ist. Ich bewahre in dieser Art im Keller den Vorrath von ätzenden Alkalien und die Standgefässe im Laboratorium. Man findet nie eine Spur Kohlensäure in den Flüssigkeiten. Eine Füllung der Röhre kann viele Jahre lang vorhalten. In gleicher Art bewahre ich Barytwasser, welches die Flaschen innerlich sehr leicht mit einem weissen Ueberzuge bekleidet. Jahrelang aufbewahrtes Barytwasser ist vollkommen klar und die Flaschen durchsichtig.

Wenn man sich zu gewissen Zwecken des Ammoniaks mit Pipetten bedienen will, wie z. B. bei der Schnellessigfabrikation, so ist dazu das officinelle Ammoniak der Apotheken ganz brauchbar. 10 CC. Probe-säure, mit Lackmus versetzt, erforderten 1,7 CC. Ammoniak. Es kommen also auf das Litre 170 CC. Ammoniak und der Rest Wasser. Natürlich muss noch eine Probe nach der Mischung geschehen.

Viertes Capitel.

Die Pflanzenpigmente.

Man hat verschiedene Pflanzenkörper, welche durch ihre Farbenveränderung das Vorwalten von Alkali oder Säure anzeigen, immer zur Alkalimetrie angewendet. Der wichtigste und brauchbarste darunter ist das Lackmus. Es stellt bekanntlich kleine, blaue, würfelförmige Körper dar, in welchen der eigentliche Farbestoff mit absichtlich zugesetzten Erden verdickt ist. Aus diesen zu Pulver zerriebenen Stückchen wird der Farbestoff durch heisses Wasser ausgezogen. Man bringt auf 1 Thl. Lackmus 6 Thle. Wasser und stellt das Ganze längere Zeit ins Wasserbad oder erhitzt bis zum Kochen, worauf man nach einigem Erkalten filtrirt. Um diese Tinctur haltbar zu machen, setze ich 1 Thl. starken Weingeist zu und bewahre sie in unverschlossenen Gefässen. Die Lackmustinctur steht unter den Chemikern im Rufe der Nichthaltbarkeit. Dies ist allerdings der Fall, wenn man sie, wie es gewöhnlich geschieht, in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Indem ich einmal eine so zersörte und stinkende Lackmusflüssigkeit weggoss, das Glas aber mit seinem kleinen Reste offen hinstellte, bemerkte ich, dass nach zehn Minuten die entfärbte Flüssigkeit wieder eine schöne blaue Farbe angenommen hatte. Ich machte nun von Neuem eine Tinctur, verschloss sie luftdicht und hatte bald das Vergnügen, die Tinctur gestört zu sehen. Ich goss sie dann in eine offene Schale und sie nahm in Kurzem und zusehends wieder die blaue Farbe an. Indem die Farbe durch Luftzutritt hergestellt wird, muss sie offenbar durch eine Desoxydation zerstört worden sein. Sogar eine Tinctur, welche in einem offenen Glase bis in den engen Hals hinein stand, wurde entfärbt, weil hier der Luftzutritt zu klein war. Ich bewahre jetzt die Lackmustinctur in nicht ganz vollen offenen Flaschen auf und habe solche schon mehrere Jahre lang ohne Zersetzung stehen. Der kleine Zusatz Weingeist schützt sie um so mehr, ist aber auch entbehrlich. Diese so erhaltene Tinctur ist stark blau, im durchscheinenden, besonders künstlichen Lichte violett roth gefärbt. Sie enthält noch eine kleine Menge freies Alkali, welches man vorsichtig abstumpft. Man hat dazu zwei Wege. Entweder tröpfelt man vorsichtig eine verdünnte Säure hinzu, bis die Farbe aus dem tief Blauen in das Blauviolette übergeht, oder man kocht die Tinctur in einem offenen Gefässe mit Zusatz von etwas Salmiak. Es entwickelt sich dann Ammoniak; rothes Lackmuspapier, was darüber gehalten wird, nimmt eine blaue Farbe an. Aus diesem Grunde muss man eine Zeit lang kochen, damit das Ammoniak entweiche. Da kohlen-saures Kali und Natron, mit Salmiak gekocht, neutral wird, so ist auch anzunehmen, dass in diesem Falle eine neutrale Flüssigkeit hergestellt werde und dass die blauviolette Farbe die eigentliche Farbe des Lackmus ist, welche durch Säuren roth, durch Alkalien klar blau wird. Es erscheinen im

neutralen. Violett die beiden Farbentöne der sauren und alkalischen Reaction einfach gemischt. Dagegen ist es auch wichtig, keinen Salmiak im Ueberschuss anzuwenden, indem Fälle vorkommen, wo alkalische Flüssigkeiten heiss mit der Lackmustinctur zusammenkommen. Es würden alsdann kleine Mengen des fixen Alkalis durch Zersetzung des Salmiaks und Verflüchtigung des Ammoniaks gesättigt werden.

Wenn man die Tinctur durch Säuren empfindlich machen will, so darf man auch nicht jede Säure nehmen, so z. B. nicht Schwefelsäure, weil bei Barytoperationen Niederschläge entstehen. Dasselbe gilt von der Kleesäure. Man würde deshalb solche Säuren vorziehen, welche nur lösliche Salze haben, wie Essigsäure und Salpetersäure.

Die fertig gemachte Tinctur bewahrt man in einem offenen Glase mit darin stehender Pipette, Fig. 57, an welcher ganze CC. markirt sind.

Fig. 57.



Lackmustinctur mit Pipette.

Es ist dadurch immer Luftzutritt gegeben und man hat an der Pipette ein bequemes Maass, um immer gleiche Mengen Tinctur nehmen zu können.

Andere bedienen sich statt des Lackmus der geistigen Tinctur von Campechen- und Fernambukholz. Diese haben eine deutlich gelbe Farbe, welche durch Säuren sehr hell wird. Durch Alkalien wird Fernambuk-tinctur schön klar violett, die Campechen-holztinctur dunkel violett.

Die doppelt kohlensauren Alkalien und die freie Kohlensäure wirken ebenfalls auf das Pigment, und eine fast gelbe Lösung lässt sich wieder violett kochen, indem man die doppelt kohlensauren Alkalien zerstört. Wenn man destillirtes Wasser mit diesen Tincturen färbt, so ist der Farbenübergang

allerdings sehr scharf bei einem Tropfen; sind aber grössere Mengen von Salz vorhanden, worunter kohlensaures Alkali, so ist der Uebergang langsamer und nicht so zuverlässig. Bei öfterem Uebergange von einem zum anderen habe ich den Farbenwechsel des Lackmuspigmentes immer am deutlichsten gefunden.

Sehr wünschenswerth wäre ein Farbestoff, der im sauren Zustande ganz farblos und im alkalischen erst gefärbt erschiene. Ein solcher ist mir jedoch nicht bekannt. Man hat ein solches in der sauren Auflösung des gallussauren Eisenoxyds gesucht. Dieser Körper ist erst in einer grösseren Menge freier Säure löslich und wird bei der Fällung dann allmählig niedergeschlagen, so dass die ganze Erscheinung der Färbung längere Zeit dauert. Nimmt man nur sehr wenig, so tritt die Färbung schwach ein, nimmt man mehr davon, so dauert die Fällung so lange, als die zur Lösung nöthige Säure im Sättigen begriffen ist.

Als acidimetrisches Mittel hatte ich eine Auflösung von Chlorsilber in Aetzammoniak vorgeschlagen. Sobald die letzte Menge des Ammoniaks gesättigt ist, schlägt sich aus der wasserklaren Flüssigkeit weisses Chlorsilber bleibend nieder. Die Erscheinung ist ziemlich deutlich, allein die Flüssigkeit leidet an der Flüchtigkeit des Ammoniaks und an dem Umstande, dass nun die zu prüfende Substanz in Natura oder in passender Verdünnung aus dem Maassgefässe zugesetzt werden muss, während bei der anderen Methode immer dieselben vorbereiteten Flüssigkeiten in der Bürette bleiben.

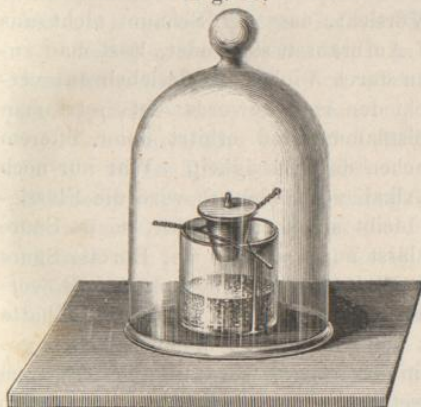
Ein mit Kupfersalz blau gefärbtes Ammoniak hat dieselben Nachtheile und zeigt das Verschwinden der blauen Farbe noch langsamer *).

Fünftes Capitel.

Die alkalimetrische Operation selbst.

Die Alkalien, welche einer alkalimetrischen Werthbestimmung unterworfen werden, enthalten ohne Ausnahme eine gewisse Quantität Wasser, welche zum Theil zufällig ist, zum Theil auch von selbst dazu gehört, wenn sie im krystallisirten Zustande vorhanden sind. Dieses Wasser wird in dem ersten Falle jedesmal vorher entfernt, weil es, obgleich es den alkalimetrischen Werth der Waare um sein ganzes Gewicht schwächt, dennoch nicht so nachtheilig ist, als wenn statt seines Gewichtes andere Salze vorhanden wären. Die Wasserbestimmung ge-

Fig. 58.



Exsiccator.

schieht durch Glühen in dem Platintiegel und Bestimmung des Gewichtsverlustes. Man wägt im Tiegel eine beliebige Menge der Substanz, etwa 3 bis 4 Grm. ab, erhitzt sie über der Spirituslampe bis zum Glühen und lässt unter einer Glasglocke mit Chlorkalcium erkalten, Fig. 58. Nach dem vollständigen Erkalten setzt man den bedeckten Platintiegel auf die Wage und bestimmt den Gewichtsverlust, indem man den Rückstand auswägt und durch Abzug des Restes von dem ganzen Gewichte denselben findet.

*) In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Kieffer (Ann. d. Chemie und Pharm. Bd. 93, S. 386) wird dieses Mittel zur alkalimetrischen Maassanalyse empfohlen. Ich fand jedoch keine Veranlassung, das oben bereits Gedruckte zu ändern.

Man berechnet den Wassergehalt auf Procente und giebt ihn als solchen in der Analyse an.

Die geglühte Substanz, welche man eben gewogen hat, kann man mit diesem Gewichte zur Analyse nehmen. Man bringt sie in eine Kochflasche, setzt destillirtes Wasser zu und löst auf. Im Falle erdige Bestandtheile zurückbleiben, muss man davon abfiltriren und vollständig auswaschen. Löst sich aber die Substanz vollkommen auf, so setzt man sogleich 1 bis 2 CC. Lackmustinctur zu und bringt das Glas unter die mit Normalkleesäure bis 0 gefüllte Bürette, Fig. 1. In diese giesst man die Säure mit Hülfe eines Trichters, welcher unten seitwärts gebogen ist, damit die Flüssigkeit an die Wände rinne, nicht direct falle und keinen Schaum bewirke. Man giesst einen Finger hoch über die Marke, öffnet dann den Quetschhahn durch einen kräftigen Druck einmal ganz, damit sich das Ausflussröhrchen mit Flüssigkeit fülle, dann lässt man die Flüssigkeit langsam bis an diesen Strich sinken. Die noch abfliessenden Tropfen lässt man in ein anderes Gefäss oder in das Gefäss der Normal-säure zurückfallen, wozu die bewegliche Cautschukröhre das Mittel bietet. Um dieses erste Füllen recht scharf machen zu können, hält man mit der linken Hand das halbschwarze Papier (Fig. 11) hinter die Röhre, so dass volles Tageslicht auf das Papier falle. Der schwarze Theil wird zu unterst gehalten und der Rand des schwarzen Papiers ungefähr 2 Millimeter unter den mit 0 bezeichneten Strich. Mit der rechten Hand fasst man die Griffplatten des Quetschahns und drückt sanft, bis die Flüssigkeit genau, wie in Fig. 11, bis an die Marke herabgesunken ist. Dies verrichtet man gewöhnlich im Stehen. Man setzt sich nun vor die Bürette und lässt Säure in vollem Strahl in das Alkali laufen. Es findet nach einer gewissen Zeit Aufbrausen statt, welches man durch Umschütteln befördert, mit der Vorsicht, dass der Schaum nicht aus dem Glase steige. So lange noch Aufbrausen stattfindet, lässt man zu- laufen, bis die Farbe sich aus Blau durch Violett ins Zwiebelrothe ver- wandelt. Sobald die Farbe entschieden roth geworden ist, setzt man die Kochflasche auf eine Weingeistflamme und erhitzt unter öfterem starken Umschwenken bis zum Kochen der Flüssigkeit. War nur noch unzersetztes doppelt kohlensaures Alkali vorhanden, so wird die Flüssig- keit durch Kochen wieder blau; bleibt sie aber hellroth, so ist Säure im Ueberschuss vorhanden. Man lässt nun noch aus der Bürette Säure hinzu bis zu der nächsten ganzen Zehnerzahl. Hatte man z. B. vor- läufig nur 37,5 CC. gehabt, so lässt man bis 40 CC. ablaufen, hatte man erst 64 CC. gehabt, so lässt man bis 70 CC. ablaufen. Dies ge- schieht deshalb, weil die Zehner in der Bürette direct durch Abwägen des ausfliessenden Wassers festgesetzt, die Zwischenzahlen aber durch Eintheilung gewonnen sind. Man hat nun eine stark saure Flüssigkeit, aus welcher man durch Kochen und Ausblasen alle Kohlensäure leicht entfernen kann. Man hält eine ziemlich weite Glasröhre in die heisse Kochflasche und bläst erst hinein, um das Uebermaass der Kohlensäure

zu entfernen, dann saugt man aus, wodurch gewöhnliche Luft in die Flasche hineintritt. Es muss jetzt die Menge der zu viel zugesetzten Säure bestimmt werden. Man kann dies mit einer in Zehntel-CC. getheilten Bürette oder Pipette thun.

Da die Operation sehr schnell vor sich geht, so nehme ich häufig die Pipette von 10 CC. (Fig. 42, S. 27). Man saugt aus der Natronflasche auf, bis über 0, schliesst die Pipette mit dem an den Lippen befeuchteten Finger und lässt bis 0 ablaufen. Jetzt bringt man die Pipette über die Kochflasche, hält die Spitze hinein bis durch den Hals und lässt einlaufen, während man mit der linken Hand umschwenkt. Wenn durch die ersten Tropfen gar keine blaue Färbung entsteht, so ist viel Säure im Ueberschuss und man kann etwas stärker laufen lassen. Sobald aber die hineinfallenden Tropfen immer grössere blaue Stellen machen, lässt man tropfenweise fallen und schüttelt zwischen jedem Tropfen um. Es entsteht gegen Ende der Sättigung ganz kurz eine violette Nüance, die beim nächsten Tropfen in Blau übergeht. Man liest nun die verbrauchten CC. an der Pipette ab und notirt sie. Da das Alkali sich mit der Säure Volum gegen Volum sättigt, so zieht man die verbrauchten CC Alkali von denen der Säure ab und erhält dann die CC. Säure, welche von der zu untersuchenden Substanz gesättigt worden sind. Daraus berechnet man nun die Menge der Substanz, deren Natur man schon vorher kennt. Es wird durch diese Operation nicht erkannt, ob man Natron oder Kali vor sich habe, sondern nur wie viel Natron oder Kali, wenn man anderweitig weiss, dass es nur Natron oder Kali ist. Das Titriren ist also ein Wägen und die Wage giebt auch nur die Menge des Chlorsilbers, des schwefelsauren Baryts an, wenn man sicher weiss, dass es diese Körper sein müssen. Einen unbekannten Körper zu wägen hat am Ende der Analyse keinen Sinn.

Die Berechnung der Körper geschieht in diesem Werke nach einem bestimmten Princip, nämlich nach Atomgewichten, welche inmer in ganzen Litren enthalten sind.

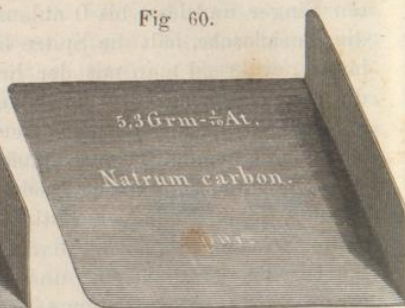
Die Probesäure enthält 1 Atomgewicht = 63 Grm. Kleesäure im Litre. Dieses Litre sättigt also von jedem Alkali ebenfalls ein Atom in Grammen ausgedrückt, folglich von kohlensaurem Kali 69,11 Grm., von kohlensaurem Natron 53 Grm., von Aetzkalk 28 Grm. u. s. w. Arbeitet man mit 100 CC. = $\frac{1}{10}$ Litre, so wird diese Menge auch $\frac{1}{10}$ Atom Alkali, in Grammen ausgedrückt, sättigen, folglich von kohlensaurem Kali 6,911 Grm., von kohlensaurem Natron 5,3 Grm. von Aetzkalk 2,8 Grm. Wenn man also 100 CC. Probesäure in die Bürette einfüllt, so würden diese bei chemisch reinen Stoffen, die man zu $\frac{1}{10}$ Atomgewicht abgewogen, ganz verbraucht werden und jedes CC. würde 1 Proc. der chemisch reinen Substanz vorstellen. Ist aber die Substanz nicht rein, so braucht man weniger als 100 CC. und die wirklich gebrauchten CC. stellen die Procente an chemisch reiner Substanz vor. Für Fabrikanten und für solche Geschäfte, worin sich dieselbe Arbeit

häufig wiederholt, ist es zweckmässig, die Atomgewichte in eigens zu-rechtgemachten Gewichtsstücken zu besitzen, die man dann ohne Wei-teres auf die im Gleichgewicht stehende Wage zu legen hat. Ich habe solche Gewichte aus Argentanblech gemacht, welches Metall sich wegen seiner Härte, seiner chemischen Indifferenz ganz besonders als Gewicht-metall empfiehlt. Die Plattenform bietet Raum genug, um die Bedeu-tung des Stückes mit Stahlbuchstaben darauf zu schlagen, Fig. 59 u. 60.

Fig. 59.



Fig. 60.



Atomgewichte zum Abwägen.

Diese Platten geben einen anschaulichen Begriff von der relativen Grösse der Atomgewichte. Man kann sie natürlich für andere Körper in glei-cher Art darstellen, wozu jedoch nur bei häufiger Wiederholung der-selben Arbeit Veranlassung ist. Wägt man also den zu prüfenden Kör-per mit diesem Gewichte ab, so stellt jedes verbrauchte CC. ein Procent der reinen Substanz dar. Man kann aber auch den Körper sogleich auf einen anderen Körper berechnet erhalten, wenn man das Atomgewicht des anderen Körpers abwägt. Das Atomgewicht des wasserleeren Kalis ist 47,11. Dieser Körper existirt gar nicht, würde aber, wenn er exi-stirte, in diesem Gewichte 1 Atom Kleesäure sättigen; ebenso würden 4,711 Grm. Kali 100 CC. Normalprobesäure sättigen. Wägt man also das kohlen-saure Kali im Atomgewicht des reinen wasserleeren Kalis ab, also 4,711 Grm., so stellt jedes verbrauchte CC. Säure 1 Proc. wasser-leeres Kali vor. Wägt man 5,611 Grm. ab ($47,11 + 9 = 56,11$), so würde der CC. 1 Proc. Kalihydrat vorstellen.

Man hat demnach bei allen Operationen, die so einfach sind, dass sich gleiche Atome sättigen oder zersetzen, immer nur $\frac{1}{10}$ Atom des-jenigen Körpers abzuwägen, dessen Gehalt oder Product man finden will, um in den verbrauchten CC. sogleich die Procente dieses Körpers zu haben. Beispielsweise: 1 At. Kohlensäure wiegt 22; wägt man also 2,2 kohlen-saures Kali ab, so geben die CC. Säure die Procente an Kohlensäure an.

1 At. Jodkalium wiegt 165,99; wägt man 16,599 Grm. kohlen-saures Kali ab, so geben die verbrauchten CC. Säure die Procente Jod-kalium an, die man aus dem vorliegenden kohlen-sauren Kali durch Sättigung mit Jodwasserstoffsäure oder mit Eisenjodür erhalten könnte.

Es giebt aber auch viele Fälle, wo man nicht gerade ein bestimmtes Gewicht nehmen kann, sondern den Gehalt an einem gegebenen Objecte finden will. In diesem Falle findet eine einfache Berechnung statt nach den ursprünglichen Zahlen der Atomgewichte. Gesetzt, man hätte zu einer unbestimmten Menge kohlensauren Kalis 45 CC. Säure verbraucht, so hat man ganz einfach den Ansatz: 100 CC. : 6,911 kohlensaurem Kali = 45 CC. : x kohlensaurem Kali, woraus $x = \frac{6,911 \cdot 45}{100} = 3,109$ Grm. kohlensaurem Kali gefunden wird.

Um diese Proportionalrechnung in eine einfache Addition zu verwandeln, kann man im Voraus die Berechnung auf die neun Ziffern ausführen. Wir wissen, dass 1000 CC. Probesäure 69,11 Grm. kohlensaures Kali anzeigen; jeder CC. zeigt also $\frac{69,11}{1000} = 0,06911$ Grm. kohlensaures Kali an. Wir erhalten also eine Tafel von folgender Gestalt:

	Cubikcentimeter								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kohlen-saur. Kali	0,06911	0,13822	0,20733	0,27644	0,34555	0,41466	0,48377	0,55288	0,62199

Berechnen wir nach dieser Tafel die beispielsweise angenommenen 45 CC., so haben wir

40 CC. = 2,7644 (nämlich in der Columnne 4 das Komma eine Stelle rechts)

+ 5 CC. = 0,3455

macht 3,1099 Grm., wie oben.

Es ist demnach in allen Fällen die Berechnung in eine einfache Addition verwandelt, welche eben so genau ist wie die Proportionalrechnung, wenn man die ganzen Atomgewichte in die Tafel aufnimmt.

Bei vielen anderen Analysen, wie bei den Reductions- und Oxydationsanalysen, der Bestimmung des Silbers, der Blausäure werden die Flüssigkeiten zu $\frac{1}{10}$ der gewöhnlichen Stärke genommen. Es kommt also auf das Litre statt 1 Atomgewicht nur $\frac{1}{10}$ At. und auf 100 CC. nur $\frac{1}{100}$ At. Dies hier nur beiläufig. Solche Flüssigkeiten werden Zehend Normal genannt.

Sechstes Capitel.

K a l i.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Norm- Säure=1 Pre. Substanz.	1 C. . Nor- malsäure ist gleich
1) Kalium	K	39,11	3,911 Grm.	0,03911 Grm.
2) Kali	KO	47,11	4,711	0,04711
3) Kalihydrat . . .	KO + HO	56,11	5,611	0,05611
4) Kohlensäur. Kali	KO + CO ₂	69,11	6,911	0,06911
5) Doppelt kohlens. Kali	KO + 2CO ₂ + HO	100,11	10,011	0,10011

Das wichtigste Kalisalz, welches alkalimetrisch bestimmt wird, ist die Pottasche. Sie kommt aus verschiedenen Ländern in ungleicher Qualität und mit ungleichen Beimengungen. Die gemeine Landpottasche enthält neben dem reinen kohlensauren Kali noch viel schwefelsaures Kali, etwas kieselsaures Kali, Chlorkalium und unlösliche Erdsalze mit Eisenoxyd und Spuren von Manganoxyd. Von diesen Stoffen müssen die Erden, welche wie die kohlensauren Alkalien abstumpfend wirken, durchaus entfernt werden. Um jedoch hier nicht das Gewicht der Substanz zu alteriren, muss diese erst gewogen und ihr Wassergehalt durch Glühen bestimmt werden. War die Probe schlecht verschlossen oder in Papiersäcken oder Blasen verpackt verschickt, so hat die Wasserbestimmung keinen Werth mehr, weil sie doch mit der ursprünglichen Substanz nicht mehr stimmt. Man glüht alsdann die Pottasche ohne Weiteres und wägt von derselben $\frac{1}{10}$ Atom = 6,92 Grm. oder sonst eine beliebige Menge ab. Die gewogene Menge bringt man in eine Glasflasche, einen Stehkolben, giesst Wasser darauf und löst. Es wird dann das Ganze auf ein Filtrum gebracht und dieses vollkommen mit destillirtem Wasser nachgewaschen, bis das Ablaufende rothes Lackmuspapier nicht mehr blau macht. Um des Auswaschens überhoben zu sein, kann man das rohe Gewicht in einem Dreihundert-Cub.-Cent.-Kolben auflösen, bis an die Marke mit Wasser verdünnen und nun filtriren. Von dem Filtrat pipettirt man 100 CC. heraus und nimmt die verbrauchten CC. dreimal. Der Fehler, den man wegen des Schlammes macht, ist ausserordentlich unbedeutend. Die erhaltene Flüssigkeit wird mit Lackmustinctur versetzt und nach dem im vorigen Capitel beschriebenen Verfahren gesättigt. Man erfährt so die Anzahl CC., welche von dem Kali gesättigt wurden, und diese sind ohne Weiteres die Procente an kohlensaurem Kali

wenn man 6,911 Grm. davon in Arbeit genommen hat. Im anderen Falle werden die CC. nach der an der Spitze stehenden Tafel berechnet.

Alle neutralen Salze, welche in der Pottasche enthalten sein können, stören die Erscheinung nicht; denn wenn sie auch von der Probesäure zersetzt würden, so würde die Wirkung der freigemachten Säure ganz gleich der der Probesäure selbst sein. Es können aber keine neutralen Salze eher durch die Probesäure zersetzt werden, bis das kohlen-saure Kali selbst zersetzt ist, und dieser Punkt giebt sich durch die Färbung der Lackmustinctur zu erkennen. Da die Kleesäure wohl beim Kochen Chlorwasserstoffsäure austreiben könnte, so ist die Zersetzung nur durch starkes Erwärmen und öfteres Schütteln zu bewirken. In jedem Falle ist die Kleesäure nicht so gefährlich, wie die Schwefelsäure, welche leicht Salzsäure austreiben könnte, aber auch nicht bei starker Verdünnung.

Aetzkali wirkt wie kohlen-saures Kali und wird als solches berechnet. Kommt es darauf an, seine Menge genau zu bestimmen, so genügt diese Methode nicht.

Kieselsaures Kali wirkt wie kohlen-saures Kali, indem die Kiesel-erde in Freiheit gesetzt wird und gemeiniglich in Lösung bleibt. Allein das kieselsaure Kali wirkt auch in der Anwendung wie kohlen-saures Kali, mag es nun durch Aetzkalk bei der Seifenbereitung oder durch Essigsäure, Jodwasserstoffsäure oder sonst wie zersetzt werden. Man hat deshalb nicht nöthig, darauf eine besondere Rücksicht zu nehmen.

Schwefelkalium wirkt ebenfalls alkalisch. Man erfährt seine Anwesenheit dadurch, dass die Probe beim Uebersättigen nach Schwefelwasserstoff riecht. Die Mengen sind im Allgemeinen sehr unbedeutend und auch, wie das kieselsaure Kali, in den meisten Fällen derjenigen Menge kohlen-sauren Kalis äquivalent, welche durch die zu ihrer Zersetzung nöthige Menge Probesäure angezeigt wird. Schwefelkalium giebt bei der Sättigung mit Säuren reines Kalisalz und selbst bei der Seifenbereitung Seife. Bei der Anwendung der Pottasche verschwindet es bald, wenn sie gelöst ist und verwendet wird. In der amerikanischen Pottasche war es sonst in einiger Menge vorhanden, so dass sie stellenweise roth und gelbroth aussah. Wegen seines seltenen Vorkommens und der Aehnlichkeit seines Verhaltens mit reinem Kali bedarf es keiner besonderen Berücksichtigung.

Analysen.

1) 2,3035 Grm. chemisch reines kohlen-saures Kali aus Weinstein durch mehrmaliges Umkrystallisiren und Eindampfen in einer silbernen Schale dargestellt. Die Menge war willkürlich und wurde nach dem Glühen im Platintiegel bestimmt. Das Abwägen bestimmter Mengen hat bei diesem Körper wegen seiner grossen wasseranziehenden Kraft weniger Sicherheit. Es wurden 35 CC. Normalprobesäure zu-

gelassen und nachher durch 3,1 CC. Normalnatronlösung die blaue Farbe wieder hergestellt. Es waren also $35 - 3,1 = 31,9$ CC. Säure verbraucht worden. Diese berechnen sich nach der Tabelle:

$$30 \text{ CC.} = 2,0733$$

$$1 \text{ " } = 0,06911$$

$$0,9 \text{ " } = 0,062199$$

$$\text{Summa} \dots 2,204609 \text{ Grm. statt } 2,2035 \text{ Grm.}$$

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

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

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

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

40 CC. = 2,7644

5 „ = 0,34555

0,1 „ = 0,006911

Summa . . 3,116861 Grm. statt 3,129 Grm.

4) 2,3555 Grm. reines kohlen-saures Kali, dazu 37 CC. Säure und rückwärts 2,9 Natronlösung = 34,1 CC. Säure.

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

5) 1,857 Grm. reines kohlen-saures Kali, dazu 32 CC. Säure und 5,1 Natronlösung = 26,9 CC. Säure = 1,859 Grm. kohlen-saures Kali statt 1,857. Differenz 2 Milligramm.

Alle diese Proben waren Controlproben, indem die Menge der Substanz bekannt war. Das kohlen-saure Kali war aufs Schärfste auf Chlor, Schwefelsäure und Salpetersäure geprüft und frei gefunden worden. Man ersieht aus diesen Beispielen, dass sich die Methode in der vorliegenden Form weit über die Anforderungen des technischen Bedürfnisses hinausbewegt und vollkommen den analytischen Methoden anschliesst, ja bei diesen Körpern, den Alkalien, welche zufällig keine guten analytischen Methoden darbieten, dieselben bei Weitem übertrifft. Wie wollte man kohlen-saures Natron analytisch bestimmen, wenn es noch mit Chlornatrium gemischt wäre? Mit Schwefelsäure zu sättigen und als Glaubersalz zu bestimmen, nöthigt zu einer quantitativen Bestimmung des Chlornatriums; ebenso die Zersetzung mit Salmiak und Bestimmung des Chlors durch Silber. Es erreicht demnach in diesem Falle die analytische Methode nicht das Titirverfahren an Genauigkeit, geschweige an Ersparung von Zeit und Mühe.

Ein ganz wesentlicher Vorzug des Titirverfahrens besteht darin, dass man von dem unsichern Gewichte grosser Gefässe, der Platintiegel, der Entwicklungsapparate, der Filteraschen ganz befreit ist. Die so schöne Methode von Fresenius und Will zur Bestimmung der Alkalien aus dem Verluste von Kohlensäure giebt wegen der grossen

hygroskopischen Fläche der Apparate kein so sicheres Resultat, als man davon erwarten sollte. Die Gefäße müssen zur vollständigen Austreibung der Kohlensäure erwärmt werden und nehmen nachher nicht leicht wieder ihr voriges Gewicht an. Dasselbe gilt von der Braunsteinanalyse.

Nachdem die Zuverlässigkeit der Methode an Substanzen von bekanntem Gehalte geprüft ist, kann es erlaubt erscheinen, dieselbe zu Substanzen von unbekanntem Gehalte, also zu wirklichen Analysen anzuwenden.

6) 2 Grm. calcinirte Tresterpottasche, frisch gegläht, sehr reine Stücke:

Säurebürette	34	36	40	41
Natronbürette	9,6	11,4	15,7	16,6
Verbrauchte CC. Säure . .	24,4	24,6	24,3	24,4

Im Mittel 24,4 CC. = 1,686 Grm. kohlensaures Kali = 84,31 Proc.

7) 2 Grm. Pottasche, welche körnige Stücke enthielt, die nicht gleichartig waren:

Säurebürette	25,1	26	28	30	32
Natronbürette	1,2	2,1	4,2	6,2	8,2
Verbrauchte CC. Säure . .	23,9	23,9	23,8	23,8	23,8

Im Mittel 23,85 CC. = 1,6482 Grm. = 82,41 Proc. kohlens. Kali.

8) 3 Grm. derselben Pottasche gebrauchten im Mittel von fünf Repetitionen 35,5 CC. Säure = 2,4534 Grm. = 81,78 Proc. kohlensaurem Kali.

9) 3,455 Grm. = $\frac{1}{20}$ Atom gemeine Landpottasche wurde filtrirt. 36 CC. Säure, 3 CC. Natron = 33 CC. verbrauchter Säure = 66 Proc. kohlensaurem Kali.

Da hier nur $\frac{1}{20}$ statt $\frac{1}{10}$ Atom abgewogen wurde, so mussten die CC. Säure verdoppelt werden, um Proc. zu erhalten. Derselbe Versuch wiederholt gab genau dasselbe Resultat.

10) 5,088 Grm. Büchenholzkohlenasche, abgesiebt und frisch gegläht, wurden mit Wasser gekocht und filtrirt. Das Filtrat mit 14 CC. Probesäure hochroth und gekocht, wurde durch 5,4 CC. Probenatron violett-blau. Eine Repetition gab 15 CC. Säure und 6,4 CC. Natron, also in beiden Fällen 8,6 CC. verbrauchter Säure. Der Nachlauf des Filters, auf einem anderen Glase mit 0,2 CC. Säure versetzt, erforderte aus einer sehr dünnen Pipette, welche Hundertstel CC. zeigte, 0,07 CC. Normalnatron; also verbraucht 0,13 CC. Normalsäure. Dies zu den obigen 8,6 CC. addirt, giebt 8,73 CC. Säure = 0,6032 Grm. = 11,85 Proc. kohlensaurem Kali.

11) 3,1025 Grm. frisch geglähte Cigarrenasche erhielt 3,6 CC. Säure, hochroth, dagegen 0,93 CC. Natron, bleibt 2,67 CC. verbrauchter Säure = 0,184 Grm. = 5,930 Proc. kohlensaurem Kali.

12) 4,166 Grm. Aetzkalihydrat aus gewöhnlicher Pottasche bereitet. 64 CC. Säure, 1,9 CC. Natron = 62,1 CC. verbrauchter Säure = 3,48 Grm. = 83,64 Proc. Kalihydrat. Es zeigte sich gegen Ende

der Sättigung ein leichtes Aufbrausen, so dass ein Theil des Kalis im kohlen sauren Zustande vorhanden gewesen sein musste. Es lässt sich das im kohlen sauren Kali enthaltene Aetzkali, so wie das in dem Aetzkali enthaltene kohlen saure Kali leicht und sicher durch Titriren bestimmen.

Barreswill hat für den ersten Fall die Methode angegeben, mit überschüssigem Chlorbaryum zu fällen und nach dem Filtriren den dem ätzenden Kali äquivalenten Aetzbaryt mit kohlen saurem Gase zu fällen und sein Gewicht zu bestimmen. Ich glaube dieses Verfahren wesentlich verbessert und vereinfacht zu haben.

Man bestimmt den Werth des ganzen Alkalis durch Titriren mit Kleesäure, dann fällt man eine gleiche Menge Alkali durch Chlorbaryum, indem man mit vielem heissen destillirten Wasser verdünnt, trennt den kohlen sauren Baryt durch Filtriren und bestimmt seine Menge durch Titriren mit Normalsalpetersäure, deren Darstellung und Anwendung unter „Baryt“ genauer wird gezeigt werden. Ich will hier nur sagen, dass die Normalsalpetersäure, der Normalkleesäure äquivalent, sich und das Normalnatron zu gleichen Volumen genau sättigt.

Es ist auch hier am besten die Beschreibung in einem concreten Falle mitzutheilen.

Es war eine Aetzkallilauge vorhanden, welche, wie das so üblich ist, auch etwas kohlen saures Kali enthielt. Es sollen die Mengen beider Stoffe durch Titriren bestimmt werden.

5 CC. Aetzkallilauge wurden in ein vorher genau tarirtes Gläschen einlaufen gelassen und ausgewogen. Ihr Gewicht betrug 6,020 Grm.

Das specif. Gewicht ist also $\frac{6,020}{5} = 1,204$. Die Aetzlauge wurde mit

viel heissem Wasser in eine Dreihundert-Cub.-Cent.-Flasche gespült, mit Chlorbaryum versetzt, bis 0 angefüllt und verschlossen umgerüttelt, dann hingestellt. Da sich der Niederschlag nicht vollständig absetzte, so wurde rasch filtrirt. Von dem Filtrat wurden 100 CC. herausgenommen und mit Kleesäure titrirt. Sie erhielten 6,85 CC. Normalkleesäure (roth) und rückwärts 0,5 CC. Normalnatron (blau) = 6,35 CC. Normalkleesäure. Das zweite Drittel von der ganzen Menge wurde mit Normalsalpetersäure titrirt und es gingen ebenfalls 6,35 CC. darauf. Im Ganzen würden also dreimal 6,35 CC. = 19,05 CC. Normalkleesäure das Maass des ätzenden Kalis sein. Es ist bei dieser Fällung nur nothwendig, eine zur Zersetzung des kohlen sauren Kalis nöthige Menge Chlorbaryum zuzusetzen, da es ganz gleichgültig ist, ob im Filtrat Aetzkali oder Aetzbaryt vorhanden sei. Nur darf kein Aetzbaryt gefällt und ungelöst sein.

Der mit heissem Wasser ausgewaschene kohlen saure Baryt wurde nach durchstossenem Filtrum mit der Spritzflasche in eine Kochflasche gespült. Er erhielt 2,5 CC. Normalsalpetersäure, wurde dann zur Vertreibung der Kohlensäure stark erhitzt und dann mit Normalnatron blau titrirt, wovon 1 CC. gebraucht wurde. Es ist demnach 1,5 CC. Normalsalpetersäure das Maass des kohlen sauren Kalis.

Es wurden nun zur Controle 5 CC. derselben Aetzkallilauge im Ganzen titirt und sie sättigten 21 CC. Normalkleesäure. Im ersten Falle hatten sie $19,05 + 1,5 = 20,55$ gesättigt, was also bis auf $\frac{1}{2}$ CC. übereinstimmt. Da jedoch die letzte Verfahrensart, die Alkalität im Ganzen, und das kohlensaure Alkali durch Fällung mit Chlorbaryum allein zu bestimmen, unsicher ist, so halte ich die zuletzt gewonnene Zahl für zuverlässiger. Demnach ist $1,5$ CC. Normalkleesäure = $0,10366$ Grm. kohlensaurem Kali und $21 - 1,5 = 19,5$ CC. = $1,094145$ Grm. Kalihydrat. Diese Mengen auf die 5 CC. = $6,020$ Grm berechnet, geben

kohlensaures Kali	1,722 Proc.
Kalihydrat	18,175 „
Wasser und Neutralsalze . . .	80,103 „
	100,000

Ist die Menge des kohlensauren Alkalis vorwaltend, wie in der amerikanischen Pottasche und einigen Sodaarten, so titirt man die Alkalität im Ganzen; eine gleich grosse Menge fällt man mit Chlorbaryum, filtrirt rasch, bedeckt und titirt die Alkalität des Filtrats, welche dem ätzenden Alkali entspricht. Dass die Natronsalze in ganz gleicher Art behandelt und nur nach den vor Natron stehenden Zahlen berechnet werden, bedarf keiner Auseinandersetzung. So würde z. B. die obige Analyse, wenn sie für Aetnatron gegolten hätte,

kohlensaures Natron	1,320 Proc.
Natronhydrat	12,958 „
Wasser und Neutralsalze . . .	85,722 „
	100,000

gegeben haben.

Siebentes Capitel.

N a t r o n .

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

Das wichtigste Natronsalz, welches durch Alkalimetrie bestimmt wird, ist das kohlensaure Natron mit und ohne Wasser. Dasselbe kommt im Handel unter dem Namen calcinirte und krystallisirte Soda vor. In Fabriken wird nur die calcinirte Soda verwendet. Sie stellt ein weisses oder etwas graues Pulver dar, welches grösstentheils aus reinem kohlensaurem Natron, daneben aus schwefelsaurem Natron und Kochsalz besteht. Häufig ist ein Theil des Natrons im ätzenden Zustande vorhanden. Dieses wird in der alkalimetrischen Probe als kohlensaures bestimmt, dem es auch in seiner Verwendung zu Seife und Glas ganz gleichkommt.

Mechanische Verunreinigungen, wie mit Kohle, kohlensaurem Kalk, Schwefelcalcium, werden durch Filtriren entfernt. Eine Sodaprobe, die sich nicht klar auflöst, wird vor der Sättigungsoperation filtrirt und das Filtrum gut ausgewaschen.

Kieselsaures Natron erscheint gleich dem kohlensauren seinem Natrongehalt entsprechend alkalisch, ist übrigens selten und nur in kleiner Menge vorhanden.

Schwefelnatrium giebt sich durch den Geruch nach Schwefelwasserstoff bei der Sättigung zu erkennen. Es liesse sich allerdings durch Jodlösung titriren, wird aber von dem Fabrikanten nicht so hoch angeschlagen, um eine solche Mühe zu lohnen.

Unterschwefligsaures Natron ist ebenfalls zuweilen vorhanden. Man erkennt es, wenn die filtrirte Sodalösung, mit Schwefelsäure übersättigt und zum Kochen erhitzt, sich trübt. Das unterschwefligsaure Natron hat die Formel: $\text{NaO} + \text{S}_2\text{O}_2 + 5 \text{ aq.}$ Es reagirt nicht alkalisch. Wenn es durch Säuren zersetzt und die unterschweflige Säure durch Kochen zerstört wird, so zerfällt die unterschweflige Säure $= \text{S}_2\text{O}_2$ in 1 At. schweflige Säure, SO_2 , und 1 At. Schwefel, S. Das schwefligsaure Natron wird aber durch freie Säuren zersetzt und sein Natron sättigt einen Theil der Probesäure, wodurch die Soda etwas stärker erscheint, als sie in der That ist. Man bemerkt alsdann beim Kochen der sauren Lösung den Geruch nach schwefliger Säure.

Die Behandlung der Sodaprobe ist ganz wie die der Pottasche.

Analysen.

1) 2,283 Grm. frisch geglühtes, chemisch reines kohlensaures Natron erhielten 47 CC. Probesäure, und dagegen bis zur violetten Farbe 4,2 CC. Natron. Es sind also 42,8 CC. Säure verbraucht worden. Dies giebt 2,2684 Grm. kohlensaures Natron statt 2,283. Differenz 0,0146 Grm.

2) 7,628 Grm. frisch geglühtes reines kohlensaures Natron wurden zu 300 CC. gelöst in einer genau mit einem Strich geaichten Flasche. Von dieser Lösung wurde $\frac{1}{6} = 50$ CC. herausgenommen und dazu 28 CC. Probesäure gegeben. Zur Sättigung wurden 4,1 CC. Probenatron zugefügt, so dass 23,9 CC. Probesäure verbraucht waren. Diese sechs-

mal genommen, würden für die ganze Menge 143,4 CC. Probesäure geben. Dies auf das Atomgewicht des kohlensauren Natrons zu 53 berechnet, würde 7,6002 Grm. kohlensaures Natron geben.

3) 3 Grm. trockenes kohlensaures Natron mit Lackmus, dazu 60 CC. Säure, ab 3,4 CC. Natron = 56,6 CC. verbrauchter Säure.

62 CC. Säure, ab 5,4 CC. Natron = 56,6 CC. verbrauchter Säure = 2,9998 Grm. kohlensaurem Natron statt 3 Grm.

Bis zum Eintreten der blauen Farbe titirt 62 CC. Säure, ab 5,5 CC. Natron = 56,5 CC. verbrauchter Säure = 2,9945 Grm. statt 3 Grm.

4) 3 Grm. trockenes kohlensaures Natron mit Lackmus und dazu gesetzt 3 Grm. Glaubersalz.

Es wurden durch Repetition folgende Mengen verbrauchter Säure erhalten: 56,8, 56,75, 56,7 und 56,7 CC. Das Mittel ist 56,74 CC., welche 3,007 Grm. statt 3 Grm. geben. Die neutralen schwefelsauren Salze der Alkalien haben, wie auch schon Gay-Lussac bemerkte, eine ganz schwach alkalische Reaction. Man sieht aber, dass sie so unbedeutend ist, dass sie innerhalb der möglichen Beobachtungsfehler bleibt.

5) 3 Grm. trockenes kohlensaures Natron mit Fernambuktinctur gab in vier Repetitionen 56,4 CC. verbrauchter Säure = 2,9892 statt 3 Grm.

6) 5 Grm. krystallisirtes kohlensaures Natron, in einer geheizten Stube abgetrocknet und sehr wenig weiss geworden, gab in vier Repetitionen 34,8 CC. verbrauchter Säure = 4,9764 Grm. krystallisirtes kohlensaures Natron statt 5; berechnet man die verbrauchte Säure auf wasserleeres kohlensaures Natron, so geben sie 1,8444 Grm. Zur Controle wurden 5 Grm. von demselben krystallisirten kohlensauren Natron in einer Porcellanschale vollkommen entwässert und der Gewichtsverlust auf der Wage genau bestimmt. Der Gewichtsverlust betrug 3,150 Grm. = 63 Proc. Es sind also 37 Proc. kohlensaures Natron darin enthalten; 37 Proc. von 5 Grm. sind 1,85 Grm., und gefunden wurden 1,8444 Grm., mithin so genau, als es die schärfsten Gewichtsanalysen bei diesem Körper nicht geben können.

Ich will hierbei bemerken, dass frisch krystallisirtes kohlensaures Natron wegen zwischen den Blättern eingeschlossener Mutterlauge immer einen etwas grösseren Gehalt an Krystallwasser giebt. Man muss sich in Acht nehmen, dieses Salz nicht in einem Platin- oder Silber-tiegel auszutrocknen und zu glühen. Es sprengt leicht den Boden des Tiegels heraus oder bewirkt einen bedeutenden Riss an dem Rande des Bodens. Man muss deshalb eine flache Porzellanschale mit Tiegeldeckel von Porzellan zu dieser Arbeit nehmen.

Sämmtliche eben mitgetheilte analytische Belege haben eine solche Uebereinstimmung mit dem vorausbekannten Gewichte, dass man nun diese Methode mit Zuverlässigkeit auf Körper von unbekanntem Gehalte anwenden kann.

7) Ein im Brohlthale ausgewittertes Salz, vollkommen getrocknet. Es enthielt kein Kali und die Lösung brauste stark mit Säuren. Es musste also kohlensaures Natron enthalten.

3 Grm. dieses Salzes, mit kochendem destillirtem Wasser ausgezogen und filtrirt, dazu 25 CC. Probesäure, ab 11,7 Natron, lassen 13,3 CC. verbrauchte Säure = 0,7049 kohlensaurem Natron = 23,49 Proc.

8) 3 Grm. einer calcinirten Soda aus dem Handel, die für 85 Proc. ausgegeben wurde, im wasserleeren Zustande abgewogen, mit Lackmustinctur und Probekleesäure versetzt und mit Probenatron rückwärts titirt, erhielt in drei Repetitionen:

Säure . .	51	52	53 CC.
Natron . .	2,5	3,8	4,6 „
	48,5	48,2	48,4 CC. Probesäure.

9) 3 Grm. derselben Soda mit Probesalpetersäure behandelt, erhielt in zwei Repetitionen:

Probesalpetersäure .	50	51
Probenatron	1,6	2,6
	48,4	48,4 CC. Probesäure.

Berechnen wir beide Analysen im Mittel zu 48,4 CC., so erhalten wir 2,5652 Grm. kohlensaures Natron = 85,5 Proc.

10) 8 Stück *Pastilles de Rippoldsau*, welche, wie die *Pastilles de Vichy*, doppelt kohlensaures Natron enthalten, in Wasser gelöst und erwärmt, wobei sich schon kohlensaures Gas entwickelte. Es wurden 4 CC. Probekleesäure zugegeben, wodurch das Gemenge hellroth wurde. Rückwärts 0,8 CC. Probenatron. Es sind also 3,2 CC. Probesäure gesättigt worden. Dies multiplicirt mit 0,084 (dem tausendsten Theile des Atoms des doppelt kohlensauren Natrons) giebt 0,27044 Grm. doppelt kohlensaures Natron. Demnach kommen auf 30 Stück *Pastilles* 1 Grm. doppelt kohlensaures Natron.

11) Aetznatronlauge.

Man pipettirt 5 oder 10 CC. in ein tarirtes Glas. Man erhält dadurch das absolute und specifische Gewicht der Flüssigkeit.

Man versetzt die pipettierte Menge mit Lackmustinctur, lässt Normalkleesäure bis zur deutlichen Röthung hinzufliessen, erhitzt etwas, um kleine Mengen Kohlensäure auszutreiben und geht dann mit Normalnatron rückwärts.

Von einer vorhandenen Aetznatronlauge wurden 5 CC. mit der Pipette in ein genau tarirtes Glas einlaufen gelassen. Das Gewicht betrug in zwei Versuchen 6,030 Grm. und 6,02 Grm.; Mittel 6,025 Grm. Der fünfte Theil dieses Gewichtes ist das specifische Gewicht, also = 1,205.

5 CC. Aetznatronlauge erhielten:

- 1) 23,2 CC. Normalkleesäure (roth) und 0,6 CC. Normalnatron = 22,6 CC. Normalkleesäure.
- 2) 23 CC. Kleesäure und 0,6 CC. Normalnatron = 22,4 CC. Normalkleesäure.
- 3) 23 CC. Kleesäure und 0,4 CC. Normalnatron = 22,6 CC. Normalkleesäure.

Zwei Versuche geben also übereinstimmend 22,6 CC. Normalkleesäure.

Multipliziert man diese Zahl mit 0,031, als dem tausendsten Theile von 1 Atom Natriumoxyd, so erhält man 0,7006 Natron, welche in 6,025 Grm. Lauge enthalten = 11,79 Proc. trockenem Aetznatron.

Multipliziert man mit 0,040, als dem tausendsten Theile von $\text{NaO} + \text{HO}$, so erhält man 0,904 = 15,004 Proc. Natronhydrat.

Das in der Natronlauge enthaltene kohlensaure Natron ist natürlich als Aetznatron berechnet, gerade wie man bei der Sodaanalyse das Aetznatron als kohlensaures Natron bestimmt. Will man beide getrennt wissen, was bei käuflichen ätzenden Alkalien, die zur Seifensiederei angewendet werden, von Bedeutung ist, so bestimmt man einmal den Natrongehalt im Ganzen und die Kohlensäure durch Austreiben und Auffangen in Chlorcalciumammoniak, wie dies weiter unten gezeigt werden wird.

Auch kann man die Natronlauge mit einer sehr verdünnten warmen Chlorbaryumlösung mischen und absetzen lassen, dann die überstehende Flüssigkeit abgiessen oder abziehen, den Niederschlag auf einem Filtrum heiss auswaschen, bis das abfließende Wasser rothes Lackmuspapier nicht mehr blau färbt, das Filtrum mit dem Niederschlag zurück in die Fällungsflasche bringen und den gefällten kohlensauren Baryt mit Normalsalpetersäure und Natron bestimmen, wie dies unter Kohlensäure genauer beschrieben wird.

Achtes Capitel.

A m m o n i a k.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
12) Ammoniak . .	NH_3	17	1,7 Grm.	0,017 Grm.
13) Salmiak	$\text{NH}_3 + \text{ClH}$	53,46	5,346	0,05346

Reines Ammoniak.

Das reine, in Wasser gelöste Ammoniak titirt sich mit der grössten Leichtigkeit. Man kann entweder das mit Lackmustinctur versetzte, gewogene oder gemessene Ammoniak mit Kleesäure aus der Bürette violett titiren, oder man bestimmt die Menge des Ammoniaks, welche nothwendig ist, eine gemessene Quantität Kleesäure, die man mit der Pipette herausziehen kann und mit Lackmustinctur versetzt, violett zu machen. Der folgende Tropfen macht vollkommen blau.

Um jedoch nicht das Ammoniak zu wägen, was zeitraubend ist, bestimmt man dessen specifisches Gewicht in beliebiger Weise und zieht mit der Pipette eine Anzahl Cubik-

Fig. 61.



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

Man nehme dazu die Pipette, Fig. 61, welche bis an den Strich genau 10 CC. destillirtes Wasser von 14° R. ausfliessen lässt, und zwar, wie immer, mit Abstrich. Man bringe auf einer empfindlichen Wage ein leichtes Gläschen, welches 15 — 20 CC. fassen kann, ins Gleichgewicht, fülle die Pipette bis an den Strich mit der zu prüfenden Flüssigkeit und lasse den Inhalt in das Gläschen laufen, indem man zuletzt an den nassen Hals des Gläschens anstreicht. Nun wäge man die eingegossene Menge der Flüssigkeit aus. Man erhält so direct das absolute Gewicht der Flüssigkeit in Grammen ausgedrückt, und wenn man das Komma um eine Stelle zur Linken setzt, das specifische Gewicht gegen destillirtes Wasser bei 14° R. Denn da das Volum des Wassers genau 10 CC. ist, so ist das absolute Gewicht eines gleich grossen Volums einer anderen Flüssigkeit das specifische Gewicht derselben gegen Wasser als 10 angenommen und durch Versetzung des Kommas gegen Wasser als 1 angenommen,

10 CC. Pipette.

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

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

Fasst man eine Fünf-Cub.-Cent.-Pipette voll Ammoniak, so hat man fünfmal $9,618 = 4,809$ Grm. Ammoniak. Eine solche Menge forderte 26,9 CC. Normalkleesäure zur Hervorbringung der violetten Farbe. 26,9 CC. Säure entsprechen nach der oben gesetzten Tabelle 0,4573 Grm. wasserleerem Ammoniak, enthalten in 4,809 Grm. flüssigem Ammoniak $= 9,509$ Proc.

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

20 CC. Probesäure wurden in ein Gläschen gebracht und aus einer in 50stel CC. getheilten Pipette das Ammoniak bis zum Farbenwechsel hinzugeetropft. Es waren 3,7 CC. Ammoniak verbraucht worden. Diese wiegen 3,7mal 0,9618 oder 3,558 Grm. 20 CC. Probesäure entsprechen nach der Tafel 0,34 Grm. Ammoniak, folglich sind in 3,558 Grm. flüssigem Ammoniak 0,34 Grm. trockenes enthalten. Dies berechnet sich zu 9,555 Proc.

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

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

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

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

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

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

Meine Versuche, das kohlensaure Ammoniak durch Uebersättigen mit Kleesäure und Rückwärtsgehen mit Natron zu titriren, gaben nicht so übereinstimmende Resultate, als ich sie bei anderen alkalimetrischen Prüfungen zu erhalten gewohnt war.

Ich gebe hier einige Details, wie ich sie erhalten habe:

1) 3,110 Grm. kohlensaures Ammoniak von unbekannter Beschaffenheit, welches aber nach seiner Weisse einen Gehalt an doppelt kohlensaurem Salze verrieth, erhielten 46 CC. Kleesäure und rückwärts 4,2 CC. Aetznatron. Es waren also 41,8 CC. Säure verbraucht worden. Diese berechnen sich zu 0,7106 Grm. Ammoniak = 22,85 Proc.

2) 4,704 Grm. kohlensaures Ammoniak mit 65 CC. Probesäure, davon 3,7 CC. Natron, lassen 61,3 CC. verbrauchter Säure; diese berechnen sich zu 1,0421 Grm. Ammoniak = 22,15 Proc.

Aehnliche Differenzen zeigten sich mir bei Wiederholungen, welche ich nicht alle anführen will. Es ist wesentlich, dass man die erhitzte saure Flüssigkeit erst ganz abkühlen lasse, ehe man das Natron zu der übersäuerten Flüssigkeit setzt. Versäumt man dies, so verflüchtigt sich das in Freiheit gesetzte Ammoniak, und die blaue Farbe der Flüssigkeit wird von selbst wieder violett und röthlich.

3) Aus der hiesigen Steinkohlengasfabrik wurde mir eine Salzmasse von gelblicher Farbe und starkem Geruche nach Steinkohlentheer gebracht, welche sich in den Kühlräumen abgesetzt hatte. Sie war auf Platinblech vollkommen flüchtig, die Dämpfe unsichtbar und entwickelte mit Säuren Kohlensäure. Das Salz war durchsichtig, sehr hart, aber leicht in grossen Massen abzubröckeln und roch gar nicht nach Ammoniak. Selbst auf einem erhitzten Ofen verflüchtigte es sich nur wenig. Da es nach obigen Proben kohlensaures Ammoniak sein musste, so wurde es der maassanalytischen Prüfung unterworfen.

3,02 Grm. des lufttrockenen Salzes erhielten 40 CC. Normalkleesäure und bis zur violetten Farbe 2,2 CC. Normalnatron. Es waren also 37,8 CC. Normalkleesäure gesättigt. Diese Zahl mit 0,017 multiplicirt, giebt

$$0,6426 \text{ Grm. Ammoniak oder } \frac{0,6426 \cdot 100}{3,02} = 21,27 \text{ Proc. Ammoniak.}$$

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

Diese mit 0,022 (dem tausendsten Theile des Atomgewichtes der CO_2) multiplicirt, geben 1,6874 Grm. CO_2 . Diese auf 3,083 berechnet, geben 54,64 Proc. CO_2 .

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

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

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

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

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

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

**) Annal. de Chim. et Phys. 257; Annal. der Chem. u. Pharm. 88, 391; Dingler's polytechn. Journal 153, 453.

das Verfahren, welchem ich wegen der Wirkung der neutralen Ammoniaksalze auf Lackmustinctur eine geringere Schärfe zugeschrieben habe.

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

Ich will hier eine Analyse des Gaswassers auf seinen Ammoniakgehalt einschalten, da diese Bestimmung von technischer Wichtigkeit ist und die dazu anzuwendende Methode in die Reihe der technischen eintreten soll.

Das Gaswasser war nicht ganz frei von Regenwasser und also schwächer, als gewöhnliche gut aufgefangene Gaswasser zu sein pflegen. Dies ist jedoch hier ohne besondere Bedeutung.

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

Fig. 62.



Röhrenkühler.

vermischt und der Destillation unterworfen. Das Ende der Kühlröhre war durch eine Kautschukröhre mit einem knieförmig gebogenen Glasrohr 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 titirt.

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 die Entwicklung des Ammoniaks beendigt. Da ich aber

mit blauer Lackmustinctur gearbeitet hatte, so mussten die sämmtlichen vereinigten Flüssigkeiten, welche 27,61 CC. Normalkleesäure erhalten hatten, mit Normalnatron wieder blau gemacht werden. Dazu wurden 0,2 CC. Normalnatron 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 Litre Gaswasser 6,21 Grm. Ammoniak enthalten.

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

Neuntes Capitel.

Gebundenes Ammoniak in neutralen Salzen.

Wenn Ammoniaksalze ganz neutral sind, so bietet die Anwendung des titrirten ätzenden Natrons das bequemste Mittel, den Säuregehalt des Ammoniaksalzes und folglich auch den Ammoniakgehalt sehr genau zu bestimmen.

Wenn ein neutrales Ammoniaksalz mit überschüssigem ätzendem Natron anhaltend gekocht wird, so verflüchtigt sich das Ammoniak vollständig und die Säure bleibt an das Natron gebunden. Sie hat einen äquivalenten Theil des Natrons gesättigt und man hat nur noch den nicht gesättigten Theil durch Kleesäure aus der Bürette abzutitriren, um daraus den Ammoniakgehalt zu finden. Da hierbei alles Ammoniak entfernt ist, so hat man nur Aetznatron durch Kleesäure zu sättigen, wobei der Farbenwechsel sehr bestimmt und sichtbar ist.

Man muss in jedem Falle einen Ueberschuss von Natron angewendet haben. Ist dies nicht der Fall, so kocht sich die blaue Flüssigkeit violett. Die Operation führt sich in der folgenden Art aus.

Zunächst muss das fragliche Ammoniaksalz oder das Gemenge, worin ein solches enthalten ist, auf seine Neutralität geprüft werden. Ohne dies würde man unsicher bleiben, ob das Salz nicht mit freier Säure einen Theil des Natrons gesättigt habe, dem nun kein Theil des Ammoniaks entspricht. Wenn das Salz vollkommen neutral ist, so wägt man es in einer passenden Menge (2 bis 4 Grm.) genau ab, bringt diese in eine Kochflasche und giebt mit einer Pipette eine überschüssige Menge Probenatron nebst etwas Lackmustinctur hinzu.

Nach unserm Systeme, worin 1 Atom auf 1 Litre kommt, würden 100 CC. Probenatron $\frac{1}{10}$ Atom = 5,346 Grm. Salmiak zersetzen. Man hatte demnach für 100 CC. Probenatron weniger als 5,346 Grm. Salmiak zu nehmen. Z. B. auf 20 CC. Probenatron 1 Grm. Salmiak. In jedem Falle ist dann Natron im Ueberschuss. Die Kochflasche bringt

man auf eine Spiritusflamme und lässt kochen, indem man die Flasche mit einem Korkstopfen schliesst, der mit einer dünnen, offenen Glasröhre versehen ist. Die Wasser- und Ammoniakdämpfe strömen dann aus einer engen Oeffnung aus und man kann durch ein in den Dampfstrahl gehaltenes rothes Lackmuspapier oder noch besser durch ein in einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul getränktes Papier (Otto, Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. 93, S. 375), welches geschwärzt wird, aufs Schärfste erkennen, ob in dem Dampfe noch Ammoniak enthalten ist. Wenn durch die ausströmenden Wasserdämpfe das eine oder andere Papier gar nicht mehr verändert wird, kann man die Operation als beendet ansehen. Man lässt die Flasche etwas erkalten, bringt sie unter die mit Normalkleesäure gefüllte Bürette und lässt unter Umschwenken tropfenweise die Säure hineinfallen, bis die blaue Farbe in die violette verwandelt ist. Der folgende Tropfen macht dann ganz roth. Zieht man die verbrauchten CC. Säure von der Menge des ursprünglich zugesetzten Natrons ab, so erhält man die Menge des durch die Säure des neutralen Ammoniaksalzes gesättigten Probenatron. Nach der Tabelle berechnet man dann die Menge des neutralen Salzes oder des reinen Ammoniaks je nach dem Zweck der Analyse.

Analysen.

1 Grm. sehr reinen sublimirten Salmiaks mit 20 CC. Probenatron gekocht, bis die Dämpfe nicht mehr alkalisch reagirten, erforderte 1,2 CC. Kleesäure, um die blaue Farbe in violett zu verwandeln. Es waren also 18,8 CC. Natron gesättigt worden. Diese Zahl mit dem tausendsten Theile des Atomgewichts des Salmiaks 53,46 multiplicirt, giebt 1,005 Grm. Salmiak statt 1 Grm.

1 Grm. Salmiak in derselben Weise mit 20 CC. Probenatron behandelt, erforderte 1,3 CC. Kleesäure. Verbrauchtes Natron 18,7 CC. = 0,9997 Grm. Salmiak statt 1 Grm.

Das Mittel aus beiden Versuchen ist 1,00237 Grm. statt 1 Grm., was als sehr genau anzusehen ist.

Aus dem Umstande, dass sich ein neutrales Ammoniaksalz schärfer als kohlen-saures Ammoniak bestimmen lässt, wurde ich zu dem Versuche geführt, das kohlen-saure Ammoniak durch Salmiak hindurchzuführen und den Säuregehalt in diesem zu bestimmen.

2 Grm. kohlen-saures Ammoniak wurden in verdünnte Salzsäure geworfen und während des Aufbrausens eine Glasschale darüber gelegt. Die Flüssigkeit war nach der Lösung entschieden sauer, was durch einen Tropfen Lackmustinctur gefunden wurde. Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft, eine stärkere Erhitzung des Salmiaks aber vermieden. Der trockene Salmiak wurde mit Wasser in eine Kochflasche gespült, mit 40 CC. Probenatron bis zur Vertreibung des Ammoniaks gekocht und dann mit Säure violett titirt. Es waren 12,5 CC. Säure

verbraucht worden. Das gesättigte Natron betrug demnach 27,5 CC. = 0,4675 reinem Ammoniak = 23,375 Proc.

Zum Gegenversuch wurden 2 Grm. desselben kohlensauen Ammoniaks mit 30 CC. Probesäure gekocht und nachher noch 2,6 CC. Natron erfordert. Es sind demnach 27,4 CC. Säure gesättigt worden = 0,4658 Grm. = 23,29 Proc. Ammoniak.

Zehntes Capitel.

Alkalische Erden.

Zur maassanalytischen Bestimmung der alkalischen Erden, so wie der Metalloxyde im reinen und kohlensauen Zustande eignet sich die Kleesäure nicht, weil sie mit diesen Körpern unlösliche Verbindungen bildet, welche die noch ungelösten Bestandtheile umhüllen und ihre fernere Zersetzung verhindern. Es musste demnach eine andere Säure gewählt werden, welche frei von diesem Fehler ist. Als eine solche bot sich mir die Salpetersäure dar, und die damit gemachten Versuche und Bestimmungen zeigten eine solche Schärfe, dass man auch füglich diese Säure als alkalimetrisches Mittel hätte anwenden können. Die Salpetersäure wirkt in der Verdünnung von 1 Atom aufs Litre sehr stark auf Lackmuspigment, und sie ist selbst beim Kochen in dieser Verdünnung nicht flüchtig, abgesehen davon, dass sie durch die Versuche selbst noch weit mehr verdünnt wird und vor der Erhitzung immer schon ein grosser Theil derselben gesättigt ist. Die Salpetersäure hat gegen die Kleesäure den Nachtheil, dass sie nicht sogleich durch eine einfache Lösung eine titrirte Flüssigkeit giebt, sondern dass erst der Titre durch einen Versuch bestimmt werden muss. Dagegen hat sie vor der Schwefelsäure und Salzsäure den Vorzug, dass sie mit allen Oxyden neutrale lösliche Salze giebt. Aus diesem Grunde eignet sie sich ganz besonders zur Bestimmung der Kohlensäure im gebundenen und freien Zustande. Die Salpetersäure muss vorher titirt werden, entweder ihr Werth festgestellt zu einem basischen Oxyde, oder sie muss auf eine bestimmte Stärke, beispielsweise unsere Normalstärke, gestellt werden.

Richtigstellung der Salpetersäure.

Man nimmt reine chlorfreie Salpetersäure, welche durch Rectification der rohen Säure des Handels von 1,4 — 1,45 specif. Gewicht, nachdem die chlorhaltigen Theile vorweg abgenommen sind, erhalten worden ist, und verdünnt sie in einem Kolben mit destillirtem Wasser, bis sie farblos ist. Alsdann erhitzt man die Flüssigkeit im Kolben, wodurch sie sich noch einmal gelb färbt, bringt sie zum Kochen und lässt sie eine Zeit lang fortkochen, bis alles Stickoxydgas und Untersalpetersäure verflüchtigt ist. Man behält nun nach dem Erkalten eine farb-

und geruchlose chemisch reine Salpetersäure übrig, welche keine andere Oxydationsstufen des Stickstoffs enthält. Sie lässt sich mit Jodkalium ohne alle Färbung mischen. Aus dieser Salpetersäure wird die titrirte dargestellt. Um zu zeigen, wie dies geschieht, nehme ich gleich einen concreten Fall.

5 CC. Salpetersäure wurden mit einer Pipette herausgezogen und in eine passende Kochflasche gebracht, dann Lackmustinctur hinzugesetzt. Es wurde nun das Probenatron aus der bis Null gefüllten Bürette zulaufen gelassen, bis der letzte Tropfen tief violett färbte. Es waren 43,6 CC. Probenatron verbraucht worden. Obige 5 CC. Salpetersäure müssen demnach zu 43,6 CC. Volum verdünnt werden. Berechne ich dies auf 1 Litre, so finde ich, dass 114,7 CC. Salpetersäure zu einem Litre verdünnt werden müssen. Es wurden 114,7 CC. Salpetersäure mit Pipetten ausgezogen, erst 100 CC., dann mit einer anderen Pipette 14,7 CC., diese in eine Litreflasche gebracht und bis an den Strich mit destillirtem Wasser nachgefüllt. Von dem Gemenge wurden 10 CC. herausgenommen und mit Probenatron geprüft: es fand sich das Gemenge richtig bis auf einige Tropfen.

Da aber die Salpetersäure nach dem Natron, dieses nach der Klee- säure gestellt war, so hatte man sich schon zu weit von dem Ausgangspunkte entfernt, um der absolutesten Schärfe sicher zu sein, und ich hielt es für sicherer, hier eine neue Urprüfung eintreten zu lassen, welche zugleich als Titre für alle Analysen mit reinen und kohlen- sauren Erden dienen konnte. Als Grundlage für die Salpetersäure habe ich den kohlen- sauren Baryt genommen. Er lässt sich leicht chemisch rein darstellen und leicht wasserleer abwägen, was bei geglühtem kohlen- saurem Natron weniger der Fall ist, und hat ein hohes Atom- gewicht, was die Sicherheit der Abwägung wesentlich begünstigt.

Vollkommen eisen-, kalk- und strontianfreies Chlorbaryum wird in destillirtem Wasser aufgelöst und mit kohlen- saurem Ammoniak unter Zusatz von ätzendem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, als das Waschwasser noch mit Silberlösung eine Trübung giebt. Der Niederschlag wird auf Filtrir- papier mit einem Hornspatel ausgestochen, trochiscirt, getrocknet und die trockenen Klumpen in einer Porzellanschale zerrieben und stark er- hitzt, bis ein hineingehaltener kalter Spatel sich nicht mehr mit weissem Staube belegt. Man füllt das heisse Pulver in ein vorher heiss gemach- tes und mit einer Glasröhre ausgesogenes Glas ein.

Von diesem kohlen- sauren Baryt wurden 3 Grm. genau abgewogen und dazu in einer Kochflasche mit der Pipette, so lange noch Auf- brausen stattfand, Salpetersäure zugegeben. Es waren 35 CC. Salpeter- säure verwendet worden. Das Glas wurde, mit einem Glastrichter be- deckt, auf eine Spirituslampe gesetzt und so lange erwärmt, bis die letzten Spuren von kohlen- saurem Baryt unter Aufbrausen sich gelöst hatten. Es wurde stark geschüttelt und die Kohlensäure aus dem Glase

herausgesogen. Dieses Glas wurde nun unter die mit Probenatron gefüllte Quetszhahnbürette gebracht und vorsichtig bis zum Blauwerden abtitrirt. Es waren 4,8 CC. verbraucht worden. Von den angewendeten 35 CC. Salpetersäure waren also 30,2 CC. gesättigt worden. Ein zweiter Versuch gab ganz genau dasselbe Resultat. Nehmen wir das Atomgewicht des kohlensauren Baryts zu 98,59, welches 1 Litre Normalsäure entsprechen soll, so stellen die 30,2 CC. Salpetersäure (nach der Proportion $1000 : 98,59 = 30,2 : x$) 2,9774 Grm. kohlensauren Baryt statt 3 Grm. vor. Dieses Resultat, welches sich rückwärts auf die Kleesäure gründet, ist schon der Wahrheit so nahe, dass man sich damit beruhigen könnte und darin eine Garantie für die Methode besäße, die bei zwei Uebertragungen nur einen so kleinen Fehler machte; allein wir haben in dem gemachten Versuche selbst ein Mittel, die Schärfe auf noch einen höheren Grad zu treiben.

Wenn nämlich 3 Grm. kohlensaurer Baryt 30,2 CC. Salpetersäure sättigen, so würde 1 Atom $= 98,59$ Grm. 992,5 CC. Salpetersäure sättigen. Das Atom sollte aber nach unserem System 1000 CC. sättigen, es wäre also die Salpetersäure nach diesem Verhältniss zu verdünnen. Zu 992,5 CC. Salpetersäure müssen 7,5 CC. destillirtes Wasser zugefügt werden. Diese Menge wurde aus einer Pipette hinzugelassen, alles tüchtig durch Schütteln gemischt und nun ein neuer Versuch gemacht.

3 Grm. kohlensaurer Baryt mit 35 CC. der neuen Salpetersäure versetzt, erwärmt bis zur Lösung und dann mit Lackmustinctur und Natron, welches sich der Salpetersäure ganz gleich zeigte, blau titrirt, erforderten 4,5 CC. Natron, so dass 30,5 CC. Salpetersäure verbraucht waren.

Berechnen wir nun diese 30,5 CC. Salpetersäure nach der Voraussetzung von 1 Atom aufs Litre (nach dem Ansatz $1000 \text{ CC.} : 98,59 \text{ Grm.} = 30,5 \text{ CC.} : x \text{ Grm.}$), so erhalten wir 3,00699 Grm. kohlensauren Baryt statt 3 Grm., was der vorausbekannten Wahrheit so nahe kommt, dass ich durch keine neue Correction zur Hülfe zu kommen wage.

Es stehen demnach hier zwei verschiedene Wege der Anwendung der Salpetersäure offen. 1) Man bestimmt die Anzahl CC. Salpetersäure, welche eine bestimmte, vorher gewogene Menge kohlensauren Baryts sättigen und wendet dies Resultat auf alle späteren Analysen an, indem man sich eine Correctionstabelle für die Salpetersäure macht. (In dem obigen Falle waren für 992,5 CC. Salpetersäure immer 1000 zu rechnen, wenn 1 CC. $\frac{1}{1000}$ Atom eines jeden Körpers darstellen soll. Man macht diese Berechnung für die neun ganzen Zahlen der ersten Dekade.) Oder 2) man corrigirt die Salpetersäure in der Wirklichkeit, indem man berechnet, wie viel Wasser noch zuzusetzen sei, wenn sie der Bedingung, 1 Atom Säure im Litre zu haben, oder mit 1 Litre 1 Atom kohlensauren Baryt zu sättigen, entsprechen soll.

Der erste Weg ist sehr genau, macht aber für jede Menge verbrauchter Säure eine Berechnung nothwendig; der zweite Weg ist an-

fänglich etwas mühsamer, weil das genaue Stellen der Säure schwierig ist, er erspart aber später die Berechnungen. Da man nun immer ein Natron hat, welches der Kleesäure äquivalent ist, und man jedenfalls ein solches haben muss, welches der Salpetersäure äquivalent ist, indem die Correction nur für die zum Sättigen verbrauchten CC. Salpetersäure stattfindet, also nach Abzug der CC. Natron, so ist das richtige Stellen der Salpetersäure vorzuziehen.

Die nach dem kohlensauen Baryt corrigirte Salpetersäure zeigte sich nun ganz gleichwerthig mit dem Probenatron, welches selbst nach der Kleesäure gestellt war. Es sind also hier doppelte Garantien für die Richtigkeit der Basis gegeben.

Elftes Capitel.

B a r y t.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
14) Baryum	Ba	68,59	6,859 Grm.	0,06859 Grm.
15) Baryt	BaO	76,59	7,659	0,07659
16) Barythydrat . .	BaO + HO	85,59	8,559	0,08559]
17) Barytkrystalle	BaO + 9 HO	157,59	15,759	0,15759
18) Kohlens. Baryt	BaO + CO ₂	98,59	9,859	0,09859
19) Chlorbaryum .	BaCl	104,05	10,405	0,10405
20) Salpeters. Baryt	BaO + NO ₃	130,59	13,059	0,13059

Wie in dem vorigen Capitel gezeigt worden ist, hat die Probesalpetersäure eine Stärke erhalten, welche entweder nach kohlensaurem Baryt gemessen ist oder welche direct dem kohlensauren Baryt nach dem Grundsatz des Atoms auf ein Litre gleich ist. Es ist einleuchtend, dass man den kohlensauren Baryt selbst, so wie den reinen Baryt und alle Verbindungen, die in normaler Weise kohlensauren Baryt geben können, mit dieser Säure wird titriren können. Es versteht sich von selbst, dass keine anderen Stoffe, welche in derselben Art wirken können, dabei sein dürfen. Dies liegt aber auch ausserhalb der Titrimethode, denn sie ersetzt eigentlich die Wägung, aber nicht die Analyse. Sind keine andere störende Stoffe vorhanden, so wägt man den zu bestimmenden Stoff aus einer Menge indifferenter Stoffe heraus, ohne

ihn isolirt zu haben. Sind aber störende Stoffe vorhanden, so müssen diese durch analytische Operationen entfernt werden oder es wird ein falsches Resultat erhalten.

Aetzbaryt.

Der Baryt in Gestalt einer wässerigen Lösung, Barytwasser, lässt sich mit Leichtigkeit sowohl mit Kleesäure als mit Salpetersäure bestimmen.

Man bestimmt das specif. Gewicht des Barytwassers und zieht mit der Pipette eine gewisse Anzahl CC. heraus, welche mit dem specif. Gewicht multiplicirt das absolute Gewicht des genommenen Barytwassers geben. Auch kann man auf der Wage eine beliebige Anzahl Gramme abwägen. Z. B. 25 CC. Barytwasser bei 20° R. gesättigt, wogen 25,77 Grm. Das specif. Gewicht ist also $\frac{25,77}{25} = 1,031$.

Man lässt diese Menge Barytwasser oder eine beliebige andere in eine Flasche laufen, setzt Lackmustinctur hinzu und lässt nun so lange Probesäure hinzulaufen, bis die Flüssigkeit plötzlich aus Blau in Roth übergeht. Da hierbei keine Kohlensäure vorhanden sein kann, so ist der Farbenwechsel augenblicklich und sehr scharf. Wendet man Kleesäure an, so entsteht ein dicker Niederschlag von kleeurem Baryt, der aber die Erkennung der Farbe nicht hindert. Das Gemenge ist trüb blau, bis es plötzlich trüb rosenroth wird.

Wendet man Probesalpetersäure an, so bleibt das Gemenge ganz klar; es bilden sich nur einige gefärbte Flocken, welche ein Lack des Farbestoffs mit Baryt sind und die Erscheinung durchaus nicht stören.

Analysen.

1) 25 CC. des genannten Barytwassers, worin noch Krystalle schwammen, erforderten zur Sättigung in vier Versuchen 9,25 CC. und 9,3 CC. Kleesäure, ferner 9,2 und 9,25 CC. Probesalpetersäure, im Mittel 9,25 CC. Säure.

Das Atomgewicht des Barythydrats ist 85,59, also ist 1 CC. Probesäure = 0,08559 Grm. Barythydrat; die 9,25 CC. sind also 9,25mal 0,08559 = 0,7917 Grm. Barythydrat; diese sind in 25,77 Grm. Barytwasser enthalten, betragen folglich 3,07 Proc.

2) 25 CC. eines bei 10° R. gesättigten Barytwassers erforderten in drei Versuchen 6,2, 6 und 6,1 CC. Säure. Da ich versäumt hatte, das specif. Gewicht zu nehmen, so kann ich die Berechnung nicht nachholen. Man ersieht aber, dass die Stärke annähernd $\frac{2}{3}$ von dem obigen Barytwasser sein wird.

3) 2 Grm. trockener Barytkrystalle wurden in Wasser gelöst und mit Probesalpetersäure hellroth titirt, nachdem vorher etwas Lackmustinctur zugesetzt war. Der Uebergang war sehr deutlich. Es wurden 12,7 CC. Salpetersäure verbraucht. Nehmen wir die Formel der Baryt-

krystalle $\text{BaO} + 9\text{HO}$, so ist das Atomgewicht 157,59, und 1 CC. Probesäure ist 0,15759 Grm. Barytkrystalle. Obige 12,7 CC. sind also $= 12,7 \times 0,15759 = 2,0013$ Grm. Barytkrystalle statt 2 Grm.

Eine Wiederholung mit derselben Menge gab genau wieder 12,7 CC. Probesäure.

4) 3 Grm. Barytkrystalle erforderten in zwei Versuchen 19,3 CC. Probesalpetersäure. Dies entspricht nach der angenommenen Formel 3,04148 Grm. Barytkrystallen statt 3 Grm.

Berechnet man den Gehalt an wasserleerem Baryt, indem man die 19,3 CC. mit 0,07659 ($= \frac{1}{1000}$ des Atomgewichts des Baryts) multiplicirt, so erhält man 1,47818 Grm. Baryt in 3 Grm. Krystallen $= 49,272$ Proc. Die Formel verlangt 48,6. Der Versuch 3) giebt, auf reinen Baryt berechnet, 48,63 Proc.

Diese Uebereinstimmung der Resultate unter sich und mit der Berechnung bestätigen die Richtigkeit der Formel mit 9 At. Wasser, welche durch einige Versuche zweifelhaft war, indem Rose und Noad 10 At. Wasser annahmen. Die Krystalle des Baryts sind aber plattenförmig und schliessen leicht Mutterlauge ein. Die Formel mit 10 At. Wasser verlangt 54 Proc. Wasser, während Noad nur 53,06 und Rose 53,34 Proc. erhalten hatte.

Die Möglichkeit der Bestimmung des kohlensauren Baryts ist bereits oben dargethan worden, und da die Salpetersäure danach gestellt ist, diese Stärke auch genau mit der Normalkleesäure übereinstimmt, so ist einleuchtend, dass diese Analyse keine Zweifel übrig lässt.

Um sogleich eine Anwendung dieser Methode zu versuchen, wurde sehr schön krystallisirter natürlicher kohlensaurer Baryt (Witherit) fein gerieben, genau abgewogen, mit Probesalpetersäure versetzt und nach der Auflösung die noch freie Salpetersäure mit Probenatron abgemessen.

1 Grm. Witherit erhielt 12 CC. Salpetersäure, worin es sich unter Erwärmen leicht und vollständig löste; dagegen 1,75 CC. Probenatron lässt 10,25 Probesäure $= 1,0105$ statt 1 Grm. Auf stark blau titirt, waren 1,8 CC. Natron zugegeben worden $= 10,2$ CC. Säure $= 1,0056$ statt 1 Grm.

2 Grm. Witherit erhielten 22 CC. Probesalpetersäure, dagegen 1,4 CC. Probenatron $= 20,6$ CC. Probesäure. In vier Repetitionen wurden jedesmal 20,6 CC. Probesäure erhalten $= 2,0309$ statt 2 Grm. Witherit.

2 Grm. Witherit erhielten 22 CC. Probesäure, dagegen 1,5 CC. Probenatron. In vier Repetitionen wurden jedesmal 20,5 CC. Probesäure verbraucht $= 2,02109$ statt 2 Grm. Witherit.

Alle diese Analysen hatten einen kleinen Ueberschuss gegeben. Der Witherit enthält gewöhnlich etwas kohlensauren Kalk, welcher ein kleineres Atomgewicht hat und deshalb diesen Ueberschuss erklärt.

Ein zweiter Versuch gab ganz genau dasselbe Resultat. Es ist demnach auch hier ein kleiner Gehalt von kohlensaurem Kalk zu vermuthen.

Da sich nun der kohlen saure Baryt mit Leichtigkeit quantitativ bestimmen lässt, so kann man die Analyse der Barytsalze auf diesen Körper zurückführen, indem man die löslichen Barytsalze mit kohlen saurem Ammoniak fällt, den Niederschlag auswäscht, mit einer bestimmten Menge Probesalpetersäure versetzt, die in jedem Falle ein Ueberschuss ist, durch Kochen löst und die Kohlensäure verjagt und dann mit Natron rückwärts titirt.

Man erfährt alsdann die Anzahl CC. Probesäure, welche von dem kohlen sauren Baryt gesättigt wurden, und durch Berechnung die Menge des zu untersuchenden Barytsalzes.

Um diese Methode zu prüfen, wurden

1) 2 Grm. fein gepulverter und heiss getrockneter chlorfreier salpetersaurer Baryt, genau abgewogen, in destillirtem Wasser heiss gelöst und mit kohlen saurem Ammoniak unter Zusatz von ätzendem gefällt, das Gemenge stark erhitzt und auf ein Filtrum gebracht. Der Niederschlag wurde ausgesüsst, bis das ablaufende Wasser rothes Lackmuspapier nicht mehr bläute, dann ablaufen gelassen. Das ganze Filtrum wurde mit Vermeidung von jedem Verluste in eine Kochflasche gebracht, mit Lackmustinctur versetzt und nun Probesalpetersäure hinzulaufen gelassen. Die rasch roth werdende Flüssigkeit wurde wieder durch Umschütteln blau, bis ein Ueberschuss von Salpetersäure zugegeben war. Durch Erhitzen klärte sich die Flüssigkeit auf, in welcher nur die Stücke des Filtrums herumschwammen. Nachdem alle Kohlensäure durch Schütteln und Saugen entfernt war, wurde die Flüssigkeit mit Probenatron blau titirt. Bei jedem Tropfen fällt ein Niederschlag von Aetzbaryt örtlich nieder, der sich aber durch Umschütteln in der sauren Flüssigkeit rasch wieder löst, bis plötzlich die Farbe aus roth in blau übergeht. Es waren im vorliegenden Falle 8,6 CC. Probenatron verbraucht worden, welche, von den 24 CC. Säure abgezogen, 15,4 CC. verbrauchter Salpetersäure übrig lassen. Diese multiplicirt mit dem tausendsten Theile des Atomgewichts des salpetersauren Baryts ($= 0,13059$), geben **2,011** Grm. salpetersauren Baryt statt 2 Grm.

2) Wiederholung mit 2 Grm. salpetersauren Baryts. Da nur 15,4 CC. Salpetersäure verbraucht waren, so wurden 16 CC. davon hinzugegeben und im Uebrigen wie in 1) behandelt. Es waren 0,7 CC. Natron verbraucht worden. Es sind demnach 15,3 CC. Salpetersäure gesättigt worden. Diese mit 0,13059 multiplicirt, geben **1,998** Grm. salpetersauren Baryt statt 2 Grm.

3) 3 Grm. salpetersaurer Baryt, ebenso behandelt. 25 CC. Salpetersäure, 2 CC. Natron bis zur hellblauen Farbe, macht 23 CC. verbrauchter Säure. Diese mit 0,13059 multiplicirt, geben **3,00357** Grm. salpetersauren Baryt statt 3 Grm.

Derselbe Versuch noch einmal mit denselben Gewichten wiederholt, gab ganz genau dasselbe Resultat.

4) 3 Grm. lufttrockenes krystallisirtes Chlorbaryum wurden in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und behandelt wie oben.

In zwei Repetitionen wurden erhalten:

Probesalpetersäure	26,2	27	CC.
Probenatron	1,8	2,5	„
Verbrauchte Salpetersäure .	24,4	24,5	CC.
Mittel	24,45 CC.		

Das Atomgewicht des zweifach gewässerten Chlorbaryums zu 122,05 gerechnet, giebt 2,98412 Grm. Chlorbaryum statt 3 Grm.

Ein anderer Versuch gab 2,989 statt 3 Grm.

5) 5 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum = 40,3 CC. Probesäure = 4,9186 Grm. statt 5 Grm. (schlecht).

6) 2 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum = 16,3 CC. Probesäure = 1,9894 Grm. statt 2 Grm.

Es zeigte sich, dass das Chlorbaryum im krystallisirten Zustande wegen der plattenförmigen Gestalt seiner Krystalle sehr schwer mit dem richtigen Wassergehalte zu erlangen ist, indem es sehr leicht kleine Mengen Mutterlauge einschliesst. Das vollständige Austrocknen des Chlorbaryums ist ebenfalls eine unsichere Operation, indem die Temperatur, wobei das letzte Wasser fortgeht, sehr nahe an diejenige gränzt, wobei das Chlorbaryum bei Luftzutritt oxydirt und zersetzt wird. Glüht man Chlorbaryum im Platintiegel, so löst es sich nicht mehr klar auf, reagirt stark alkalisch und beim Durchströmen von kohlensaurem Gase lässt es kohlensauren Baryt fallen.

Ich versuchte deshalb das Chlorbaryum in einer Porzellanschale bei starker Hitze, aber ohne zu glühen, zu entwässern. Die auf einer Wage abtarirte Schale verlor selbst nach stundenlanger Erhitzung immer an Gewicht. Als dies nicht mehr merkbar der Fall war, wurden zwei Proben von 2 Grm. jede genau abgewogen und nach der beschriebenen Methode bestimmt. Sie titrirten sich zu 1,944 und 1,9336 Grm. statt 2 Grm., welches ein zu bedeutendes Manco und in einem Rückhalte von Wasser zu suchen ist. ••

Eine Portion dieses Salzes wurde in einem Porzellantiegel noch stärker erhitzt, jedoch immer noch nicht zum Glühen. Zwei Proben, zu 2 Grm. jede, titrirten sich beide zu 1,9648 Grm. statt 2 Grm. Es ist also hier wiederum eine Zunahme eingetreten, jedoch immer noch nicht das Gewicht so annähernd in den Milligrammen erhalten worden, als ich bei anderen Versuchen gewohnt war. Ich schliesse daraus, dass das Chlorbaryum weder im krystallisirten noch im wasserleeren Zustande als Grundlage der Salpetersäurestellung anzunehmen ist, weil man des richtigen Wassergehaltes oder Verlustes nicht sicher sein kann. Es bleiben also nur zwei Salze übrig, welche sich dazu eignen, nämlich der kohlensaure und salpetersaure Baryt. Der kohlensaure Baryt, auf den ich oben auch die Stärke der Salpetersäure zurückgeführt habe, bietet

den Vortheil, dass er bereits rein ist und nicht erst durch Fällung und Auswaschung hergestellt werden muss.

Der salpetersaure Baryt ist ein sehr leicht wasserleer herzustellendes und abzuwägendes Salz, welches insbesondere bei der Schwefelsäuretitrirung den Vortheil hat, in abgewogener Menge sogleich einen bestimmten Gehalt an löslicher Baryterde zu geben. Der kohlen saure Baryt liesse sich auch dazu verwenden, müsste aber jedesmal gelöst werden. Auch zieht er während des Wägens leichter Wasser an als der salpetersaure Baryt.

Leider ist der salpetersaure Baryt so schwer löslich, dass man daraus keine titrirte Lösung von unserer Normalstärke darstellen kann. Es würden danach 130,59 Grm. zu 1 Litre zu lösen sein, also etwa 1 Thl. Salz in 8 Thln. Wasser, während es, nach Gay-Lussac, bei 15° C. 12,5 Thle. gebraucht. Es würde demnach eine mit den Atomgewichten stimmende Lösung dieses Salzes nur $\frac{1}{2}$ Atom oder 65,295 Grm. auf 1 Litre enthalten dürfen.

Zwölftes Capitel.

Strontian.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
21) Strontium . . .	Sr	43,67	4,367 Grm.	0,04367 Grm.
22) Strontian . . .	SrO	51,67	5,167	0,05167
23) Kohlensaurer Strontian . . .	$\text{SrO} + \text{CO}_2$	73,67	7,367	0,07367
24) Chlorstrontium	SrCl	79,13	7,913	0,07913
25) Salpetersaurer Strontian . . .	$\text{SrO} + \text{NO}_3$	105,67	10,567	0,10567

Da der Strontian genau dasselbe Verhalten zeigt, wie der Baryt, so konnte die Menge der Versuche hier übergangen werden.

2 Grm. schön krystallisirten Strontianits von Drensteinfurt erhielten 30,1 CC. Normalsalpetersäure und 1,8 CC. Normalnatron. Dies macht 28,3 CC. Normalsalpetersäure. Diese mit 0,07367 multiplicirt, geben 2,0848 Grm. kohlen sauren Strontians statt 2 Grm.

Dreizehntes Capitel.

K a l k.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Norm- Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Nor- malsäure ist gleich
26) Calcium	Ca	20	2 Grm.	0,020 Grm.
27) Kalk	CaO	28	2,8	0,028
28) Kohlensaurer Kalk	CaO + CO ₂	50	5	0,050
29) Chlorcalcium .	CaCl	55,46	5,546	0,05546
30) Krystallisirtes Chlorcalcium .	CaCl + 6 HO	109,46	10,946	0,10946
31) Schwefelsaurer Kalk	CaO + SO ₃	68	6,8	0,068
32) Gyps	CaO + SO ₃ + 2HO	86	8,6	0,086
33) Salpetersaurer Kalk	CaO + NO ₃	82	8,2	0,082

Der reine und kohlensaure Kalk lassen sich leicht mit der nach kohlensaurem Baryt titrirten Salpetersäure alkalimetrisch bestimmen. Der Farbenübergang ist so deutlich, wie bei Baryt.

Die zur Bestimmung angewendete Säure, welche dem Natron gleich war, hatte längere Zeit gestanden und es wurde deshalb vorgezogen, ihren Titre von neuem mit kohlensaurem Baryt zu bestimmen.

2 Grm. kohlensaurer Baryt erforderten in zwei ganz übereinstimmenden Versuchen 20,2 CC. Salpetersäure. Danach würde 1 Atom = 98,59 Grm. kohlensaurer Baryt 995,8 CC. Salpetersäure erfordern. Setze ich für diese 995,8 CC. 1000 CC., was sie nach unserem System sein müssen, so ist statt 1 CC. immer 1,0042 CC. zu setzen, wenn die Säure nicht in der Wirklichkeit, sondern nur in Rechnung corrigirt werden soll.

Es wurde 1 Grm. chemisch reiner kohlensaurer Kalk, aus Chlorcalcium und kohlensaurem Ammoniak bereitet, trocken abgewogen und mit dieser Probesalpetersäure und Aetznatron abtitrirt. In zwei ganz übereinstimmenden Versuchen wurden 19,9 CC. Probesalpetersäure verbraucht.

Multipliciren wir diese mit 1,0042, so erhalten wir statt 19,9 19,98358 CC. Probesäure, und diese mit 0,050 (dem tausendsten Theile des Atoms des kohlensauren Kalks) multiplicirt, geben 0,999179 Grm.

kohlensauen Kalks statt 1 Grm. Eine grössere Uebereinstimmung konnte ich nicht erwarten.

Analysen.

1) 2 Grm. weisser körniger kohlensaurer Kalk, von Auerbach an der Bergstrasse, wo er einen liegenden Stock im Gneiss bildet, erhielten 40 CC. Salpetersäure und 4,1 CC. Probenatron. Es sind also 35,9 CC. Säure verbraucht worden, welche, mit der Zahl 1,0042 multiplicirt, 36,050 CC. geben, die, mit 0,050 multiplicirt, 1,8025 Grm. kohlensauen Kalk geben. Es enthält demnach der körnige kohlensaure Kalk 90,2 Proc. reinen kohlensauen Kalk. Es blieb ein körniges Pulver übrig, welches nach Abgiessen der Flüssigkeit von neuem mit 3 CC. Probesalpetersäure erhitzt wurde. Nachdem Lackmustinctur hinzugesetzt war, wurde mit Probenatron titirt und genau 3 CC. gebraucht. Es ist demnach nichts weiter gelöst worden und die obige Kalkbestimmung bleibt stehen.

2) 2 Grm. Liaskalk von Wiesloch bei Heidelberg erhielten 40,5 CC. Probesalpetersäure und rückwärts 5,9 CC. Natron. Dies giebt 34,6 CC. Probesalpetersäure, welche, auf die normale Stärke reducirt, 34,744 CC. machte. Diese auf kohlensauen Kalk berechnet, geben 1,7372 Grm. = 86,86 Proc.

Bei der Auflösung in Salpetersäure hatte sich ein dunkel gefärbter unlöslicher Rückstand ausgeschieden, welcher das Lackmuspigment so verdichtete, dass die Flüssigkeit, die deswegen durch Filtration getrennt werden musste, vollkommen farblos erschien. Es musste vor dem Zusatz des Probenatrons eine neue Menge Lackmustinctur zugefügt werden.

3) 2 Grm. Jurakalk von Sigmaringen von hellgelber Farbe. 41 CC. Salpetersäure, davon 2,2 CC. Natron = 38,8 CC. Säure, corrigirt nach dem obigen Titre 38,96 CC. Säure = 1,9481 Grm. kohlensaurem Kalk = 97,4 Proc. Filtration war nicht nöthig.

4) 2 Grm. frisch geriebene Kreide des Handels. 40 CC. Säure, 1,1 CC. Natron = 38,9 CC. Säure. Corrigirt nach obigem Titre 39 CC. Säure = 1,95 Grm. kohlensaurem Kalk = 97,5 Proc. Filtration war nicht nöthig.

5) 2 Grm. blendend weisser Kalkspath von Wiesloch bei Heidelberg, feingerieben und getrocknet, erhielten 41 CC. Probesalpetersäure, dagegen 1,25 CC. Natron, lässt 39,75 CC. verbrauchter Säure. Diese, nach dem obigen Titre corrigirt, geben 39,916 CC. = 1,9958 CC. kohlensaurem Kalk = 99,79 Proc.

6) 2 Grm. desselben Kalkspaths, wie oben, erhielten 41 CC. Salpetersäure, dagegen in zwei Repetitionen 1,3 CC. Natron = 39,7 CC. Säure. Diese corrigirt betragen 39,866 CC. = 1,9933 Grm. kohlensaurem Kalk = 99,66 Proc.

7) Kalkwasser.

100 CC. frischbereitetes, heissfiltrirtes Kalkwasser auf 14° R. abgekühlt, mit Lackmustinctur versetzt, erforderten 2,764 CC. (sind corrigirt) Probesalpetersäure = 0,0774 Grm. wasserleerem Kalk.

Danach ist 1 Thl. Kalk in 1290 Thln. Wasser gelöst.

100 CC. Kalkwasser aus der Apotheke erforderten in zwei gleichlautenden Versuchen 4,87 CC. Probesalpetersäure = 0,1363 Grm. Kalk. Danach ist 1 Thl. Kalk gelöst in 733 Thl. Wasser.

100 CC. frisch bereitetes, in Schnee abgekühltes und kalt filtrirtes Kalkwasser erforderten 5 CC. Probesalpetersäure = 0,140 Grm. Kalk. Danach ist 1 Thl. Kalk gelöst in 714 Thln. Wasser.

8) Mörtel vom Drususthurm bei Mainz.

2 Grm. des gröblich gepulverten Mörtels wurden durch Erhitzen mit Normalsalpetersäure zersetzt. Die zugleich beigegebene Lackmustinctur blieb bei 8,1 CC. Normalsalpetersäure dauernd roth, dagegen 1,8 CC. Normalnatron. Es bleiben also 6,3 CC. Normalsalpetersäure als gesättigt zu betrachten.

Derselbe Versuch, mit 2 Grm. Mörtelpulver wiederholt, gab 6,2 CC. Normalsalpetersäure als gesättigt. Mittel 6,25 CC. = 0,3125 Grm. oder 15,62 Proc. kohlen-saurem Kalk. Der Rest war ein sehr grobkörniger quarziger Sand.

9) Die Cigarrenasche enthält bekanntlich ein Doppelsalz aus kohlen-saurem Kali und kohlen-saurem Kalk. Der Gehalt an freiem Alkali ist ausserordentlich gering. Bei der Ausziehung der Cigarrenasche mit Wasser geht immer eine kalkhaltige Flüssigkeit durch, welche nach einiger Zeit kohlen-sauren Kalk absetzt.

a) 1 Grm. Cigarrenasche (sie betrug 22,65 Proc. der trockenen Cigarre) wurde auf einem Filtrum mit heissem destillirtem Wasser übergossen und vollständig ausgewaschen.

Das Filtrat sättigte 0,8 CC. Normalkleesäure.

Der unlösliche Theil der Cigarrenasche wurde im Ganzen mit Normalsalpetersäure heiss zersetzt, die Flüssigkeit abfiltrirt, mit Lackmustinctur versetzt und mit Normalnatron blau titirt. Es wurden 12,3 CC. Normalsalpetersäure verbraucht.

Aus dieser Flüssigkeit wurde der Kalk mit kohlen-saurem Natron gefällt und auf einem Filtrum heiss ausgewaschen. Dann wurde er allein mit Normalsalpetersäure und Natron bestimmt. Er hatte 4,8 CC. Normalsalpetersäure gesättigt. Zieht man diese von 12,3 CC. ab, so bleiben 7,5 CC. als das Maass des kohlen-sauren Kalis, welches mit dem kohlen-sauren Kalk in unlöslicher Verbindung war.

Wir haben also erhalten

0,8 CC. Normalkleesäure = 0,05528 Grm. freiem kohlen-saurem Kali,
7,5 CC. Normalsalpetres. = 0,5183 Grm. gebundenem kohlen-saur. Kali,
4,8 CC. Normalsalpeters. = 0,240 Grm. kohlen-saurem Kalk oder

lösliches kohlen-saures Kali	5,528 Proc.
unlösliches kohlen-saures Kali	51,832 „
kohlen-saurer Kalk	24,000 „
unlöslicher Rest (durch Abzug)	18,640 „
	100.

Vierzehntes Capitel.

B i t t e r e r d e .

Meine Versuche, die Bittererde auf alkalimetrischem Wege zu bestimmen, haben keinen genügenden Erfolg gehabt. Die Resultate waren weder übereinstimmend noch richtig.

Wenn man zu gebrannter Bittererde und Lackmustinctur Normal-salpetersäure zusetzt, so geht die Farbe sogleich in Roth über, aber nach sehr kurzer Zeit wieder in Blau. Dies geschieht, so lange eine Spur ungelöster Bittererde vorhanden ist. Setzt man nun Salpetersäure zu, bis die Farbe entschieden hellroth bleibt, und geht nun mit Normal-natron rückwärts, bis auf blau, so erhält man Resultate, welche zu wenig Bittererde ausgeben. Dieselbe Erscheinung findet auch mit kohlen-saurer Bittererde statt.

1 Grm. officinelle kohlen-saure Bittererde erhielt 20,5 CC. Normal-salpetersäure und 2,6 CC. Normalnatron; es waren mithin 17,9 CC. Normalsalpetersäure gesättigt.

1 Grm. derselben Magnesia geglüht, hinterliess 0,414 Grm. ge-brannte Bittererde. Diese erhielten 18,3 CC. Normalsalpetersäure und 0,4 CC. Normalnatron; es waren also ebenfalls 17,9 CC. Normalsal-peter-säure gesättigt. Die 17,9 CC. mit 0,020 multiplicirt, geben 0,358 Grm. Bittererde statt 0,414 Grm.

2 Grm. heiss gefällte kohlen-saure Bittererde von der grössten Rein-heit erhielten 42 CC. Normalsalpetersäure und 3,5 CC. Normalnatron; es sind also 38,5 CC. Säure gesättigt worden, und diese entsprechen 0,770 Grm. Bittererde.

Als aber 2 Grm. derselben kohlen-sauren Bittererde geglüht wur-den, hinterliessen sie 0,848 Grm. reine Bittererde, für welche nur 0,770 Grm. gefunden wurden.

Lässt man zu neutraler schwefelsaurer Bittererde Normalnatron fliessen, so scheidet sich reine Bittererde aus. Diese ist aber in Wasser etwas löslich, und die noch nicht zersetzte Flüssigkeit bläut schon das rothe Lackmuspapier. Es musste also auch dieser Weg verlassen werden.

2 Grm. Bittersalz mit kohlen-saurem Natron kochend gefällt, aus-gewaschen und der Niederschlag sammt Filtrum im Fällungsgefässe mit

Salpetersäure und Natron behandelt, gab ein Mal 1,205 und das andere Mal 1,414 Grm. Bittersalz statt 2 Grm.

Der Grund dieses letzten Verlustes liegt wohl darin, dass die kohlen-saure Bittererde sich ohne vollständiges Austrocknen in der Fällungs-flüssigkeit nicht absolut fällt, dann auch wohl, dass sie im Waschwasser etwas löslich ist. Auch wäre dieser Weg so umständlich, dass gegen die Gewichtsanalyse nichts gewonnen würde, indem die Bittererde erst von allen anderen basischen Körpern getrennt werden müsste, was in den meisten Fällen umständliche analytische Operationen erfordert.

Funfzehntes Capitel.

Z i n k o x y d.

Dieses Oxyd lässt sich nicht mit Säuren titriren. Es löst sich in einem Ueberschuss von titrirter Salpetersäure allerdings vollständig auf, setzt man aber Natron zu, so fällt sich das Oxyd in Flocken, ohne dass darum die Lackmustinctur blau wird. Wenn sich die Flocken nicht mehr auflösen, so hat die Flüssigkeit eine violette Farbe angenommen. Setzt man jetzt tropfenweise Salpetersäure zu, so dass sich die Flocken eben lösen, so erhält man immer noch ein zu kleines Resultat.

1 Grm. kohlen-saures Zinkoxyd hinterliess geglüht 0,681 Grm. Zink-oxyd. Diese erhielten 19 CC. Normalsalpetersäure und rückwärts bis zur violetten Farbe 3 CC. Natron. Bis zur Lösung wurden noch 0,4 CC. Säure zugefügt. Es sind also 16,4 CC. Säure verbraucht worden. Nimmt man das Zinkoxyd zu 40,2 (Gmelin), so giebt diese Anzahl 0,6592 Grm. Zinkoxyd; nimmt man es zu 40,6, wie Andere thun, so giebt dies 0,6658 statt 0,681 Grm., welches zu wenig ist, um für eine gute Analyse zu gelten.

A c i d i m e t r i e.

Die Acidimetrie oder Säuremessung ist eine Umkehrung der alkalimetrischen Operation. Es wird dabei die alkalische Lösung als gegeben vorausgesetzt und die Wirkung der sauren Substanz gefunden.

Als alkalische Normallösung wende ich Aetznatron an in derjenigen Stärke, wie die Normalkleesäurelösung. Da diese 63 Grm. krystallisirte Kleesäure = 1 Atom, in Grammen ausgedrückt, im Litre enthält, so ist auch die durch Versuche ihr an Werth im Volum gleichgestellte Aetznatronlösung als normal anzusehen. Eine Lösung von kohlen-saurem Natron könnte man direct durch Abwägen des wasserleeren chemisch reinen Salzes darstellen, allein die Gegenwart der Kohlensäure trübt und verwirrt alle Erscheinungen. Man kann niemals Volum gegen Volum sättigen, sondern muss immer die alkalische Lösung übersättigen und nach dem Wegkochen der Kohlensäure mit reinem Natron rückwärts gehen. Man kann deshalb mit kohlen-saurem Natron nur in der Siedhitze arbeiten, was eine grosse Belästigung ist. Das Aetznatron erlaubt bei jeder Temperatur die Sättigung vorzunehmen.

Ich ziehe das Natron dem Kali vor, weil man sich leicht ein chlor- und schwefelsäurefreies Salz verschaffen kann.

Das Ammoniak habe ich wegen seiner Flüchtigkeit aufgegeben. Bei dem Eingiessen in Büretten streicht tropfenweis vertheiltes Ammoniak an atmosphärischer Luft vorbei, wodurch sich Ammoniak losreißt und die Flüssigkeit im geschwächten Zustande zurückbleibt. Man ist sich der Grösse dieses Verlustes nicht bewusst, muss öftere Controlen anstellen und nach Befund die Flüssigkeit wieder recht stellen. Zudem haben die neutralen Ammoniaksalze eine Wirkung auf die Lackmustinctur, wie man sogleich sieht, wenn man einige Körnchen Salmiak in Lackmustinctur wirft. Da diese Wirkung schon in der Kälte und im verschlossenen Gefässe eintritt, so kann sie einem Verlust an Ammoniak nicht zugeschrieben werden. Das Ammoniak wirkt weniger energisch auf Pflanzenfarben, als die fixen ätzenden Alkalien.

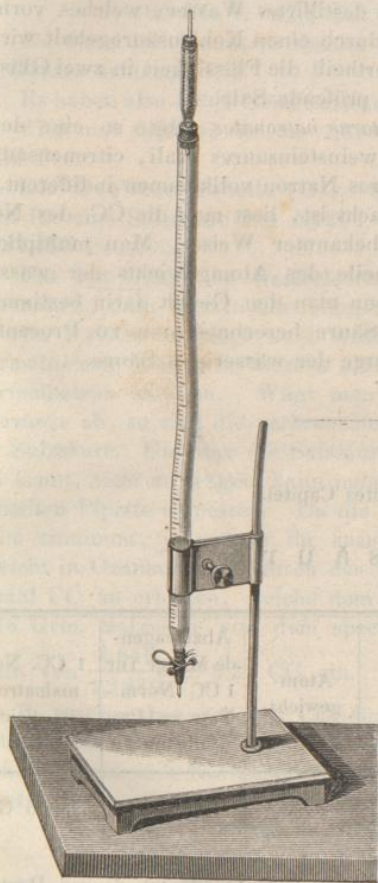
Zu einer acidimetrischen Operation versetzt man die gewogene oder gemessene Säure mit empfindlich gemachter Lackmustinctur und lässt nun das Aetznatron aus der Quetschhahnbürette einfließen. Damit das Aetznatron in der Bürette keine Kohlensäure anziehe, schliesse ich dieselbe (Fig. 63) mit einer Röhre, die, wie oben beschrieben wurde, mit einem trockenen Gemenge von Glaubersalz und Kalk gefüllt ist. Mit dieser Vorsichtsmaassregel kann man die Bürette tagelang gefüllt stehen lassen.

Nur die kleine Menge Flüssigkeit unter dem Quetschhahn zieht

Kohlensäure an. Man lässt deshalb vor jedem neuen Gebrauche einen raschen Strahl der Flüssigkeit abfließen, wodurch diese kleinen Mengen entfernt werden und ganz richtige Flüssigkeit vor dem Auslauf herantritt.

Die starken Mineralsäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure geben mit dem Natron vollkommen neutrale Salze. Die krystallisirten Verbindungen verändern weder den Anzug des Lackmus, noch des Fernambukholzes, noch andere empfindliche Farbestoffe. Man hat also beim Titiren eben so weit zu gehen, als wovon man angefangen hat. Um sich hierin eine gewisse Sicherheit zu verschaffen, arbeite man anfänglich mit Vergleichen. Man versetze zwei ganz gleiche Gläser mit destillirtem Wasser und mit gleichviel Lackmustinctur. Das eine Glas stelle man zum Vergleiche daneben. Hat man nun in das zweite Glas

Fig. 63.



Natronbürette mit Kalkröhre.

die zu messende Säure gebracht, so geht man durch Hinzulassen des Normalnatrons so weit, indem man gegen Ende zwischen jedem Tropfen umrüttelt, bis dieselbe Farbennüance wie in dem unversetzten Glase hervorgebracht worden ist. Man liest nun die CC. an der Bürette ab. Bei kleinen Mengen Säure handelt es sich hierbei um einen Bruch von einem Tropfen, so dass ein ganzer Tropfen schon an dem richtigen Farbenton vorbeistreicht. In diesem Falle nimmt man die hervorquellenden Tropfen, ehe sie abfallen, mit einem Glasstabe ab und bringt sie in die Flüssigkeit. Ist die Menge der gesättigten Säure grösser, so tritt früher eine Mischfarbe ein, indem ein Theil des Salzes schon neutral, ein anderer noch sauer ist. Je grösser die Menge der gesättigten Säure ist, desto kleiner ist die Wirkung eines Tropfens gegen Ende der Operation, und um desto mehr Tropfen bleibt man unsicher. Dies ist auch ganz natürlich, weil jetzt die kleinen Unter-

schiede der Beobachtung sich auf eine grössere Menge des Körpers vertheilen, folglich unbedeutender werden. Färbt man Wasser mit Lackmustinctur, so reicht $\frac{1}{4}$ Tropfen hin, den Farbenwechsel vollkommen zu bewirken; arbeitet man mit Quantitäten, so bringen 3 und 4 Tropfen nicht so viel Wirkung hervor, als im ersten Falle $\frac{1}{4}$ Tropfen. Wäre dem nicht so, so könnte man durch Vermehrung der anzuwendenden Menge die Genauigkeit der Analyse beliebig erhöhen, was offenbar widersinnig ist.

Viele neutrale Salze von schwachen organischen Säuren haben eine alkalische Reaction. Krystallisirtes essigsäures Natron färbt den gelben weingeistigen Fernambukauszug leicht violett; die violett gemachte Lackmustinctur wird von diesem Salze rein blau gemacht. Um diese besondere Wirkung eines Salzes zu prüfen, muss man immer mit Vergleichung operiren. Man färbt destillirtes Wasser, welches vorher gekocht haben muss, weil es sonst durch einen Kohlensäuregehalt wirkt, mit violetter Lackmustinctur und vertheilt die Flüssigkeit in zwei Gläser.

In das eine bringt man das zu prüfende Salz.

Sehr schön krystallisirter *Tartarus natronatus* zeigte so eine deutliche alkalische Reaction; ebenso weinsteinsaures Kali, citronensaures Kali. Dagegen zeigte sich kleeäures Natron vollkommen indifferent.

Nachdem die Sättigung vollbracht ist, liest man die CC. des Normalnatrons ab und berechnet in bekannter Weise. Man multiplicirt dieselben mit dem tausendsten Theile des Atomgewichts der wasserleeren Säure oder des Hydrats, wenn man den Gehalt darin bestimmen will, und die erhaltene Menge der Säure berechnet man zu Procenten mit Bezug auf die angewendete Menge der wässrigen Säure.

Sechszehntes Capitel.

Salzsäure.

Substanz	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC Norm.-Nat. = 1 Pre. Substanz	1 CC. Normalnatron ist gleich
34) Salzsäure . . .	ClH	36,46	3,646 Grm.	0,03646 Grm.

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

Bei 12° R. = 15° C. wurden 5 CC. in eine Pipette gesogen und in ein tarirtes Gläschen fliessen gelassen. Sie wogen 5,603 Grm. Dies giebt für diese Temperatur ein specif. Gewicht von $\frac{5,603}{5} = 1,1206$.

Direct auf meiner hydrostatischen Wage gewogen, ergab sie das specif. Gewicht von 1,1239. Die letztere Zahl ist unbedenklich die richtigere, weil die Synnaphie der Salzsäure und des destillirten Wassers verschieden sind, bei der hydrostatischen Wage aber diese Eigenschaft nicht influirt.

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

1) 100 CC. = 12,6 CC. Normalnatron,

2) 100 CC. = 12,6 CC. (von 12,6 bis 25,2 CC.),

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

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

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

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

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

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

Es wurden demnach $3\frac{1}{4}$ CC. derselben Salzsäure aus einer Pipette in destillirtes Wasser einlaufen gelassen und dieselben, nach Zusatz von Lackmustinctur, mit Normalnatron bis zum Erscheinen der blauen Farbe versetzt. In zwei Versuchen wurden gebraucht:

1) von 0 — 24,5 CC.,

2) von 24,5 — 49 CC.

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

Rohe Salzsäure:

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

Zu 300 CC. verdünnt; davon

1) 100 CC. = 16 CC.,

2) 100 CC. = 15,8 CC.,

3) 100 CC. = 15,8 CC.

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

Siebenzehntes Capitel.

Salpetersäure.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Norm- Nat. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Nor- malnatron ist gleich
35) Wasserleere Salpetersäure	NO_5	54	5,4 Grm.	0,054 Grm.

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

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

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

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

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

Es wurden nun 41½ CC. dieser Salpetersäure, was bis auf die verschwindende Grösse von $\frac{2}{100}$ CC. der obigen Zahl gleich ist, aus einer Pipette in Wasser auslaufen gelassen, und dieses mit Lackmustinctur und Normalnatron gemessen.

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

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

5 CC. einer gelben rauchenden Salpetersäure wogen 7,204 Grm. Dies giebt ein specif. Gewicht von 1,4408. Direct mit der Wage bestimmt, wurde es zu 1,4336 gefunden. Obige 5 CC. Salpetersäure sättigten 83,5 CC. Normalnatron; diese entsprechen $83,5 \text{ mal } 0,054 = 4,509$ Grm. = 62,59 Proc. Salpetersäure.

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

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

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

Achtzehntes Capitel.

Schwefelsäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Nat. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalnatron ist gleich
36) Wasserleere Schwefelsäure .	SO_3	40	4 Grm.	0,040 Grm.
37) Schwefelsäurehydrat	$\text{SO}_3 + \text{HO}$	49	4,9	0,049
38) Saures schwefelsaures Kali .	$\text{KO} + 2\text{SO}_3 + \text{HO}$	136,11	13,611	0,13611
39) Saures schwefelsaures Natron	$\text{NaO} + 2\text{SO}_3 + \text{HO}$	120	12,0	0,120

Die vielfache Anwendung der Schwefelsäure zu alkalimetrischen Messungen lässt schon die umgekehrte Messung der Schwefelsäure durch Alkalien mit Recht vermuthen. In der That bietet sie auch nicht die geringste Schwierigkeit dar, da die Schwefelsäure eben so intensiv die Lackmustinctur roth färbt, als die Natronlange blau.

Officinelle verdünnte Schwefelsäure.

10 CC. wogen 11,239 Grm. Specif. Gewicht 1,1239. Sie erforderten zur Sättigung 39,9 CC. Normalnatron. Diese sind gleich $39,9 \text{ mal } 0,049 = 1,9551$ Grm. Schwefelsäurehydrat. Da diese in 11,239 Grm. enthalten sind, so machen sie 17,4 Proc. aus. Der Mischung nach sollen sie $\frac{1}{6}$ oder 16,66 Proc. enthalten.

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

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

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

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

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

1) 38,65 CC.,

2) 38,65 CC.,

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

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

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

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

Von dieser abgekochten Schwefelsäure wurden abgewogene Mengen mit Normalnatron abtitirt.

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

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

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

Nordhäuser Vitriolöl.

1) 1,737 Grm. desselben forderten 37,4 CC. Normalnatron,

2) 1,456 Grm. desselben forderten 31,3 CC. Normalnatron.

Die erste Quantität berechnet sich zu

105,504 Proc. Schwefelsäurehydrat

oder 86,12 Proc. wasserleerer Schwefelsäure,

und die zweite Menge zu

105,34 Proc. Schwefelsäurehydrat

oder 86 Proc. wasserleerer Schwefelsäure.

Die nach der Formel $\text{SO}_3 + \text{HO}$ zusammengesetzte Schwefelsäure, welche aber nicht vorkommt und nur durch Vermischen von englischer Schwefelsäure und Nordhäuser dargestellt werden kann, würde 81,63 Proc. wasserleerer Schwefelsäure enthalten, was zum Vergleiche mit obigen Zahlen dient.

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

3 Grm. gepulvertes, längere Zeit aufbewahrtes saures schwefelsaures Kali, in Wasser gelöst und mit Normalnatron abgestumpft, erforderten 20,4 CC. Da das Atomgewicht des Salzes $KO + 2SO_3 + H_2O = 136,11$ ist, so müssen die CC. Normalnatron mit 0,13611 multiplicirt werden. In diesem Falle geben 20,4 CC. 2,77664 Grm. = 92,55 Proc. saures schwefelsaures Kali von obiger Formel.

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

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

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

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

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

Neunzehntes Capitel.

Bestimmung der Schwefelsäure im gebundenen Zustande.

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

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

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

Man sollte also vermuthen, dass bei dieser Operation zwei Filtrationen nöthig wären. Es hat sich jedoch ausgewiesen, dass man mit einer Filtration ausreicht und dass man nach der Fällung durch das schwefelsaure Salz in derselben Flüssigkeit die Fällung des überschüssigen Baryts durch kohlen saures Ammoniak vornehmen kann, indem bei dem kleinen Ueberschusse des Fällungsmittels der schwefelsaure Baryt nicht durch das kohlen saure Alkali zersetzt wird.

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

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

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

Das nasse Filtrum wurde in der Fällungsflasche mit 10 CC. Normalsalpetersäure erwärmt und mit Probenatron blau titrirt. Es wurden

4,3 CC. desselben gebraucht, folglich waren von dem kohlensauren Baryt $10 - 4,3 = 5,7$ CC. Salpetersäure gesättigt gewesen. Ohne den Zusatz des schwefelsauren Kalis hätten wir, wie im ersten Falle, 23 CC. gebraucht; es sind deshalb $23 - 5,7 = 17,3$ CC. Salpetersäure weniger verbraucht worden. Diese sind das Maass des schwefelsauren Kalis. Wenn sein Atomgewicht 87,11 ist, so ist $0,08711$ mal $17,3 = 1,507$ Grm. schwefelsaurem Kali statt 1,500 Grm.

Die Wiederholung desselben Versuches gab genau dieselben Zahlen.

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

$30,66 - 7,7$ oder 22,96 Normalsalpetersäure sind also das Maass des schwefelsauren Kalis. Es ist aber $22,96 \cdot 0,08711 = 2,00045$ Grm. schwefelsauren Kalis statt 2 Grm., welche angewendet waren.

Da die jedesmalige Abwägung des salpetersauren Baryts zu mühsam erschien, derselbe aber zu schwer löslich ist, um eine Normallösung desselben zu machen, so wurde reines krystallisiertes Chlorbaryum versucht und eine Normallösung von 122,05 Grm. im Litre dargestellt. Diese Lösung mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, musste die Normalsalpetersäure Volum gegen Volum sättigen.

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

Zu den folgenden Versuchen wurde diese Flüssigkeit gebraucht.

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

$14,1$ mal $0,071$ geben 1,001 statt 1 Grm. trockenen schwefelsauren Natrons.

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

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

Es wurden im vorliegenden Falle 10 CC. derselben zugegeben und dann wie oben verfahren. Der kohlensaure Baryt erforderte 2,98 CC.

Normalsalpetersäure; es waren also $10 - 2,98 = 7,02$ CC. gesättigt, welche das Maass des schwefelsauren Natrons sind. Diese mit 0,071 multiplicirt, geben 0,49842 Grm. schwefelsaures Natron statt 0,5 Grm. Es fehlen also hier 0,00158 Grm.

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

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

Um die Schwefelsäure in solchen Salzen zu bestimmen, deren Basen mit Kohlensäure unlösliche Verbindungen geben, muss die Basis erst mit kohlen-saurem Natron gefällt werden. Wenn diese Zersetzung vollständig ist, so enthält das Filtrat die ganze Menge der Schwefelsäure als schwefelsaures Natron mit Ueberschuss von kohlen-saurem Natron; man hat alsdann die Zusammensetzung einer rohen Soda und behandelt sie auch ebenso. Es wird mit Salzsäure übersättigt, mit Normalchlorbaryumlösung gefällt und der Rest des Barytsalzes alkalimetrisch bestimmt.

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

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

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

Ein Kupfervitriolkrystall wog 2,082 Grm.,

Normalchlorbaryumlösung 20 CC.,

Normalsalpetersäure auf den kohlen-sauren Baryt 3,350 CC.

Es sind also $20 - 3,350 = 16,65$ CC. Normalsalpetersäure das Maass des Kupfervitriols. Atomgewicht 125; also 16,65 mal 0,125 = 2,08125 Grm. statt 2,082 Grm. krystallisirten Kupfervitriol.

Zwanzigstes Capitel.

E s s i g s ä u r e.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Norm- Nat. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Nor- malnatron ist gleich
40) Wasserleere Essigsäure . . .	$C_4H_3O_3$	51	5,1 Grm.	0,051 Grm.
41) Eisessig . . .	$C_4H_3O_3 + HO$	60	6	0,060

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

Officiner *Acetum concentratum*.

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

Die in gleicher Art abgefassten 5 CC. forderten

1) 27 CC. Normalnatron,

2) 27,05 " "

3) 27 " "

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

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

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

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

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

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

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

Der farblose oder schwach gefärbte Spritessig kann ebenfalls direct mit Normalnatron abgelesen werden. Ein guter gewöhnlicher Essig hat ein specif. Gewicht von 1,01 bis 1,011. Wollte man nun 5,1 Grm. her-

auspipettiren, so müsste man $\frac{5,1}{1,011} = 5,04$ CC. herausnehmen. Wenn man die $\frac{4}{100}$ CC. vernachlässigt, so stellt sich die einfache praktische Formel heraus, dass, wenn man 5 CC. Essig herauszieht, die verbrauchten CC. Normalnatron gerade die Procente an wasserleerer Essigsäure angeben. Nimmt man 10 CC. Essig, so hat man natürlich die verbrauchten CC. zu halbiren.

Ein ganz klarer Schnellessig wurde zu diesen Versuchen verwendet.

1) 10 CC. = 11,8 Normalnatron = 5,9 Proc.

2) 5 „ = 5,9 „ = 5,9 „

3) 5 „ = 5,9 „ = 5,9 „

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

Nachdem man die Flüssigkeit abpipettirt hat, macht man einen Strich auf blaues Lackmuspapier, um die vollständige Wirkung der untermischten Säure zu erkennen. Dann lässt man unter Umrühren das Normalnatron hinzufließen. Zum Rühren bediene ich mich des Büschels der Fahne einer Feder, welche selbst nach dem Abstreichen am Glase noch feucht genug ist, um einen Strich auf dem Lackmuspapier zu machen. Man wiederholt nun die Striche so häufig, als es die Erscheinung fordert, d. h. gegen Ende häufiger, fast nach jedem Tropfen Zusatz. Man hält die Operation für beendet, wenn das blaue Lackmuspapier nicht mehr geröthet und das rothe noch nicht gebläut wird. Bei sehr brandigem Holzessig ist aber auch diese Erscheinung schwer zu erkennen und es bleibt eine unwillkommene Latitüde in der Beurthei-

lung übrig. Ich kann deshalb die von meinem Sohne Carl gefundene Bestimmungsmethode des Säuregehaltes in Holzessig als sehr zweckmässig empfehlen.

Er kocht den gewogenen oder gemessenen Holzessig mit einer gewogenen und überschüssigen Menge kohlensauren Baryts, bis alle Kohlensäure verjagt ist, dann filtrirt er von dem übrigen kohlensauren Baryt ab. Die dunkelbraune Lauge mit dem essigsäuren Baryt läuft ab und ein schwach gefärbter kohlensaurer Baryt bleibt übrig. Man hat nur die Menge dieses letzteren zu bestimmen. Es geschieht dies durch Abmessen mit überschüssiger Normalsalpetersäure und Normalnatron.

Es wird nämlich das Filtrum mit dem kohlensauren Baryt in ein Becherglas gebracht, Lackmustinctur zugefügt und nun Normalsalpetersäure, welche das Normalnatron Volum gegen Volum sättigt, hinzulaufen gelassen, bis nach vollendetem Aufbrausen in der Wärme die Flüssigkeit hellroth bleibt. Es wird dann mit Normalnatron rückwärts gegangen und die zu viel zugesetzte Salpetersäure bestimmt. Ein Beispiel wird das Nähere zeigen.

Zunächst wurde die Stärke der Normalsalpetersäure in Betreff des kohlensauren Baryts geprüft.

1 Grm. getrockneter reiner kohlensaurer Baryt wurde in überschüssiger Salpetersäure gelöst und der Ueberschuss mit dem gleichwerthigen Normalnatron bestimmt. Es waren 10,2 CC. Salpetersäure durch 1 Grm. kohlensauren Baryt gesättigt worden. Da 1 Atom = 98,6 Grm. kohlensaurer Baryt 1 Litre Normalsäure sättigen, so müssen 0,986 Grm. kohlensaurer Baryt 10 CC. sättigen, also 1 Grm. kohlensaurer Baryt = 10,14 CC. Normalnatron. Der Versuch hat aber 10,20 CC. gegeben. Es ist also die Salpetersäure, welche auf Natron abgerichtet worden war, welches selbst auf Kleesäure gestellt war, so annähernd genau richtig, als man bei dieser dreifachen Ableitung kaum hätte vermuthen sollen.

Es wurde nun der zuletzt erwähnte Schnellessig, welcher wegen seiner Farblosigkeit auch die directe Sättigung zuliess, zur Controle dieser Methode unterworfen.

10 CC. Schnellessig wurden mit 3 Grm. kohlensaurem Baryt gekocht. Der ungelöste kohlensaure Baryt erhielt 21 CC. Normalsalpetersäure und 2,2 CC. Normalnatron, also waren gesättigt 18,8 CC. Normalsalpetersäure. Die 3 Grm. kohlensaurer Baryt hatten aber allein 30,6 CC. Säure gebraucht, folglich sind $30,6 - 18,8 = 11,8$ CC. Normalsalpetersäure das Maass der wasserleeren Essigsäure, und da wir 10 CC. angewendet hatten, halb so viele Procente. Es stellt sich demnach in dieser Methode der Gehalt zu 5,9 Proc. wasserleerer Säure, wie oben, heraus.

Da also hier vollständige Uebereinstimmung gefunden wurde, so konnte die Methode auch auf solche Essige, welche wegen ihrer tiefen Färbung keine directe Abmessung zuliessen, angewendet werden.

10 CC. rectificirter Holzessig wurden dreimal mit 3 Grm. kohlen-
saurem Baryt behandelt. Der ungelöste kohlen- saure Baryt forderte

- 1) 15,7 CC. Normalsalpetersäure
- 2) 15,15 „ „
- 3) 15,2 „ „

Diese abgezogen von 30,6 CC., geben das Maass der im Essig vor-
handenen Säure.

- 1) 14,9 CC. = 7,450 Proc. wasserleere Essigsäure
- 2) 15,45 „ = 7,725 „ „
- 3) 15,4 „ = 7,700 „ „

10 CC. roher Holzessig von sehr dunkler Farbe wurden in drei
Versuchen jedesmal mit 3 Grm. kohlen- saurem Baryt behandelt.

Der ungelöste kohlen- saure Baryt forderte

- 1) 13,7 CC. Normalsalpetersäure
- 2) 13,7 „ „
- 3) 13,6 „ „

Diese von 30,6 abgezogen, geben das Maass des Gehaltes an
wasserleerer Säure:

- 1) 16,9 CC. = 8,45 Proc.
- 2) 16,9 „ = 8,45 „
- 3) 17,0 „ = 8,50 „

Die Uebereinstimmung dieser Versuche unter sich ist so befriedi-
gend, dass man diese Methode bei so tief gefärbten Flüssigkeiten als
eine sehr gute ansehen muss. Der Vorthail liegt in der Anwendung
eines in Wasser unlöslichen basischen Körpers, welcher erlaubt, nach
geschehener Sättigung den Farbestoff ganz zu entfernen und die Be-
stimmung zu vollenden. Das Ganze ist eine Restmethode.

Einundzwanzigstes Capitel.

W e i n s ä u r e .

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Norm.- Natr. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Nor- malnatron ist gleich
42) Wasserleere Weinsäure . . .	$C_4H_2O_5$	66	6,6 Grm.	0,066 Grm.
43) Krystallisirte Weinsäure . . .	$C_4H_2O_5 + HO$	75	7,5	0,075

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

- 1) 2 Grm. kryst. Weinsäure = 26,9 CC. Normalnatron = 2,0175 Grm. Weinsäure,
2) 2 " " " = 26,9 " " = 2,0175 Grm. Weinsäure,
3) 3 " " " = 40,3 " " = 3,0225 Grm. Weinsäure.

Es ist hierbei ein kleiner Ueberschuss erhalten worden, dessen Ursache ich nicht gleich ermitteln konnte. Da aber die Differenz nur etwas über $\frac{1}{2}$ Proc. beträgt, so kommt sie in diesem Falle nicht über die einer guten Gewichtsanalyse.

Zweiundzwanzigstes Capitel.

W e i n s t e i n .

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Natron. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalnatron ist gleich
44) Weinstein . . .	$KO + 2C_4H_2O_5 + HO$	188,11	18,811 Grm.	0,18811 Grm.

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

Kalkfreier reiner Weinstein von Nüscheler in Zürich, in warmer Zimmerluft getrocknet.

- 1) 1 Grm. = 5,3 CC. Normalnatron,
2) 1 " = 5,3 " "
3) 2 " = 10,6 " "
4) 2 " = 10,6 " "

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

Es ist demnach erhalten worden:

- 1) 0,997 Grm. für 1 Grm.
2) 0,997 " " 1 "
3) 1,994 " " 2 "
4) 1,994 " " 2 "

Es lässt sich demnach der Weinstein sehr scharf alkalimetrisch bestimmen.

2 Grm. gewöhnlicher venetianischer Weinstein:

1) 9,7 CC. Normalnatron = 1,82466 Grm. = 91,23 Proc.

2) 9,7 „ „ = 1,82466 „ = 91,23 „

Roher weisser Weinstein in Krusten.

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

2) 2 „ = 9,2 „ = 1,7306 „ = 86,53 „

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

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

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

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

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

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

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

Dreiundzwanzigstes Capitel.

Citronensäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Nat. = 1 Pre. Substanz.	1 CC. Normalnatron ist gleich
45) Wasserleere Citronensäure .	$C_4H_4O_4$	60	6 Grm.	0,060 Grm.
46) Krystallisirte Citronensäure .	$C_4H_4O_4 + HO$	69	6,9	0,069

Die krystallisirte käufliche Citronensäure hat die Formel $C_4H_4O_4 + HO$ und das Atomgewicht 69.

2 Grm. derselben forderten 28,8 CC. Normalnatron. Dies macht 28,8 mal 0,069 = 1,9872 Grm. statt der gewonnenen 2 Grm.

2 Grm. derselben, mit Campechenholzinctur versetzt, forderten 29 CC. = 2,001 Grm. statt 2 Grm.

Vierundzwanzigstes Capitel.

Kleesäure und Kleesalz (*Oxalium*).

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Norm- Nat. = 1 Pr. Substanz.	1 CC. Nor- malnatron ist gleich
47) Wasserleere Kleesäure	C_2O_3	36	3,6 Grm.	0,036 Grm.
48) Krystallisirte Kleesäure	$C_2O_3 + 3HO$	63	6,3	0,063
49) Kleesalz	$KO + 2C_2O_3 + 3HO$	146,11	14,611	0,14611
50) Vierfach klee- saures Kali . .	$KO + 4C_2O_3 + 3aq.$	218,11	21,811	0,21811

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

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

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

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

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

Wir haben also direct gefunden in 2 Grm. Salz:

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

Der Anblick dieser Zahlen zeigt schon, dass die freie Kleesäure dreimal so viel als die gebundene beträgt, dass also das Salz

das von Wollaston im Jahre 1808 (*Philosoph. Transactions* von diesem Jahre, S. 99) entdeckte *Quadrioxalas Potassae* sei.

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

Das Wollaston'sche Salz mit 7 Atom Wasser (Gmelin, IV. S. 831) enthält aber 24,78 Proc. Wasser. Es findet also auch hier vollkommene Uebereinstimmung statt, und es geht daraus hervor, dass dieses als Kleesalz im Handel vorkommende Salz die Zusammensetzung des bis jetzt nur in den Lehrbüchern der Chemie bekannten Wollaston'schen Salzes hatte. Dies ist um so auffallender, als dieses Salz 56,65 Proc. Kleesäure, das eigentliche Oxalium aber nur 49,38 Proc. Kleesäure enthält. Dagegen enthält aber das Quadrioxalas 18,57 Proc. Kali, das Oxalium aber 32,23 Proc.

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

Fünfundzwanzigstes Capitel.

Kohlensäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
51) Kohlenstoff . .	C	6	0,6 Grm.	0,006 Grm.
52) Kohlensäure . .	CO ₂	22	2,2	0,022

a. Im gebundenen Zustande.

Die Kohlensäure wird in Gestalt von kohlensaurem Baryt oder Kalk mit Normalsalpetersäure und Aetznatron titirt. Die Salpetersäure ist nach kohlensaurem Baryt titirt, und das kohlensäurefreie Aetznatron

sättigt sie Volum gegen Volum. Es kommt also darauf an, die vorhandene Kohlensäure in kohlensauren Baryt überzuführen. Dies geschieht in den einzelnen Fällen verschieden, immer aber sehr leicht und sicher. Ist die Kohlensäure in löslicher Verbindung mit Alkalien, so werden diese durch eine Lösung von Chlorbaryum oder Chlorealcium zersetzt, und sind die Alkalien doppelt kohlensauer, oder nur zum Theil, so setzt man beiden Ammoniak zu. Da das Ammoniak selbst leicht etwas Kohlensäure enthält, so lässt man dieses Gemenge aus Chlorbaryum oder Chlorealcium und Ammoniak warm werden und absetzen oder filtrirt es in eine Flasche, die mit einer offenen Kalkröhre verschlossen ist (siehe Fig. 56, S. 42).

Wenn die Alkalien geradezu einfach kohlensauer sind, so ist die alkalimetrische Bestimmung auch direct eine Kohlensäurebestimmung, gerade so, wie in der Fresenius-Will'schen Methode die Bestimmung der Kohlensäure auch eine Bestimmung des damit verbundenen Alkalis ist. Ich werde unten zeigen, dass auch in meiner Methode die Bestimmungen des Alkalis und der Kohlensäure ganz gleiche Resultate liefern.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1 Grm. desselben kohlensauren Kalis mit Chlorbaryum gefällt und der Niederschlag wie oben behandelt, erhielt 18 CC. Normalsalpetersäure und 3,55 CC. Natron. Es sind also verbraucht 14,45 CC. Säure,

Diese multiplicirt mit 0,022, geben 0,3179 Grm. = 31,79 Proc. Die Berechnung verlangt 31,83 Proc.

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

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

Es ist demnach in der Wirksamkeit ganz gleich, ob man das kohlensaure Salz mit einem Baryt- oder Kalksalz fällt. Hat man doppelt kohlensaures Alkali, so setzt man demselben eine ammoniakhaltige Lösung von Chlorbaryum im Ueberschuss zu. Die ablaufende Flüssigkeit muss man mit der Fällungsflüssigkeit prüfen, ob sie keinen Niederschlag mehr giebt. Man stösst heiss und rasch aus, indem man den Luftzutritt mit einer Glasscheibe möglichst abhält, und titirt den Niederschlag sammt dem Filtrum in der angegebenen Weise.

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

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

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

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

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

Zur Controle wurden 2 Grm. desselben Salzes im Platintiegel geglüht und der Gewichtsverlust bestimmt. Er betrug 0,745 Grm. Nehmen wir die Hälfte der Kohlensäure mit 26,44 und dazu das Wasser mit 10,22, so erhalten wir einen muthmasslichen Glühverlust von 36,66 Proc. Der Versuch gab 37,25 Proc.

Die Frage, ob man bei diesen Versuchen vorzugsweise Chlorbaryum oder Chlorcalcium wählen solle, erfordert einige Erörterungen. Betrachten wir die Löslichkeitsverhältnisse beider kohlensaurer Salze, so ist der kohlensaure Baryt, nach Fresenius (Anleitung zur qualitat. chem. Analyse, 4. Aufl., Bd. II, S. 460 ff.), in reinem kaltem Wasser in 14137 Theilen löslich, der kohlensaure Kalk in 10601 Theilen. Von ammoniakhaltigem Wasser erfordert der kohlensaure Baryt 141000 Theile, der kohlensaure Kalk 65246 Theile. Es erscheint demnach der kohlensaure Baryt schwerer löslich. Dagegen nimmt der kohlensaure Baryt ein mehr als sechsfach grösseres Volum als der kohlensaure Kalk ein, und verstopft das Filtrum sehr dicht, wodurch die Filtration langsam geht. Es muss dann zuletzt doch weit mehr Wasser aufgegossen werden, wodurch die geringere Löslichkeit mehr wie aufgewogen wird. Die Länge der Operation des Filtrirens giebt bei dem Barytsalze Veranlassung zu Fällung von kohlensaurem Baryt durch atmosphärische Kohlensäure. Dagegen bildet sich der kohlensaure Kalk bei heisser Fällung sogleich zu Arragonitkrystallen (G. Rose), setzt sich sehr leicht ab und lässt sich bei gutem Filtrirpapier ohne abzusetzen aufgiessen und vollständig auswaschen. Durch das Auswaschen muss nothwendig das freie Ammoniak entfernt werden, weil es alkalische Eigenschaften besitzt, dagegen kommt es nicht darauf an, ob Reste neutraler Salze in dem feuchten Niederschlage zurückbleiben. Das sonst so widrige Haften des kohlensauren Kalks an den Gefässen ist hier ohne alle Bedeutung, da die Auflösung in demselben Gefässe geschieht, wobei sich alle Theilchen von selbst lösen.

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

Der kohlensaure Baryt, welcher beim Wägen durch sein hohes Atomgewicht sehr willkommen ist, hat vor dem kohlensauren Kalk beim Titriren keinen Vorzug. Die Wirkung äquivalenter Mengen, und wären

sie im Gewichte noch so verschieden, ist absolut gleich, und das kleinste Volum ist uns eben so willkommen, wie dem abwägenden Chemiker das hohe Atomgewicht. Aus diesem Grunde behalte ich auch den kohlensauren Baryt als Grundlage der Normalsalpetersäure gern bei, weil bei der Abwägung eines grösseren Gewichtes eine grössere Schärfe zu erreichen ist.

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

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

2 Grm. desselben Salzes mit Chlorealcium und Ammoniak gefällt und der Niederschlag vom Filter abgespritzt, mit Normalsalpetersäure titrirt, erforderten 38,9 CC. Diese mit 0,022 multiplicirt, geben 0,8559 Grm. Kohlensäure = 42,79 Proc. Die Zahlen 19,8 und 38,9 zeigen, dass 2 Atome Kohlensäure vorhanden sind. Wir haben also

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

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

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

Bei dieser Analyse ist es erforderlich, dass der ganze Apparat sehr luftdicht schliesse, damit keine Kohlensäure durch die Fugen entweiche, welche in diesem Falle dem Resultate ganz entginge, während bei der Verlustanalyse nur der mitgeführte Wasserdampf den Fehler bilden würde. Es ist dadurch angedeutet, dass der Apparat möglichst einfach

sei, wenige extemporale Fugen und Verbindungen habe und bei vollständiger Absorption einen sehr geringen oder gar keinen Druck dem zu entwickelnden Gase darbiete, damit es kein Bestreben habe, zu entweichen und nur dem vorgeschriebenen Wege der Absorption folge. Ich habe zu diesem Zwecke zwei verschiedene Apparate construiert, welche beide dem Zwecke sehr gut entsprechen und sehr übereinstimmende und genaue Resultate geben. Der erste Apparat stellt dem Gase einen schwachen Druck entgegen, der zweite gar keinen.

Der erste Absorptionsapparat ist in Fig. 64 abgebildet. Eine in einen stumpfen Winkel gebogene, ziemlich weite Glasröhre *a* ist auf der

Fig. 64 b.

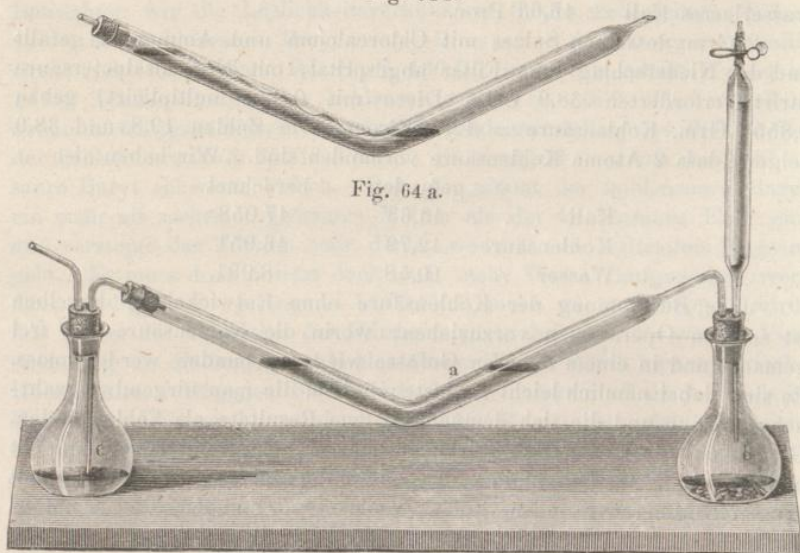


Fig. 64 a.

Kohlensäurebestimmung.

einen Seite, um Verbindungen zu vermeiden, in ein dünnes gebogenes Ende ausgezogen, mit dessen absteigendem Theile sie durch den Kork der Entwicklungsflasche *b* geht. Diese enthält die zu analysirende Substanz in genau gewogener Menge. Durch den Kork dieser Flasche geht das spitze, offene Ende einer Glasröhre, welche die entwickelnde Säure enthält. Das obere, ausgezogene Ende ist mit einer Cautschukröhre versehen und diese mit einem Quetschhahn geschlossen. Man taucht das untere Ende dieser Röhre in ein Gefäß, welches eine aus gleichen Volumen roher Salzsäure und Wasser gemischte Säure enthält, drückt den Quetschhahn auf und saugt an dem oberen Ende diese Röhre voll Säure. Darauf lässt man den Quetschhahn los, dessen Druck das Ausfließen der Säure nun verhindert. Wenn man nun den letzten etwa noch anhängenden Tropfen Säure mit Papier weggenommen hat, setzt man den benetzten Stopfen fest auf die Entwicklungsflasche *b*.

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

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

Die vorgelegte Flasche *c* enthält noch einmal Ammoniak, um etwa entgangene Kohlensäure festzuhalten. Bei vorsichtiger Entwicklung hat sie zwar eine Trübung mit Chlorcalcium gegeben, jedoch eine sehr schwache.

Sobald der Apparat so zusammengesetzt ist und man den Stopfen von *b* noch einmal festgesetzt und aussen mit Wasser bespritzt hat, lässt man die Salzsäure durch leises Drücken des Quetschhahns tropfenweise in die kohlensaure Verbindung laufen. Dieser setze ich vorher etwas Lackmustinctur zu, um der Uebersättigung mit Säure aus dem Augenschein sicher zu sein. Sobald das kohlensaure Gas sich reichlicher entwickelt, sinkt die Flüssigkeit in dem der Entwicklungsflasche nächsten Schenkel der Absorptionsröhre und steigt im anderen (Fig. 64 b), und wenn die Oberfläche das Knie erreicht, steigen die Gasblasen langsam an der schiefen Fläche der Glasröhre in die Höhe. Auf diesem Wege sieht man sie deutlich kleiner werden, wenngleich niemals ganz verschwinden. Jeder Schenkel der Absorptionsröhre fasst die ganze Menge der Flüssigkeit; es kann deshalb keine Absorptionsflüssigkeit in die Entwicklungsflasche *b* gelangen. Sollte es aber doch geschehen, so lässt man mehr Säure in *b* fließen und treibt die etwa zurückgetretene Kohlensäure wieder aus. Ob etwas aus *c* in *a* übertritt, ist gleichgültig, da der Inhalt beider doch nachher gemischt wird.

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

Apparat dringt; man erhitzt jetzt noch ein- oder zweimal zum Kochen, wodurch ohne anzusaugen alles kohlen saure Gas in die Röhre *a* gelangt ist.

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

Seltsamer Weise entsteht hierbei nicht immer ein Niederschlag, besonders nicht, wenn die Absorptionsflüssigkeit kalt geblieben ist. Sogar löst sich die beim ersten Zugiessen des Chlorcaciums zuweilen entstehende schwache Trübung wieder vollständig auf. Wenn man aber die Kochflasche lose bedeckt auf eine Weingeistflamme setzt, so entstehen am Boden weisse, trübe Wolken, welche sich mit der zunehmenden Hitze vermehren und sich, wenn die Flüssigkeit einmal gekocht hat, rein absetzen. War die Flüssigkeit nicht genug erhitzt, so giebt sie nach dem Filtriren durch fernerer Erhitzen neue Niederschläge, oft nach zwei- bis dreimaligem Filtriren. Es ist deshalb am sichersten, die Flüssigkeit bis zum sichtbaren Kochen zu erhitzen. Dieses fand bei 77° R. wegen des Ammoniakgehalts statt. Eine einmal zum Kochen erhitzte Flüssigkeit hat sich nachher niemals wieder getrübt.

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

Man kann diese Erscheinung verschieden erklären. Entweder nimmt man an, dass sich selbst unter Wasser wasserleeres kohlen saures Ammoniak bildet, welches erst durch Aufnahme von Wasser in der Wärme in ein gewöhnliches Ammoniumoxyd übergeht; oder man betrachtet die Verbindung als carbaminsaures Ammoniumoxyd, $2(\text{NH}_3 + \text{CO}_2)$

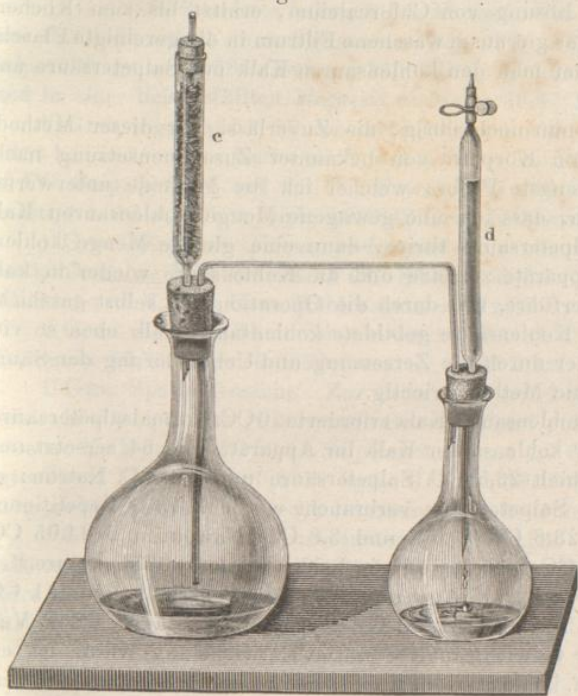
$= \text{NH}_4\text{O} + \frac{\text{CO}}{\text{NH}_2} + \text{CO}_2$. Hier wäre in einem Atom Kohlensäure ein Atom Sauerstoff durch Amid vertreten (s. Handwörterbuch der Chemie I. Supplem. S. 157; Otto-Graham, 2. Bds. 2. Abth. S. 350). Allein diese Ansicht erklärt die Erscheinung auch nicht, denn die Formel zeigt einen Gehalt an gemeinem kohlen saurem Ammoniumoxydsalz, welches

Chlorcalcium wenigstens zum Theil fällen müsste, was aber nicht stattfindet; sodann soll Kohlensäure von einem Körper zersetzt werden, der gar keine Affinität zu Sauerstoff zeigt. Dies ist unwahrscheinlich. Ich betrachte den Körper als eine organische Verbindung ohne innere Gliederung von der Zusammensetzung CH_3NO_2 , welche durch Aufnahme von Wasser in ein gemeines Ammoniumoxydsalz übergeht.

Ich kehre nun zum praktischen Theile dieser Arbeit zurück.

Der zweite Apparat, dessen ich mich mit sehr gutem Erfolge bedient habe und welcher bei einer vollständigen Absorption des kohlensauren Gases demselben gar keinen Druck darbietet, ist in Fig. 65 abgebildet. Das Gas wird, wie in Fig. 64, in der Flasche *b* zur rechten Seite durch hinzutröpfelnde Salzsäure entwickelt und geht durch die

Fig. 65.



Kohlensäurebestimmung.

Glasröhre in die grössere Flasche *a*, welche zur linken Hand gezeichnet ist, über. Diese enthält flüssiges Ammoniak, welches durch die mit groben Glassplitttern gefüllte Röhre *c* nach Wegnahme der oberen losen Verschliessung eingegossen wird. Diese Glassplitter bleiben dadurch mit Ammoniak befeuchtet und verschlucken die Reste von kohlensaurem Gase, welches nicht in der Flasche *a* selbst verschluckt worden ist.

Die Arbeit wird in der folgenden

Ordnung vorgenommen. Man macht die Flasche *a* mit der Röhre *c* zuerst fertig, füllt die Röhre *d* mit Salzsäure und steckt sie in den Kork. Jetzt bringt man die gewogene Substanz mit etwas Wasser und Lackmüstinctur in *b* und setzt den vorher befeuchteten Korkstopfen fest ein. Man lässt nun die Säure zur Substanz und treibt endlich, wie oben beschrieben wurde, durch mehrmaliges Kochen alle Reste von Kohlensäure

aus *b* in *a*. Die Glasröhre taucht in *a* nicht bis in das Ammoniak, sondern endigt etwa ganz nahe darüber. Es ist zweckmässig, das Ammoniak in *a* etwas zu erwärmen, damit der leere Raum der Flasche mit Ammoniakdämpfen gefüllt sei. Bei reichlicher Entwicklung von Kohlensäure sieht man das kohlensaure Ammoniak in Gestalt leichter Nebel in dem Glase *a* entstehen. Diese können nicht entweichen, weil sie jedenfalls die mit wässrigem Ammoniak benetzten Glassplitter passieren müssen. Durch Kochen wird alles Ammoniak übergetrieben.

Nachdem Alles erkaltet ist, nimmt man die Flasche *b* weg und den durchbohrten Kork der Röhre *c*, und spült mit ausgekochtem destillirtem Wasser alles an den Glassplittern haftende in die Flasche. Jetzt hebt man sämtliche Röhren von *a* ab, spritzt das Ende der Entwicklungsröhre mit destillirtem Wasser ab und legt sie zur Seite. In die Flasche *a* giesst man eine Lösung von Chlorcalcium, erhitzt bis zum Kochen, filtrirt und bringt das gut ausgewaschene Filtrum in die gereinigte Flasche *a* zurück, in welcher man den kohlensauen Kalk mit Salpetersäure und Natron titirt.

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

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

1 Grm. reiner kohlensaurer Kalk im Apparate Fig. 64 zersetzt und wiedergebildet, erhielt 23,5 CC. Salpetersäure und 3,4 CC. Natron; es sind also 20,1 CC. Salpetersäure verbraucht worden. Zwei Repetitionen gaben die Zahlen 23,8 CC. Säure und 3,8 CC. Natron, und 24,05 CC. Säure gegen 4,05 CC. Natron; also in beiden Fällen 20 CC. Säure.

Derselbe Versuch, im Apparate Fig. 65 wiederholt, gab 21 CC. Säure gegen 1 CC. Natron = 20 CC. verbrauchter Säure. Zur Vergleichung mit der Gewichtsanalyse durch Entwicklung würde ich ersuchen, aus 1 Grm. kohlensaurem Kalk genau wieder 1 Grm. herzustellen.

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

So erhielt ich bei demselben Versuche, wenn er langsamer geführt wurde und die Luft nicht sorgfältig vom Filtrum abgehalten war, die Zahlen 20,35 und 20,5 statt 20. Namentlich wurde das letzte Resultat in einem Falle erhalten, wo die filtrirte Flüssigkeit durch Kochen sich noch einmal trübte und also wieder auf das Filtrum gebracht werden

musste. Es war bei diesem Versuche der Niederschlag in vier Gläsern enthalten. Ich führte denselben zu Ende, um die Wirkung einer über-eilten Filtration kennen zu lernen und sie stellte sich ganz einfach als ein unberechtigter Ueberschuss an Kohlensäure heraus.

Nachdem die Genauigkeit der Methode durch die vorliegenden Beispiele genügend bewiesen war, wurden zur Anwendung derselben noch folgende Versuche gemacht:

1 Grm Neusalzwerker *Magnesia carbonica* wurde im Apparate Fig. 65 zersetzt. Der entstandene kohlensaure Kalk erhielt 20 CC. Salpetersäure und es wurden 4,7 CC. Natron dagegen gebraucht. Demnach sind 15,3 CC. Säure gesättigt worden. Dies entspricht 0,3366 Grm. = 33,66 Proc. Kohlensäure. Es fällt diese Zahl mitten in die Zahlen hinein, welche von der *Magnesia carbonica* bekannt sind.

1 Grm. selbstbereitete heissgefällte *Magnesia carbonica* sättigte, nachdem die Kohlensäure in kohlensauen Kalk übergeführt war, 16,3 CC. Salpetersäure = 0,3586 Grm. = 35,86 Proc. Kohlensäure. Berzelius fand in einer heissgefüllten *Magnesia carbonica* 36,47 Proc. CO_2 .

2 Grm. sogenanntes *Ferrum carbonicum* aus meiner Officin, von mir selbst bereitet und im Keller aufbewahrt. Der kohlensaure Kalk erhielt 24 CC. Salpetersäure und 2,9 CC. Natron. Es sind also 21,1 CC. Säure gesättigt worden. Diese sind = 0,4642 Grm. Kohlensäure = 23,21 Proc.

1 Grm. desselben *Ferrum carbonicum* von einem anderen Stücke. Der kohlensaure Kalk erhielt 14 CC. Säure und 3,6 CC. Natron = 10,4 CC. Säure = 0,2288 Grm. Kohlensäure = 22,88 Proc.

1 Grm. von demselben Stücke wie zuletzt 14 CC. Säure, 3,7 CC. Natron = 10,3 CC. = 0,2266 Grm. = 22,66 Proc. Kohlensäure.

1 Grm. Spatheisenstein. Zur Zersetzung wurde eine mit gleichem Volum Wasser versetzte concentrirte Schwefelsäure genommen. Der kohlensaure Kalk erhielt 20,5 CC. Salpetersäure und 2,7 CC. Natron. Gesättigte Säure 17,8 CC. = 0,3916 Grm. CO_2 = 39,16 Proc. Die Berechnung giebt 38 Proc. Der Spatheisenstein enthielt kohlensaure Bittererde.

1 Grm. heissgefälltes kohlensaures Zinkoxyd. Der kohlensaure Kalk erhielt 8,2 CC. Säure und 1,5 CC. Natron. Verbraucht 6,7 CC. Säure = 0,1474 Grm. Kohlensäure = 14,74 Proc. Bonsdorf fand 14,19 Proc., Schindler 15,3, Rose 14,34.

b. Freie Kohlensäure.

Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwässern.

Diese Bestimmung geschieht sehr leicht und zuverlässig durch siedendes Füllen mit Chlorcalcium-Ammoniak und Titriren des gefällten kohlensauen Kalks mit Normalsalpetersäure und Normalnatron. Das Mineralwasser wird entweder an der Quelle gefasst oder aus den Krügen genommen. In dem letzteren Falle erhält man diejenige Menge Kohlensäure, welche in den meisten Fällen genossen wird. Es eignet

sich also zweckmässig für solche Wasser, welche nur versendet, aber nicht an der Quelle getrunken werden, wie Selters, Geilnau, Fachingen. Die Heilquellen, welche meistens nur an der Quelle genossen werden, müssen auch dort gefasst werden.

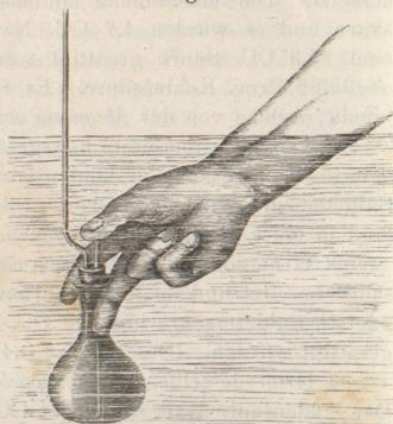
Ich bediene mich zu dieser Operation des untenstehenden Apparates Fig. 66. Eine kugelförmige Pipette, welche bis an eine Marke

Fig. 66.



Fassen der Mineralwässer.

Fig. 67.



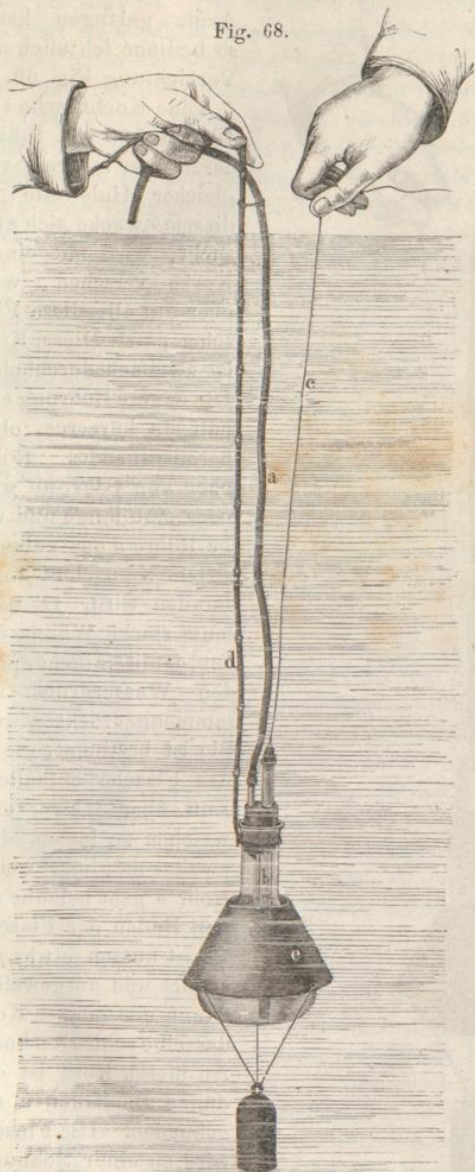
Fassen der Mineralwässer.

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 eine mit etwas Ammoniak versehene Kochflasche unter die Oberfläche des

Ammoniaks und lässt durch Oeffnen des oberen Endes das Wasser in das Ammoniak laufen. In derselben Art füllt man drei bis vier Flaschen. Wenn man diese Flaschen mit gut passenden Korken verschliesst und diese mit einem Champagnerknoten festbindet, so kann man sie

ohne allen Verlust nach Hause transportiren, indem die Kohlensäure durch das Ammoniak gebunden ist.

Fig. 68.



Fassen vom Boden der Quelle.

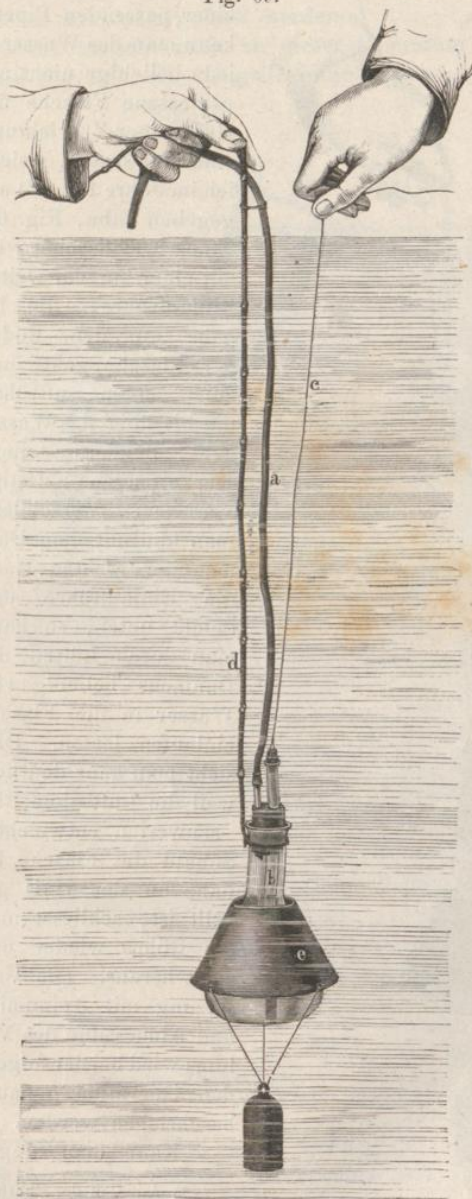
In Ermangelung einer passenden Pipette kann man das Wasser in jede beliebige nicht abgemessene Flasche mit Hülfe einer Vorrichtung einlaufen lassen, welche ich im Jahre 1834 *) angegeben habe, Fig. 67. Eine Kochflasche wird mit einer kurzen, weiten Einlauffröhre, die bis nahe auf den Boden der Flasche 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 Einlauffröhre und taucht unter, so kann man durch Lüften des Daumens beliebig viel Wasser in die Flasche einlaufen 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.

Kann man wegen

*) Annalen der Pharmacie, Bd. 11, S. 231:

zu grosser Tiefe nicht an die Oberfläche des Wassers gelangen oder will man das Wasser aus noch grösseren Tiefen schöpfen, zu welchen

Fig. 69.



Fassen vom Boden der Quelle.

man nicht mit dem Arme gelangen kann, so bediene ich mich der Vorrichtung Fig. 69.

Eine Kochflasche von 400 bis 500 CC. Inhalt, deren man mehrere von gleicher Halsweite zu diesem Zwecke sich aussucht, wird mit einem Kork 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 vulkanisiertem 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 welchen unten mit drei Schnüren ein Gewichtstein 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 $\frac{1}{2}$ 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 überhaupt 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.

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.



Grosse Pipette
in Reisefutteral.

Da man sich dieser Apparate meistens nur auf Reisen bedient, so ist es wichtig, alle Untensilien dazu in einem Kasten vereinigt zu haben. Ich will sie deshalb hier noch einmal aufführen.

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

2) Eine Pipette von 300—400 CC. Inhalt in einem blechernen Futteral, Fig. 70. 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 aufgeschnittenen 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.

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. 69, den man jedoch, wenn die Quelle nicht tief und mit der Hand zugäng-

lich ist, entbehren kann. Derselbe besteht ausser der Kochflasche von Nro. 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.

Will man den Apparat noch zu mehreren Quellen benutzen, so muss man an Ort und Stelle die Fällung und Filtration des kohlen-sauren Baryts vornehmen. In diesem Falle ist es vorzuziehen, mit Chlorbaryum zu fällen, weil der kohlen-saure Baryt weniger anhaftet und die Flaschen leichter gereinigt werden können. Man nimmt alsdann die gefüllten Flaschen mit nach Hause, setzt Chlorbaryum zu und erhitzt zum Kochen. Man filtrirt und wäscht mit destillirtem Wasser aus, bis rothes Lackmuspapier keine Bläuung mehr zeigt. Die Fällungs-flaschen müssen mit einer gekrümmten Bürste vollkommen rein gespült werden. Das Filtrum legt man in Löschpapier, trocknet es flüchtig und beschreibt seine Umhüllung mit dem Namen der Quelle und Volum des Wassers, oder auch mit einer Nummer, indem man die Notizen dazu anderweitig niederschreibt. Bei den Fällungen von unsicherem Inhalt muss der Cubikinhalt der Flasche bis an die Marke abgelesen werden, indem man davon die zugesetzten 10 CC. Ammoniak abzieht. Dies Ausmessen geschieht mit der 300 CC. Pipette und der getheilten 10 oder 20 CC. Pipette.

In diesem Falle, wo man mehrere Quellen in dieser Art bereisen will, bedarf man noch der folgenden Zubehöre:

- 6) Ein Trichter von etwa 80 — 90^{mm} Weite und Glasstab.
- 7) Filtra von sehr gutem Papier, etwa 150^{mm} Durchmesser.
- 8) Etwas Lackmuspapier.
- 9) Eine reine Chlorbaryumlösung.
- 10) Eine Spirituslampe.
- 11) Destillirtes Wasser, welche beiden letzten Gegenstände man sich wohl aus einer Apotheke verschaffen könnte.
- 12) Eine kleine dünne Bürste mit Endbüschel.

Wollte man endlich die Analyse an Ort und Stelle beendigen, so müsste man noch haben:

- 13) Titirte Normalsalpetersäure.
- 14) Titirte Normalnatronflüssigkeit.
- 15) Lackmustinctur.
- 16) Eine etwa 30 CC. fassende Pipette für die Säure.
- 17) Eine in 10tel CC. getheilte 10 CC. Pipette für das Natron.

Gehen wir nun wieder auf den ersten Fall zurück, dass man die mit der Pipette gefüllten Flaschen wohl verschlossen nach Hause bringe und dort untersuchen wolle, so ist die Operation dieselbe, wie schon ausführlich beschrieben wurde. Man setzt eine Lösung von Chlor-

calcium zu, wobei sich der anfangs entstehende Niederschlag meistens wieder löst, kocht, filtrirt und titirt den kohlensauren Kalk in bekannter Weise. Man erhält so die ganze Menge der im Mineralwasser enthaltenen Kohlensäure in Grammen ausgedrückt, und zwar mit derselben Genauigkeit, womit oben die Analysen des kohlensauren Kalks selbst begleitet waren.

Da aber auch das Mineralwasser gebundene Kohlensäure enthält, so muss man diese durch einen zweiten Versuch mit frischem Wasser bestimmen. Man füllt deshalb eine starke Flasche an der Quelle mit Wasser und bringt dieselbe ebenfalls nach Hause. Von diesem Wasser saugt man, da hier die freie Kohlensäure nicht mehr zur Sprache kommt, eine, zwei oder drei Pipetten voll in eine reine Porzellanschale mit Handgriff und lässt das Wasser verdunsten, bis es ein passendes Volum zu einer Analyse angenommen hat.

Man fügt in die Schale selbst einige Tropfen Lackmustinctur und Normalsalpetersäure, wegen des Gehaltes an Kalk, bis nach starkem Erwärmen die Flüssigkeit roth bleibt. Dann titirt man sehr vorsichtig rückwärts mit Natron, bis die violette Färbung eintritt. Zieht man die CC. Natron von denen der Salpetersäure ab, so erhält man den alkalimetrischen Werth der alkalischen Verbindungen des Wassers, welche im ersten Versuche ebenfalls kohlensauren Kalk gefällt haben.

Jetzt zieht man diese CC. Säure (reducirt auf dasselbe Maass) von denen zur Sättigung des kohlensauren Kalks oder Baryts verbrauchten ab, und der Rest giebt die CC., welche mit 0,022 (dem tausendsten Theile des Atomgewichts der CO_2) multiplicirt, die freie und halbgebundene Kohlensäure in Grammen angeben. Die halbgebundene Kohlensäure, welche Bicarbonate bildet, ist aber gerade so gross, wie die ganz gebundene. Zieht man also die zuletzt zur Sättigung des Rückstandes des Wassers verbrauchten CC. doppelt ab, so bleibt das Gewicht der ganz freien und absorbirten Kohlensäure übrig.

Diese 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 Be-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 93. S. 20.

stimmung 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 Sauerlingen ist jedenfalls die Angabe, dass sie nach ihrer äusseren Erscheinung gesättigt seien, schon sehr bezeichnend.

Die Berechnung der Kohlensäurevolumen 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 nebenstehenden Volumina ein:

1 Grm. CO ₂	=	508,48 CC.
2 „ „	=	1016,96 „
3 „ „	=	1525,44 „
4 „ „	=	2033,92 „
5 „ „	=	2542,40 „
6 „ „	=	3050,88 „
7 „ „	=	3559,36 „
8 „ „	=	4067,84 „
9 „ „	=	4576,32 „

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	„ =	11064,5248	„

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.

Beispiele.

1) Sinziger Mineralwasser, welches ich seit einem halben Jahre in Krügen wohlverschlossen und liegend bewahrte, wurde aus dem geöffneten Krüge mit einer Pipette herausgezogen. 150 CC. desselben wurden sogleich unter wässeriges Ammoniak gebracht, Chlorcalcium zugesetzt, gekocht und der kohlensaure Kalk, wie bekannt, titirt. Derselbe sättigte in drei Wiederholungen

- 1) 15,7 CC.
- 2) 16,0 „
- 3) 15,6 „

im Mittel also 15,77 CC.

Da dies die ganze Menge der Kohlensäure vorstellt, so wurden 300 CC. Mineralwasser abgemessen, zur Trockne abgedampft und dann mit Normalsalpetersäure und Aetznatron titirt. Es wurden 2,1 CC. Salpetersäure auf die basischen Bestandtheile des Mineralwassers verbraucht.

Die Kohlensäure von 300 CC. Mineralwasser würde das Doppelte von $15,77 = 31,54$ CC. erfordert haben. Ziehen wir davon 2,1 CC. ab, so bleiben 29,44 CC. Normalsalpetersäure für die freie und halbgebundene Kohlensäure übrig, und ziehen wir noch einmal 2,1 CC. für die halbgebundene ab, so bleiben 27,34 CC. Normalsalpetersäure für die absorbirte Kohlensäure übrig. Diese auf Kohlensäure berechnet, indem sie mit 0,022 multiplicirt werden, geben 0,60148 Grm. Kohlensäure.

Dieses Gewicht Kohlensäure nimmt bei 0° R. und 776^{mm} Barometerstand nach obiger Tabelle ein Volum von 305,839 CC. ein, welche in 300 CC. Wasser enthalten sind; folglich enthält das Volum Wasser $\frac{305,839}{300} = 1,017$ Volum kohlen-saures Gas.

2) Künstliches Sodawasser (kohlen-saures Wasser) der Struve'schen Fabrik in Cöln in birnförmigen Flaschen. Der Stand der Flüssigkeit wurde durch einen Papierstreifen genau bemerkt, dann der Draht abgebunden und der Kork mit einem Stopfenzieher sachte weggenommen, wobei ein leichter Knall hörbar wurde. Die Flasche wurde sogleich kopfüber in einen weithalsigen Kolben umgestürzt, welcher bereits eine Menge Ammoniak enthielt, und in demselben abtröpfeln gelassen. In die Flasche wurde rasch etwas Ammoniak gegossen, die Oeffnung verschlossen und die Absorption des Gases abgewartet, dann der Inhalt in den Kolben gespült, mit Chlorcalcium gefällt, gekocht und wie oben behandelt.

Der gut ausgewaschene kohlen-saure Kalk erhielt 100 CC. Normalsalpetersäure und rückwärts 7,5 CC. Normalnatron; es sind also 92,5 CC. Salpetersäure gesättigt worden. Diese zeigen 92,5 mal 0,022 = 2,035 Grm. Kohlensäure, und diese geben nach der Tabelle 1034,75 CC. kohlen-saures Gas von 0° R. und normalem Barometerstand.

Beim Ausmessen der Flasche durch Pipetten bis an die Marke zeigte sich, dass dieselbe genau 302 CC. enthielt.

Das Sodawasser enthält also $\frac{1034,75}{302} = 3,426$ Vol. kohlen-saures Gas, also mehr als dreimal so viel, wie ein gutes natürliches Mineralwasser.

3) 1 Litre frisches Brunnenwasser mit Ammoniak und Chlorcalcium gekocht = 14,25 CC. Normalsalpetersäure.

1 Litre desselben Wassers mit Kalkwasser gefällt = 15,2 CC. Normalsalpetersäure. Mittel aus beiden 14,725 CC. 1 Litre Wasser abgedampft sättigte 4,8 CC. Die freie Kohlensäure entspricht also 9,925 CC. Diese sind = 0,21835 Grm. Kohlensäure und diese = 111,026 CC. Gas.

1 Litre Brunnenwasser enthält also 111,026 CC. = 11,1026 Proc. seines Volums an kohlen-saurem Gas.

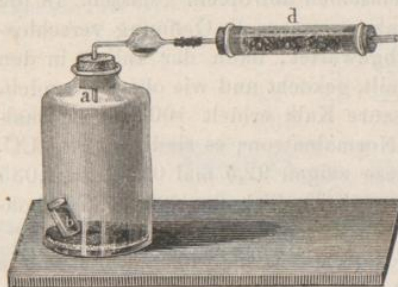
Nachtrag zur Kohlensäurebestimmung.

Die vorstehend beschriebene Methode der Bestimmung der Kohlensäure durch Maassanalyse könnte die Frage hervorrufen, ob es bei der grossen Anzahl von Apparaten, die zu diesem Zwecke erfunden worden sind und angewendet werden, überhaupt noch einer neuen, im Princip ganz verschiedenen Methode bedürfe. Ich will hiermit auf diese Frage eingehen.

In den chemischen Laboratorien werden zwei im Princip verschiedene Methoden der Kohlensäurebestimmung angewendet: erstlich Entwicklung der Kohlensäure durch eine stärkere Säure und Bestimmung des Gewichtsverlustes bei gehöriger Zurückhaltung der Feuchtigkeit, und zweitens Entwicklung der Kohlensäure und Absorption (nach geschehener Austrocknung) in einer Röhre oder einem Kugelapparat, wobei das Gewicht der Kohlensäure direct gefunden wird. Die erste Methode ist am häufigsten angewendet und auf sie beziehen sich die mehr als drei Dutzend bekannt gewordenen Apparate. Gerade diese Fülle zeigt, dass jeder neue Erfinder an den bestehenden Apparaten wesentliche Mängel gefunden hat.

Betrachten wir die in Rose's analytischer Chemie (neueste Auflage 1851, 2. Bd., von S. 801 an) beschriebenen Apparate, so fehlt an dem S. 801 in Fig. 22 (Fig. 71) gezeichneten der Saugapparat, und der

Fig. 71.



Kohlensäureapparat.

Wechsel der Kohlensäure gegen Luft geschieht mit dem darin aufgelösten Wasser.

Der bekannte Apparat von Fresenius u. Will ist ziemlich schwer und fordert eine grosse und empfindliche Wage. Er ist eigentlich nur zur Analyse der kohlensauren Alkalien bestimmt, da man nicht alle kohlensauren Erden und Metall-oxyde mit Schwefelsäure zersetzen kann. Dabei findet aber durch die Vermischung der concentrirten

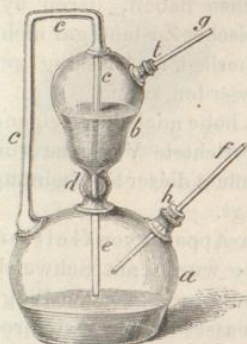
Schwefelsäure mit der Lösung der Alkalien häufig eine so stürmische Entwicklung statt, dass viele angefangene Arbeiten durch unvorhergesehene Ereignisse unterbrochen werden.

Der aus einem Stücke bestehende Geisler'sche Apparat, Fig. 72, hat ebenfalls den Nachtheil, nur mit concentrirter Schwefelsäure zu zersetzen, während häufig Salpetersäure den Vorzug verdient. Nach jeder Analyse muss die Schwefelsäure mit entleert werden, da die beiden Ausgüsse nach derselben Seite liegen. Dies ist bei Wiederholung derselben Analyse oder ferneren Arbeiten derselben Art sehr unangenehm. Bei den beiden letzten Apparaten finden wir auch den unangenehmen Wachspfropfen.

Der modificirte Fresenius-Will'sche Apparat, Fig. 73, ist einer der besten jetzt angewendeten. Er erlaubt, jede Säure zum Zersetzen zu nehmen und hat eine richtige Saugvorrichtung. Ohne den Wachspropf wäre er vollendet. Statt der Schwefelsäureflasche *b* könnte man die leichtere Chlorcalciumröhre anwenden, müsste sie aber jedesmal frisch beschicken, was bei einer trockenen Substanz nicht zu viel verlangt ist.

Der Apparat von Rogers, Fig. 74, hat statt des Wachspropfens einen Kautschukbeutel und statt der Schwefelsäureflasche ein Chlorcalciumrohr. Es fehlt ihm aber die Saugvorrichtung.

Fig. 72.



Geisler's Kohlensäureapparat.

Fig. 73.

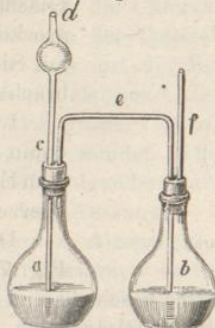
Fresenius-Will'scher
Kohlensäureapparat.

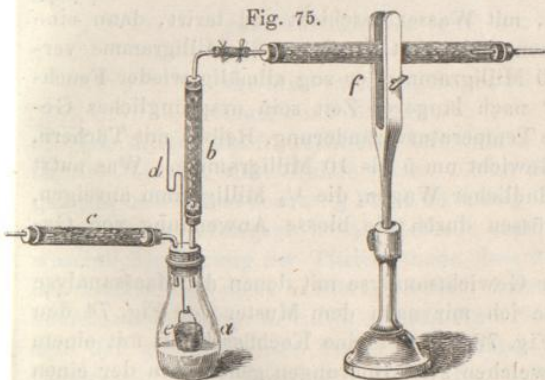
Fig. 74.



Rogers's Kohlensäureapparat.

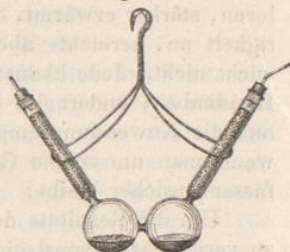
Ein anderer Apparat von Rogers, Fig. 75, ist durch das anzuwendende Platineimerchen nebst dickem Platindraht sehr kostspielig und hat fünf Körke, was in Betreff auf Genauigkeit auch nicht zur Empfehlung dient. Unvermeidlich ist er auch nicht leicht.

Fig. 75.



Rogers's Kohlensäureapparat.

Fig. 76.

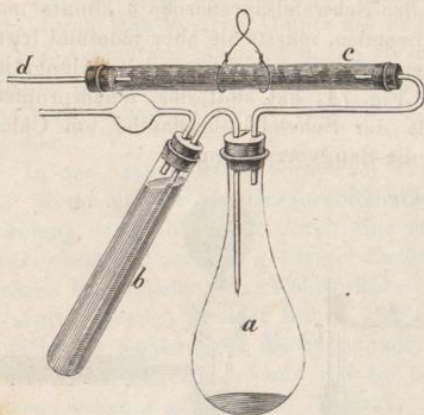


Fritsche's Kohlensäureapparat.

Der Apparat von Fritsche ist zu sehr Störungen im Fortgange der Arbeit ausgesetzt, sehr schwer zu füllen und noch schwieriger aus-

zuleeren, indem man jedesmal das Chlorcalcium aus den Röhren entfernen, diese auswaschen und wieder trocknen muss.

Fig. 77.



Rose's Kohlensäureapparat.

Der Apparat Fig. 77 bietet alle Bequemlichkeiten und Garantien dar und ist gewiss sehr brauchbar.

Alle diese Apparate haben den gemeinschaftlichen und nicht zu beseitigenden Nachtheil, dass sie grosse äussere Glasflächen haben, deren hygroskopischer Zustand gar nicht mit Sicherheit in Anschlag gebracht werden kann.

Ich habe mich durch eigene dahin gerichtete Versuche von dem Einfluss dieser Erscheinung überzeugt.

Der Apparat von Geisler, Fig. 72, wurde mit Schwefel-

säure und mit destillirtem Wasser beschickt und auf einer genauen Wage abtarirt. Ich liess nun die Schwefelsäure ins Wasser laufen, wodurch sich dieses erwärmte, aber kein Gas ausgetrieben werden konnte. Als der Apparat noch warm auf die Wage gestellt wurde, hatte er 32 Milligramme an Gewicht verloren. Er zog nun wieder Wasser an, hatte aber in einer halben Stunde sein ursprüngliches Gewicht nicht erreicht. Am anderen Tage hatte er 5 Milligramme über sein ursprüngliches Gewicht angenommen. An einem anderen Tage verlor er durch dieselbe Behandlung 19 Milligramme.

Der Apparat Fig. 73, mit Wasser beschickt und tarirt, dann eine halbe Stunde in den Sonnenschein gestellt, hatte 25 Milligramme verloren, stärker erwärmt, 30 Milligramme; er zog allmähig wieder Feuchtigkeit an, erreichte aber nach längerer Zeit sein ursprüngliches Gewicht nicht. Jede kleinste Temperaturveränderung, Reiben mit Tüchern, Handhaben, ändert das Gewicht um 5 bis 10 Milligramme. Was nutzt nun die Anwendung empfindlicher Wagen, die $\frac{1}{2}$ Milligramm anzeigen, wenn man um solche Grössen durch die blosse Anwendung von Gefässen unsicher bleibt?

Um die Resultate der Gewichtsanalyse mit denen der Maassanalyse zu vergleichen, construirte ich mir nach dem Muster von Fig. 74 den nebenstehenden Apparat Fig. 78. Eine kleine Kochflasche ist mit einem Kork geschlossen, durch welchen zwei Bohrungen gehen. In der einen steckt die mit nicht rauchender ausgekochter Salpetersäure gefüllte Kugelhöhre, welche oben mit einem kleinen Rohre von vulcanisirtem Kautschuk und einem Quetschhahn geschlossen ist; in der zweiten steckt

eine kleine Chlorcalciumröhre. Man bringt die zu untersuchende abgewogene Substanz mit etwas Wasser in die Flasche. In die Kugelhöhre

Fig. 78.

Compendiöser Kohlensäure-
apparat des Verfassers.

saugt man die Salpetersäure, während man den Quetschhahn drückt; so bald sie hoch genug ist, lässt man diesen los; es läuft jetzt kein Tropfen Salpetersäure aus, besonders wenn die Kugel beinahe voll ist. Man setzt den Kork auf und tarirt. Nun lässt man durch gelindes Drücken des Quetschhahns die Säure tropfenweise fallen, bis die Kugel ganz leer ist. Das Gefäß wird gelinde erwärmt und durch die Chlorcalciumröhre ausgesaugt, während man den Quetschhahn öffnet. Zur Sicherheit setzt man auf die Kugelhöhre während des Saugens ein anderes Chlorcalciumrohr.

Es wurde 1 Grm. trockenes kohlensaures Natron angewendet. Dasselbe enthält 0,4136 Grm. Kohlensäure, womit man die folgenden Zahlen vergleichen kann:

Gewichtsverlust vor dem Aussaugen	0,360 Grm.
„ nach dem Aussaugen	0,402 „
„ nach Erwärmen und Aussaugen	0,427 „
„ nach einer halben Stunde	0,4145 „

Man ersieht hieraus, dass das Aussaugen ohne Erwärmen nicht genügt, dass das Erwärmen und augenblickliches Wägen zu viel giebt, und dass erst nach einiger Zeit das richtige Gewicht eintritt.

Allein wodurch kann man diese Zeit genau treffen? Dies ist zufällig im vorliegenden Versuche gelungen, da die Zahl 0,4145 als sehr genau stimmend anzusehen ist.

Derselbe Versuch mit demselben Apparat wiederholt gab folgende Zahlen:

ohne auszusaugen	0,365
mit Aussaugen	0,407
erwärmt und ausgesogen	0,436
nach einer Stunde	0,409

Die dritte Zahl überschreitet den wahren Gehalt um $2\frac{1}{2}$ Proc., was zu viel ist; nach einer Stunde waren wir an der richtigen Zahl vorbeigegangen, und hatten schon $\frac{1}{2}$ Proc. zu wenig. Wann müsste man wägen? Von dieser Schwierigkeit ist die Methode nicht zu befreien, und es ist ein wesentlicher Vorzug der Titrimethode, dass der hygroskopische Zustand der Gefäße sie nicht berührt. Zudem kann man kleine Mengen von kohlensauren Salzen in einem solchen Apparate gar nicht analysiren, indem der gleichbleibende Fehler der Gefäße jetzt zu bedeutend wird. Ueberhaupt kann das Resultat bei den vorher genannten Apparaten um so sicherer sein, je grösser die Menge der angewendeten Substanz ist.

Da der hygroskopische Fehler der Gefäße mit der Grösse ihrer

Flächen steigt, so suchte ich nach der Brunner'schen Methode die Kohlensäure durch Absorption zu bestimmen, indem dann nur der Absorptionsapparat ohne die erwärmten Entwicklungsgefäße auf die Wage kommt. Ich erhielt jedoch in allen Fällen zu wenig. Der Apparat ist in Fig. 79 dargestellt. Er bedarf kaum einer Erklärung. Die mittlere Röhre ist eine Chlorcalciumröhre, um das kohlensaure Gas zu entwässern, die U-förmige Röhre enthält Aetzkali in Stücken, oder ein eingetrocknetes Gemenge von gleichen Atomen Glaubersalz und Kalk.



Directe Wägung der Kohlensäure.

Das Glaubersalz wird beim Einkochen durch den Kalk zersetzt, indem die fast breiartige Masse sehr ätzend schmeckt und wie Aetznatron riecht, was der Kalk allein nicht thut. Dieses Gemenge absorbirt die Kohlensäure äusserst heftig, wobei es sich stark erhitzt.

Die durch die hinzulaufende Salpetersäure entwickelte Kohlensäure muss bei gutem Schlusse des Apparates durch die Natronkalkröhre passiren und wird hier absorbirt. Man saugt nach Oeffnen des Quetschhahnes lange Zeit Luft durch den erwärmten Apparat, um alles kohlensaure Gas in die Absorptionsröhre zu bringen. Die Gewichtszunahme der letztern muss den Gehalt an Kohlensäure geben.

1 Grm. kohlensaures Natron gab 0,350 Kohlensäure;
nach einer Stunde gewogen 0,360 Grm.

Es fehlen hier 5 — 6 Proc. Kohlensäure.

Derselbe Versuch wiederholt und in sofern verbessert, als die Uröhre noch mit einer Chlorcalciumröhre versehen war, die mit auf die Wage kam, gab 0,356 Grm. statt 0,4136.

Statt der Uröhre wurde bei zwei Versuchen a und b mit 1 Grm. kohlensaurem Natron ein Liebig'scher Kaliapparat mit Aetzkalilösung gefüllt, vorgelegt. Die Versuche gingen sehr gut vor sich.

	a.	b.
Gewichtszunahme sogleich . .	0,360 Grm.	0,366 Grm.
nach nochmaligem Saugen . .	0,371 „	0,365 „
nach fernerem Saugen . . .	0,378 „	0,368 „

Die Apparate schlossen vollkommen luftdicht, was jedesmal nach einem Versuche geprüft wurde. Von dem constanten Verlust von 5 — 6 Proc. Kohlensäure kann ich den Grund nicht angeben, doch empfiehlt sich die Methode nicht, in dem man durch längeres oder kürzeres Saugen die Resultate willkürlich ändern kann. Jeder Verlust durch

undichten Schluss giebt dabei einen grossen Fehler, während bei der ersteren Methode der dadurch veranlasste Fehler nur in dem mit entwickelten Wasser besteht. Aus Allem aber ersieht man, dass die Gewichtsbestimmung der Kohlensäure nach den bis jetzt bekannten Versuchen nicht zu genauen, übereinstimmenden und sicheren Resultaten führt, und dass man deshalb zur Aufsuchung einer im Princip verschiedenen Methode wohl berechtigt ist.

Kersting *) hat kürzlich eine Maassbestimmung der Kohlensäure bekannt gemacht, die sich auf die reine Farbenveränderung der Lackmustinctur gründet. Da die Kohlensäure das Lackmuspigment nur violett färbt, so ist die Beurtheilung des Endes der Operation immer schwierig und muss durch Vergleichungsflüssigkeiten unterstützt werden. Ich habe bis jetzt nicht Zeit gehabt, die Methode genau zu prüfen, und kann deshalb nicht beurtheilen, ob sie der oben mitgetheilten vorzuziehen sei. Eigenthümlich ist, dass die Farbenveränderungen erst nach einer Zeit von 1 bis 2 Minuten eintreten, um bleibend zu werden. Kersting bedient sich titrirter Schwefelsäure und eines gleichwerthigen ganz kohlensäurefreien Aetznatrons.

Zu den stark kohlensäurehaltigen Wässern wird sogleich ein bestimmtes Maass von Aetznatron, aber im Ueberschuss gegeben, so dass alle Kohlensäure gebunden wird. Nun wird das überschüssige Aetznatron durch titrirte Schwefelsäure, für welche man auch wohl die Klee-säure anwenden könnte, abgestumpft, bis die violette Farbe eintritt, welche man bis jetzt als den Grund aller Unsicherheiten bei der Maass-analyse kohlensaurer Alkalien betrachtet hat.

Sechszwanzigstes Capitel.

Säuremessung im Harn.

Die alkalimetrische Säuremessung der natürlichen sauren Reaction des Harns hat ihre besonderen Schwierigkeiten. Wie wir durch Liebig's Untersuchungen wissen, ist es die Harnsäure, welche einen Theil der Phosphorsäure in Freiheit setzt, und obgleich selbst kaum sauer reagirend, dadurch eine entschieden saure Reaction hervorbringt. Gesunder Menschenharn röthet das Lackmuspapier ganz deutlich und ebenso auch die Lackmustinctur. Es gelingt jedoch nicht, durch Zusatz von Lackmustinctur zum Harn und allmählichen Zutropfeln von Probenatron mit Bestimmtheit den Farbenwechsel zu erkennen, was wesentlich durch die natürliche Farbe des Harns verhindert wird. Es entsteht ein trüber Far-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 94, S. 112.

benton, in welchem die neu hinzufallenden Tropfen sich als eine entschieden tiefer gefärbte Stelle zu erkennen geben und fährt man mit Zutropfen fort, bis die ganze Flüssigkeit diesen Farbenton angenommen hat, so hat man längst die Neutralität überschritten, und erhält eine rothes Lackmuspapier stark bläuende Flüssigkeit. Dasselbe findet bei Fernambuk und Kampeschholzinctur statt. In der Flüssigkeit selbst kann man das Eintreten der Neutralität nicht so scharf erkennen, dass man nicht nach Beendigung der Operation eine bereits alkalische Flüssigkeit erzeugt hat. Bei allen gefärbten Flüssigkeiten muss man sich des Lackmuspapiers bedienen. Ein solches Papier wird aus einem nicht mit Chlor gebleichten weissen Schreibpapiere durch Ueberpinselung der einen Seite mit einem wässerigen Lackmusauszuge (1 zu 6 Wasser) dargestellt. Ungeleimtes Papier ist entschieden minder gut. Die Flüssigkeit zieht tief hinein, und man sieht doch nur die Wirkung auf der oberen Fläche. Ungeleimtes Papier nimmt schon durch blosse Befechtung mit Wasser einen anderen Ton an.

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

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

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

men genügend. Man erkennt das Ab- oder Zunehmen des Säuregehaltes in Folge eingeschlagener Diät, Bäder oder innerlicher arzneilicher Behandlung.

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

Siebenundzwanzigstes Capitel.

Essigäther.

Substanz	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Nat. = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalnatron ist gleich
Essigäther	$C_2 H_4 O_2$	88	8,8 Grm.	0,088 Grm.

Der Essigäther wird durch verdünnte und warme Lösungen von ätzenden Alkalien leicht zersetzt, und es gehen essigsames Alkali und Weingeist daraus hervor. Indem nun ein Theil des Alkalis durch die gebildete Essigsäure gesättigt wird, kann man aus der Bestimmung des nicht zersetzten die Menge des Essigäthers finden. Der Essigäther darf natürlich zu dieser Analyse nicht sauer sein, weil sonst freie Essigsäure als Essigäther in Rechnung käme. Da dieser Körper sehr flüchtig ist, so muss man solche Verfahrensarten wählen, welche jeden Verlust durch das Wägen und Umgiessen zu vermeiden erlauben. Ich verfare in der folgenden Art.

Ein leichtes leeres Gläschen mit daneben liegendem Kork wird auf einer empfindlichen Wage ins Gleichgewicht gebracht, und von dem zu prüfenden Aether mit einer Pipette 3 bis 5 CC. hineingelassen, dann der Kork aufgesetzt und das Gewicht bestimmt. Wenn die Pipette richtig ist, so geben die Gramme, dividirt durch die Anzahl der CC., bekanntlich das specifische Gewicht. Diese Probe wird nicht zur Analyse genommen, sondern wenn der Essigäther sauer ist, um seine Säure wegzunehmen oder zu bestimmen. Man füge einige Tropfen Lackmustrinctur hinzu, welche sich in diesem Falle röthet, und lässt nun aus der Bürette tropfenweis Probenatron hinzufließen, bis der letzte Tropfen blau macht. Wenn man die Tropfen eines CC. zählt, so erhält man in den gebrauchten Tropfen, weniger einen, ein Maass der freien Säure. Man kennt nun das Gewicht von einer bestimmten Anzahl CC. des Essigäthers.

Wäre der Essigäther absolut rein, so würden 8,8 Grm. desselben genau 100 CC. Normalnatron sättigen, daraus kann man leicht finden, wie viel Normalnatron man zu nehmen habe, um selbst im Falle vollkommener Reinheit noch einen Ueberschuss an Natron zu haben. Man kann demnach auf jedes Gramm Aether 12 CC. Normalnatron nehmen. Dies lässt man genau aus der Bürette in ein mit Glasstöpsel versehenes Glas fließen, mit der Vorsicht, den Hals nicht zu benetzen. Nun saugt man wieder Aether in die Pipette, und lässt dieselbe Anzahl CC., als man vorher gewogen hat, in das Natron einlaufen, indem man die Spitze der Pipette eintaucht. Man zieht die Pipette heraus, setzt den Glasstopfen fest auf, und schüttelt einige mal gut um. Anfänglich schwimmt der Aether auf der Natronflüssigkeit, nach sehr kurzer Zeit verschwinden die trüb machenden Aethertröpfchen und die Flüssigkeit wird ganz klar. Man verbindet den Stopfen mit einer Schnur und stellt die Flasche an einen warmen Ort, oder legt sie in warmes Wasser. Zeit und Wärme können sich vollständig ersetzen, so dass es keine bestimmte Temperatur giebt, bis zu welcher man die Flüssigkeit erwärmen müsse. Nach 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stunden kann man wieder öffnen, wo dann jede Spur von Geruch nach Essigäther verschwunden ist, sich häufig aber ein Geruch nach Birnäther zeigt, wenn der Aether aus nicht entfuseltem Weingeist bereitet worden ist.

Ich habe zu diesen Versuchen einen von Herrn Medicinalassessor Wilms in Münster bereiteten Essigäther verwendet, welchen derselbe mir bei einem Besuche in Münster verehrt hat. Er war bezeichnet: *Aether aceticus absolutus p. spec.* 0,904 bei 14° R. in *Volum. aeq. aquae* 5 Proc. *solubilis*. Er war sehr gut verschlossen an einem kühlen Orte aufbewahrt worden, und zeigte sich beim Oeffnen der Flasche vollkommen neutral; auf blauem Lackmuspapier abgetrocknet, machte er einen rothen Fleck. In einem Schüttelgläschen mit einem gleichen Volum des Wassers geschüttelt, gab er 8 Proc. an das Wasser ab. Das Gläschen fasste 10 CC. Aether und war in 100stel CC. getheilt, so dass man bequem 200stel ablesen konnte.

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

Von diesem Aether wurden 4,4 Grm. in eine Flasche gelassen, welche 54 CC. Normalnatron enthielt, und gleich etwas Lackmustinctur zugesetzt. Nachdem das wohlverschlossene Glas eine Stunde lang warm gestanden hatte, wurde es geöffnet, und es zeigte sich jeder Geruch nach Essigäther verschwunden, dagegen bemerkte man einen sehr starken Geruch nach Birnäther. Reiner Birnäther dagegen gehalten zeigte denselben Geruch. Wurde die Flüssigkeit von dem Essigäther in einer Schale erwärmt, so erregten ihre Dämpfe starkes Husten, wie das die Amylverbindungen thun. Die blaue Flüssigkeit wurde nun mit Normalkleesäure violett gemacht, und dazu 6,8 CC. verbraucht. Es wä-

ren also $54 - 6,8 = 47,2$ CC. Normalnatron gesättigt worden. Diese berechnen sich zu $4,1536$ Grm. Essigäther $= 94,4$ Proc.

Die Flüssigkeit wurde noch einmal mit Normalkleesäure roth gemacht, und mit Normalnatron wieder blau. Es waren nun 47 CC. gesättigt, welche sich zu 94 Proc. Essigäther berechnen.

Da der Aether beim Sättigen mit Alkali und beim freien Verdampfen auf der Hand die eigenthümlich Husten erregenden Eigenschaften der Amylverbindungen zeigte, so unterwarf ich ihn einer fractionirten Destillation.

Vom ersten Destillat wurden $2,697$ Grm. mit 30 CC. Normalnatron behandelt, und 1 CC. Normalkleesäure dagegen gebraucht. Es sind also 29 CC. Normalnatron gesättigt worden. Diese repräsentiren $29 \times 0,088 = 2,552$ Grm. $= 94,62$ Proc.

Die gleiche Menge Aether sättigten ein andermal $28,8$ CC. Normalnatron $= 94$ Proc. Aether.

Die Titrirung des Essigäthers ist keine von den schärfsten alkalimetrischen Operationen, wegen der Gegenwart des essigsauren Alkalis. Kommt nämlich Kleesäure zu dieser Lösung, so wird nach der Sättigung des freien Alkalis das essigsaure zersetzt, und die in Freiheit gesetzte Essigsäure bewirkt die Reaction. Da deren Menge überhaupt gering ist und dieselbe auch nicht stark auf Lackmus wirkt, so erscheint der Farbenwechsel etwas verdunkelt. Sobald die blaue Flüssigkeit einmal violett geworden ist, bleibt sie selbst bei Zusatz von mehreren Tropfen so, und man muss dann mit Natron rückwärts auf Blau gehen. Dass in den oben angeführten Versuchen ein für absolut gehaltener Essigäther sich nur zu $94,62$ Proc. herausstellte, kann ich nicht vollständig erklären, da es keine andere Analyse des Essigäthers zur Controle giebt. Ein Grund liegt darin, dass der mit so vieler Sorgfalt bereitete Essigäther dennoch nicht ganz rein war.

Der frische Aether verlor an ein gleiches Volum Wasser 8 Proc., das erste Rectificat 9 Proc.; das zweite (specif. Gew. $0,899$) 7 Proc.; das dritte (spec. Gew. $0,901$) 5 Proc.; das vierte (spec. Gew. $0,903$) 7 Proc., und das Phlegma gar nur 4 Proc. Es hatte sich demnach ein ölartiger Körper von geringerer Löslichkeit und Flüchtigkeit im Phlegma angehäuft, und derselbe gab sich durch den Geruch des mit Wasser gewaschenen Phlegmas als Birnöl (essigsaures Amyloxyd) zu erkennen. Auf der Hand ausgebreitet, roch er anfänglich nach Essigäther, nach dessen Verdunsten aber deutlich nach Birnöl, und erregte bei jedem, der diesen Geruch einsaugte, heftiges Husten, was reiner Essigäther nicht thut. Es war demnach ein Stoff gefunden worden, welcher die von mehreren beobachtete geringe Löslichkeit des Aethers in Wasser erklärte. Es ist jedoch nicht anzunehmen, dass dieser Körper die der Analyse fehlenden $5\frac{1}{2}$ Proc. ausgemacht habe.

Verschiedene Arten der Methoden.

In der eben beendigten Abtheilung Alkalimetrie wird man Gelegenheit gehabt haben, zu bemerken, dass die Analysen nicht alle nach demselben Princip ausgeführt werden. Es sei deshalb gestattet, hier die allgemeinen Gesichtspunkte genauer hervorzuheben.

Wir haben in der Maassanalyse zwei wesentlich verschiedene Methoden; nämlich die directe Bestimmung und die Restmethode.

Die directe Bestimmung ermittelt die Menge des zu suchenden Körpers durch eine Wirkung auf ihn selbst. Die sichtbare Erscheinung tritt ein, wenn diese Wirkung vollendet ist. So z. B. tritt die rothe Farbe des Chamäleons ein, wenn das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt ist; es tritt die blaue Farbe des Lackmus ein, wenn das Alkali die Säure gesättigt hat. Diese Methode ist der Theorie nach die sicherste, allein sie ist nur in den wenigsten Fällen anwendbar. Wenn der zu untersuchende Körper selbst keine leicht wahrnehmbare Erscheinung darbietet, so bringt man einen gewissen Effect mit einer bestimmten, aber überschüssigen Menge eines andern Körpers hervor, der eine wahrnehmbare Erscheinung darbietet, und bestimmt nun den Ueberschuss, d. h. den Rest dieses Körpers. Diese Methode ist von der ausgedehntesten Anwendung. Man hat sein Augenmerk dahin zu richten, dass der Ueberschuss nicht zu gross sei, besonders bei kleinen Mengen des zu findenden Körpers. Ein Beispiel wird dies am deutlichsten machen. Wenn Braunstein durch Kleesäure oder Eisen reducirt wird, so ist das Ende dieser Operation nicht zu erkennen, denn der Braunstein erscheint nur als schwarzes Pulver inmitten eines rothen oder gelben Pulvers. Je weniger Braunstein noch unzersetzt ist, desto schwerer ist es, am Boden des Glases den schwarzen Körper im rothen zu erkennen. Man kann also diese Operation nicht in der Art vollenden, dass man die Quantität Kleesäure abliest, welche zur Reduction des Braunsteins verwendet worden ist. Setzt man aber einen Ueberschuss von Kleesäure hinzu, welcher im Ganzen gemessen ist, so findet die Reduction des Braunsteins jedenfalls ganz statt, und man kann nach Filtration der Flüssigkeit die Menge der Kleesäure durch übermangansaures Kali bestimmen, welche zur Reduction des Braunsteins nicht verwendet worden ist. Indem man diese von der ganzen zugesetzten Menge abzieht, erfährt man die wirklich zersetzte Menge der Kleesäure, welche das eigentliche Maass des Braunsteins ist. Man hat also den Rest der Kleesäure gemessen und den verbrauchten Theil berechnet.

Die Restmethode hat einen wesentlichen Vorzug vor der directen Methode, dass sie gestattet, eine grosse Menge von Analysen mit derselben Erscheinung zu beendigen. Wenn man Sauerstoff abgebende Körper, wie Hyperoxyde, oder Wasserstoff anziehende, wie Chlor, Brom, mit Zinnchlorür behandelt, so wird letzteres oxydirt. Den nicht oxydirten Theil bestimmt man durch doppelt chromsaures Kali mittelst der

Jodstärkereaction. Es bleibt sich nun vollkommen gleich, welcher Körper einen Theil des Zinnchlorürs oxydirt habe; dasjenige, was durch das Chromsalz bestimmt wird, ist immer derselbe Körper, nämlich ein Rest von Zinnchlorür. Das Nähere in den betreffenden Capiteln.

Ich habe die Alkalimetrie dadurch schärfer gemacht, dass ich sie von der directen Methode auf die Restmethode übergeführt habe. Wollte man die Menge der Säure bestimmen, welche ein kohlensaures Alkali gerade sättigt, so kommt man im letzten Augenblicke durch die Wirkung der frei werdenden Kohlensäure, welche auf Lackmus wirkt, in die Lage getäuscht zu werden, weil die Wirkung der Kohlensäure, welche nicht gemessen werden sollte, der Wirkung der Probesäure, welche gemessen werden musste, sich hinzufügte. Gab man aber Probesäure im Ueberschuss hinzu, so konnte man die Kohlensäure ganz entfernen und nun den Rest der Probesäure mit titrirtem Alkali zurückmessen.

Es ist ganz unmöglich, ein in Wasser unlösliches kohlensaures Erd- oder Metallsalz in nur so viel Säure zu lösen, dass die Flüssigkeit neutral ist. Entweder bleibt ungelöstes Salz, oder die Flüssigkeit ist entschieden sauer. Es ist deshalb auch gelungen, durch Ueberschuss von Säure die kohlen sauren Erdsalze in die Alkalimetrie hineinzuziehen, wenn man den Rest der freien Säure zurückmass.

Die schönsten maassanalytischen Arbeiten werden durch eine Erscheinung geschlossen, welche in der Flüssigkeit selbst eintritt. Man hat deshalb nach jedem Zusatz der Probeflüssigkeit nur zu beobachten, aber keine besondere Handlung auszuführen. Unter diesen Reactionen steht entschieden die Entstehung der blauen Jodstärke oben an. Die Farbe ist sehr intensiv, fast undurchsichtig, und wird durch einen Tropfen einer selbst sehr verdünnten Probeflüssigkeit erzeugt. Man muss so viel als möglich suchen, alle Bestimmungen, wo es zulässig ist, auf diese Reaction zurückzuführen. Zunächst dieser kommt die Chamäleonreaction. Eine fast farblose Flüssigkeit erscheint plötzlich rosenroth gefärbt. Diese Farbe ist so charakteristisch, dass sie selbst Beimengung von schwachem Grün und Trübung verträgt.

Dem Range nach folgt hier die Bildung eines Niederschlags am Ende der Operation, wie bei der Blausäurebestimmung von Liebig. Die bis dahin klare Flüssigkeit erscheint plötzlich milchig getrübt.

Von geringerem Werthe ist das Aufhören der Bildung eines Niederschlags, in den sogenannten Fällungsanalysen. Nur wenige Körper eignen sich mit Erfolg zu dieser Methode, wenn nämlich der Niederschlag sich sehr leicht absetzt oder zusammenballt, so dass die über ihm stehende Flüssigkeit geklärt erscheint. Besonders wird diese Erscheinung bei der Bestimmung des Silbers durch Chlormetalle und umgekehrt gebraucht.

Nur sehr wenige Niederschläge haben die Eigenschaft sich schnell abzusetzen, so dass man die schärfsten gewichtsanalytischen Operationen, wie Fällung der Schwefelsäure durch Baryt, des Kalkes durch Klee- säure, der Bittererde durch phosphorsaures Ammoniak gar nicht in der Maassanalyse anwenden kann.

Die schlechtesten Enderscheinungen sind solche, die nicht in der Flüssigkeit selbst wahrgenommen werden, sondern durch eine Reaction auf getränktem Papier oder einem Porcellanteller hervorgerufen werden müssen. Man nennt sie Betupfungsanalysen. Einige Chemiker haben eine besondere Vorliebe für diese Art von Arbeiten und erfinden keine andere, wenn sie auch noch so nahe lägen. Der Fehler dieser Operationen besteht darin, dass man zwischen jedem Zusatze von Probenflüssigkeit eine Handlung begehen muss, nämlich die veränderte Flüssigkeit mit einem anderen Körper zusammen zu bringen. Man sieht sich häufig unbewusst jenseits der Grenze der Operation, so dass die erste Analyse ganz verloren geht und nur dazu dient, bei einer Wiederholung an einer bestimmten Grenze mehr Sorgfalt anzuempfehlen. Ein Beispiel wird dies deutlich machen. Wenn ein farbloses Eisenoxydulsalz durch saures chromsaures Kali zersetzt wird, so färbt sich die Flüssigkeit durch das gebildete grüne Chromoxydulsalz und gelbe Eisenoxydsalz grünlich, mit einem Stich ins Gelbe. Je weniger noch Eisenoxydul vorhanden ist, desto geringer ist die fernere Farbenveränderung bei Zusatz neuen Chromsalzes. Man kann den Punkt vollkommen überschreiten, ohne es der Flüssigkeit anzusehen. Man muss also zwischen den einzelnen Zusätzen auf einem Teller prüfen, ob die Flüssigkeit noch mit Gmelin's rothem Salz die Reaction auf Eisenoxydul giebt. Abgesehen davon, dass zu jeder Probe eine kleine Menge Substanz der ganzen Probe entzogen wird, so ist das häufige Betupfen eine recht langweilige Arbeit, welche viele Geduld erfordert. Arbeitet man mit einer Gay-Lussac'schen Giessbürette, so muss man mit der linken Hand schütteln und betupfen, und in der rechten die Bürette stille halten. Mit einer Ausflussbürette geht es schon an, und Uebung thut hierbei sehr viel. Man wird also, wo es mehrere Methoden giebt, wie bei der Eisenanalyse, die Betupfungsanalyse für die weniger gute erklären müssen. Lässt sich aber keine andere Reaction finden, so muss es dabei verbleiben, und man suche sich die nöthige Uebung zu verschaffen.

Mehrere sehr wichtige Analysen, wie die Bestimmung der Phosphorsäure mit essigsaurem Eisenoxyd, des Harnstoffs mit salpetersaurem Quecksilberoxyd werden in dieser Art vollendet. Bei der Phosphorsäurebestimmung durch Fällung mit Eisenoxydsalz findet man durch Betupfen auf eine Lösung von Blutlaugensalz den Punkt, wo schon Eisenoxyd sich in der Lösung befindet. Es ist dies ungleich günstiger als bei der eben erwähnten Eisenbestimmung durch saures chromsaures Kali, wo die sichtbare Erscheinung aufhörte. Zweckmässig ist es bei Betupfungsanalysen, die zu prüfende Flüssigkeit durch die 300 CC.-Flasche in drei Theile zu theilen, um nicht bei einem Verunglücken des ersten Versuchs ganz von vorn anfangen zu müssen, oder wenigstens eine kleine Menge der Flüssigkeit zur Seite zu stellen, die man dann zusetzt, wenn die Grenze bereits überschritten ist, wodurch die Analyse noch gerettet wird.