

I.

M a r g u e r i t e.

Chamaeleon minerale.

Uebermangansaures Kali gegen Eisenoxydul oder Kleesäure.

Zweites Capitel.

Allgemeines Verhalten.

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

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

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

Starke Säuren zersetzen das übermangansaure Kali; die ausgeschiedene Säure hat dieselbe Farbe wie das Salz in Lösung, allein sie zer-

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

fällt nun durch Selbstentmischung bald. Die wässrige Lösung des Salzes mit Salpetersäure oder Schwefelsäure gekocht, entwickelt reichlich Sauerstoffgas, während Manganoxyd niederfällt.

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

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

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

die Flüssigkeit sauer zu machen, so versäume man nicht, immer stark zu verdünnen.

Reine Salpetersäure in starker Verdünnung zersetzt das Chamäleon nicht, ebensowenig salpetersaure Salze in Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure. Wenn aber die kleinste Spur einer niederen Oxydationsstufe des Stickstoffs vorhanden ist, so findet Entfärbung statt. Verdünnt man die rauchende gelbe Salpetersäure mit Wasser bis zur Farblosigkeit, so entfärbt sie dennoch das Chamäleon; nur längeres Kochen kann sie von diesen Stoffen, Stickoxyd, salpetrige Säure, in der Art befreien, dass sie auf das Chamäleon nicht mehr zerstörend wirkt. Man wird jedoch niemals in die Lage kommen, Salpetersäure zu den zu prüfenden Körpern zuzusetzen, da sie selbst oxydirend wirkt und demnach den Zustand des Körpers bereits vor der Analyse verändert hätte. Aus diesem Grunde nehme ich auch dem frisch bereiteten Chamäleon nicht durch Salpetersäure, wie Einige rathen, sondern durch verdünnte Schwefelsäure seine zu grosse Alkalität.

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

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

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

2) Zinn. Zinnchlorür entfärbt eben so rasch wie die Eisenoxydulsalze das Chamäleon, und unter denselben Erscheinungen. Zinnoxysalze sind wirkungslos. Da wir aber im sauren chromsauren Kali ein besseres Bestimmungsmittel des Zinns haben, weil Zinnchlorür die Jodstärke entfärbt, Eisenoxydulsalze aber nicht, so wird das Chamäleon bei Zinnsalzen nicht angewendet.

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

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

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

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

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

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

7) Verdünnte, mit Salpetersäure angesäuerte Quecksilberoxydulsalze entfärben augenblicklich, Sublimat und Quecksilberoxydsalze nicht.

8) Mit Salpetersäure angesäuerte Bleioxydsalze entfärben nicht.

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

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

11) Kleesäure zersetzt in der Kälte die Chamäleonflüssigkeit. Das Nähere darüber im zweitfolgenden Capitel.

Drittes Capitel.

Bereitung des Chamäleons.

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

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

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

Schmelzung vornehmen. Die Salzmasse stösst man zu grobem Pulver und trägt sie in eine grosse Menge kochenden Wassers ein. Sie löst sich anfänglich mit grüner Farbe zu mangansaurem Kali, welches sich jedoch durch Kochen in übermangansaures Kali und Manganhyperoxydhydrat umsetzt: $3 \text{ Mn O}_3 = \text{Mn}_2 \text{ O}_7 + \text{Mn O}_2$. Indem nun die Uebermangansäure 2 At. Mangan, die Mangansäure aber nur 1 At. Mangan enthält, auch noch ein Manganoxyd sich absetzt, muss ein grosser Theil des Kalis in Freiheit gesetzt werden. Es erklärt sich daraus die Erscheinung, dass concentrirte Lösungen des rohen Geschmelzes durch Erhitzen nur grau oder blau werden, und erst bei Verdünnung oder durch theilweise Abstumpfung des Kalis in die rothe Farbe übergehen.

Man lässt die roth gekochte Flüssigkeit erkalten und absetzen, und giesst dieselbe dann in Flaschen rein von dem Bodensatz ab. Eine Filtration durch Papier ist der Natur der Sache nach unmöglich, so wie auch ganz entbehrlich. Selbst durch Asbest ist sie zwecklos und macht bei weitem nicht so klar, als längeres Absetzenlassen.

Da die Flüssigkeit nothwendig stark verdünnt werden muss, so kann man diese Operation dazu benutzen, den Bodensatz vollkommen auszuwaschen. Nachdem die erste starke Flüssigkeit klar abgegossen ist, füllt man den pulverigen Rückstand in hohe Glascylinder und lässt nochmal absetzen. Man giesst ab, verdünnt wieder, und benutzt die zuletzt nur leicht roth gefärbten Flüssigkeiten, der starken die nöthige Verdünnung zu geben. Bei Chamäleon ziehe ich es vor, keine bestimmte Stärke zu geben, da sie sich doch nicht sehr lange hält, sondern lieber den Titre öfters zu nehmen.

Viertes Capitel.

Titrestellung des Chamäleons.

Die fertige Chamäleonflüssigkeit ist nicht absolut haltbar, wenn gleich sie sich längere Zeit ohne bedeutende Veränderung hält. Sie setzt immer mit der Zeit braunes Manganoxyd ab, wodurch sie in ihrem Gehalte schwächer wird. Aus diesem Grunde giebt man ihr keine bestimmte oder normale Stärke, sondern man nimmt sie, wie sie ist, und bestimmt ihren Werth durch eine Titrestellung. Es sind dazu zwei verschiedene Stoffe bis jetzt in Anwendung und Vorschlag gebracht worden, nämlich metallisches Eisen zu Oxydul gelöst, und Kleeensäure, zuerst von Dr. Hempel in Winterthur empfohlen, aber noch nicht allgemein angewendet.

1) Mit Eisen.

Man nimmt einen dünnen, möglichst biegsamen und rostfreien Eisendraht, dessen man sich zum Verbinden von Flaschen bedient, und

welcher seiner Biegsamkeit wegen den Namen Bleidraht in den Eisenläden führt. Je biegsamer und weicher das Eisen ist, desto kohlenfreier ist es. Es soll also nicht der starke, stahlartige Klaviersaitendraht genommen werden. Man streckt eine Partie dieses Drahtes gerade aus, und wägt zuerst ein Stückchen von $\frac{1}{4}$ (oder $\frac{1}{2}$) Grm. ab; dadurch erhält man die Länge des Drahtes, von welchen man nun eine Anzahl Stücke mit der Kneifzange abzwickt, welche nur unbedeutend grösser sind, als das richtige Stückchen. Nachdem man nun die feine analytische Wage mit 0,25 Grm. ins Gleichgewicht gebracht hat, nimmt man das Gewicht von der Wage, und legt auf dieselbe Schale ein Stückchen des noch zu schweren Eisendrahtes, verkürzt es anfangs mit der Kneifzange, zuletzt mit einer Feile, bis es ganz genau das Gewicht von 0,25 Grm. hat. So erhält man eine Anzahl gleich schwerer Eisendrähte, von denen jeder zu einer Titrestellung genügend ist. Man bewahrt sie in einem langen gut zu verschliessenden Glase oder einer Glasröhre auf. Weil das Chamäleon keine normale Stärke hat, so ist es auch überflüssig, das Eisen im Atomgewichtsverhältniss abzuwägen. Von meinem Drahte ist $\frac{1}{4}$ Grm. 98 Millimeter lang.

Um eine Titrestellung des Chamäleons zu bewerkstelligen, löst man ein solches Drahtstück in verdünnter Schwefelsäure kochend auf. Das metallische Eisen löst sich ohne Erwärmen nur sehr langsam auf; um die hierbei leicht eintretende Oxydation zu vermeiden, bewirke ich die Auflösung in einem mit einem Kautschukventil geschlossenen Gläschen

Fig. 80.



Lösung des Eisendrahts.

(Fig. 80). Eine Glasröhre geht luftdicht durch den unteren in dem Glase sitzenden Kork; oben ragt die glatt geschliffene Röhre nur unbedeutend über die Fläche eines darüber geschobenen Korkes hervor. Derselbe dient hauptsächlich, um dem dünnen Streifen darauf gelegten vulcanisirten Kautschuks eine Ebene und eine Befestigung durch zwei Stecknadeln zu geben. Dieses so einfache Ventil bietet einen sehr vollkommenen Schluss von aussen nach innen, während es von innen nach aussen die Gase und Dämpfe entweichen lässt. Wenn man die Säure zum Kochen erhitzt, so entweicht das Wasserstoffgas mit den Wasserdämpfen unter dem Ventil her. Setzt man das Glas nach geschehener Auflösung von der Flamme ab, so legt sich die Platte fest auf die Glasröhre und gestattet der Luft keinen freien Zutritt. Wenn man nach mehreren Minuten auf die Flasche bläst, so fängt die Flüssigkeit

wieder an, im Vacuum zu kochen. Man kann sich auch einer schief liegenden Proberöhre zum selben Zwecke bedienen. Man giesst den Inhalt

in eine grössere bereits kaltes Wasser enthaltende Flasche, verdünnt noch mehr mit Wasser und setzt noch etwas Säure zu. Man lässt dann die Chamäleonlösung aus der Bürette, Fig. 81, indem man in das lange

Fig. 81.



Chamäleonbürette.

Rohr bläst, im Strahl in die Eisenlösung fließen, während man mit der linken Hand die Flasche am Halse hält und umschüttelt. So lange die rothe Farbe noch rasch verschwindet, kann man im Strahl einfließen lassen; sobald aber die gefärbten Stellen grösser werden, tröpfelt man vorsichtig und schwenkt zwischen jedem Zusatz bis zum vollständigen Verschwinden der Farbe um, ehe man einen neuen Zusatz giebt. Ein Tropfen Chamäleon über das Bedürfniss färbt den ganzen Inhalt der Flasche licht rosenroth. Man liest nun, indem man die Bürette aufrichtet, die verbrauchten CC. ab und notirt dieselben mit dem Datum des Tages und Monats auf ein aussen an die Flasche aufgeklebtes Papier. Wenn man die rothe Farbe nach vollständigem Vermischen einmal hat bleiben gesehen, so ist der Versuch beendigt. Es schlägt nichts, dass die rothe Farbe nach einiger Zeit wieder verschwindet. Es ist dies nur Folge einer freiwilligen Entmischung bei der grossen Verdünnung während sie gleichzeitig mit Eisenoxydul nicht eine Secunde lang bestehen kann.

Ueber das Ablesen des Chamäleons habe ich noch einige Worte zu sagen. Die Farbe dieser Flüssigkeit ist so intensiv, dass man nicht bis in die Mitte der Bürette den concaven Bogen der Oberfläche wahrnehmen kann. Man liest deshalb den Rand ab. Diesen sieht man wie eine gerade Linie am besten, wenn man sich mit dem Rücken gegen das Fenster stellt,

die Bürette etwas seitlich ins volle Licht hält, und ein weisses Papier hinter die Bürette hält. Man kann alsdann bei getheilten ganzen CC. bequem Zehntel ablesen, wenn man gewöhnt ist, an Barometern Noniusbeobachtungen zu machen.

2) Mit Kleesäure.

Die Anwendung der Kleesäure als reducirendes Mittel, dem Chamäleon entgegengestellt, verdanken wir dem Herrn Dr. Hempel, frühe-

rem Assistenten von Liebig, welcher die Idee dazu in meinem Hause, als ich ihm die Qualitäten dieser Säure rühmte, fasste. Die Kleesäure hat vor dem metallischen Eisen mehrere bedeutende Vorzüge. Von demselben muss jedes zu einer Probe nöthige einzelne Stück abgewogen und gelöst werden, wozu 5 bis 10 Minuten Zeit erforderlich sind. Das metallische Eisen ist niemals ganz rein, was man an der grauen Farbe der Lösung und dem stinkenden Geruche des entweichenden Wasserstoffgases erkennt; sodann steht auch sein Atomgewicht weniger fest als das der Kleesäure. Die Eisenoxydulsalze können wegen ihrer Empfindlichkeit gegen atmosphärischen Sauerstoff nicht in Lösung vorrätig gehalten werden.

Die Kleesäure ist in Lösung ganz unveränderlich, und hat man einmal einige Litre Normallösung gemacht, so reicht das blosses Auslaufenlassen aus der Quetschhahnbürette, oder das Abfassen mit der Pipette hin, um eine Titrestellung augenblicklich ohne Erwärmung vorzunehmen. Ich bediene mich zu dieser Arbeit derselben Normalkleesäurelösung, auf welche in dem Abschnitt „Gay-Lussac“ die Alkalimetrie gegründet wurde. Diese Anwendung hat nur noch mehr die richtige Zusammensetzung der reinen krystallisirten Kleesäure bestätigt.

Man fülle demnach die Bürette bis 0 durch Ueberfüllen und Ablaufenlassen an, und lasse mit dahinter gehaltenem Ablespapiere genau 5 oder 10 CC. in eine grosse Flasche einfließen, ohne Hals oder Wände zu benetzen. Man verdünne mit 200 bis 300 CC. destillirtem Wasser, und setze 6 bis 8 CC. concentrirte Schwefelsäure zu. Dieselbe bewirkt ausser der nöthigen sauren Beschaffenheit der Flüssigkeit zugleich eine schwache Erwärmung, welche die Reaction befördert. Fügt man nun eine Lösung des Chamäleons hinzu, so bemerkt man in der ersten Minute keine Veränderung der Farbe, allmählig aber beginnt die Reaction, und die rothe Farbe verschwindet. Ist dies das erste Mal eingetreten, so geht es nachher immer geschwinder; die durch das Chamäleon bewirkte rothe Färbung geht in Braunroth, dann in liches Braun, dann durch Gelb ins Farblose über. Gegen Ende der Operation geht dieser Uebergang immer rascher vor sich, und die Flüssigkeit wird zwischen jedem Zusatz, wenn sie nur stark verdünnt und genügend sauer war, wieder vollkommen farblos, bis endlich die rosenrothe Färbung stehen bleibt. Der Versuch ist dann beendet, wenn auch die Farbe nach einiger Zeit wieder verschwindet. Gegen Ende der Erscheinung bekommt man ein sicheres Gefühl der Zeit, wie lange man warten müsse, und ist über die Vollendung der Operation nicht im Unklaren. Wenn die Flüssigkeit eine Zeit lang steht, so trübt sie sich meistens. Die Wirkung der Kleesäure wird durch eine geringe Temperaturerhöhung bedeutend beschleunigt. Enthielte das Chamäleon kein Chlorkalium, so könnte man unbedenklich die Erwärmung so weit treiben, dass die Reaction eben so rasch, wie bei den Eisenoxydulsalzen in der Kälte wäre. Man hat darauf zu achten, dass sich kein Geruch nach Chlor wahrnehmen lasse.

Die Zersetzung des Chamäleons durch Eisenoxydulsalze beruht darauf, dass sich 2 At. Eisenoxydul (Fe_2O_2) durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in Eisenoxyd (Fe_2O_3) umsetzen; die Kleesäure nimmt dagegen auf 1 Atom (C_2O_3) noch 1 At. Sauerstoff auf und verwandelt sich in 2 At. Kohlensäure ($\text{C}_2\text{O}_3 + \text{O} = 2 \text{CO}_2$).

Es muss also für eine gleiche Menge Atome das Eisen nur halb so viel Sauerstoff aufnehmen, d. h. Chamäleon zerstören, als die Kleesäure. Dies tritt in der That auch vollständig ein. 0,28 Grm.

$= \frac{1}{100}$ Atom Eisen brauchten von einem vorhandenen Chamäleon ge-

nau 26,9 CC.; 5 CC. Normalkleesäure, welche 0,315 Grm. $= \frac{1}{200}$ Atom enthalten, brauchten 27 CC. Es bestätigt dieses Resultat die Zusammensetzung der Kleesäure, indem sie nun auch mit dem Eisen, so rein man es sich verschaffen kann, atomistisch übereinstimmt. Dass das Eisen, zu seinem ganzen Atomgewicht genommen, in dem immer nicht ganz reinen Zustande des Drahtes eine etwas schwächere Zahl erforderte, als die äquivalente Menge reiner Kleesäure, spricht gerade für die Richtigkeit der Analyse.

Um dieser Grundbestimmung sicher zu sein, wurden nochmal 0,56 Grm. $= \frac{1}{50}$ Atom Eisendraht in Schwefelsäure gelöst, zu 300 CC. verdünnt, und davon jedesmal 100 CC. herausgenommen.

Es verbrauchten 100 CC. = 17,95 CC Chamäleon

100 CC. = 17,95 CC. "

100 CC. = 18 CC. "

300 CC. = 53,9 CC. Chamäleon.

10 CC. Normalkleesäure, welche $\frac{1}{100}$ Atom Kleesäure enthalten, gebrauchten 54 CC. desselben Chamäleon, folglich bis auf eine unbedeutende Grösse übereinstimmend, welche wohl auf Rechnung des nicht absolut reinen Eisens gesetzt werden kann.

Nachdem man nun so den Titre des Chamäleons durch genaue Versuche festgestellt hat, bleibt noch übrig, denselben zu den verschiedenen Zwecken dienlich vorzubereiten. Es ist das beste, das Chamäleon nicht direct auf die Substanz, sondern auf CC. Normalkleesäure zu berechnen, weil diese Volumina eine bestimmte Beziehung zu den Atomgewichten aller Körper haben. Jeder Körper, welcher dem Chamäleon

1 Atom Sauerstoff entzieht, wird für 1 CC. Normalkleesäure zu $\frac{1}{1000}$ seines Atomgewichts berechnet. Dasselbe findet statt, wenn ein Körper 1 Atom Sauerstoff an Kleesäure abgibt, wie Manganhyperoxyd, Goldchlorid. Wenn dagegen ein Körper nur $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff aufnimmt

wie das Eisenoxydul, so sind für jeden CC. Normalkleesäure $\frac{2}{1000}$ Atom dieses Körpers in Rechnung zu bringen.

Man berechnet nun zuerst, wie viel CC. Normalkleesäure = 1 CC. Chamäleon von dem gefundenen Titre sind. Da wir fanden, dass 5 CC. Normalkleesäure = 27 CC. Chamäleon waren, so ist 1 CC. = $\frac{5}{27}$ 0,1852 CC. Normalkleesäure. Man kann also bei einem Versuche die CC. Chamäleon mit dieser Zahl multipliciren, oder noch besser, man rechnet sich ein Täfelchen aus für die ersten 9 Zahlen, welches so aussieht:

1 CC. Chamäleon = 0,1852 CC. Normalkleesäure

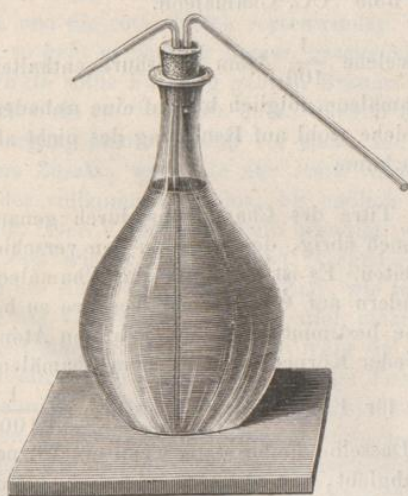
2 " " = 0,3704 " "

9 " " = 1,6668 " "

Mit Hilfe dieser Tafel, die man am besten an die Chamäleonflasche klebt, verwandelt man die gebrauchten CC. desselben in CC. Normalkleesäure, und diese verwandelt man nach den über jedem Capitel stehenden Tafeln in den gesuchten Körper.

Eine gut bereitete Chamäleonflüssigkeit ist weit haltbarer, als man gewöhnlich glaubt. Ich habe schon den Titre in 3 Monaten nicht im geringsten geändert gefunden. Die Flüssigkeit ist, wie alle alkalische, dem Blasenwerfen und Schäumen unterworfen. Der Schaum bleibt lange stehen und hindert das Ablesen in der Bürette. Es ist deshalb wichtig, beim Eingiessen in die Bürette diese schief zu halten, damit die Flüssigkeit am Glase langsam herablaufe. Um dies ganz sicher zu vermeiden, bewahre ich die Chamäleonflüssigkeit in einer der Spritzflasche ähnlich vorgerichteten Flasche, Fig. 82. Durch den festschliessenden

Fig. 82.



Chamäleon Aufbewahrungsflasche.

Kork geht die Ausgussröhre bis nahe an den Boden der Flasche, und die Blaseröhre bis in den leeren Theil der Flasche. Letztere hat die Länge der Entfernung des deutlichen Sehens, d. h. 8 bis 9 Zoll. Um einzufüllen, fasst man die geöffnete Giessbürette in der linken Hand, bringt das Blasrohr in den Mund und die Ausflussspitze in die Bürette und bläst kräftig in die Flasche. Da der ausfliessende Strahl schief nach unten geht, so fliesst er gewöhnlich in schraubenförmigen Windungen in der Bürette hinab. Diese wird gerade gehalten, weshalb man erkennen kann, ob man den 0 Strich erreicht hat. Diese

Art, das Chamäleon zu bewahren und einzufüllen, ist ungleich zweckmässiger, als das Ausgiessen aus dem Halse. Die Flasche wird nicht mehr geöffnet, bis sie leer ist, und es kann also niemals Staub in die Flüssigkeit kommen. Der auf der Oeffnung der Flasche sitzende Staub beunruhigt uns nicht, weil er nicht, wie beim Ausgiessen, abgespült wird. Der etwa vorhandene Absatz von Manganoxyd wird nicht aufgeführt. Der Kork kommt, wie sich von selbst versteht, niemals mit der Flüssigkeit in Berührung. Wenn man die zum Theil geleerte Flasche langsam seitlich neigt, so kann man beobachten, ob ein Absatz am Boden vorhanden ist. Wenn das nicht der Fall ist, hat man niemals nothwendig, einen neuen Titre zu nehmen.

Die so häufig anzuwendende Schwefelsäure halte ich in einer mit einer Kautschukugel versehenen Pipette (Fig. 83) vorrätzig. Man

Fig. 83.



Schwefelsäureflasche mit Kautschuk-
kugelpipette.

drückt die Kugel aus, lässt die Schwefelsäure in die Röhre steigen, und führt sie augenblicklich über das Gefäss, wo sie hineinkommen soll. Um Spritzen bei warmen Flüssigkeiten zu verhindern, ist es zweckmässig, die Schwefelsäure etwas verdünnt anzuwenden, was sie in der halb offenen Flasche bald von selbst wird.

Nach vollendeter Bearbeitung des Abschnittes „Chamäleon“ gelang es mir, ein weit besseres Urmaass des Eisens zu finden, als bis jetzt dazu angewendet wurde. Das metallische Eisen hat gegen sich die unvermeidliche Unreinheit und die Umständlichkeit des jedesmaligen Auflörens, und der Eisenvitriol hat gegen sich die Unmöglichkeit, ihn unverändert zu halten und selbst im ersten Augenblick rein und mit dem richtigen Wassergehalt zu haben. Ein künstliches Trocknen verträgt er gar nicht. Es kam nun darauf an, ein

an der Luft ganz unveränderliches, trockenes Eisenoxydulsalz zu finden, welches durch blosse Lösung eine Flüssigkeit gäbe, die durch ihren bestimmten nie wechselnden Gehalt an Eisenoxydul sich zum Urmaass eignete. Ein solches fand ich in dem schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak.

Löst man 1 Atom krystallisirten Eisenvitriol (139 Theile) und 1 Atom schwefelsaures Ammoniak (66 Thle.) unter Erwärmung in Wasser auf, filtrirt und lässt zusammen krystallisiren, so erhält man lichtgrüne, durchsichtige, sehr harte Krystalle von der Krystallform des schwefelsauren Bittererde-Ammoniaks und der Zusammensetzung $\text{NH}_4\text{O} + \text{SO}_3 + \text{FeO} + \text{SO}_3 + 6\text{HO}$. Dies Salz hält sich unverändert an

der Luft, lässt sich bei hohen Temperaturen trocknen, und im gepulverten Zustande abwägen. Es verwittert nicht und zieht kein Wasser an. Diese vortrefflichen Eigenschaften verdankt es unstreitig seiner grossen Cohäsion. Die Krystalle sind so hart, dass sie oft nur mit Gefahr für die Porzellanschale daraus entfernt werden können. Durch Umkrystallisiren werden sie etwas lichter, behalten aber immer einen leichten Stich ins Meergrüne.

Das Salz hat ein hohes Atomgewicht, nämlich 196, welches noch verdoppelt werden muss, da das darin enthaltene 1 Atom Eisenoxydul nur $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff, Chlor etc. aufnehmen kann. Es ist demnach 392 seine maassanalytische Aequivalentzahl. Eine Normalflüssigkeit davon würde 392 Grm. Salz in Litre enthalten. Da 196 Theile des Salzes nur 28 (1 Atom) Eisen enthalten, so berechnet sich der Eisengehalt zu 14,286 Proc. = $\frac{1}{7}$ des ganzen Salzes. Zur Feststellung der Zusammensetzung wurden einige Krystalle = 0,344 Grm. in Wasser gelöst, mit etwas Schwefelsäure versetzt und mit einem vorhandenen Chamäleon licht rosenroth titirt. Die Flüssigkeit ist bis zum Ende der Operation klar und farblos, wie reines Wasser.

Es wurden 7,7 CC. Chamäleon verbraucht. $\frac{1}{4}$ Grm. Eisen war = 39 CC. Chamäleon. Obige 7,7 CC. geben nach dem angeführten Titre 0,04936 Grm. Eisen = 14,35 Proc.

Es wurden noch einmal 1,054 Grm. des Salzes mit Chamäleon aus- titirt und davon 23,6 CC. gebraucht. Diese sind nach demselben Titre = 0,15128 Grm. = 14,35 Proc. Eisen. Diese beiden Analysen, welche so ausnehmend stimmen, beweisen, dass das Salz die angenommene Zusammensetzung hat, und demnach einen theoretischen Eisengehalt von 14,286 Proc. Es lässt sich dieses Salz zu allen den Analysen gebrauchen, wozu man bis jetzt das frisch gelöste metallische Eisen und den Eisenvitriol als solchen verwendete. Vor diesen hat es die entschiedenen Vorzüge der Haltbarkeit und des hohen Atomgewichts. Vergleichen wir es mit der Klee- säure, so steht es insofern im Nachtheil, dass man es nicht als Lösung aufbewahren kann, wie diese, dass also zur Titrestellung, so wie zur Analyse, zwei verschiedene Mengen abgewogen werden müssen, die bei der Klee- säure nur gemessen werden. Auch verträgt die Klee- säure bei der Analyse Kochen in offenen Gefässen, was bei diesem Salze wohl nicht der Fall sein dürfte, da es sich gelöst, wo seine Cohäsion weggenommen ist, wie jedes andere Eisenoxydulsalz verhält. Dagegen tritt bei dem Eisensalze die Reaction augenblicklich, bei Klee- säure, insbesondere bei der Titrestellung, erst nach einigem Warten ein.

Ein ganz ähnliches Doppelsalz, wie mit schwefelsaurem Ammoniak, bildet auch der Eisenvitriol mit schwefelsaurem Kali. Es ist äusserlich von dem Ammoniakdoppelsalz gar nicht zu unterscheiden. Es bleibt ganz in der Willkühr, ob man sich dieses Salzes oder des oben beschriebenen bedienen will. Es hat die Zusammensetzung $\text{KO} + \text{SO}_3 + \text{FeO} + \text{SO}_3 + 6 \text{Aq.}$, folglich das Atomgewicht 217,11. Sein Eisengehalt beträgt 12,896

Proc. Mehrere Analysen gaben mir einen Gehalt von 12,117 Proc. Eisen, was weniger stimmt, als bei dem ersten Salze. Ich habe dem schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak den Vorzug gegeben, weil es leichter krystallisirt, etwas härter ist, weil sein Atomgewicht eine ganze Zahl ohne Decimalbruch ist, und weil sein Eisengehalt ein so einfaches Verhältniss

nämlich $\frac{1}{7}$ des Ganzen ausmacht. Beim Kalisalz ist dies $\frac{1}{7,7}$. Das

Kalisalz verwittert auch etwas an der Luft. Da die Wirkung beider Salze ganz gleich ist, so kann man die kleinen Vortheile der leichteren Berechnung dankbar hinnehmen.

Es war mir nicht möglich, alle folgenden Analysen noch einmal mit diesem Salz durchzuarbeiten, was offenbar nur genauere Resultate hätte zur Folge haben müssen. Ich muss mich deshalb wegen der Anwendung auf einige Beispiele beschränken, die in den verschiedenen Capiteln eingeschaltet werden.

Fünftes Capitel.

Eisenanalyse.

1) Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
54) 2 At. Eisen.	2 Fe	56	5,6 Grm.	0,056 Grm.
55) 2 At. Eisenoxydul.	2 FeO	72	7,2	0,072
56) 1 At. Eisenoxyd.	Fe ₂ O ₃	80	8	0,080
57) 2 At. kohlen. Eisenoxydul.	2(FeO + CO ₂)	116	11,6	0,116
58) 2 At. krystall. Eisenvitriol	2(FeO + SO ₃ + 7 HO)	278	27,8	0,278

2) Eisentitre.

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

		Logarithmus
Metall. Eisen	$\times 1,2857 =$ Eisenoxydul . . .	0,1091059
„ „	$\times 1,4286 =$ Eisenoxyd . . .	0,1546065
„ „	$\times 2,0714 =$ kohlens. Eisenoxydul	0,3162640
„ „	$\times 4,9643 =$ kryst. Eisenvitriol . .	0,6958580
Metall. Eisen	$\times \frac{\text{Atomgewicht}}{28} =$ jeder Eisenverbindung, die 1 At.	
		Eisen enthält
Metall. Eisen	$\times \frac{\text{Atomgewicht}}{56} =$ jeder Eisenverbindung, die 2 At.	
		Eisen enthält
Metall. Eisen	$\times \frac{9}{7} =$ Eisenoxydul	
Metall. Eisen	$\times \frac{10}{7} =$ Eisenoxyd	
Schwefelsaures Eisenoxydulammoniak	$\frac{7}{7} =$ metall. Eisen.	

Die Eisenverbindung, welche untersucht werden soll, muss unter allen Umständen in Lösung gebracht und der Eisengehalt in Eisenoxydul verwandelt werden, wenn er es nicht schon von selbst ist. Es dürfen gleichzeitig keine niederen Oxydationsstufen eines Metalles, welches höhere Oxyde hat, mit Ausnahme von Mangan, vorhanden sein. Bei den natürlichen Eisenerzen sind solche niemals vorhanden, in anderen Fällen müssen sie durch eine analytische Operation entfernt werden.

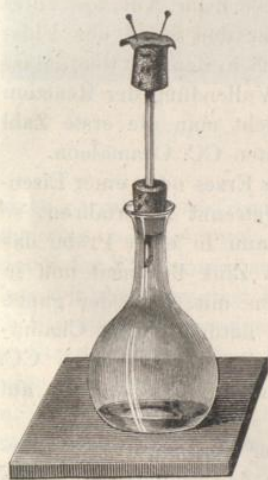
Alle oxydirten und haloidirten Eisenverbindungen sind im gepulverten Zustande in reiner rauchender Salzsäure löslich. Es ist diese demnach vorzugsweise Lösungsmittel, da sie auch weder oxydirende noch reducirende Eigenschaften auf die Eisenoxyde ausübt. Man erhält demnach das Eisen genau so in Lösung als Chlorür und Chlorid, wie es als Oxydul und Oxyd vorhanden war. Die wichtigsten Eisenverbindungen sind die natürlichen Erze, Rotheisenstein, Brauneisenstein, Spath-eisenstein, bei denen es meistens nur darauf ankommt, den Gehalt von metallischem Eisen zu erfahren, ohne Rücksicht auf die Oxydationsstufen. Es wird deshalb die Untersuchung verschieden sein, je nachdem man die Mengen von Oxydul und Oxyd einzeln bestimmen will.

Zunächst kommt es auch hier auf eine richtige Musterbildung an. Es genügt nicht, dass der Grubenbesitzer dem Chemiker ein beliebiges Stück Erz schicke und letzterer sich zur Analyse davon eine beliebige Ecke abschlage. Wenn die Analyse wirklich den mittleren Gehalt einer

Ausbringung geben soll, so muss die Probe nach den Regeln gebildet werden, die im folgenden Capitel bei der Braunsteinanalyse beschrieben werden wird. Es wird nun zuerst das verkleinerte Muster in einem Achat- oder Stahlmörser zum feinsten Pulver zerrieben und die hygroskopische Feuchtigkeit vor dem Abwägen entfernt. Zu diesem Zwecke bringt man die Probe in eine kleine kupferne oder eiserne Schale, die auf der Weingeistflamme erhitzt wird und rührt sie mit der Kugel eines Thermometers um. Sobald dies den Siedepunkt des Wassers erreicht hat, zieht man die Flamme weg. Die Temperatur wird nun noch eine Zeit lang, bis zu etwa 110° C. steigen. Dieser Ueberschuss über die Siedhitze des Wassers ist nothwendig, um die Wirkung der Flächenanziehung durch das Pulver zu überwinden. Man setzt jetzt die Schale unter eine Glasglocke, welche Chlورcalcium oder Schwefelsäure enthält und lässt erkalten. Alsdann erst findet das Abwägen der Probe statt. Zu einer guten Eisenprobe mit Chamäleon genügen 0,3 bis 0,5 Grm. Erzpulver. Man wägt diese Menge, wenn man eine sehr feine Wage und Büretten mit $\frac{1}{10}$ CC. Theilung hat. Es wird dann die ganze Probe mit Chamäleon ausgemessen.

Bei minder feinen Instrumenten wägt man 1 bis 2 Gramme ab, verdünnt die reducirte Lösung zu 300 bis 500 CC. und pipettirt daraus 100 CC. zweimal hinter einander ab. Beide Verfahrensarten führen genau zu denselben Resultaten. Es kommt natürlich nicht darauf an, dass ganze Gramme gewogen werden, obgleich es die nachherige Berechnung erleichtert. Eine mit guten Arretirungen versehene Wage gestattet in so kurzer Zeit ein bestimmtes Gewicht abzuwägen, dass während dieser Zeit keine Feuchtigkeit angezogen werden kann. Lässt

Fig. 84.



Lösung des Eisenerzes.

man die entstehende Wage noch so lange frei schweben, als die Wägung etwa gedauert hat, und bemerkt man dann kein Sinken der Schale, worauf das Pulver liegt, so kann man beruhigt sein, gut gewogen zu haben. Man bringt nun dies Pulver von dem Schiffchen in eine kleine Kochflasche, setzt das Kautschukventil auf und erhitzt bis zum vollständigen Kochen. Die Eisenoxydhydrate und Spatheisensteine lösen sich dabei leicht auf, die Rotheisensteine bedürfen einer längeren Erhitzung. Wenn der ausgeschiedene Theil der Gangart weiss geworden ist, was man am Boden der Flasche sieht, so ist die Auflösung vollendet.

Kommt es darauf an, den Eisengehalt ohne Rücksicht auf seine Oxydationsstufe zu erfahren, so folgt nun die Reduction des Oxyds zu Oxydul. Dies geschieht am besten durch

eisenfreies metallisches Zink. Ein solches ist nicht immer leicht zu haben. Ursprünglich ist alles Zink eisenfrei, weil metallisches Eisen nicht mit destillirt und oxydirt nicht eingeschmolzen werden kann. Das Zink wird immer eisenhaltig durch das Einschmelzen der aus den verschiedenen Retorten erhaltenen Mengen in eisernen Kesseln. Kann man sich solches Zink von einer Zinkhütte verschaffen, welches noch nicht eingeschmolzen ist, die sogenannten Zinkmännchen, so hat man daran das rechte Material. Man schmilzt dieses Zink in einem hessischen Tiegel ein und giesst es in einem dünnen Strahle in Wasser, wodurch es so vertheilt wird, dass es sich leicht mit der Blechscheere schneiden lässt.

Während die Lösung der Probe noch warm ist, wirft man einige kleine Stückchen Zink hinein, welche sich unter stürmischer Wasserstoffentwicklung lösen. Die gelbe Farbe der Lösung wird lichter, grünlich und geht zuletzt ins Farblose über. Die Erwärmung der Probe hat den Vortheil, neben der rascheren Wirkung auch die letzten Reste von Oxydsalz durch Verdunkelung der Farbe (Schönbein) sichtbarer zu machen.

Man prüft nun die Flüssigkeit, ob das Eisenoxyd ganz zersetzt sei, mit Rhodankaliumpapier. Weisse Papierstreifen werden mit einer Lösung dieses Salzes getränkt und getrocknet. Man taucht einen spitzen Glasstab in die Lösung und berührt damit schnell das Rhodankaliumpapier. Wenn es im ersten Augenblicke keinen rothen Flecken giebt, so ist die Reduction vollendet. Später wird der Flecken durch Oxydation immer roth, weshalb man im ersten Augenblicke zu beurtheilen hat. Man verdünnt jetzt die Flüssigkeit mit viel kaltem destillirtem Wasser und misst ihren Eisengehalt aus der Bürette mit Chamäleonlösung. Es ist nicht nothwendig, dass diese Flüssigkeit immer beim Anfange eines Versuchs auf 0 stehe. Man muss sich nur immer den Stand der Flüssigkeit vor Beginn des Versuchs notiren, was ich in der Art thue, dass ich schreibe: Chamäleon steht 10,5 CC. Nach Vollendung der Reaction lässt man zurücklaufen und notirt wieder. Zieht man die erste Zahl von der letzten ab, so erhält man die verbrauchten CC. Chamäleon.

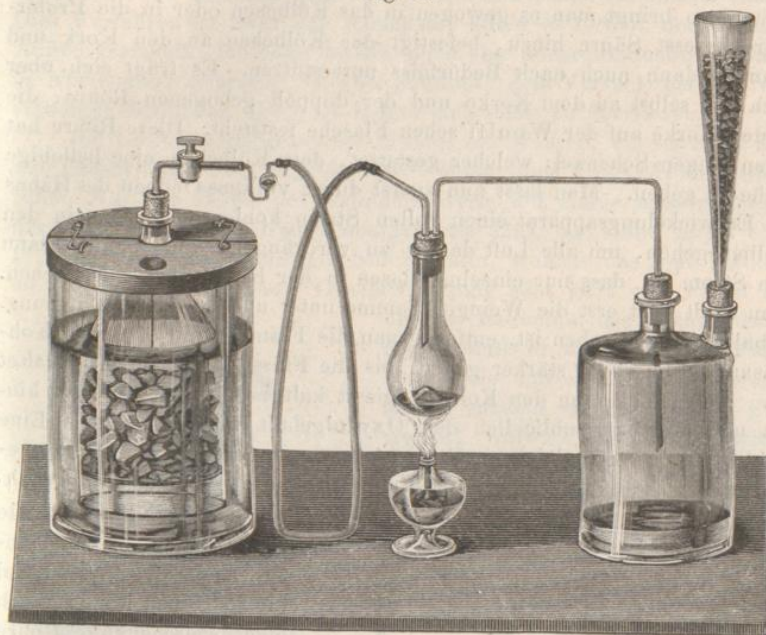
Wenn es darauf ankommt, den Gehalt eines Erzes oder einer Eisenverbindung überhaupt an Oxydul und Oxyd getrennt zu erfahren, so muss man anders zu Werke gehen. Es wird dann in einer Probe das vorhandene Oxydul direct ohne Reduction mit Zink bestimmt und in einer zweiten Probe nach vorheriger Reduction mit Zink der ganze Eisengehalt. Im letzteren Falle gebraucht man natürlich mehr Chamäleon. Zieht man davon die auf das Oxydul allein verbrauchten CC. Chamäleon ab, so erhält man als Rest die Anzahl der CC., welche auf Oxyd zu berechnen sind.

Bei der Auflösung solcher Proben muss aber Sorge getragen werden, dass das gelöste Oxydul sich nicht durch den Sauerstoff der im Gefässe enthaltenen Luft höher oxydiren kann. Am einfachsten verfährt

man in der Art, dass man in das Auflösungsgefäß, welches bereits Salzsäure und das Erzpulver enthält, sogleich eine kleine Menge doppelt kohlensaures Natron giebt, welches Kohlensäure entwickelt und die Luft verdrängt. Man setzt nun das Kautschukventil auf und erhitzt bis zur Lösung.

Man verfährt auch so, dass man einen Strom von kohlensau-rem Gas durch das Lösungsgefäß gehen lässt. Für chemische La-boratorien ist der dazu dienliche Apparat, Fig. 85, vom grössten

Fig. 85.

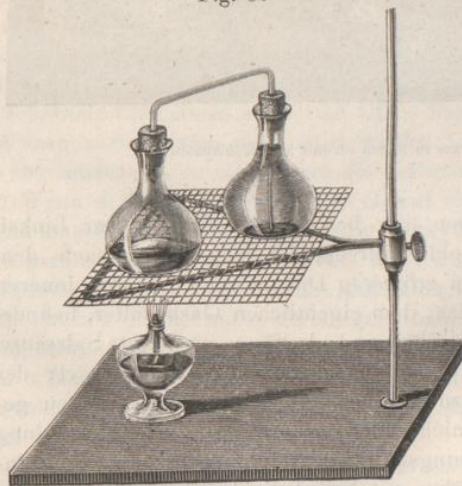


Lösung des Eisenerzes in einem Strome von Kohlensäure.

Nutzen, weshalb ich denselben hier beschreiben werde. Zur Linken steht eine selbstwirkende Kohlensäureentwickelungsflasche nach dem Princip der Zündlampe, nur in grösseren Dimensionen. In dem inneren Glase mit abgesprengtem Boden, dem eigentlichen Gasbehälter, befindet sich Strontianit in massiven Stücken und als Säure verdünnte Salzsäure. Der Strontianit ist jetzt wohlfeil und leicht zu haben und hat vor der Kreide den Vorzug, nicht abzubröckeln und ein nutzbares Salz zu geben, in welchem die Säure nicht ganz verloren ist. Die Verbindung dieses Apparates mit dem Lösungskölbchen ist von selbst klar. Die dazwischen eingeschaltete Glasröhre mit Kugel dient dazu, die Stärke des Stromes, den man am Hahn regulirt, zu erkennen.

Endlich dient die rechts stehende Woulff'sche Flasche, welche nur Wasser enthält, dazu, die verflüchtigte Säure zu condensiren, damit sie die Luft des Arbeitsraumes nicht verderbe. Man hat den Vortheil, mit diesem Apparate im besten Lichte ohne Belästigung durch Dämpfe arbeiten zu können. Die auf den zweiten Hals aufgesetzte Allonge ist mit nassen Bimssteinstücken oder Schwämmen gefüllt. Auflösungen in Salpetersäure und der stärksten Salzsäure verursachen hiermit nicht die geringste Unannehmlichkeit. Dieser Apparat ist eine Erweiterung der eleganten Chemie. Hat man ein eisenoxydulhaltiges Mineral oder Salz zu untersuchen, so bringt man es gewogen in das Kölbchen oder in die Probir-röhre, giesst Säure hinzu, befestigt das Kölbchen an den Kork und kann es dann auch nach Bedürfniss unterstützen. Es trägt sich aber auch von selbst an dem Kork und der doppelt gebogenen Röhre, die in dem Kork auf der Woulff'schen Flasche feststeht. Diese Röhre hat einen langen Schenkel, welcher gestattet, dem Kölbchen eine beliebige Höhe zu geben. Man lässt nun zuerst durch völliges Oeffnen des Hahns am Entwicklungsapparat einen vollen Strom kohlenaures Gas in den Kolben gehen, um alle Luft daraus zu verdrängen, und regulirt dann den Strom so, dass nur einzelne Blasen in der Kuglröhre durchgehen. Man stellt jetzt erst die Weingeistflamme unter und bewirkt die Lösung. Sobald dies geschehen ist, entfernt man die Flamme und lässt den Kohlen säurestrom etwas stärker gehen, bis die Flüssigkeit ziemlich erkaltet ist. Man öffnet dann den Kolben, giesst kaltes destillirtes Wasser hinein und misst augenblicklich den Oxydulgehalt mit Chamäleon. Eine zweite Probe von gleichem Gewichte reducirt man, wie bereits beschrieben wurde, mit Zink, und bestimmt alsdann den ganzen Eisengehalt.

Fig. 86.



Lösung des Eisenerzes.

Die meisten Vortheile vereinigt der nebengezeichnete Apparat, Fig. 86. Zwei kleine Kölbchen sind durch eine zweischenklige Röhre in Verbindung. Dieselbe sitzt luftdicht in dem Kork des Kölbchens zur Linken. In dasselbe kommt das Eisenerzpulver, starke rauchende Salzsäure und einige Körnchen doppelt kohlenaures Natron, nach dessen Einbringung sogleich die Röhre aufgesetzt wird. Das Kölbchen rechts enthält destillirtes Wasser. Man bewirkt die Auflösung durch längeres Erwärmen

bis zum Siedepunkte und zuletzt durch deutliches Kochen. Wenn man die Flamme unter dem Lösungskölbchen wegnimmt, steigt das Wasser aus dem offenen Kölbchen in jenes zurück, füllt es voll und kühlt es so weit ab, dass man die Flüssigkeit ohne Besorgniss in ein anderes Gefäss bringen kann, um sie zu reduciren oder direct zu messen, wenn man das vorhandene Eisenoxydul allein bestimmen will.

Bei der Reduction mit Zinkkörnchen muss man den Versuch beobachten, bis er vollendet ist. Man muss sogleich ein neues Körnchen zugeben, wenn das erste gelöst ist, weil sonst wieder Oxydation eintritt. Dies Verfahren ist zwar das schnellste, allein es fordert doch längere Aufmerksamkeit. Ich habe deshalb auch eine andere Reductionsmethode in Anwendung gebracht, welche gestattet, den Versuch bis zur vollständigen Reduction und noch länger sich selbst zu überlassen.

Ich verdünne die gemachte Lösung mit Wasser, bis sie einen kleinen Glaseylinder von ungefähr 40^{mm} Weite und 150^{mm} Höhe beinahe füllt. Auf den Boden des Cylinders werfe ich einige massive Stücke mit Hülfe von Schwefelsäure amalgamirtes Zink und stelle darauf einen Platinspatel oder ein sonstiges Stück Platin, welches das Zink berühren muss, Fig. 87. Die ganze Gasentwicklung geht jetzt vom Platin aus,

Fig. 87.



Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul.

und die Reduction des Eisenoxyds findet ebenfalls an dem Platinspatel statt. Durch die aufsteigenden Wasserstoffblasen entsteht ein Kreisen der Flüssigkeit, welche diese immer wieder dem Platin zuführt. Bewegung der Flüssigkeit ist bei dieser Operation unerlässlich, mag sie nun durch Schütteln oder Blasensteigen bewirkt werden. Der abgeschliffene Rand des Cylinders ist mit einer gut schliessenden matten Glasscheibe geschlossen, welche sich von Zeit zu Zeit lüftet und das Gas entweichen lässt. Zuletzt bleibt immer eine Atmosphäre von Wasserstoff zurück, welche jede Oxydation

verhindert. Ich habe schon am folgenden Tage die Flüssigkeit vorgenommen und vollkommen oxydfrei gefunden. Die nicht gelösten Zinkstücke bewahrt man unter Wasser.

Eine andere Reductionsmethode besteht darin, dass man die saure Eisenoxylösung mit schwefligsaurem Natron versetzt und durch Kochen von dem Ueberschusse der schwefligen Säure befreit. Bei dieser Operation kann man grosse Fehler begehen. Die schweflige Säure färbt Eisenchlorid braunroth (Schönbein) und es entsteht daraus eine Flüssigkeit, welche sogar die Farbe des gelösten Indigs zerstört, nicht reducirt. Nur durch Kochen mit freien Säuren findet ein Klarwerden der

Flüssigkeit statt. Es muss aber die schweflige Säure nicht nur aus der Flüssigkeit, sondern auch aus dem Gefässe vertrieben werden, da sie ebenfalls Chamäleon reducirt. Die Reduction mit schwefliger Säure ist wegen des entwickelten schwefligsauren Gases weit unangenehmer, als jene mit Zink, und dabei nicht einmal so zuverlässig, denn man kann in der Flüssigkeit zweierlei Fehler haben, erstlich unverflüchtigte schweflige Säure, zum andern unzersetztes Eisenoxyd. Bei der Zinkreduction ist doch blos der letzte Fall möglich.

Beispiele.

1) Titrestellung.

Eine neue Flasche gemischter Chamäleonflüssigkeit wurde in Angriff genommen und zuerst die Titrestellung vorgenommen.

0,5 Grm. abgewogener Kleesäure wurden in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure versetzt und mit Chamäleon autitirt. Es wurden 34,2 CC. verbraucht.

0,28 Grm. Eisendraht wurden in Salzsäure gelöst und sogleich nach der Auflösung mit Chamäleon titirt. Es wurden 21,5 CC. verbraucht.

Da 1 CC. Normalkleesäure 0,063 Grm. Kleesäure enthält, so würden 5 CC. Kleesäure, welche 0,28 Grm. Eisen entsprechen, 0,315 Grm. Kleesäure enthalten. Wenn nun 0,5 Grm. Kleesäure 34,2 Grm. Chamäleon zersetzen, so zersetzen 0,315 Grm. 21,546 CC. Der entsprechende Werth Eisen hatte 21,5 CC. verbraucht. Die Titre sind also übereinstimmend und zwar der Eisentitre um ein Geringes schwächer, was, wie oben, von den Unreinigkeiten auch des besten Eisens abgeleitet werden kann.

Wenn 5 CC. Normalkleesäure = 21,546 CC. Chamäleon sind, so ist 1 CC. Chamäleon = $\frac{5}{21,546} = 0,23206$ CC. Normalkleesäure.

2) 0,5 Grm. frisch krystallisirter und zwischen Filtrirpapier ausgepresster Eisenvitriol gebrauchten 7,7 CC. Chamäleon.

0,5 Grm. desgleichen ebenfalls 7,7 CC. Chamäleon. Diese auf Normalkleesäure reducirt, geben $7,7 \times 0,23206 = 1,787$ CC. Normalkleesäure, und diese mit 0,278 (dem tausendsten Theile von 2 At.) multiplicirt, geben 0,496786 Grm. statt 0,5 Grm. krystallisirten Eisenvitriol. Derselbe schliesst immer etwas Flüssigkeit zwischen den plattenförmigen Krystallen ein. Obige Zahl giebt 99,35 Proc. reinen Eisenvitriol.

3) 0,5 Grm. Spatheisenstein in einem Strome von Kohlensäure in Salzsäure gelöst, erforderten 13,9 CC. Chamäleon; 0,5 Grm. Spatheisenstein ebenso gelöst und mit einem Körnchen Zink behandelt, erforderten 13,7 CC. Chamäleon. Es war also kein Oxyd vorhanden, weil sonst der letzte Versuch mehr hätte geben müssen. Mittel 13,8 CC. Chamäleon = 3,204 CC. Normalkleesäure. Diese mit 0,116 multiplicirt, giebt 0,371 Grm. Dieses Erz enthält also 74,2 Proc. kohlen-saures Eisenoxydul. Fragt man, wie viel metallisches Eisen es enthalte, so multiplicirt man mit 0,056 und erhält 0,1793 Grm. = 35,86 Proc., und

wollte man das Erz mit reinem Oxyde vergleichen, so hatte man mit 0,080 zu multipliciren und erhält 0,25619 Grm. = 51,24 Proc. Fe_2O_3 .

Ein anderer Spathisenstein erforderte für 0,5 Grm. ebenfalls 13,8 CC. Chamäleon, war also eben so stark. Beide enthielten viel kohlen-saure Bittererde, aber keinen Kalk.

4) Mit Ammoniak gefälltes Eisenoxyd wurde geglüht und dann in Salzsäure gelöst. Die Flüssigkeit zeigte einen Gehalt an Oxydul, wes-halb das Pulver, mit Salpetersäure befeuchtet, noch einmal geglüht wurde. Von diesem Pulver wurde 1 Grm. genau abgewogen, in Salz-säure gelöst und mit amalgamirtem Zink und Platinblech reducirt; die Flüssigkeit zu 500 CC. verdünnt und daraus 100 CC. zur Probe ge-nommen. Sie forderten

1) 10,7,

2) 10,8 CC. Chamäleon,

Mittel 10,75 CC.

Die ganze Menge würde $5 \times 10,75 = 53,75$ CC. Chamäleon er-fordert haben; diese sind gleich 12,4732 CC. Normalkleesäure und geben mit 0,080 multiplicirt 0,99785 Grm. statt 1 Grm. Eisenoxyd.

5) 0,5 Grm. krystallinisches Eisenoxyd, welches, nach Faraday's Angabe, durch Glühen von Eisenvitriol mit Kochsalz dargestellt war, wurde gelöst, mit amalgamirtem Zink und Platin reducirt, zu 500 CC. verdünnt und davon 100 CC. herausgenommen und gemessen. Es wur-den 5,4 CC. Chamäleon gebraucht, im Ganzen also 27 CC. = 6,2656 CC. Normalkleesäure, und diese mit 0,080 multiplicirt, geben 0,501 Grm. statt 0,500 Grm.

6) Schön krystallisirtes Eisenchlorid ($\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 12 \text{ aq.}$) wurde in einem geschlossenen Platintiegel gewogen und zu 4,337 Grm. bestimmt. Sie wurden gelöst, mit Salzsäure versetzt und mit amalgamirtem Zink und Platin reducirt, bis Rhodankaliumpapier eingetaucht keine Farbe mehr annahm. Die Flüssigkeit wurde zu 500 CC. verdünnt und mit der Pipette zweimal 100 CC. herausgenommen. Sie forderten

1) 13,9 CC. Chamäleon,

2) 14 „ „

Mittel 13,95; im Ganzen 5 mal so viel = 69,75 CC. Diese auf Klee-säure reducirt, geben 16,18618 CC. Normalkleesäure.

Das Atomgewicht des Eisenchlorids ist 270,38, es müssen also die 16,18618 CC. mit 0,27038 multiplicirt werden. Dies giebt 4,37642 Grm. Eisenchlorid statt 4,337 Grm., welche genommen waren. Es bestätigt diese Analyse die von mir früher *) entwickelte Formel. Ich gebrauchte damals zur Analyse so viele Tage als jetzt Stunden.

7) 0,5 Grm. feingeriebener Hammerschlag wurde in einem Strome von kohlen-saurem Gase mit Salzsäure gelöst und dann mit Chamäleon

*) Annalen der Pharmacie, Bd. 29, S. 177.

gemessen. Er löste sich nicht vollständig, indem Kieselerde zurückblieb, die wohl von den Kohlen und dem Eisen selbst herrührte. Es wurden verbraucht 14,6 CC.

Dieselbe Menge gelösten Hammerschlags wurde mit Zink reducirt und mit Chamäleon gemessen. Es wurden verbraucht 24,4 CC. Da das Oxydul 14,6 verbrauchte, so kommen 9,8 CC. Chamäleon auf das Oxyd.

Die 14,6 CC. berechnen sich zu 3,388 CC. Normalkleesäure, und diese mit 0,072 multiplicirt, geben 0,244 Grm. = 48,8 Proc. Oxydul. Die 9,8 CC. Chamäleon berechnen sich zu 0,182 Grm. = 36,4 Proc. Eisenoxyd.

8) Schlackenanalysen. Von besonderem Nutzen für den Eisenhüttenmann ist diese expedirte Eisenbestimmung bei Schlackenanalysen, insofern die Schlacke der Urin des Hochofens genannt werden kann. Wie beim thierischen Abgange, so kann auch hier aus der Beschaffenheit der Schlacke auf die Gesundheit des Hochofens geschlossen werden. Eine tief grün gefärbte eisenoxydulhaltige Schlacke bekundet einen Hämorrhoidalzustand des Hochofens, wie ein tief gefärbter, stark saurer Harn denselben Zustand im Menschen anzeigt.

Die Schlacken sind geschmolzene Silicate von Kalk, Bittererde, Eisenoxydul und Manganoxyd. Durch Erhitzen mit starker Säure gelatinirt meistens die Kieselerde. Die Schlacke wird fein gepulvert und abgewogen, dann in einem Glase mit Salzsäure erhitzt und gelöst. Es ist hier schwierig, den reinen Gehalt an Oxydul zu finden. Ehe die Kieselerde austritt, ist das Eisen noch nicht gelöst; wenn sie ausgetreten ist, erstarrt die ganze Masse zu einer unbeweglichen Gallerte. Will man den Gehalt an Oxydul allein erfahren, so verbinde man den Kohlensäureentwicklungsapparat mittelst einer langen Kautschukröhre mit dem Lösungskölbchen und schüttle dies, während man über die Spirituslampe hält, ununterbrochen, bis die Masse zum Kochen kommt. Die eisenhaltige Gallerte schlämme man mit Wasser auf und titrire sie mit Chamäleon. Der Eisengehalt ist meistens Oxydul. Unter dieser Voraussetzung kann man auch den ganzen Eisengehalt sogleich als Oxydul bestimmen und berechnen. Man löse die Schlacke in einem Porzellanschälchen mit Salzsäure, dampfe zur Trockne ab, wodurch die Kieselerde sandig wird, löse wieder in Salzsäure und reducire mit Zink.

1 Grm. grüne Rohschlacke von Sayn gebrauchte

unreducirt 9 CC. Chamäleon,

reducirt 9,4 „ „

Es kommen also 0,4 CC. Chamäleon auf das Oxyd.

9 CC. Chamäleon = 2,09 CC. Normalkleesäure, mal 0,072 = 0,15037 Grm. = 15 Proc. Eisenoxydul.

0,4 CC. Chamäleon = 0,0928 CC. Normalkleesäure, mal 0,080 = 0,00742 Grm. = 0,742 Proc. Eisenoxyd.

1 Grm. feingeriebene lichtblaue Garschlacke von Sayn, mit Salzsäure zersetzt und mit Zink behandelt, forderte 0,5 CC. Chamäleon = 0,116 CC. Normalkleesäure = 0,00835 Grm. = 0,835 Proc. Eisenoxydul.

Dies ist ein gesunder Hochofenabgang.

Die Eisenanalyse lässt sich sehr zweckmässig auf das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak zurückführen.

392 dieses Salzse enthalten 56 Eisen, welches genau der siebente Theil vom Ganzen ist.

Man wägt das Eisenerz ab, löst, reducirt mit Zink und bestimmt mit Chamäleon = A CC. Den Titre nimmt man mit 1 Grm. Salz = MCC . So oft M in A enthalten ist, so viel Grammen des Eisensalzes werden durch die verbrauchten Cubikcentimeter A angezeigt. Davon der siebente Theil ist Eisen.

Das Eisen mit $\frac{10}{7}$ multiplicirt giebt Eisenoxyd.

Hat man 1 Gramm Eisenerz abgewogen, so giebt $\frac{A}{7M}$ das Eisen in Grammen, $\frac{100 A}{7 M}$ das Eisen in Procenten.

Sechstes Capitel.

Braunsteinanalyse.

1) Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
59) Manganhyperoxyd	$Mn O_2$	43,57	4,357 Grm.	0,04357 Grm.
60) Freier Sauerstoff	O	8	0,8 "	0,008 "

2) Eisentitre.

2 Atom Eisenoxydul zersetzen 1 Atom $Mn O_2$, also 56 Eisen = 43,57 Manganhyperoxyd.

Metallisches Eisen $\times 0,778$ = Manganhyperoxyd.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak $\frac{9}{9}$ = Manganhyperoxyd.

Die Analyse des Braunsteins ist in neuerer Zeit ein Gegenstand

von grosser Bedeutung geworden. Aus hiesiger Gegend, besonders von der Lahn, werden jedes Jahr Hunderttausende von Zentnern theils nach England exportirt, theils jetzt in die zollvereinlichen chemischen Fabriken abgesetzt. Da Coblenz ein natürlicher Stapelplatz des nassanischen Braunsteins ist, und alle Braunsteine nach Analyse verkauft werden, so laufen hier jedes Jahr mehrre hundert Muster zur quantitativen Bestimmung ein. Da dieser Gegenstand ein rein technisches Interesse hat, so sei es mir gestattet, die dabei vorkommenden Arbeiten genauer zu beschreiben. Das nächste, was zu einer Braunsteinanalyse gehört, ist das richtige Ziehen der Probe. Es ist nicht damit gethan, dass man von einem grossen Haufen hier und dort einige Stücke herausnimmt und dem Chemiker einen Sack voll solcher Stücke zuschickt. Nähme der Analytiker aus diesem Sacke ein Stück heraus, so würde er den Gehalt dieses Stückes, aber nicht den durchschnittlichen Gehalt des ganzen Haufens finden. Um dies zu erreichen wird der Haufen nach zwei sich rechtwinklig kreuzenden Richtungen mit einem Spaten durchstochen, und alle 5 oder 10 Spaten ein Spaten voll zur Seite auf einen festen Boden hingeschüttet. Diese Menge, welche selbst einen kleinen Haufen ausmacht, wird mit einem Hammer zu gleich grossen Stücken von dem Umfange einer Wallnuss zerschlagen, und diese untereinander geschaufelt. Daraus werden einige Spaten voll herausgenommen und in einem eisernen Mörser zu erbsengrossen Stücken zerschlagen, nach inniger Mischung etwa eine Handvoll davon herausgenommen und in dem gereinigten Mörser zu feinen Körnern, etwa wie Schiesspulver, zerstoßen. Gesiebt wird niemals, weil alsdann der Mulm vorzugsweise durchfallen würde. Von diesem groben Pulver erhält der Chemiker 1 oder 2 Unzen. Er hat nun zuerst eine zu wenigstens zwei Analysen mehr als genügende Menge herauszunehmen und im Achat- oder Porcellanmörser sehr fein reiben zu lassen. Hierauf kommt Alles an, denn ein Braunsteinmuster, welches gröbliche Stücke enthält, lässt sich nicht ganz aufschliessen. Es bleiben immer schwarze Körner am Boden des Glases liegen, und die Gasentwicklung mit Kleesäure hört nach langer Zeit nicht auf, oder kann durch Erwärmen wieder hervorgerufen werden. Von der ungenügenden Vertheilung des Pulvers kommen sehr viele Differenzen bei wiederholten Analysen her.

Das Pulver muss nun, da der Braunstein meist unter freiem Himmel aufbewahrt wird, getrocknet werden. Dies ist einer der streitigen Punkte zwischen dem Braunsteingrubenbesitzer und dem Chemiker. Da der Erste ein Interesse daran hat, den möglichst höchsten Procentgehalt herauszubringen, so verlangt er ein scharfes Austrocknen auf offenem Feuer, und man ist mit dieser Operation so weit gegangen, dass man den Braunstein bis fast zum Glühen erhitzt hat. Da aber der meiste Braunstein auch Manganoxydhydrat oder Manganit enthält, welcher die Formel $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ hat, worin das Wasser 10,11 Proc. ausmacht, so verliert auch dieses Oxyd sein Wasser, und der Braunstein erscheint

stärker als er ist. Verliert der Braunstein 10 Proc. Wasser durch Trocknen, so erhält der Käufer von dem Gehalte, als ihn die Analyse angiebt, nur 90 Pfund statt 100. Die hiesigen Braunsteine verlieren, wenn sie bereits das hygroskopische Wasser verloren haben, noch 7 bis 8 Proc. an Gewicht, wenn man sie in Porzellanschalen auf freiem Feuer trocknet. Es zeigt sich dabei ein eigentliches Aufwallen des Pulvers, wie beim Brennen der kohlensauren Magnesia. Offenbar ist es wider allen Fug und Recht, dem Braunstein vor der Analyse einen Wassergehalt zu entziehen, der ihm eigenthümlich ist, und der nicht von zufälligen Ereignissen wie Regen, Waschen herrührt, denn der Käufer bekommt dieses Wasser in jedem Falle zugewogen. Das sogenannte scharfe Austrocknen hat nun noch den Nachtheil, dass der so getrocknete Braunstein, in welchem durch den Verlust des Wassers alle Poren geöffnet sind, im höchsten Grade hygroskopisch ist, so dass ein sicheres Auswiegen gar nicht mehr möglich ist. Ein solcher rasch gewogener Braunstein zieht auf der Wage in wenigen Minuten so viel Wasser an, dass die Seite der Wage, wo der Braunstein liegt, zum Heruntersinken und Aufschlagen kommt, und man kann nicht wissen, wie viel er schon vor dem Einstehen der Wage angezogen hatte. Es kommt deshalb zunächst auf ein richtiges und gleichmässiges Austrocknen der Probe an.

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

100 Thle. lufttrockener Braunstein, welcher in diesem Zustande, nach der Methode des Verfassers selbst analysirt, 65,536 Proc. Mn O_2 zeigte, verloren

getrocknet bei	nach Stunden	Wasser	zeigte analysirt Proc. Mn O_2
100° C.	3	3,20	67,01
110° „	1 $\frac{1}{4}$	3,36	67,81
140° „	1 $\frac{1}{2}$	4,24	68,44
180° „	1 $\frac{1}{2}$	5,22	69,15
200° „	1	5,77	69,54
220° „	1 $\frac{1}{2}$	6,16	69,83
240—250°	Das Gewicht blieb constant.		

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

1) Die Temperatur, bei welcher der Braunstein getrocknet wird,

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

2) Der Unterschied im Hyperoxydgehalt, welchen ein bei 100° C. getrockneter Braunstein gegenüber einem bei 220 — 250° getrockneten zeigt, beträgt etwa 3 Proc. Dieser Ausspruch bedarf einer Erläuterung. Wenn die Braunsteine reines Hyperoxyd und Wasser enthalten, so würde durch den Verlust von 6 Proc. Wasser der Braunsteingehalt auch um 6 Proc. steigen. Nun enthalten aber die meisten rheinischen Braunsteine und viele andere neben dem reinen Hyperoxyd auch niedere Oxydationsstufen, z. B. Manganit von der Formel $Mn_2O_3 + H_2O$, dessen Atomgewicht 79,14 ist. Dieser Manganit kann ebenfalls, um auf Oxydul zurückzugehen, 1 Atom Sauerstoff abgeben, folglich ist 79,14 Theile Manganit = 43,57 Theilen Manganhyperoxyd, oder 100 Manganit sind = 55 Pyrolusit. Der Manganit enthält nun 10 Proc. Wasser; entzieht man dies durch Austrocknen, so bleiben 90 wasserleeres M_2O_3 = 55 Pyrolusit, also 100 wasserleeres M_2O_3 = 60,1 Pyrolusit. Man sieht also hier, dass wenn der Manganit 10 Proc. Wasser verliert, sein scheinbarer Pyrolusitgehalt nur um 5 Proc. steigt.

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

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

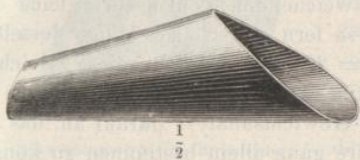
Diese Ansichten sind von Fresenius in einem zweiten Circulare an die Braunsteinverkäufer und Käufer, vom 27. Januar 1855, durch Versuche bestätigt worden. Er ging davon aus, dass der Braunstein das hygroskopisch vorhandene und durch Erwärmung verflüchtigte Wasser in der Luft wieder anziehen müsse, dagegen das chemisch gebundene Wasser nicht mehr anziehen könne, welchem Schlusse man nichts Gegründetes entgegensetzen kann. Hierbei fand er nun, dass ein bei 120° C.

getrockneter Braunstein seinen ganzen Verlust an Gewicht durch Stehen an der Luft wieder ergänzte, dagegen über 150° C. erhitzt, sich nicht mehr auf das frühere Gewicht stellte, demnach schon chemisch gebundenes Wasser verloren haben musste. Von 120° bis 150° C. war fast gar keine Gewichtsabnahme zu bemerken. Es dürfte deshalb das Austrocknen des Braunsteins bei 120° C. in Zukunft als Norm angenommen werden. Fresenius hat einen zweckmässigen Apparat angegeben, um diese Austrocknung zu bewirken. Er besteht aus einer 210^{mm} Durchmesser und 37^{mm} Dicke habenden gusseisernen Scheibe, welche 16 Pfund wiegt. Diese Scheibe kann durch Weingeist, Gas- oder Kohlenfeuer erwärmt werden. Es dürfte jedoch für eine einzelne Probe diese Austrocknung mehr Mühe und Zeitverlust veranlassen, als die Analyse selbst; aus welchem Grunde ich das stundenlange Erwärmen in dünner Schicht durch das schneller wirkende Umrühren mit der Kugel des Thermometers selbst ersetzt habe.

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

Ich ziehe es deshalb vor, den Braunstein auf einer guten Wage schnell

Fig. 88.



Wägeschiffchen.

und in einem Schiffchen aus Messingblech abzuwägen. Dasselbe ist ein schief abgestutzter hohler Kegel vom dünnsten glänzenden Messingblech, und wiegt, in einem besonderen Falle, 61½ Grm. Vermöge seiner Gestalt kann man die darin liegende pulverförmige Probe leicht in

das Zersetzungsgläschen bringen ohne dass etwas von dem Pulver an den Wänden hängen bleibt.

Das spitze offene Ende, durch welches die Probe entleert wird, hat einen Durchmesser von ungefähr 10^{mm}; und ist also eng genug, um in jedes Glas einzugehen. Die kegelförmige Gestalt des Schiffchens bedingt, dass die Oeffnung immer in die Mitte des Halses der Flasche kommt. Während des Wägens auf einer mit einer guten Arretirung versehenen Wage ist die Gewichtszunahme nicht bemerkbar, denn nach

geschehenem Entstehen der Zunge, bleibt die Wage noch eine Zeitlang stehen. Erst nach einigen Minuten senkt sich die Schale, auf welcher das Pulver liegt. Das genaue Abwägen geschieht mittelst eines sehr dünnen langstieligen Löffelchens aus Messing oder Argentan. Dieses Abwägen geht jeder Analyse voran, und wir hätten nun auf die eigentliche Analyse selbst zu kommen.

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

Bekanntlich zersetzt sich das Manganhyperoxyd (Mn O_2) mit Klee- säure ($\text{C}_2 \text{O}_3 + 3 \text{ Aq}$) in der Art, dass 1 Atom Klee- säure aus dem Manganhyperoxyd 1 Atom Sauerstoff aufnimmt und in 2 Atom Kohlen- säure sich verwandelt, während das Hyperoxyd in Manganoxydul (Mn O) übergeht. Ein Zusatz von Schwefelsäure verhindert, dass sich klee- saures Manganoxydul bildet, in welchem Falle man nur eine grössere Menge Klee- säure anwenden müsste, und bewirkt, dass die Zersetzung lebhafter vor sich gehe und sich rascher vollende. Da das Atom des Mangans 27,57 ist, so wiegt ein Atom Hyperoxyd $27,57 + 16 = 43,57$, und diese erzeugen 2 Atom Kohlensäure, welche 44 wiegen. Es ist also ganz nahe das Gewicht der entweichenden Kohlensäure gleich dem des zerstörten Hyperoxydes, und in so fern ein scharfes Maass desselben. Als man das Atom des Mangans = 28 annahm, war diese Gleichheit vollständig, indem nun Mn O_2 und 2 CO_2 gleichviel, nämlich 44 wogen. Es kommt deshalb bei der Gewichtsanalyse darauf an, das Ge- wicht der entweichenden Kohlensäure ganz allein bestimmen zu können.

Zu diesem Zwecke muss das entweichende kohlen- saure Gas voll- kommen ausgetrocknet werden. Dies geschieht in dem Fresenius- Will'schen Apparat durch Schwefelsäure, welche in dem einen der beiden Gläser enthalten ist. Ich habe jedoch gefunden, dass bei stür- mischer Entwicklung und starker Erhitzung der Flüssigkeit oft sichtbare Wasserdämpfe aus dem Apparat entweichen, welche durch das einmalige Durchstreichen durch eine nicht sehr hohe Schicht Säure, durchaus nicht entwässert waren. Ich hatte deshalb lange Zeit auf der Schwefelsäure- flasche noch ein kleines Chlorcalciumrohr angebracht, wodurch der Ap- parat dann noch etwas schwerer wurde. Da dies jedoch hinderlich war,

und der Apparat zu viel Raum einnahm, so habe ich zuletzt die hier beschriebene Modification eingeführt und bewährt gefunden.

Wägt man 2,97 Grm. Braunstein ab, so würden diese, wenn sie rein waren 3,00 Grm. Kohlensäure entwickeln. 300 Centigramme würden also 100 Proc. vorstellen, es sind demnach die Zahl der Centigramme Kohlensäure, durch 3 dividirt, gleich den Procenten an reinem Hyperoxyd.

Sobald die erste Portion Braunstein von 2,97 Grm. abgewogen ist, werfe man sie aus dem Schiffchen (Fig. 88) in die Flasche des Apparats Fig. 89, und wäge sogleich eine neue ab, die man zur Wiederholung im Schiffchen selbst lässt oder auf Glanzpapier absetzt. Man gebe dann etwa 30 — 40 CC. Wasser in die Flasche und giesse durch die mit Bimssteinstücken gefüllte Röhre 4 bis 5 CC. concentrirte Schwefelsäure, wenn diese bereits mit Schwefelsäure getränkt sind. Es fließt deshalb eine gleiche Menge Schwefelsäure in die Flasche ab, und

Fig. 89.



Gewichtsanalyse von Braunstein.

die Bimssteinstücke sind vor jeder Operation mit unverdünnter Schwefelsäure getränkt. Wären etwa kohlensaure Erden in dem Braunstein enthalten, so werden diese durch die Schwefelsäure und die durch sie verursachte Erwärmung zer setzt und die Kohlensäure ausgetrieben. Es ist dies ein wesentlicher Vorzug meiner Methode, dass sie den Fehler der kohlensauren Erden in jedem Falle und ohne besondere Prüfung beseitigt, während bei der reinen Fresenius'-Will'schen Methode nur neutrales klee saures Kali oder Natron zum Braunstein kommen, die kohlensauren Erden also gar nicht bemerkt, und wenn sie nicht vorher entfernt werden, als Hyperoxyd in das Resultat eingehen. Ich sauge nun die Flasche einmal leicht aus, für den Fall, dass sich Kohlensäure aus Erdsalzen entwickelt hätte. Zu diesem Zwecke ist eine Glasröhre durch den Stopfen angebracht, welche oben mit einem kleinen Stückchen einer vulcanisirten Kautschukröhre endigt, welches Röhrechen selbst mit einem Holzpflockchen geschlossen wird. Dieser Schluss ist hermetisch und dem Wachspfropf bei Weitem vor zu ziehen. Diese Röhre reicht bis dicht über die Flüssigkeit oder auch hinein, wenn man will. Man entfernt den Holzpflock und saugt an der seitlich gebogenen Spitze des Austrocknungsrohrs. Man setzt das Holzpflockchen wieder auf, und bringt den Apparat auf die Wage. Daneben stellt man ein kleines oben enger werdendes Becherrchen von Messingblech

oder ein Stück einer Glasröhre, an die man, wenn der Boden geschmolzen ist, auf einem Ziegelsteine einen flachen Boden anstösst. In dieses Becherchen kommt die nöthige Menge krystallisirter Kleesäure. Da 1 Atom Manganhyperoxyd (= 43,57) gerade 1 Atom krystallisirte Kleesäure (= 63) zersetzt, so würden die nahezu 3 Grm. Braunstein, wenn sie reines Hyperoxyd wären, 4,3 Grm. Kleesäure erfordern. Da die meisten Braunsteine nicht weit von 60 Proc. Manganhyperoxyd kommen, so wägt man einmal 4 Grm. Kleesäure ab, schüttet sie in das Becherchen und macht sich eine Marke daran, oder schneidet den Rand, wenn es von Messing ist, so weit ab, dass es von den 4 Grm. Kleesäure gefüllt wird. Man hat alsdann ein bequemes Maass einer in jedem Falle mehr als genügenden Menge Kleesäure, worauf es doch ankommt. Dieses mit Kleesäure gefüllte Becherchen setzt man neben den Apparat, Fig. 87, auf die Wage und tarirt genau ab. Alsdann nimmt man den Apparat herunter, öffnet ihn mit der linken Hand, wirft mit der rechten den Inhalt des Becherchens in die Flasche, verschliesst dieselbe sogleich mit dem Kork und bringt das Becherchen, selbst mit einigen Resten Kleesäure, auf die Wage zurück.

Es beginnt nun sogleich eine lebhafte Gasentwicklung und die schwarze Probe des Gemenges geht ins Braune über und wird zuletzt rein braun. Am Boden der Flasche sieht man, ob noch unzersetzte Braunsteinkörnchen vorhanden sind. Man erwärmt, wenn die freiwillige Entwicklung nachgelassen hat, den Apparat auf einer kleinen Spiritusflamme, wodurch sogleich wieder Gasentwicklung eingeleitet wird. Diese Erwärmung ist nicht zu versäumen, da bei der ersten Operation oft 4 bis 6 Proc. Braunstein unzersetzt bleiben. Man setzt die Erwärmung so lange fort, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet, was man sehr leicht von einem anfangenden Kochen unterscheiden kann. Damit bei dieser Operation der Kork keine Feuchtigkeit verliere, tränke ich ihn vorher mit geschmolzenem gelben Wachse, mit etwas Talg, was noch nebenbei den Vortheil hat, den Kork gegen die unvermeidliche Berührung mit Schwefelsäure zu schützen. Wenn die Zersetzung vollständig stattgefunden hat, was man an der ganz ruhigen Oberfläche der Flüssigkeit und dem rothen Ansehen der Bodenfläche erkennt, so saugt man die Luft aus, indem man vorher den Holzpfropf entfernt hat. Es wird dadurch die Kohlensäure, die in dem Luftraume enthalten ist, entfernt, und durch atmosphärische Luft, wie sie vor dem Versuche war, ersetzt. Ohne dieses Aussaugen macht man, je nach der Grösse des Apparats, einen Fehler von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Proc. zu wenig. Man lässt nun den Apparat erkalten und bestimmt den Gewichtsverlust aufs Genaueste. Die erhaltene Zahl durch 3 dividirt und das Comma um 2 Stellen zur Rechten gesetzt, giebt unmittelbar den Procentgehalt an reinem Manganhyperoxyd.

Es ist dies, nach meiner Erfahrung, die leichteste und sicherste Form der Gewichtsanalyse des Braunsteins. Der Apparat ist sehr leicht und

gerade stehend, die Absorption des Wassers durch die in den Bimssteinstücken enthaltene Schwefelsäure, welche vor jedem Versuche in denselben Zustand gesetzt wird, sehr vollständig. Chlorcalciumröhren genügen nicht, indem sie bei der Feuchtigkeit des heissen Gases leicht verwässern, und nur mühsam wieder in den *status quo ante* gebracht werden können. Die künstlichen, sehr leichten, aus einem Stücke geblasenen Glasapparate haben gar keinen praktischen Werth, weil man zwischen zwei Versuchen die entwässernde Schwefelsäure ausgiessen muss, um das untere Gefäss von dem übrigbleibenden Grand reinigen zu können. Dieses Ausgiessen der Schwefelsäure und Abputzen der Hälse ist eine so heillose Arbeit, dass man diese Apparate sehr bald wieder zur Seite legt. Wenn ein solcher Apparat wirklich förderlich soll angewendet werden können, so muss man 8 bis 10 Analysen mit demselben hintereinander machen können, ohne an ihm etwas wesentliches, als das Reinigen, vornehmen zu müssen, und dies bedingt immer, dass die Entwicklungsflasche leicht von dem übrigen Zubehör getrennt werden könne.

Von den übrigen Gewichtsanalysen, welche für den Braunstein empfohlen worden sind, ist die nach Fuchs mit metallischem Kupfer zu langsam fördernd, wenn auch sonst genau; jene mit Bestimmung des Gewichtsverlustes durch Glühen wegen der nöthigen Wasserbestimmung und der vielen Wägungen ganz unbrauchbar, wozu noch kommt, dass von einer sehr kleinen Zahl aufs Grosse geschlossen wird, jeder Fehler also bedeutend multiplicirt wird.

Die Braunsteinanalyse ist jedoch auch nach der beschriebenen Gewichtsmethode keine von den schärfsten analytischen Operationen. Die Gründe dieser Behauptung sind die, dass der Braunstein ein pulverförmiger Körper ist, dessen vollständige Aufschliessung von seiner Vertheilung wesentlich abhängt, dass er neben dem hygroskopischen Wasser häufig chemisch gebundenes enthält, welches leicht bei zu starker Erhitzung zum Theil mit jenem entweichen kann, und dass die harten Sorten desselben erst bei längerer Erwärmung sich vollständig aufschliessen, wobei der Apparat leicht Veränderungen im Gewicht erleiden kann. Der Gebrauch solcher Apparate, welche äusserlich grosse Glasflaschen darbieten, ist bei Wägungen immer misslich, wie ich schon bei der Kohlensäurebestimmung gezeigt habe. Gerade dieser Umstand ist ein wesentlicher Vorzug der Maassanalyse, dass eine Menge solcher störender Nebenumstände und Zufälligkeiten wegfallen. Ich hatte deshalb meine Bemühung schon lange auf die Anwendung eines passenden Titirverfahrens gerichtet, konnte aber bei Prüfung der verschiedenen vorgeschlagenen Methode lange nicht zum Entschlusse kommen, weil sie mir alle etwas zu wünschen übrig liessen. Ich hatte mich darauf für die Anwendung der Kleesäure und des Chamäleons entschieden und dabei gleichbleibende Resultate erhalten. Die Zersetzung des Braunsteins geschieht durch bestimmte Mengen Kleesäure, und der nicht zersetzte

Theil der Kleesäure wird, nach Hempel, mit Chamäleon bestimmt.

Die Analyse.

Es dient dazu dieselbe Lösung der Kleesäure, welche in der Alkalimetrie angewendet wird, nämlich 1 Atom = 63 Grm. krystallisirte Kleesäure aufs Litre. Da sich Kleesäure und Manganhyperoxyd zu gleichen Atomen zersetzen, so stellt 1 CC. verbrauchte Normalkleesäure genau $\frac{1}{1000}$ Atom Manganhyperoxyd in Grammen dar. Auf 100 CC. Normalkleesäure, welche 6,3 Grm. enthalten, würde genau $\frac{1}{10}$ Atom Manganhyperoxyd = 4,357 Grm. kommen, und beide sich vollständig zersetzen. Wenn demnach die verbrauchten CC. Normalkleesäure direct Procente von MnO_2 vorstellen sollen, so muss man von der Braunsteinprobe 4,357 Grm. abwägen. Allein zu einer guten Analyse ist auch die Hälfte dieses Gewichtes oder 2,178 Grm. Braunstein hinreichend, und man hat dann nur die verbrauchten CC. Normalkleesäure doppelt zu nehmen, um die Procente zu erhalten. Die Operation führt sich alsdann in der folgenden Art aus.

Man wägt genau 2,178 Grm. des getrockneten feingepulverten Braunsteins ab und bringt ihn in eine passende Kochflasche, lässt aus der Quetschhahnbürette ungefähr 30 CC. Normalkleesäure zufließen,

Fig. 90.



Schwefelsäureflasche.

und giebt dann mit einer Pipette 4—5 CC. concentrirte Schwefelsäure hinzu. Die Flasche bedeckt man lose mit einem Uhrglase oder Trichter und lässt das kohlensaure Gas feucht entweichen. Wenn die freiwillige Gasentwicklung bei öfterem Umschütteln nachlässt, bringt man sie durch Erwärmung wieder hervor und sieht, ob noch unzersetzter Braunstein am Boden liegt. In diesem Falle lässt man noch fernere 5 oder 10 CC. Normalkleesäure aus derselben Bürette hinzufliessen. Nimmt man von vorn herein sogleich 50 CC. Normalkleesäure, so hat

man, da diese 100 Proc. vorstellen, in jedem Falle genug. Nur muss man dann bei schwachen Braunsteinsorten unnöthig viel Kleesäure mit dem Chamäleon abmessen. Wenn die Gasentwicklung in der Wärme nachgelassen hat, giesst man mit befettetem Rande die trübe Flüssigkeit in ein 300 CC. haltendes Glas ab, giebt auf den Rest noch 2 bis 3 CC. Normalkleesäure und etwas Schwefelsäure, und erwärmt wieder, wobei

sich dann bei reinen Flüssigkeiten und grösserem Schwefelsäuregehalt noch einmal Gasentwicklung einstellt, welche in der ganzen Masse nicht mehr zu erregen war. In dieser Art wird der Braunstein vollständig aufgeschlossen. Die Kleesäure hat vor anderen Reductionsmitteln, wie Eisenvitriol, Zinnchlorür, den wesentlichen Vorzug, dass ihr Zersetzungsproduct gasförmig ist, wodurch es möglich wird, an dem Aufsteigen der Blasen die letzten Spuren der Entwicklung und die Vollendung der Aufschliessung zu erkennen. Sie hat aber auch noch den grossen Vortheil, dass sie gegen atmosphärischen Sauerstoff nicht empfindlich ist, wie das Eisen- und Zinnsalz, und dass fortgesetzte Erwärmung und längeres Stehen an der Luft die Resultate nicht ändert, was bei jenen wohl der Fall ist. Man kann eine angefangene Arbeit beliebig lange stehen lassen und mit demselben Resultate zuletzt beendigen.

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

Wenn eine manganoxydulhaltige Flüssigkeit, wie die vorliegende, mit Chamäleon, welches immer alkalisch ist, versetzt wird, so entsteht bald ein brauner Niederschlag oder eine Trübung, welche alles genaue Beobachten der Farbe verhindert. Dies kann nur durch eine bedeutende Verdünnung und einen starken Säuregehalt (Schwefel- oder Salzsäure) verhindert werden. Die Verdünnung und Ansäuerung ist erst dann genügend, wenn die ersten Tropfen Chamäleonflüssigkeit die Flüssigkeit rein rosenroth färben. Es ist zu bemerken, dass ein zu starker Gehalt von Salzsäure und bedeutende Erwärmung der Flüssigkeit zu Chlorentwicklung Veranlassung geben kann, was natürlich zu vermeiden ist. Da das Chamäleon von seiner Bereitung her Chlorkalium enthält, so schützt auch die Anwendung von reiner Schwefelsäure nicht gegen die Wirkung der Salzsäure. Man wird deshalb immer auch die Nase zu Hilfe nehmen und die Operation nur dann für gut halten, wenn keine

Spur Chlor bemerkt worden ist, was übrigens sehr leicht zu treffen ist. Die ersten Tropfen Chamäleon färben die Flüssigkeit lebhaft roth, und diese Farbe bleibt eine zeitlang stehen. Sobald sie aber verschwindet, giebt man gleich Chamäleon nach, und nun nimmt das Verschwinden der Farbe an Schnelligkeit so zu, dass man fast beständig unter fortwährendem Umschütteln zutropfeln kann. Die anfänglich rein rosenrothe Färbung der Flüssigkeit geht bei concentrirten Flüssigkeiten anfänglich durch braunroth in braun, dann in gelbbraun, dann in gelb und endlich ins Farblose über. Gegen Ende, wo die Farbe aus rosenroth unmittelbar ins Farblose geht, giebt man das Chamäleon nur tropfenweise zu, wenn die vorherige Farbe bereits verschwunden ist. Auf einmal aber verschwindet die Farbe nicht mehr, und ein leicht rosenrother Stich bleibt fest stehen. Hat er in dieser Periode der Operation nur eine halbe Minute gestanden, so ist die Arbeit als vollendet anzusehen, selbst wenn dieser Stich nach längerer Zeit verschwindet. Man notirt die verbrauchten CC. Chamäleon, und kann nun mit noch 100 CC. der Flüssigkeit dieselbe Bestimmung wiederholen. Sie stimmt damit immer auf $\frac{1}{10}$ CC., wenn nicht überstürzt worden ist. Die ganze Menge der Flüssigkeit (= 300 CC.) würde das Dreifache der zu 100 CC. verbrauchten Chamäleonmenge erfordert haben. Das Chamäleon selbst ist aber vorher auf die Normalkleesäure titirt.

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

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

Dies Verfahren giebt sehr übereinstimmende Resultate. Die einzige Fehlerquelle, wenn man richtig getheilte Gefässe und Büretten hat, läge in der Unreinheit der Kleesäure. Vergleicht man, mit demselben Braunstein arbeitend, diese Methode mit der Fresenius-Will'schen, so kommen oft Differenzen von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. positiver und negativer Natur heraus. Diese finden darin ihre Erklärung, dass bei der Wägungsanalyse die Aufschliessung in einer Operation stattfinden muss, weil man keine neue Kleesäure hinzubringen kann; bei der Maassanalyse kann man vollständig aufschliessen. In diesem Falle giebt die Maassanalyse einen Ueberschuss.

Hat man bei der Gewichtsanalyse, um die Aufschliessung zu befördern, lange Zeit erhitzt, dass vielleicht Wasser entwichen oder der Kork ausgetrocknet ist, oder hat man zu warm ausgewogen, so giebt die Gewichtsanalyse einen kleinen Ueberschuss. Was für die Maassanalyse spricht, ist der Umstand, dass sie bei gutem Aufschliessen bei verschie-

denen Operationen mit sich selbst übereinstimmende Resultate giebt, dass sie von dem Einflusse eines Verlustes an Wasser oder zu heissem Auswägen ganz unabhängig ist.

Beispiele. Titre: 1 CC. Chamäleon = 0,1846 CC. Normalkleesäure.

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

Die erste Portion erhielt 50 CC. Normalkleesäure und eine genügende Menge Schwefelsäure. Nach der Aufschliessung war die Flüssigkeit weisslich trüb. Sie bedurfte keiner Filtration. Sie wurde zu 300 CC. verdünnt, und $\frac{1}{3}$ davon oder 100 CC. abgemessen. Sie erhielten 5,8 CC. Chamäleon; das zweite Drittel erhielt 5,7 CC.; das Mittel 5,75 CC. Diese dreimal genommen geben 17,25 CC. Chamäleon im Ganzen. Nach dem obigen Titre des Chamäleons stellen diese 17,25 CC. Chamäleon 3,184 CC. Normalkleesäure vor. Diese von 50 abgezogen, lassen 46,816 CC.; und diese zweimal genommen, geben 93,6 Proc. Mn O₂.

Die zweite Portion wurde in dem Apparate Fig. 87 nach der oben beschriebenen Methode zersetzt, und der Gewichtsverlust zu 2,046 Grm. bestimmt.

Da 44 Kohlensäure = 43,57 Manganhyperoxyd sind, so stellen die 2,046 Grm. CO₂ 2,026 Grm. Mn O₂ vor, und da diese in 2,178 Grm. enthalten waren, so sind sie $\frac{2,026 : 100}{2,178} = 93$ Proc. Differenz gegen

die Maassanalyse = 0,6 Proc.

2) Wad.

- a) 2,178 Grm. Wadpulver erhielten in 2 Portionen 39 CC. Normalkleesäure. $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit bedurfte 3,6 CC. Chamäleon; die ganze Menge also 10,8 CC. Diese sind gleich 1,9937 CC. Normalkleesäure. Diese von 39 abgezogen, lassen 37,0063, und diese mit 2 multiplicirt, geben 74,0126 Proc.
- b) 2,178 Grm. desselben Wad erhielten 38,8 CC. Normalkleesäure. Auf $\frac{1}{3}$ der Flüssigkeit wurden 3,7 CC. Chamäleon verbraucht. Nach denselben Daten berechnet 73,502 Proc.
- c) 2,178 Grm. desselben Wad erhielten 38 CC. Normalkleesäure. Es wurde reine Salzsäure zugesetzt, während in a und b Schwefelsäure angewendet wurde.

Im ganzen Chamäleon 6,9 CC. = 1,2737 CC. Kleesäure. Diese von 38 abgezogen, lassen 36,7263, und diese verdoppelt, geben 73,4526 Proc.

- d) 1 Grm. Wad erhielt 20 CC. Normalkleesäure. Chamäleon im Ganzen 16 CC. = 2,953 CC. Normalkleesäure. Diese von 20 abgezogen, lassen 17,047 CC. Normalkleesäure. Diese nach der Tabelle berechnet, sind gleich 0,74273 Grm. = 74,273 Proc. Mn O₂.

- e) 1 Grm. Wad erhielt 20 CC. Normalkleesäure und 16,2 CC Chamäleon = 74,11 Proc.
- f) $\frac{1}{2}$ Grm. Wad erhielt 10 CC. Normalkleesäure und 8 CC. Chamäleon = 74,271 Proc.
- g) $\frac{1}{2}$ Grm. Wad erhielt 10 CC. Normalkleesäure und 8 CC. Chamäleon = 74,271 Proc. Mittel aus den sieben Analysen 73,98 Proc.

Ich habe absichtlich sämtliche sieben mit einem und demselben Wad vorgenommenen Analysen mit drei verschiedenen Mengen des Pulvers mitgetheilt, um den Grad der Uebereinstimmung zu zeigen. Die grösste Differenz beträgt 0,5 Proc.

Sehr anzuerkennen ist die Gleichheit der Resultate bei Mengen, die um das Vierfache verschieden sind. Bei der Kohlensäureverlustanalyse sind bei kleinen Mengen angewendeter Substanz die Wirkungen der hygroskopischen Feuchtigkeit der Gefässe und des möglichen Wasserverlustes meist grösser als bei ansehnlicheren Mengen, was allerdings in einem subjectiven Mangel der Methode liegt.

3) Aus dem Chamäleon hatte sich im Laufe der Zeit ein brauner krystallinischer Absatz gebildet. Derselbe wurde erst durch decantiren ausgewaschen, dann auf dem Filtrum vollends ausgewaschen und getrocknet. Zum Abwägen wurde er eine Nacht lang mit Chlorecalcium unter eine Glocke gesetzt.

1 Grm. dieses Pulvers wurde mit 15,5 CC. Normalkleesäure und Schwefelsäure erhitzt, wobei es sich vollständig löste. Die überschüssige Kleesäure wurde durch Chamäleon bestimmt, und von diesem 4,8 CC. verbraucht. Diese sind = 0,886 CC. Normalkleesäure. Diese von 15,5 CC. abgezogen, lassen 14,614 CC. Normalkleesäure als verbraucht.

1 Grm. desselben Pulvers wurde bis zu 180° C. erhitzt, und verlor dabei 0,115 Grm. an Gewicht. Der Rest erhielt 15 CC. Normalkleesäure und dagegen 2,9 CC. Chamäleon. Es sind also nach Reduction 14,464 Normalkleesäure zersetzt worden. Da die erhitzte Menge ebensoviel Kleesäure zerstörte als die nicht erhitzte, so war durch das Erhitzen bis 180 C. kein Sauerstoff ausgetrieben worden, und die 0,115 Grm. Verlust sind als Wasser in Anschlag zu bringen.

1 Grm. desselben Pulvers wurde in einem Platintiegel längere Zeit stark erhitzt, so dass sich das Oxyd-Oxydul (Mn_3O_4) bilden musste. Der Gewichtsverlust betrug 0,183 Grm. Der Rückstand wog also 0,817 Grm.

Um eine Mangansauerstoffverbindung ihrer Zusammensetzung nach ganz zu erkennen, muss man das darin enthaltene Metall, und den freien Sauerstoff, d. h. denjenigen, der über die Zusammensetzung des Oxyduls geht, kennen. Zu dieser Kenntniss haben wir hier die nöthigen Daten.

Der freie Sauerstoff ergibt sich aus der zerstörten Kleesäure, und der Metallgehalt durch Berechnung aus dem geglühten Reste.

Jedes stark geglühte Manganoxyd wird zuletzt als Oxyd-Oxydul, Mn_3O_4 , übrig bleiben.

Diese Verbindung, deren Atomgewicht 114,71 ist, enthält 3 Atom = 82,71 Mangan, oder 72,103 Proc.

Berechnen wir dies auf den Rest von 0,817 Grm., so enthält derselbe 0,589 Grm. Manganmetall.

Diese verbinden sich, um Oxydul zu bilden, mit 0,171 Grm. Sauerstoff nach dem Verhalten 27,57 : 8.

Jedes CC. zersetzter Kleesäure zeigt $\frac{1}{1000}$ Atom = 0,008 Grm. freien Sauerstoff an; obige 14,54 CC. Normalkleesäure zeigen also 0,11632 Grm. freien Sauerstoff an, der über die Zusammensetzung des Oxyduls hinausgeht. Wir haben also gefunden 0,589 Grm. Manganmetall, 0,28732 Grm. Sauerstoff, 0,115 Grm. Wasser.

Dividiren wir diese Zahlen durch ihre relative Atomgewichte 27,57, 8 und 9, so erhalten wir die Quotienten

$$\text{Mn} = 0,021 \text{ At.}, \text{O} = 0,0359 \text{ At.}, \text{H} = 0,0128 \text{ At.}$$

Es ergibt sich daraus ersichtlich die Formel: $\text{Mn}_2 \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$, welche mit dem Manganit oder Manganoxydhydrat übereinkommt. Addiren wir die erhaltenen Bestandtheile, so geben sie 0,99132 statt der angewendeten 1,000 Grm.

Wenn eine Mangansauerstoffverbindung keine andere feuerbeständige Stoffe enthält, so ist starkes Glühen die einfachste Methode, den Gehalt an Metall zu finden. Wäre dies aber nicht der Fall, so müsste man das Manganoxyd in irgend einer Form analytisch trennen und dann das Gewicht des geglühten Restes bestimmen, oder das Mangan mit Chlorkalklösung als Hyperoxyd fällen und mit Kleesäure titriren, wie in der Braunsteinanalyse.

Es ist noch zu bemerken, dass sich der freie Sauerstoff bei eisenfreien Manganoxiden, nach Streng, auch durch Zinnchlorür und saures chromsaures Kali, oder, nach Bunsen, durch Destillation mit Salzsäure, Auffangen des Chlors in Jodkalium und Titriren mit schwefliger Säure und Jodlösung, oder, nach mir, durch Destillation mit Salzsäure, Auffangen des Chlors in arsenigsaurem Natron und Titriren mit Jodlösung bestimmen lässt. Alle diese Methoden sind weder expediter noch sicherer, als die mit Kleesäure. Bei schwer aufschliessbaren Braunsteinen sind die langen Erhitzungen mit oxydablen Stoffen einem Fehler unterworfen, den die Kleesäure niemals hat, da nämlich auch der Sauerstoff der Luft sich einmengt.

4) Ein Hartmangan (Psilomelan) aus Ilmenau. Dasselbe war sehr schwer zu pulvern und noch schwerer aufzuschliessen. Da es stundenlanges Kochen mit der Kleesäure verlangt, so ist es durch die Fresenius-Will'sche Methode gar nicht zu analysiren.

1 Grm. Hartmangan erhielt 30 CC. Normalkleesäure und rückwärts

64 CC. Chamäleon. *) Diese sind gleich 14,545 CC. Normalkleesäure. Ziehen wir diese von 30 CC. ab, so bleiben 15,455 CC. Normalkleesäure als zersetzt. Diese sind gleich 0,67414 Grm. $Mn O_2$. Resultat 67,414 Proc. reines Manganhyperoxyd.

$\frac{1}{20}$ Atom desselben Hartmangans = 2,178 Grm. erhielten 35 CC. Normalkleesäure und 6,6 CC. Chamäleon. Diese sind gleich 1,496 CC. Normalkleesäure; diese, abgezogen von 35, lassen 33,504 CC. Diese verdoppelt, weil wir nur $\frac{1}{20}$ Atom genommen haben, geben 0,67008 Grm. = 67,008 Proc. reines Manganhyperoxyd. Bei einem so hartnäckig der Lösung widerstehenden Körper musste ich mich mit dieser Uebereinstimmung beruhigen.

5) Das einzige feuerbeständige Oxyd des Mangans ist das Manganoxyd-Oxydul, $Mn_3 O_4$.

Beim Glühen geben 3 Atom kohlensaures Manganoxydul 1 Atom Manganoxydoxydul, oder 172,71 kohlensaures Manganoxydul geben 114,71 Oxydoxydul. Dies beträgt 66,4 Proc. vom kohlensauren Salz.

2 Grm. scharf getrocknetes kohlensaures Manganoxydul wurden im offenen Platintiegel geglüht, wobei ein deutliches Verglimmen beobachtet wurde, wenn die glühenden Stücke vom Boden durch Rühren an die Oberfläche kamen. Die über Chlorcalcium erkaltete Masse wog 1,333 Grm. = 66,67 Procent, nahe übereinstimmend mit der obigen Berechnung.

Dieses Oxyd ($Mn_3 O_4$) enthält 1 Atom freien Sauerstoff, wenn es in Oxydul übergehen soll, oder 6,974 Proc., nämlich 8 in 114,71. Es wurden 0,5 Grm. dieses Oxydes mit 2 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak und Schwefelsäure im Mörser bis zur völligen Auflösung zerrieben, dann verdünnt und mit Chamäleon (1 Grm. des Eisendoppelsalzes = 21 CC. Chamäleon) austitirt. Es wurden 1,45 CC. davon gebraucht. 2 Grm. des Doppelsalzes hätten 42 CC. gebraucht, davon gehen 1,45 CC. ab, bleiben 40,55 CC., welche = 1,931 Grm. des Doppelsalzes sind.

Da nun 2 Atome des Doppelsalzes 1 Atom Sauerstoff aufnehmen können, so sind 392 Grm. desselben = 8 Sauerstoff, also 1,931 Grm. = 0,039408 Grm. Sauerstoff = 7,8816 Proc.

Derselbe Versuch, mit 0,5 Grm. $Mn_3 O_4$ wiederholt, gab an freiem Sauerstoff 0,003875 Grm. = 7,750 Proc.

Beide Analysen geben etwas mehr Sauerstoff als die Berechnung, was darauf hindeuten scheint, dass dieses Oxyd kleine Mengen einer höheren Oxydationsstufe enthält.

Es war von Interesse, bei diesem Körper auch die Kleesäuremethode zu versuchen, 0,5 Grm. $Mn_3 O_4$ wurde mit 0,3 Grm. krystallisirter Kleesäure und Schwefelsäure erhitzt, bis die Flüssigkeit wasserhell gewor-

*) Dessen Titre war: 1 CC. = 0,227 CC. Normalkleesäure.

den war und keine Körnchen des Oxydes mehr sichtbar wurden. Es wurden rückwärts 2,7 CC. Chamäleon gebraucht.

0,3 Grm. krystallisirte Kleesäure, direct probirt, waren = 42,07 CC. Chamäleon; davon gehen ab 2,7 CC.; es bleiben also 39,37 CC. Chamäleon und diese sind nach dem eben genannten Titre = 0,2807 Grm. Kleesäure.

Da ein Atom Kleesäure, 1 Atom Sauerstoff aufnimmt, so sind 63 Kleesäure = 8 Sauerstoff, folglich 0,2807 Grm. Kleesäure = 0,0356 Grm. = 7,12 Proc. freien Sauerstoff.

Es gab hier die Eisenanalyse einen grösseren Sauerstoffgehalt, d. h. sie war entfernter von der Wahrheit geblieben. Es liegt dies darin, dass aller während der Operation aus der Luft aufgenommene Sauerstoff unvermeidlich dem Manganoxyd beigelegt wird. Ich muss hier der Kleesäureanalyse bei der Sauerstoffbestimmung der Manganoxyde einen Vorzug einräumen. Es ist für den Arbeitenden ungemein beruhigend, zu wissen, dass der Sauerstoff der Luft bei langsamerem Arbeiten und stärkerem Erhitzen ihm nicht schade. Finden sich feste Körnchen auf dem Boden des Gefässes, die sich langsam auflösen oder gar nicht vertheilen, so ist die Eisenanalyse verloren, bei der Kleesäureanalyse kann man es ruhig abwarten.

Ich gebe der eben beschriebenen Maassanalyse des Braunsteins vor allen anderen bis jetzt bekannt gewordenen den Vorzug und mache nur eine Ausnahme zu Gunsten der Eisenanalyse mit dem von mir eingeführten schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniak. Es sind noch viele andere Methoden in Vorschlag und Anwendung gebracht worden, welche, mit Sorgfalt angewendet, zu guten Resultaten führen können. Die Kleesäuremethode hat den unschätzbaren Vorzug, dass eine längere und kürzere Zeit der Arbeit keinen Unterschied im Resultate giebt, weil die Kleesäure von freiem Sauerstoffe nicht oxydirt wird. Bei den übrigen Titirmethoden wird der Braunstein ebenfalls durch einen reducirenden Körper zersetzt, und der Ueberschuss desselben durch ein Oxydationsmittel von bekanntem Titre bestimmt. Da aber der Braunstein ein fester Körper ist, der sich je nach seiner Cohäsion mehr oder minder schwer auflöst, so gehört auch eine ganz ungleiche Zeit der Digestion zu dessen Aufschliessung. Hier kann sich nun der Chemiker von Profession durch eine Atmosphäre von kohlen saurem Gas gegen Oxydation schützen, der Techniker und Hüttenmann aber nicht.

Die Eisenanalyse.

Ein sehr gebräuchliches Reductionsmittel des Braunsteins in saurer Lösung ist das Eisen im Zustande von Oxydul. Indem der Braunstein mit der zugesetzten Salzsäure Chlor bildet, wird das Eisenoxydul durch dieses in Oxyd oder, was dasselbe bedeutet, in Chlorid verwandelt. Der Ueberschuss des Eisenoxyduls wird mit Chamäleon gemessen. So lange Eisenoxydul vorhanden ist, wird nicht die kleinste Menge Chlor in Frei-

heit gesetzt. Die Digestion geschieht meistens in lufthaltigen Gefässen und bei dieser Gelegenheit oxydirt sich ein Theil Eisen. Wenn auch das Eisen in stark saurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht so leicht Sauerstoff aufnimmt, so geschieht dies dennoch bei höherer Temperatur sehr rasch. Ich habe oft bemerkt, dass heisse, eben bereitete und ganz farblose Eisenlösungen beim Wegnehmen des Kautschukventils nach wenigen Secunden eine gelbe Farbe zeigten. Das Eisen wird in vier verschiedenen Formen angewendet, um ein bestimmtes Gewicht Oxydul zu erhalten: 1) man löst eine gewogene Menge Eisendraht eben vor dem Versuche auf; 2) man wägt eine bestimmte Menge reinen Eisenvitriol ab; 3) man misst eine bestimmte Menge einer vorhandenen titrirten Eisenvitriollösung ab; 4) man wägt eine bestimmte Menge Eisendoppelsalz ab.

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

Das Abwägen von Eisenvitriol ist bei Weitem leichter. Bei vielen Analysen von Eisenvitriol habe ich immer etwas zu wenig gegen das Atomgewicht erhalten. Ich schreibe dies der zwischen den Krystallplatten vorhandenen Mutterlauge zu. Ein ganz trockener säurefreier Eisenvitriol oxydirt sich leider zu leicht und wird in den Gefässen gelb, zuweilen sehr bald, dann auch wieder erst nach längerer Zeit. Ein säurehaltiger, also feuchter Eisenvitriol ist unbrauchbar, weil er zu wenig Oxydul enthält. Da die Analyse eine Restanalyse ist, so erscheint das, was dem Eisenvitriol fehlt, als Ueberschuss von Braunstein. Je weniger Eisen als Oxydul übrig bleibt, desto stärker hätte der Braunstein gewesen sein müssen.

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

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

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

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

Es zersetzt also 1 Grm. Mn O_2 fast genau 9 Grm. des Eisendoppelsalzes, oder 1,111 Grm. Mn O_2 zersetzen 10 Grm. Doppelsalz. Man

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

Die Analyse selbst wird in folgender Art vorgenommen:

Man wäge sich das Eisendoppelsalz in Mengen von 7 oder 8 Grm. genau ab und fülle dieselben in Glasröhren von der Dicke der gewöhn-

lichen Probirröhren. Hat man einmal das Schiffchen (Fig. 91) tarirt, so ist es zweckmässig, sich eine grössere Anzahl solcher Röhren zu füllen. Das Eisensalz darf keinen Staub oder Mulm enthalten, sondern muss aus ziemlich gleich dicken abgeseiebten Stücken von der Grösse eines Pfefferkorns bestehen, damit

Fig. 91.

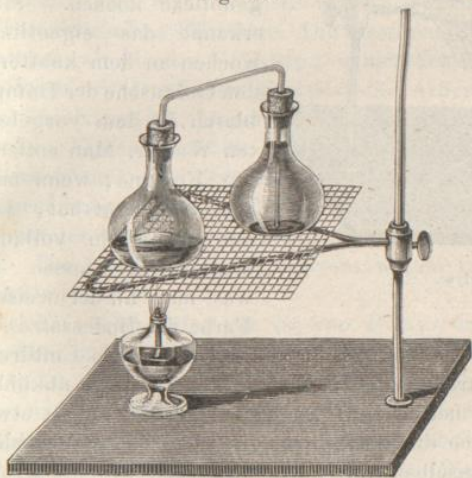


Wägeschiffchen.

nichts in der Glasröhre hängen bleibe. Die Röhren sind mit dem Gewichte des Inhaltes bezeichnet und gut verkorkt.

Die Zersetzung des Braunsteins geschieht in dem nebenezeichneten Apparate (Fig. 92).

Fig. 92.



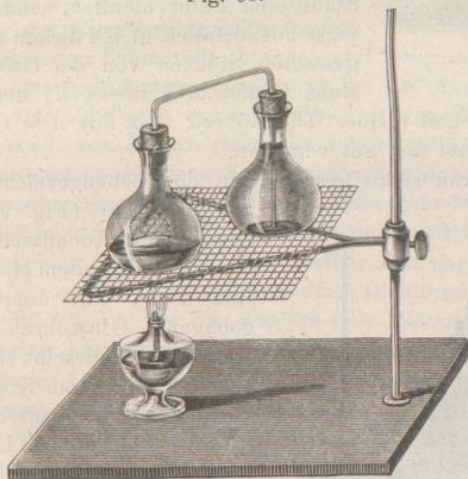
Braunsteinanalyse.

Zwei kleine Kochflaschen mit ziemlich weitem Halse sind durch eine doppelt gebogene Glasröhre in Verbindung. Dieselbe sitzt luftdicht mit einem Kork auf der Zersetzungsflasche (zur Linken), dagegen lose oder auch ohne Kork in der mit Wasser gefüllten Flasche zur Rechten. Das lange, unten etwas verengte, Ende der Glasröhre geht bis auf den Boden dieser Flasche. Das Wasser hat den Zweck, durch Zurücksteigen in die erste Flasche die heisse Flüssigkeit in dieser zu verdün-

nen und abzukühlen und den Zutritt der Luft abzuhalten.

Man bringt die abgewogenen 1,111 Grm. Braunstein in die Zersetzungsflasche, entleert eine der mit dem Eisendoppelsalze gefüllten Röhren vollständig dazu und giesst sogleich rohe rauchende Salzsäure hinzu, in jedem Falle einen bedeutenden Ueberschuss. Um die in der Zersetzungsflasche enthaltene Luft zu vertreiben, werfe man einige erbsengrosse feste Stücke von doppelt kohlensaurem Natron hinzu und setze die Glasröhre fest ein. Es findet eine stürmische, aber kurze dauernde Kohlensäureentwicklung statt, welche allen Sauerstoff aus der Flasche austreibt. Die anzuwendende rohe Salzsäure muss vorher geprüft sein, dass sie weder oxydirende noch reducirende Wirkung ausübe, d. h. weder Chlor noch schweflige Säure enthalte. Das erste findet man, wenn man sie im verdünnten Zustande mit Stärkelösung und Jodkalium mischt, welche sie nicht blau färben darf; reducirende Wirkung erkennt man daran, dass die verdünnte Säure eine Chamäleonlösung entfärbt. Dies darf in keinem Falle stattfinden, mag nun diese Wirkung von schwefliger Säure, Eisenoxydul oder sonst was herrühren. Nachdem die Kohlen-

Fig. 93.



Braunsteinanalyse.

säuregas-Entwicklung nachgelassen hat, setzt man den Apparat, nach Anleitung der Zeichnung in Fig. 93, auf einem Drahtnetze einer Flamme aus, bis der Inhalt der Zersetzungsflasche vollkommen kocht und lässt ihn einige Augenblicke kochen. Man erkennt das eigentliche Kochen an dem knatternden Geräusche der Dampfblasen in dem vorgelegten Wasser. Man entfernt die Flamme, wenn man sich überzeugt hat, dass der Braunstein vollkommen aufgeschlossen ist, was man an der weissen Farbe des Bodensatzes er-

kennt. Das vorgeschlagene Wasser wird nun bald durch den Luftdruck in die erste Flasche übergetrieben und man kann diese bequem abkühlen lassen, ohne Oxydation zu befürchten. Nachdem sich der Inhalt etwas abgekühlt hat, was man auch durch Einsetzen in kaltes Wasser beschleunigen kann, spült man denselben von beiden Flaschen in eine grosse Mischflasche, welche schon Wasser enthält, aus, und bestimmt den Rest des Eisenoxyduls mit Chamäleonlösung. Den Titre des Chamäleons nimmt man mit 1 Grm. Eisendoppelsalz, welches man ebenfalls in diesen

Mengen abgewogen, in kleinen Glasröhren oder Papiercapseln vorrätig halten kann.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Des geschichtlichen Interesses wegen mögen noch einige Methoden erwähnt werden.

Eine solche Methode ist von Penny und Schabus *) angegeben worden und besteht darin, dass der Braunstein durch Eisenoxydulsalze reducirt wird, und der Rest des Oxyduls mit einer Lösung von saurem chromsauren Kali gemessen wird. Das Ende der Erscheinung wird dadurch gefunden, dass ein mit rothem Cyaneisenkalium getränktes Papier oder ein mit dessen Lösung befeuchteter Porzellanteller mit der Lösung keine blaue Farbe mehr erzeugt. Es zeigt dies natürlich das Verschwinden

*) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 80, S. 360.

des Eisenoxyduls an. Wir haben hier das Ermüdende einer Tüpfelanalyse. Gewöhnlich muss man eine solche Analyse zweimal machen, weil man das erstemal den Punkt überstürzt. Ohne eine stehende Bürette mit Ausfluss kann man auch wohl die dritte Probe nöthig haben, um sicher zu sein. Die Betupfungsanalysen sind unter allen Umständen jenen nachzustellen, wo die Erscheinung in der Flüssigkeit selbst auftritt.

Der einzige Vorzug der Schabus'schen Methode besteht in dem gleichbleibenden Titre der Lösung des sauren chromsauren Kalis. Die Ausführung geschieht dann in der folgenden Art.

Man titirt erst die vorhandene Eisenvitriollösung mit dem chromsauren Kali, indem man 10 CC. der Eisenvitriollösung aus der Bürette ablaufen lässt und nun die Lösung des sauren chromsauren Kalis aus einer anderen Bürette, die in Zehntel CC. getheilt ist, hinzulaufen lässt, bis die erwähnte Reaction mit Ferridcyankalium eben aufgehört hat. Die Lösung des sauren chromsauren Kalis enthält nach unserm System $\frac{1}{30}$ Atom = 4,955 Grm. im Litre, weil die Chromsäure 3 Atom Sauerstoff abgiebt.

Jeder CC. der Lösung entspricht dann $\frac{1}{10000}$ Atom = 0,004357 Grm.

Manganhyperoxyd.

Man wägt dann den Braunstein ab, lässt die Eisenvitriollösung aus einer Bürette, die in ganze CC. getheilt sein kann, hinzulaufen, erhitzt etwas, verdünnt nach der Zersetzung mit kaltem Wasser und vollendet die Operation durch Bestimmen des übrigen Eisenoxyduls. Man kennt aus dem Titre die Anzahl CC. chromsaurer Kalilösung, welche die ganze zugelassene Eisenvitriolmenge gebraucht haben würde. Zieht man davon die wirklich auf den Rest verbrauchte Menge ab, so bleibt die dem Manganhyperoxyd entsprechende Menge von CC. Chromlösung. Hat man 0,4357 Grm. Braunstein abgewogen, so sind die CC. die Procente von MnO_2 ; hat man eine andere Menge abgewogen, so multiplicirt man die CC. mit 0,004357, um MnO_2 zu erhalten, welche Menge man dann auf Procente berechnet.

Endlich sind hier noch eine Anzahl Methoden zu erwähnen, welche mit einer Destillation verbunden sind. Der Braunstein entwickelt, mit Salzsäure erhitzt, eine seinem freien Sauerstoff entsprechende Menge Chlor. Fängt man dies mit einem sauerstoffbegierigen Körper auf, so oxydirt es diesen durch Wasserzersetzung, oder verwandelt ihn aus Chlorür in Chlorid, was ganz gleich bedeutend ist. Aus dem Reste des sauerstoffaufnehmenden Körpers findet man die oxydirte Menge desselben, und diese ist nun das Maass des Manganhyperoxyds. Alle diese Methoden gehören in die zweitfolgende Abtheilung, nämlich in die Chlorometrie. Es ist keine Frage, dass man nach mehreren dieser Methoden gute und richtige Resultate erhalten könne; allein eine Destillation ist immer eine Arbeit, wobei ein unbemerkter Verlust gar zu leicht eintre-

ten kann. Wenn man kann, wird man Destillationen von Gasen gern vermeiden. Sie machen die Arbeit in den Händen des Technikers ganz unausführbar, und in den Händen des Chemikers unsicher. Es kommt noch hinzu, dass in dem vorliegenden Falle der zu destillirende Körper Chlor ist, und dass man eine luftdichte Verbindung von Kolben und Röhren nur durch Kork oder Kautschuk bewerkstelligen kann, welche beide Körper von dem Chlor angegriffen werden. Das Empfehlen ganz gläserner Apparate mit eingeschliffenen Röhren hilft uns nicht, da solche Apparate nicht zu haben sind, oder schlechter schliessen als Kork, in jedem Falle aber ungleich theurer als die gewöhnlichen Apparate sind. Das Auffangen des Chlorgases hat man mit verschiedenen Körpern bewerkstelligt:

- 1) mit Eisenoxydulsalzen;
- 2) mit Zinnchlorürlösung;
- 3) mit Jodkaliumlösung, nach Bunsen;
- 4) mit arsenigsaurem Natron, nach mir.

Die Absorption des Chlorgases mit Eisenoxydulsalzen hat keinen vernünftigen Grund. Man entwickelt viel besser das Chlorgas in Mitten der Eisenlösung selbst. Das Chlorgas wird übrigens von sauren Lösungen sehr langsam absorbirt und Verluste sind dabei sehr möglich.

Wollte man den Eisengehalt des Minerals noch sonst bestimmen, so nimmt man dazu am besten eine neue Probe, von der man das Chlor entweichen lässt.

Auch Zinnchlorür absorbirt Chlorgas sehr langsam. Die Destillation ist hier eher angezeigt, wenn das Mineral noch Eisenoxydsalze enthält, indem diese ebenfalls von Zinnchlorür zersetzt werden. Man kann also in diesem Falle die Chlorentwicklung nicht in Mitten der Zinnchlorürlösung selbst vornehmen. Es ist dies der Grund, warum man die Methode von Streng nicht bei eisenhaltigem Braunstein anwenden kann. Am besten geht das Auffangen des Chlors mit arsenigsaurem Natron, welches titrebeständig ist, das Chlor mit ungemeiner Leichtigkeit vollständig absorbirt und mit der Jodstärkereaction in Verbindung gesetzt werden kann. Es wird das Genauere dieser Methode unter Chlorometrie vorgetragen werden.

Endlich ist noch eine Methode von L. Müller *) zu erwähnen, welche ebenfalls mit einer Destillation des Braunsteins eingeleitet wird. Sie gründet sich auf den Umstand, dass Eisenchlorid von Zinnchlorür reducirt wird, indem sich Eisenchlorür und Zinnchlorid bildet. Setzt man dem Eisenchlorid etwas Rhodankalium zu, so soll das Verschwinden der rothen Farbe die vollständige Zersetzung des Eisenchlorids anzeigen. Der Verfasser operirt nun in der folgenden Art. Er destillirt den gewogenen Braunstein mit Salzsäure und lässt das entwickelte Chlorgas von einer Zinnchlorürlösung absorbiren, welche mit ihrem hal-

*) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 80, S. 98.

ben Volum eine titrirte Eisenchloridlösung vollständig zersetzt. Nachdem nun das Chlor absorbirt ist, wird die Zinnchlorürlösung zu 100 CC. verdünnt und aus der Bürette in eine bestimmte Menge Eisenchloridlösung hineingetröpfelt, bis die von dem zugesetzten Rhodankalium verursachte rothe Färbung verschwunden ist. Es ist einleuchtend, dass je mehr Chlor entwickelt worden ist, desto mehr wird Zinnchlorür in Chlorid verwandelt, und desto mehr wird man von der an Chlorür nun ärmeren Flüssigkeit zur Entfärbung des Eisenchlorids gebrauchen. Diese Methode leidet an mehreren Gebrechen. Das grösste ist die nöthige Destillation und die schlechte Absorptionskraft des Zinnchlorürs für Chlorgas. Es ist einmal so, Eisenchlorür und Zinnchlorür nehmen Chlorgas sehr langsam auf, und die Sache kann ohne Verlust nicht leicht vor sich gehen. Hätte der Verfasser seine Methode bei demselben Braunstein mit anderen Methoden verglichen, so würde er gewiss grosse Differenzen gefunden haben. Die analytischen Belege fehlen. Die vollendete Zersetzung des Eisenchlorids durch Zinnchlorür ist keine deutlich wahrzunehmende Erscheinung. Die rothe Farbe nimmt allmählig ab und geht durch alle Abstufungen bis zum lichtesten Gelb über, so dass man gegen Ende um ziemlich grosse Maasse unsicher bleibt, ob man den richtigen Punkt getroffen habe. Endlich findet auch noch eine Nachwirkung statt, die vollends jedes Gefühl von Sicherheit wegnimmt. Eine noch sichtbar gelbe Flüssigkeit wird nach einiger Zeit von selbst farblos. Dies beweist, dass eben Zinnchlorür nicht augenblicklich das Eisenchlorid zersetzt. Noch deutlicher erhellet dies aus dem Umstande, dass wenn man zu einer noch stark gelben Flüssigkeit frisch gefällte blaue Jodstärke hinzugiesst, die Jodstärke augenblicklich in der rothen Farbe verschwindet. Nun wird aber Jodstärke nur von Zinnchlorür, nicht aber von Eisenchlorür entfärbt. Es beweist dies also zur Genüge, dass Zinnchlorür und Eisenchlorid eine Zeitlang neben einander bestehen können, und ferner folgt daraus, dass bei so bewandten Umständen die Methode von Müller ganz falsche Resultate liefern müsse.

Siebentes Capitel.

Kleesäure.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
47) Wasserleere Kleesäure . .	$C_2 O_3$	36	3,6	0,036
48) Kleesäurehydrat	$C_2 O_3 + 3 HO$	63	6,3	0,063

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

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

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

Es wurden verbraucht:

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

also auf die ganze Menge 81 CC.

Diese nach dem Tagentitre auf Normalkleesäure reducirt, gaben 14,945 CC. Normalkleesäure, und diese mit $0,067 (NaO + C_2 O_3 = 67)$ multiplicirt, geben 1,00136 Grm. statt 1 Grm. kleesaures Natron. Da hier das ganze Gewicht herauskommt, so folgt daraus, dass das Salz wasserleer ist. Die in Wasser unlöslichen kleesauren Salze lösen sich in Salzsäure und lassen sich dann mit Chamäleon bestimmen.

3 Grm. Rhabarber wurden mit Salzsäure versetzt und erwärmt; dann filtrirt und ausgewaschen. Die Flüssigkeit wurde mit Ammoniak

versetzt, bis die braune Farbe eintrat. Nach 24 Stunden hatte sich ein festes weisses Pulver auf den Boden abgesetzt, von dem die gefärbte Flüssigkeit rein abgegossen werden konnte. Nach einmaligem Abwaschen und Absetzenlassen des Pulvers wurde es in Salzsäure gelöst und mit Chamäleon gemessen. Es wurden 7,2 CC. Chamäleon verbraucht. Diese waren, nach dem vorhandenen Titre, gleich 1,6214 CC. Normal-kleesäure, und diese mit 0,064 (1 Atom kleesaurem Kalk = 64) multiplicirt, geben 0,10377 Grm. kleesauren Kalk = 3,44 Procent.

Achstes Capitel.

Kalk.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-säure = 1 Pr. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
27) Kalk	Ca O	28	2,8 Grm.	0,028 Grm.
28) Kohlens. Kalk	Ca O + CO ₂	50	5 „	0,050 „

Die Bestimmung des reinen und an Kohlensäure gebundenen Kalkes ist bereits auf alkalimetrischem Wege ausgeführt worden. Es sind die farblosen Erden bis jetzt noch in keiner anderen Weise als in alkalimetrischer dem Titirverfahren unterworfen worden. Die Kleesäure, welche mit dem Kalke ein sehr schwer lösliches Salz bildet und es gestattet, diesen Körper aus allen seinen Verbindungen als kleesaures Salz abzuscheiden, giebt uns die Möglichkeit an die Hand, denselben mit der grössten Schärfe zu bestimmen. Man hat nur den Kalk als kleesaures Salz nach den bekannten Verfahrungsarten zu fällen und in dem ausgewaschenen kleesauren Kalk den Gehalt an Kleesäure zu bestimmen. Dies geschieht mit der Chamäleonflüssigkeit, welche auf CC. Normal-kleesäure titirt ist. Da der kleesaure Kalk gleiche Atome Säure und Basis enthält, so ist jedes CC. Normalkleesäure, welches aus dem verbrauchten Chamäleon hervorgeht, $= \frac{1}{1000}$ Atom Kalk oder jedes beliebigen neutralen Kalksalzes.

Hat man das Kalksalz mit einer gemessenen Menge der Normal-kleesäure gefällt, so kann man auch aus der klar abgesetzten Flüssigkeit die nicht gefällte Menge der Kleesäure bestimmen, und so die gefällte

durch Abzug finden. Um diese Methode einer Prüfung zu unterwerfen, wurde 0,5 Grm. chemisch reiner gut getrockneter kohlensaurer Kalk genau abgewogen, in möglichst wenig Salzsäure gelöst, mit 20 CC. Normalkleesäure versetzt, dann mit Ammoniak übersättigt und 24 Stunden lang hingestellt.

Der Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht und die ablaufende Flüssigkeit in einer 500 CC.-Flasche aufgefangen. Das Auswaschen war beendet, ehe die Flasche bis an den Strich voll war; sie wurde also mit destillirtem Wasser nachgefüllt, umgeschüttelt und dann 100 CC. herausgenommen, stark verdünnt, angesäuert und mit Chamäleon (Titre: 5 CC. Normalkleesäure = 27 Chamäleon) bestimmt. Es wurden in drei Versuchen jedesmal 11 CC. verbraucht. Dies macht also auf die 500 CC. 55 CC. Chamäleon = 10,852 CC. Normalkleesäure.

Da aber im Ganzen 20 CC. zugesetzt waren, so mussten 20 — 10,852 = 9,8148 CC. ausgefällt sein. Diese mit (s. laufende Nummer 28 der Rubriken) 0,050 multiplicirt, geben

0,49074 Grm. kohlensaurer Kalk statt 0,500 Grm.

Es bleibt nun noch die directe Bestimmung aus dem kleesauren Kalk übrig. Derselbe wurde noch nass mit der Spritzflasche in die 500 CC.-Flasche sorgfältig heruntergespritzt, das Filtrum mit Salzsäure befeuchtet und mit warmem destillirtem Wasser nachgewaschen. Es wurde die ganze Menge Salzsäure, welche nothwendig war, den kleesauren Kalk in Lösung zu bringen, durch das Filtrum gegossen und dies gut ausgewaschen. Darauf wurde die 500 CC.-Flasche bis an den Strich gefüllt, gut umgerüttelt und 100 CC. herausgenommen. Diese stark verdünnt und mit Schwefelsäure angesäuert, forderten:

- 1) 10,8
- 2) 10,75
- 3) 10,8 CC. Chamäleon,

also die 500 CC. im Ganzen 54 CC. Chamäleon (Titre: 5 CC. Normalkleesäure = 27 CC. Chamäleon). Diese auf Normalkleesäure reducirt, geben 10 CC., welche, mit 0,050 multiplicirt, 0,500 Grm. kohlensaurer Kalk geben.

Da es von Interesse ist, eine einfache maassanalytische Methode zu haben, um den Kalkgehalt der natürlichen Wässer zu bestimmen, so will ich diesem Gegenstande eine genauere Besprechung widmen.

Man kann zweierlei Verfahren anwenden:

1) Man fällt mit Kleesäure und titirt den ausgewaschenen Niederschlag.

2) Man fällt mit einer bestimmten Menge Kleesäure, gewogen oder gemessen, und titirt die nicht gefällte überschüssige Kleesäure.

Beispiele werden dies näher erläutern:

1 Litre Brunnenwasser wurde mit überschüssiger Kleesäure gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und vom Filtrum abgespritzt, das Fil-

trum selbst mit Salzsäure ausgezogen. Diese Flüssigkeit zerstörte 21,5 CC. Chamäleon (Titre: 0,3 Grm. Kleesäure = 21,7 CC.). Die 21,5 CC. Chamäleon sind demnach = $\frac{0,297 \cdot 50}{63}$ = 0,236 Grm. kohlensaurem Kalk.

1 Litre Brunnenwasser wurde genau abgemessen und eine kleine Quantität in eine Porzellanschale gegossen, um es durch Verdampfen etwas einzuengen, damit in der Litreflasche Platz für Kleesäure und Ammoniak gewonnen würde.

Es wurde nun in die Litreflasche 1 Grm. Kleesäure (= 72 CC. Chamäleon) eingetragen, etwas Ammoniak und das eingedunstete Wasser dazu gegeben, und dann wieder bis an die Marke angefüllt. Nachdem alle Kleesäure gelöst, der Kalk vollständig gefällt war, wurde die Flüssigkeit auf ein Filtrum gebracht und von dem Filtrat dreimal 300 CC. mit Chamäleon titirt. Es wurden verbraucht:

- 1) 15,1 CC. Chamäleon
- 2) 15,1 „
- 3) 15,1 „

auf 1000 CC. also 50,333 CC. Chamäleon.

Da aber 1 Grm. Kleesäure allein 72 CC. Chamäleon gebraucht, so sind $72 - 50,333 = 21,667$ CC. Chamäleon = 0,3009 Grm. Kleesäure, welche in dem Kalkniederschlag enthalten sein müssten. $\frac{0,3009 \cdot 50}{63}$ sind = 0,238 Grm. kohlensaurem Kalk.

Zur Controle wurde der Niederschlag selbst mit dem Filtrum in ein Glas gebracht, mit Schwefelsäure und Wasser geschüttelt und mit Chamäleon titirt. Er erforderte 21,8 CC. = 0,30277 Grm. Kleesäure = 0,2403 Grm. kohlensaurem Kalk.

Man ersieht hieraus, dass man die Restmethode sehr wohl zur Bestimmung des Kalkes in Wässern anwenden kann. In einer Stunde kann eine Analyse bewerkstelligt werden.

1 Litre Rheinwasser wurde mit Kleesäure gefällt, der Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt und ausgewaschen, das Filtrum durchgestossen, mit Salzsäure befeuchtet, gewaschen und die verdünnte Flüssigkeit mit Chamäleon titirt. Es wurden 18,5 CC. (Titre: 0,4 Grm. Kleesäure = 56,1 CC. Chamäleon) gebraucht. Diese 18,5 CC. sind = 0,1319 Grm. Kleesäure, und da die Kleesäure sich zu kohlensaurem Kalk wie 63 : 50 verhält, so sind die 0,1319 Grm. Kleesäure = 0,1047 Grm. kohlensaurem Kalk, welche in 1 Litre Rheinwasser gelöst waren.

0,5 Cigarrenasche wurde in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak gefällt, filtrirt, mit Kleesäure gefällt; der Niederschlag gebrauchte 22,8 CC. Chamäleon (Titre: 0,3 Grm. Kleesäure = 21,7 CC.). Die 22,8 CC. sind demnach = 0,3152 Grm. Kleesäure und diese mit $\frac{50}{63}$ multiplirt, geben 0,2501 Grm. = 50 Procent kohlensauren Kalk.

300 CC. Harn wurden mit Essigsäure versetzt und mit Kleesäure gefällt. Der sehr geringe Niederschlag wurde auf einem Filtrum gesammelt und ausgewaschen, dann in Salzsäure gelöst und mit Chamäleon titirt. 4,9 CC. Chamäleon vom letzten Titre. Diese sind gleich 0,0677 Grm.

Kleesäure, und diese mit $\frac{28}{63}$ multiplicirt = 0,03 Grm. wasserleerem Kalk. Danach würde auf 1 Litre Harn 0,1 Grm. Kalk kommen.

Neuntes Capitel.

I n d i g o.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Pr. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
61) Indigo	?	?	7,415 Grm.	0,07415 Grm.

1 Grm. Indig = 0,742 Grm. Eisen,

1 „ Eisen = 1,348 „ Indig.

Die Bestimmung des Indigos auf seinen Handelswerth ist eine rein technische Operation ohne alle wissenschaftliche Ansprüche. Sie entspricht aber vollkommen ihrem Zwecke, indem sie das Quantum desjenigen Stoffes vergleichsweise angiebt, welcher in der Technik allein Bedeutung hat, nämlich des blauen Farbestoffs. Alle bis jetzt angewendeten und die vorliegende von mir angegebene Methode *) beruhen auf Entfärbung des Indigs durch Zerstörung desselben. Meistens zersetzt man den Indig durch Chlor; bei Chamäleon geschieht es mit Sauerstoff. Dies ist jedoch ganz gleichgültig und es kommt nur darauf an, zu erfahren, welche Methode am leichtesten zu guten, unter sich übereinstimmenden Resultaten führte.

Tröpfelt man in eine schwefelsaure Indiglösung von bedeutender Verdünnung Chamäleonlösung, so bemerkt man im ersten Augenblicke wegen der Intensität der Farbe keine Veränderung, allmähig aber geht die blaue Farbe in die grüne über und diese wird heller, indem sich ein brauner Ton beimengt; lässt man nun Chamäleon unter beständigem Umschwenken tropfenweise hineinfallen, so verschwindet mit einem Male der letzte Stich von Grün, und ein schmutziges Gelb, bei grösserer Con-

*) Dingler's polytechn. Jourual, 132, 363.

centration ein schwaches Braun, ist an die Stelle getreten. Die Operation ist nun vollendet. Giebt man mehr Chamäleon hinzu, so wird die Farbe noch eine Zeit lang heller, allein die rothe Farbe des Chamäleons tritt noch lange nicht ein, weil die aus dem Indig entstandenen organischen Körper noch viel Chamäleon zerstören können, ohne selbst merkbare Erscheinungen darzubieten. Man hat also bei dieser Operation das Verschwinden der blauen und grünen Tinte, nicht aber das Eintreten der rothen Farbe des Chamäleons abzuwarten. Und darin liegt auch die Richtigkeit des Schlusses, dass die Färbekraft des Indigs proportional sei der zu seiner Zerstörung nöthigen Menge Chamäleonlösung, weil nur der Farbestoff zerstört wird. Um eine solche Bestimmung auf absolutes Maass zurückzuführen, hat man nur noch nachträglich den Titre der Chamäleonlösung mit metallischem Eisen oder Kleesäure zu bestimmen.

Es tritt jedoch bei allen diesen auf Zerstörung der Farbe gerichteten Erscheinungen eine Schwierigkeit ein, welche den Resultaten eine gewisse Unsicherheit und Willkürlichkeit giebt. Der Farbestoff ist allerdings der zerstörbarste Theil des Gemenges, allein bei nicht vollständiger Durchdringung beider Flüssigkeiten wirkt sowohl das Chlor als das Chamäleon auch auf andere Stoffe, mit denen es in Berührung kommt. Bei starkem Schütteln während des Mengens braucht man weniger Entfärbungsmittel, als wenn man schwach schüttelt, weil im letzteren Falle vor vollständiger Zerstörung des Farbestoffs auch andere Stoffe angegriffen werden, und sogar der entfärbte Farbestoff weiter gechlort und oxydirt wird.

Von einer schwefelsauren Indiglösung wurden 50 CC. herauspipetirt und unter starkem Schütteln mit Chlorwasser, welches aus einer Bürette ausfloss, gemengt. Es waren 46,7 CC. Chlorwasser gebraucht worden. Es wurden nun wieder 50 CC. derselben Indiglösung genommen und 46,7 CC. Chlorwasser hinzugelassen, dann das Glas verschlossen hingestellt und erst nach einigen Minuten umgerüttelt. Die Flüssigkeit war jetzt noch ganz blau, und um sie wie die erste Probe zu entfärben, mussten noch 10,8 CC. Chlorwasser hinzugelassen werden. Es ist klar, dass ich bei verschiedener Manipulation des Mischens jede Zahl zwischen 46,7 und 57,5 CC. hätte erhalten können, und bei noch langsamerem Mischen weit über 57,5 CC. hinaus. Es muss deshalb bei allen derartigen Versuchen eine ganz gleiche Manipulation beobachtet werden, und bei den noch immer verschiedenen Zahlen ist offenbar die niedrigste der Wahrheit am nächsten. Es bleibt aber immer die Entfärbungsmethode bei Indigo eine der am wenigsten sicheren maassanalytischen Methoden und dürfte auch nicht leicht gründlich verbessert werden können, ausser wenn man einen Stoff entdeckte, welcher nur den blauen Farbestoff veränderte, wozu wenig Hoffnung vorhanden ist.

Der zu prüfende Indig muss unter allen Umständen in schwefelsaurer Lösung sein. Der im Wasser vertheilte Indig giebt gar keine

deutlich wahrnehmbare Farbenveränderungen und erfordert viel mehr Entfärbungsmittel als der wirklich in Lösung befindliche.

Von einer schwefelsauren Indiglösung, welche 1 Grm. Indig im Litre enthielt, wurden 50 CC. durch 46,7 CC. Chlorwasser entfärbt.

Als 1 Grm. Indig in 1 Litre Wasser fein aufgeschlämmt war, konnten zu 50 CC. frisch geschüttelter Flüssigkeit 94 CC. Chlorwasser zugegeben werden, und noch erschien die Flüssigkeit trüb blau. Sie roch durchdringend nach Chlor und war noch nicht entfärbt. Chamäleon wirkt besser; es entfärbt auch suspendirten Indig vollständig, allein es geht eine weit grössere Menge darauf.

Es ist deshalb die vollständige Aufschliessung des Indigs in Schwefelsäure die erste unerlässliche Bedingung, und ob diese von den früheren Bearbeitern dieser Probe überall vollkommen erreicht worden sei, finde ich nirgendwo deutlich ausgesprochen. Es ist bekannt, dass, wenn man noch so fein gepulverten Indig mit Schwefelsäure behandelt, nach dem Verdünnen mit Wasser sich immer ein ungelöster Rest vorfindet, der sich im Glase absetzt oder auf dem Filtrum bleibt. Bei ungleicher Feinheit des Pulvers ist dieser Umstand allein schon hinreichend, die ganze Methode unsicher zu machen, denn der nicht gelöste Theil entgeht gänzlich der Chlorwirkung. Um eine vollständige Vertheilung des Indigs zu erhalten, hat man den Indig in einem Mörser mit Schwefelsäure abgerieben. Dies ist jedoch nicht genügend, denn ausserdem, dass die Schwefelsäure durch Wasseranziehung ihre lösende Kraft bald verliert, drückt sich der Indig auch durch das Pistill fest auf den Boden des Mörsers auf und entgeht durch seine schlüpfrige Consistenz ganz der Vertheilung. Spült man einen solchen Mörser mit Wasser aus, so bleiben die festgedrückten Theile am Boden sitzen und geben bei künstlicher Ablösung mit der Fahne einer Feder eine trübe Lösung.

Um den Indig vollständig mit der Schwefelsäure in Berührung zu bringen und bei abgehaltenem Luftzutritt beliebig lange zerdrücken zu können, bediente ich mich mit dem besten Erfolge der folgenden Methode.

Ich wog 1 Grm. feingepulverten getrockneten Indig genau ab, brachte ihn in ein mit Glasstopfen gut verschliessbares, etwa 4 Unzen haltendes Glas, worin sich schon mehrere Unzen gekörnte Granaten befanden. Diese Steine werden in Böhmen aus dem Granatfels herausgemahlen und zum Tariren verwendet. Man kann sie pfundweise von Batka in Prag zu sehr billigem Preise erhalten. Man vertheilt das Indigpulver erst trocken durch kräftiges Umschütteln und giebt dann 12 — 15 Grm. concentrirte Schwefelsäure, was gemessen 7 — 8 CC. ausmacht, hinzu. Man setzt nun den Glasstopfen fest auf und schüttelt kräftig mit den Granaten um. Es findet dadurch die vollständigste Vertheilung statt, und wenn man das Glas 6 bis 8 Stunden bei dann und wann wiederholtem Schütteln an einen mildwarmen Platz stellt, so ist eine vollständige Auflösung erfolgt. Man öffnet nun die Flasche, füllt sie halb mit Wasser und giesst nach gehörigem Umschwenken in eine

Litreflasche ab. Die Granaten verhindern hier die augenblickliche Vermischung von Schwefelsäure und Wasser und dadurch auch die zu starke Erhitzung des Glasbodens. Es ist mir dabei nie eine Flasche gesprungen. Durch öfteres Auswaschen der Granaten bleiben dieselben bald von allem Indig befreit zurück. Die Litreflasche füllt man bis an die Marke an und vermischt das Gemenge gehörig. Man hat nun 1 Grm. Indig in 1 Litre gleichmässig vertheilt und gelöst. Von dieser Flüssigkeit pipettirt man 50 oder 100 CC. in ein anderes geräumiges Glas, verdünnt mit 300 bis 400 CC. Wasser und giebt dann das Chamäleon tropfenweise unter beständigem Umschütteln hinzu. Die Farbe der Flüssigkeit geht bald in Grün und Braun über. Sobald der letzte Rest von Grün verschwunden ist, liest man die verbrauchte Chamäleonlösung ab. Man hat Substanz genug, um den Versuch noch neunmal zu wiederholen, wird es aber nur noch einmal thun müssen. Geben beide Versuche übereinstimmende Zahlen, so kann man den Versuch als beendet ansehen und aufs Ganze schliessen. Man erhält niemals gleichbleibende Zahlen, wenn man ungleich verdünnt. Die verdünnteste Lösung erfordert am wenigsten Chamäleon, weil in der concentrirteren das Chamäleon örtlich auch mit anderen Stoffen in Wechselwirkung tritt und vernichtet wird, ehe es mit fernerm Farbestoffe zusammenkommt. Verdünnung wirkt also genau so, wie starkes Umschütteln.

Um die Anwendbarkeit der Methode praktisch zu versuchen, verschaffte ich mir von einem hiesigen Handelshause fünf Indigproben, welche als folgende bezeichnet waren:

- Nr. 1. Java, sehr fein,
- „ 2. Bengal, sehr fein,
- „ 3. Caraque, gering von Ansehen,
- „ 4. Madras, mittelmässig von Ansehen,
- „ 5. Kurpah, mittelmässig,

Dazu kam

- Nr. 6. ein gestohlener Indig, Gegenstand einer Criminaluntersuchung,
- Nr. 7. Indig, von welchem Nr. 6 muthmasslich gestohlen war und deren Identität nachgewiesen werden sollte.

Alle Sorten wurden fein zerrieben zu $\frac{1}{2}$ Grm. in Gläser gebracht und mit Granaten geschüttelt, dann in jede Flasche 5 CC. concentrirte Schwefelsäure pipettirt und tüchtig geschüttelt. Die Gläser wurden an einen warmen Ort gestellt und nach 5 Stunden der Reihe nach vorgenommen, zu 1 Litre verdünnt, daraus 50 CC. herausgenommen und mit demselben Chamäleon entfärbt.

Nr. 1. Java 50 CC. erforderten Chamäleon:

1) 3,25 CC.

2) 3,15 „

100 CC.: 3) 6,4 „

folglich 1000 CC. = 64 CC. Chamäleon.

Nr. 2. Bengal.

50 CC. Lösung = 1) 3,2 CC. Chamäleon

2) 3,2 " "

3) 3,2 " "

1000 CC. = 64 CC. Chamäleon.

Nr. 3. Caraque.

50 CC. = 1) 1,8 CC. Chamäleon

2) 1,75 " "

3) 1,7 " "

Mittel 1,75 CC., per 1 Litre = 35 CC.

Nr. 4. Madras.

50 CC. = 1) 2,45 CC. Chamäleon

2) 2,5 " "

3) 2,5 " "

4) 2,5 " "

Mehrzahl 2,5 CC.; per 1 Litre = 50 CC.

Nr. 5. Kurpah.

50 CC. = 1) 2,6 CC. Chamäleon

2) 2,5 " "

3) 2,6 " "

4) 2,6 " "

Mehrzahl 2,6 CC.; per 1 Litre = 52 CC. Chamäleon.

Nr. 6. Entwendeter Indig.

50 CC. = 1) 3 CC. Chamäleon

2) 3 " "

3) 3 " "

per 1 Litre = 60 CC.

Nr. 7. Vergleichsindig zu Nr. 6.

50 CC. = 1) 3 CC. Chamäleon

2) 3 " "

3) 3,05 " "

Mehrzahl 3 CC.; per 1 Litre = 60 CC.

Der Titre des Chamäleons war 24,5 CC. für $\frac{1}{4}$ Grm. Eisen = 98 CC. per 1 Grm.

Berechnet man darauf die einzelnen gewonnenen Resultate, so ist 1 Grm. Indig

von Nr. 1. = 0,653 Grm. metall. Eisen

" 2. = 0,653 " " "

" 3. = 0,357 " " "

" 4. = 0,510 " " "

" 5. = 0,530 " " "

" 6. = 0,612 " " "

" 7. = 0,612 " " "

Später erhielt ich von meinem verehrten Lehrer Heinrich Rose eine Probe von reinem Indig, welchen derselbe durch Reduction und Oxydation bereitet hatte. Es war mir nun möglich, die obigen nur vergleichbaren Resultate auf einen reinen Indig, wenigstens so rein, als man ihn auf diesem Wege darstellen konnte, zu beziehen.

0,571 Grm. über Chlorcalcium getrockneter Indig wurden in der beschriebenen Weise aufgelöst, zu 500 CC. verdünnt, davon 100 CC. herausgenommen und mit Chamäleon entfärbt. Es wurden erfordert

1) 8,2 CC. Chamäleon

2) 8,2 „ „

im Ganzen also 5 mal 8,2 = 41 CC. Chamäleon, dessen Titre war 27 CC. = 5 CC. Normalkleesäure. Diese 41 CC. sind also = 7,5926 CC. Normalkleesäure, welche selbst der angewendeten Menge von 0,571 Grm. reinem Indig entsprechen.

Es ist demnach 1 CC. Normalkleesäure = $\frac{0,571}{7,5653} = 0,0752$ Grm.

Indig.

Nun ist aber auch 1 CC. Normalkleesäure = 0,056 Grm. metallischem Eisen, folglich 0,056 Grm. metall. Eisen = 0,0752 Grm. Indig,

und daraus 1 Grm. reiner Indig = $\frac{0,056}{0,0752} = 0,745$ Grm. reinem Eisen.

Es ist nun möglich, die obigen Resultate auf Procen te reinen Indigs zu berechnen. Nr. 1. enthält z. B. $\frac{0,653 \cdot 100}{0,745} = 87,65$ Proc.

Demnach enthält

- | | |
|--------------|-------------|
| 1) Java . . | 87,65 Proc. |
| 2) Bengal . | 87,65 „ |
| 3) Caraque . | 48 „ |
| 4) Madras . | 68,46 „ |
| 5) Kurpah . | 71,14 „ |
| 6) | 82,15 „ |
| 7) | 82,15 „ |

Von den anderen Methoden, den Indig auf ein bestimmtes, vergleichbares Maass zurückzuführen, ist jene von Bolley (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 119, S. 114) zu erwähnen. Er zerstört den Indig durch eine titrirte Lösung von chloresau rem Kali, welche er der erhitzten, mit Salzsäure versetzten Indiglösung zufügt. Da sich hierbei Chlor entwickeln muss, welches dann den Indig zerstört, so sind die Erscheinungen dieselben, wie bei Anwendung von Chlorwasser. Nur erlaubt das chloresäure Kali, wegen seiner bestimmten Zusammensetzung und sonstigen physischen Eigenschaften, die Menge des Chlors immer zu wissen. Ein Nachtheil ist, dass verdünntes chloresaures Kali nur in der Wärme oder Siedhitze den Indig zerstört, was Chlor schon bei gewöhnlicher Temperatur thut.

Schlumberger (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 84, S. 369) titirt seine Chlorkalklösung mit reinem Indig, den er durch Oxydation einer Indigküpe an der Luft dargestellt hat. Indem er diesen Indig als rein = 100 Proc. annimmt und danach seine Chlorkalklösung abliest, kann er den Verbrauch derselben Chlorkalklösung bei anderen Indigsorten auf reinen Indig berechnen. Da die Chlorkalklösung nicht haltbar ist, so erfordert jeder Versuch nach längerer Zeit eine neue Titirung mit reinem Indig, welcher ein schwierig herzustellender und theurer Körper ist.

Penny (Dingler's polytechn. Journal, Bd. 128, S. 208) wendet saures chromsaures Kali und Salzsäure zur Entfärbung des Indigs an. Da sich durch Wechselwirkung dieser Stoffe ebenfalls Chlor bildet, so tritt diese Methode in die Reihe der mit Chlor arbeitenden. Sie gehört mit zu den besten, da das saure chromsaure Kali seinen Titre behält, die Lösung auch zu anderen Arbeiten der Maassanalyse dienlich ist und mit Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf Indig wirkt, was es vor dem chloresäuren Kali voraus hat. Dass das gebildete Chromoxydsalz eine grünliche Farbe hat, ist ein Nachtheil, welcher das Erkennen erschwert.

Alle Chlormethoden haben die Eigenthümlichkeit des Nachbleichens. Schwach grüne Flüssigkeiten verlieren nach einiger Zeit den Rest der grünen Farbe und erscheinen dann ganz gebleicht; stark nach Chlor riechende Flüssigkeiten sind anfangs noch grün gefärbt. Setzt man einer eben entfärbten Probe frische Indiglösung zu, so wird sie nicht sogleich blau gefärbt, sondern eine namhafte Menge des neuen Zusatzes wird noch entfärbt.

Zehntes Capitel.

U e b e r m a n g a n s ä u r e.

1) Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
62) $\frac{1}{5}$ At. Uebermangansäure	$\frac{\text{Mn}_2\text{O}_7}{5}$	22,23	2,223 Grm.	0,02223 Grm.
63) $\frac{1}{5}$ At. übermangans. Kali	$\frac{\text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{KO}}{5}$	31,65	3,165	0,03165

2) Eisentitre.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak $\times 0,05668 = \text{Mn}_2\text{O}_7$.
 „ „ „ $\times 0,0807 = \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{KO}$.

Die Titrestellung des Chamäleons ist zugleich seine Analyse in Bezug auf seinen Gehalt an übermangansaurem Kali. Die Uebermangansäure, Mn_2O_7 , wird zu 2 At. Manganoxydul, Mn_2O_3 , zersetzt, giebt also 5 At. Sauerstoff ab, und diese oxydiren 5 At. Kleesäure. Da nun die Normalkleesäurelösung nur 1 At. Kleesäure enthält, so ist $\frac{1}{5}$ At. übermangansaures Kali, = 31,65 Grm., hinreichend, 1 Litre Normalkleesäure zu entfärben. 1 CC. Normalkleesäure ist also = $\frac{1}{5000}$ At. = 0,03165 Grm. übermangansaurem Kali.

Bei unserer obigen Titrestellung fanden wir 5 CC. Normalkleesäure = 27 CC. Chamäleon. Diese 27 CC. enthalten $5 \times 0,03165 = 0,15825$ Grm. übermangansaures Kali, und diese sind in 27 CC. Chamäleon enthalten, folglich sind in 100 CC. $\frac{0,15825 \cdot 100}{27} = 0,586$ Grm. enthalten.

Es enthält demnach dieses in der Bürette ganz undurchsichtige Chamäleon nur etwas über $\frac{1}{2}$ Proc. übermangansaures Kali.

Gäbe es ein Mittel, einen gegebenen Mangangehalt ganz in Uebermangansäure überzuführen, so wäre darin eine gute Maassanalyse gegeben.

Ich habe später auch den Eisentitre auf diese Verbindung mit dem besten Erfolge angewendet. Da die Uebermangansäure 5 At. Sauerstoff abgiebt, das Eisenoxydul aber nur $\frac{1}{2}$ At. aufnimmt, so ist 1 At. Uebermangansäure äquivalent 10 At. Eisenoxydulsalz; oder 111,14 Uebermangansäure = 1960 schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, folglich dieses Doppelsalz $\times \frac{111,14}{1960}$, welches die in der Rubrik angeführte Zahl 0,05668 giebt = Uebermangansäure. In gleicher Art ist 158,25 übermangansaures Kali = 1960 Eisendoppelsalz, und dieses mit $\frac{158,25}{1960}$ oder 0,0807 multiplicirt, giebt übermangansaures Kali. Auch hier ist die Titrestimmung des Chamäleons seine Analyse.

Von einem vorhandenen Chamäleon wurden 12 CC. gebraucht, um 1 Grm. Eisendoppelsalz zu oxydiren. Wie stark ist das Chamäleon?

1 Grm. Eisendoppelsalz ist = 0,0807 Grm. übermangansaurem Kali, und diese sind in 12 CC. enthalten; es enthalten also 100 CC. Chamäleon $\frac{100 \cdot 0,0807}{12} = 0,6725$ Proc. übermangansaures Kali.

Um die Reinheit eines vorhandenen übermangansauren Kalis zu messen, wurden zweimal 0,2 Grm. desselben in Wasser gelöst und auf der anderen Seite 2,413 Eisendoppelsalz, welche jenem äquivalent sind, ebenfalls in Wasser gelöst und beide Flüssigkeiten vermischt. Die gemischte Flüssigkeit war vollkommen entfärbt. Es wurden von obigem Chamäleon (1 Grm. Eisensalz = 11,7 CC.)

1) 2,3 CC.

2) 2,3 „

verbraucht, um licht roth zu färben. Diese 2,3 CC. Chamäleon sind

= 0,196 Grm. Eisensalz, und ziehen wir diese von den angewendeten 2,413 Grm. Eisensalz ab, so bleiben 2,217 Grm. Eisensalz übrig, welche mit 0,0807 multiplicirt 0,1789 Grm. = 89,45 Proc. übermangansaures Kali geben. Das Salz war demnach zu unrein, um es einer Analyse zu unterwerfen.

Elftes Capitel.

B l e i.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
64) Blei	Pb	103,57	10,357 Grm.	0,10357 Grm.
65) Bleioxyd . . .	PbO	111,57	11,157	0,11157
66) Salpetersaures Bleioxyd . . .	PbO + NO ₂	165,57	16,557	0,16557

Die Bestimmung des Bleies durch Kleesäure ist ebenfalls durch Hempel vorgeschlagen worden. Es dürfen natürlich in der Lösung, aus welcher das Blei durch Kleesäure gefällt werden soll, keine andere Metalloxyde oder Erden vorhanden sein, welche mit Kleesäure unlösliche Niederschläge bilden. Auch in der Gewichtsanalyse war die Fällung des Bleies durch Kleesäure die genaueste Methode und in gleicher Art an die Bedingung der Abwesenheit anderer Metalloxyde und Erden geknüpft. Statt des Glühens des kleesauren Bleioxyds, was nur in Porcellantiegeln geschehen kann und wegen der getrennten Einäscherung des Filtrums zwei Operationen bildet, tritt in der Maassanalyse die Titrirung mit Kleesäure und Chamäleon ein. Man kann hier die directe und die Restmethode anwenden. Das in Lösung befindliche Blei wird im ersten Falle, wenn die Flüssigkeit neutral ist, durch eine Lösung von kleesaurem Ammoniak gefällt, aufs Filtrum gebracht, ausgewaschen und der Niederschlag, mit Schwefelsäure versetzt, und sein Gehalt an Kleesäure bestimmt, welche in einem constant neutralen Salze das Maass des Bleies ist.

Nach der Restmethode wird dem Bleisalze ein gemessenes Volum Normalkleesäure zugesetzt, dann mit Ammoniak neutralisirt, filtrirt und das Filtrat auf seinen Gehalt an Kleesäure geprüft. Die CC. Chamäleon auf Normalkleesäure reducirt und diese von der angewendeten Menge abgezogen, geben als Rest die CC. Kleesäure, welche das Maass

des Bleigehalts sind. Es ist klar, dass die ursprünglich zugesetzte Klee-
säure mehr als hinreichend sein muss, um das Blei zu fällen.

0,5 Grm. gepulvertes und frisch getrocknetes salpetersaures Bleioxyd
wurden gelöst und 10 CC. Normalkleesäure zugegeben, dann mit Am-
moniak schwach übersättigt und filtrirt. Der ausgewaschene Nieder-
schlag wurde mit der Spritzflasche von dem flachen Filtrum in eine
weithalsige Flasche gebracht, was sehr leicht geht, ohne dass der ger-
ingste Rest übrig bleibt. Es ist ganz überflüssig, das Filtrum mit Sal-
petersäure auszuwaschen. Der in Salpetersäure gelöste Niederschlag
wurde verdünnt und mit Chamäleon zersetzt. Hier zeigte sich nun, dass
das Chamäleon sehr schwer von der Kleesäure in dieser Verbindung
und mit Salpetersäure zerstört wird. Es wurde deshalb noch eine be-
deutende Menge Schwefelsäure zugegeben, welche die Zersetzung sehr
erleichterte. Es wurden 13,1 CC. Chamäleon verbraucht. Diese auf
Kleesäure reducirt, gaben nach dem damaligen Titre 2,9782 CC., und
diese mit 0,16557 multiplicirt, geben 0,4931 Grm. statt 0,500 Grm.
salpetersaures Blei.

Das Filtrat wurde ebenfalls mit Chamäleon austitirt und erhielt da-
von 31 CC. = 7,04537 Grm. Normalkleesäure. Diese von 10 abge-
zogen, lassen 2,955 CC., und diese mit 0,16557 multiplicirt, geben
0,48925 Grm. statt 0,500 Grm.

Es ist also hier die directe Methode zu Resultaten gekommen,
welche der Wahrheit näher stehen, wie dies auch natürlich ist. Ohne
Zweifel würde auch die Restmethode ein genaueres Resultat geben,
wenn man keinen so grossen Ueberschuss von Kleesäure gäbe, weil
doch immer im Titre des Chamäleons selbst eine Fehlerquelle liegt, die
nicht ganz ausgeschlossen werden kann.

Bei einer Wiederholung desselben Versuchs mit 0,5 Grm. salpeter-
saurem Blei wurden 13 CC. Chamäleon auf das kleesaure Bleioxyd und
30,9 CC. auf das Filtrat gebraucht. Dies giebt direct 2,9545 CC. Nor-
malkleesäure = 0,489 Grm. statt 0,500 Grm. salpetersaures Bleioxyd;
und nach der Restmethode die dem verbrauchten Chamäleon entspre-
chenden 7,0226 CC. Normalkleesäure, welche, von 10 abgezogen,
2,9774 CC. Normalkleesäure lassen, die selbst 0,493 Grm. statt 0,500
Grm. geben.

Die einfachste Form, diese Analyse nach der Restmethode und
ohne Filtration zu vollenden, ist die folgende, die gleich an einem be-
stimmten Beispiele erläutert werden kann.

1 Grm. salpetersaures Bleioxyd wurde in ein 300 CC. Glas ge-
bracht, in Wasser gelöst und ein Tropfen Lackmustinctur zugesetzt. Ich
liess nun Normalkleesäure aus der Bürette hinzufließen, so lange noch
sichtbar eine weisse Fällung entstand. Dann wurde Ammoniak zuge-
tröpfelt, bis die Farbe des Gemenges von dem Tropfen Lackmustinctur
lichtblau wurde. Sobald zuverlässig kein Niederschlag mehr entstand,
wurde die zugelassene Normalkleesäure notirt (sie betrug 9 CC.), das

300 CC. Glas bis an die Marke gefüllt, und eine halbe Stunde stehen gelassen. Es hatte sich nun der Niederschlag so weit abgesetzt, dass man 100 CC. mit einer Pipette herausziehen konnte. In diesen wurde mit Chamäleon die freie Kleesäure bestimmt und davon 4,3 CC. verbraucht. Diese dreimal genommen sind reducirt gleich 2,931 CC. Normalkleesäure; zieht man diese von den angewendeten 9 CC. ab, so bleiben 6,069 CC. Normalkleesäure als das Maass des salpetersauren Bleioxyds. 6,069 mal 0,16557 geben 1,00484 Grm. statt 1 Grm. salpetersaures Bleioxyd.

Eine andere Maassanalyse für Blei, welche mit Chamäleon vollendet wird, ist von Schwarz angegeben worden. Sie besteht darin, dass das gelöste Bleisalz mit saurem chromsaurem Kali gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, mit einer gemessenen oder sonstwie bestimmten, in jedem Falle überschüssigen Menge eines Eisenoxydulsalzes zersetzt wird und das unzersetzte Eisenoxydulsalz mit Chamäleon gemessen wird. Es beruht diese Analyse auf den Thatsachen, dass das chromsaure Bleioxyd die constante Zusammensetzung eines neutralen Salzes hat, und dass es von einem Eisenoxydulsalz in saurer Lösung in Chromoxyd, Eisenoxyd und ein neutrales Bleisalz mit der zugesetzten Säure verwandelt wird. Eine selbst ziemlich stark mit Salpetersäure und Salzsäure angesäuerte Lösung von salpetersaurem Bleioxyd wird durch einen Ueberschuss von saurem chromsaurem Kali vollständig gefällt. Denn obgleich das chromsaure Bleioxyd von starker Salpetersäure und Salzsäure theilweise gelöst und zersetzt wird, so geschieht dies doch nicht bei einem Ueberschusse von chromsaurem Kali, wenn der Säureüberschuss von dem Kali des chromsauren Kalis gebunden werden kann. Man kann im Filtrate, selbst nach Reduction sämtlicher Chromsäure, durch Schwefelwasserstoff nicht die mindeste Fällung von Schwefelblei erhalten, und eine abgewogene Menge salpetersaures Bleioxyd giebt bei der Fällung die berechnete Menge des bei 100° C. getrockneten chromsauren Bleioxyds. Sogar frisch gefälltes schwefelsaures Bleioxyd wird bei einem Ueberschuss von saurem chromsaurem Kali fast vollständig in chromsaures Bleioxyd umgesetzt. Der Niederschlag enthält 1 Atom Chromsäure auf 1 Atom Bleioxyd.

Ich fand, dass die Zersetzung des chromsauren Bleioxyds durch Eisenvitriollösung in verdünnter, aber stark saurer Lösung nicht so rasch vor sich geht, und dass sich längere Zeit gelbes chromsaures Bleioxyd absetzte, während die überstehende Flüssigkeit reichlich Eisenoxydul enthielt. Sie kann deshalb in Genauigkeit der Hempel'schen nicht gleichgestellt werden. Bei dieser letzteren ist der zu oxydirende Körper, die Kleesäure, gegen freien Sauerstoff ganz unempfindlich, und der Titre des Chamäleons steht auf denselben Körper, der in dem Niederschlage bestimmt wird. In der Methode von Schwarz kommen zwei Flüssigkeiten von unbestimmtem Titre vor, nämlich die Eisenvitriollösung und das Chamäleon, und es müssen zwei Titrestellungen vorangehen, des Chamäleons zu metallischem Eisen und der Eisenvitriol-

flüssigkeit auf ihren Oxydulgehalt. Will man bestimmte Mengen metallisches Eisen vorher lösen, so ist die Operation viel umständlicher, als bei Hempel und die erhaltene Eisenlösung wegen Unreinheit des Eisens niemals so zuverlässig, als die Lösung von reiner Klee- säure. Endlich ist aber noch die Oxydirbarkeit des Eisenoxyduls während der längere Zeit dauernden warmen Digestion ein ganz entschiedener Nachtheil gegen die Klee- säure.

Zwölftes Capitel.

K u p f e r.

1) Klee- säuretitre.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Norm- Säure = 1 Proc. Substanz.	1 CC. Nor- malklee- säure ist gleich
67) 2 At. Kupfer .	2 Cu	63,36	6,336 Grm.	0,06336 Grm.
68) 1 At. Kupfer- oxydul	Cu ₂ O	71,36	7,136	0,07136
69) 2 At. Kupfer- oxyd	2 Cu O	79,36	7,936	0,07936
70) 2 At. tr. Kupfer- vitriol	2 (Cu O + SO ₃)	159,36	15,936	0,15936
71) 2 At. krystall. Kupfervitriol	2 (Cu O + SO ₃ + 5 HO)	249,36	24,936	0,24936

2) Eisentitre.

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

Eine auf Reduction des Kupferoxyds durch Traubenzucker in alkalischer Lösung und Bestimmung des gebildeten Kupferoxyduls gegründete Methode ist von Schwarz *) angegeben worden. Sie ist gleich-

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

sam die Umkehrung der Zuckerbestimmungsmethode, gründet sich wenigstens auf dieselbe Zersetzung.

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

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

Man löst die kupferhaltige gewogene Substanz in Wasser oder Säuren auf, bringt sie in eine Kochflasche und stumpft den grossen Ueberschuss der Säure mit kohlensaurem Natron ab, setzt eine kleine Menge neutrales weinsaures Kali zu und löst. Es entsteht bei neutralen Salzen ein hellgrüner Niederschlag von weinsaurem Kupferoxyd. Man giebt jetzt ätzendes Kali oder Natron hinzu, bis Alles zu einer tief blauen Flüssigkeit gelöst ist. Sollte dies nicht sogleich eintreten, sondern ein Niederschlag bleiben, so fügt man noch etwas weinsaures Kali hinzu. Man erwärmt die Flüssigkeit im Wasserbade oder über einer kleinen Weingeistflamme auf 40 bis 50° R. und setzt reinen Stärkesücker oder Honigsücker, selbst reinen weissen Honig hinzu. Es treten nun die oben beschriebenen Farbenänderungen der Reihe nach ein.

Sehr gut ist es, öfters umzuschütteln, damit kein Theil der Flüssigkeit zu stark erhitzt werde. Wenn der Niederschlag die brennend rothe Farbe angenommen hat, nimmt man das Glas vom Feuer, verdünnt etwas mit Wasser und giesst die Flüssigkeit auf ein bereits vorbereitetes nasses Filtrum von gutem, leicht durchlassendem Papier.

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

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

0,606 Grm. galvanisch gefälltes Kupfer wurde in Salpetersäure gelöst, die freie Säure mit kohlensaurem Natron abgestumpft, dann wein-

saures Kali und Aetzkali bis zur Lösung hinzugesetzt. Die erwärmte Flüssigkeit wurde mit Honigzucker versetzt und bis zum Rothwerden erwärmt, dann filtrirt und mit heissem Wasser ausgesüsst, der Niederschlag sammt Filtrum in eine weithalsige Flasche gebracht, mit Kochsalz und Salzsäure versetzt und mit Chamäleon titirt.

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

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

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

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

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

Man bringt das gelöste Kupfersalz mit einigen Tropfen Salzsäure und etwa $\frac{1}{4}$ reinem Kochsalz in ein mit einem eingeriebenen Stöpsel gut schliessendes Glas und dazu eine Anzahl weicher Eisendrähte. Es tritt sogleich die Reduction ein, die durch eine gelinde Wärme von 25 bis 30° R. beschleunigt wird. In dem Maasse, als die Ausscheidung des Kupfers vor sich geht, wird die Oberfläche der Reduction grösser, so dass in einer Zeit von 1 bis 2 Stunden alles Kupfer metallisch ausgeschieden ist. Es lässt sich alsdann durch Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung keine Spur Kupfer nachweisen. — Es ist dabei Folgendes zu beachten. Die Lösung darf nicht zu sauer sein, indem alsdann sich neben der Reduction noch Eisen auflöst. Auch ist es gut, keine zu starke Wärme einwirken zu lassen, indem dadurch ein basisches Eisenoxydsalz als ein flockiger Niederschlag sich ausscheidet, der auf Chamäleon ohne Wirkung ist. — Nach vollendeter Reduction, was man an der hellen Farbe der Flüssigkeit erkennt, hat man an der Stelle des Kupferoxydsalzes ein Eisenoxydulsalz nach der Formel $\text{CuO} + \text{SO}_3 + \text{Fe} = \text{FeO} + \text{SO}_3 + \text{Cu}$. Es folgt jetzt die Titrirung mit übermangansaurem Kali. Man verdünnt die Flüssigkeit zu 300 oder 500 CC. mit dem ausgeschiedenen pulverigen Kupfer, von der man 50 oder 100 CC. mit der Pipette herauszieht und mit Chamäleon titirt. Dadurch ist es möglich, mehrere Controlanalysen mit derselben Flüssigkeit zu machen, um ein richtigeres Resultat zu erhalten. Das Cementkupfer setzt sich leicht ab und wird von der Pipette nicht aufgesogen. Die geringe Menge Koch-

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

salz und die freie Säure befördern durch vermehrte Leitungsfähigkeit die Zersetzung.

Es mögen hier einige Analysen folgen:

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

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

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

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

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

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

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

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

Lösung von Ferridcyankalium mit einigen Tropfen einer oxydulfreien Eisenchloridlösung ist, in der That aufgefunden. Wahrscheinlich hat diese Erscheinung in der grossen Oberfläche des metallischen Kupfers ihren Grund.

Dreizehntes Capitel.

Traubenzucker.

(Honigzucker, Krümelzucker, Fruchtzucker, Harnzucker.)

1 Grm. schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak = 0,114 Grm. Traubenzucker.

Die quantitative Bestimmung des Traubenzuckers gründet sich auf die Zersetzung einer alkalischen Kupferlösung durch diesen Körper. Das Kupferoxyd ist jedoch nur in alkalischen Flüssigkeiten löslich, welche fixe organische Säuren, wie Weinsäure oder Citronensäure, enthalten. Wenn eine solche Kupferlösung mit Traubenzucker erwärmt wird, so wird sie zuerst grünlich und trüb, dann wechselt die Farbe rasch bei fortschreitender Erwärmung durch verschiedene Töne von Braun und Grün, bis sie endlich in ein brennendes Roth übergeht. Es ist dies die Farbe des Niederschlags, welcher Kupferoxydul ist. Mit dieser Kupferflüssigkeit wurde die Gegenwart des Traubenzuckers schon seit längerer Zeit, nach Trommer, entdeckt und später, nach Barreswill, bestimmt. Am vollständigsten wurde diese Analyse durch Fehling *) ausgebildet. Er bestimmte das Verhältniss des Kupfersalzes zu dem Traubenzucker auf empirischem Wege und gab eine bestimmte Zusammensetzung der Flüssigkeiten an, welche bei der Ausführung der Arbeit am zweckmässigsten erscheint.

Fehling fand, indem er zu einem bestimmten Volum Kupferlösung eine titrirte Lösung vom Zucker setzte, bis das Kupfersalz vollkommen zersetzt war, dass auf 1 At. Traubenzucker 10 At. Kupfervitriol kamen. Diese Thatsache wurde auch von Neubauer bestätigt. Danach würden 180 Traubenzucker 1246,8 Grm. Kupfervitriol zersetzen, oder auf 5 Grm. Traubenzucker kommen 34,64 Grm. Kupfervitriol. Lösen wir diese Menge Kupfervitriol zu 1 Litre Flüssigkeit, so werden 100 CC. dieser Flüssigkeit einem halben Gramm Traubenzucker entsprechen.

Damit die Kupferlösung ihrem Zwecke entspreche, darf sie durch längeres Stehen, durch Licht und Wärme keine Zersetzung erleiden. Dieses findet aber nur bei Beobachtung gewisser Verhältnisse statt.

Die Kupferlösung wird in folgender Art bereitet: Man wäge 34,64 Grm. reinen lufttrockenen Kupfervitriol genau ab und löse ihn in 160 CC. destillirtem Wasser. Auf der anderen Seite löse man 150 Grm.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 72, S. 106.

neutrales weinsaures Kali in 600 — 700 CC. ätzender Natronlauge von 1,12 specif. Gewicht in der Litreflasche selbst auf und füge die Kupfervitriollösung allmählig hinzu, und nach geschehener Auflösung fülle man die Litreflasche bis an die Marke an.

Diese Flüssigkeit wird gewöhnlich in der Art angewendet, dass man eine bestimmte Menge derselben in einer Porcellanschale zum Kochen erhitzt, wobei sie selbst nicht getrübt werden darf und nun die zuckerhaltige Flüssigkeit hinzufügt, bis zuletzt alles Kupfersalz zersetzt ist. Es tritt dies erst rasch in der Siedhitze ein und man muss die Schale so lange über der Flamme lassen und sie nur zuweilen abnehmen, damit das Kochen unterbrochen und durch Absetzen des Niederschlags die blaue Farbe der Flüssigkeit sichtbar werde. Eine Flüssigkeit, die umgerührt ganz roth erscheint, hat nach dem Absetzen oder Filtriren noch häufig einen Stich ins Blaue. Am besten erkennt man, dass die Zersetzung noch nicht beendet sei, daran, dass beim Eintröpfeln von neuer Zuckerlösung auf der Oberfläche der Flüssigkeit sich eine hellgelbe Wolke zeigt. Dies ist das Hydrat des Kupferoxyduls, welches durch längeres Erhitzen die hochrothe Farbe annimmt. Um es also deutlich wahrzunehmen, wird die Flüssigkeit so lange nicht bewegt. Wenn die hellgelbe Wolke erschienen ist, schüttelt man um und giebt von neuem einige Tropfen Zuckerlösung hinzu. Macht man den Versuch in einer Kochflasche, so sieht man die hellgelbe Schicht durch das Glas ganz deutlich obenauf liegen. Diese Farbenveränderung tritt bei concentrirten Flüssigkeiten deutlicher als bei verdünnteren ein, bei stark alkalischen und sehr heissen rascher, als bei weniger alkalischen und kälteren. Sobald der letzte Tropfen Zuckerlösung keine Wölken mehr erzeugt, liest man die Menge der verbrauchten Flüssigkeit ab. Sie enthält diejenige Menge Zucker, welche der in Anwendung genommenen Kupferlösung entspricht, und wird danach auf ihren Procentgehalt berechnet.

Diese Methode weicht von den bisher üblichen dadurch ab, dass die zu untersuchende Flüssigkeit und nicht die Maassflüssigkeit in die Bürette kommt. Es ist dies allerdings ein Uebelstand, welcher mit der jetzigen Methode verknüpft ist. Alle festen, zuckerhaltigen Körper müssen deshalb erst in eine Lösung von bestimmtem Volum verwandelt werden, ehe man sie aus der Bürette eingiessen kann.

Es lag dadurch der Wunsch nahe, der Zuckeranalyse eine mehr directe Form zu geben, nämlich das Kupferoxydul als das Maass des Zuckers anzusehen und seine Menge durch Lösung in Salzsäure und Abmessung mit Chamäleon zu bestimmen.

Leider hat diese Methode, wie auch schon Schwarz gefunden, welcher sie zuerst andeutete, noch nicht zu übereinstimmenden Resultaten geführt. Eine Kupferflüssigkeit von anderer Zusammensetzung giebt auch andere Resultate, ohne dass die Umstände genau bekannt sind, wodurch sich die Resultate ändern. Die besten Resultate erhält

man, wenn man dieselbe Kupferflüssigkeit, mit der man die Analyse machen will, mit reinem Traubenzucker vorher bestimmt. Da man vorher die Menge des Zuckers nicht kennt, so kann man auch die Menge der Kupferlösung nicht so nehmen, dass sie einem bestimmten Verhältniss zum Zucker entspreche. Ich will hier die Versuche mittheilen, welche ich zur Aufklärung dieses Punktes angestellt habe.

Aus einem sehr reinen geläuterten Honig waren dicke Massen von Honigzucker herauskrystallisirt, die sich zu diesen Versuchen zu eignen schienen. Sie wurden auf einem Trichter rein ablaufen gelassen, in sehr wenigem Wasser mit etwas Weingeist durch Wärme gelöst, filtrirt und noch einmal krystallisirt. Die Krystalle wurden mit verdünntem Weingeist ausgewaschen und über Chlorcalcium vollkommen getrocknet. Sie waren vollkommen farblos. Dieser Zucker ist sehr süss, was bei künstlichem Stärkezucker häufig weniger der Fall ist. Man kann ihn als sehr reinen natürlichen Honig- oder Traubenzucker betrachten.

Von diesem Zucker wurden 0,5 Grm. abgewogen, in Wasser gelöst und ein Ueberschuss von alkalischer weinsaurer Kupferlösung hinzugefügt; das Ganze wurde bis zum Kochen und vollständigen Niederschlagen des Kupferoxyduls erhitzt. Wenn man das Gefäss etwas neigt, so sieht man am Rande deutlich, ob die Flüssigkeit eine blaue Farbe hat, was nothwendig ist. Sollte es nicht der Fall sein, so muss man eine grössere Menge der Kupferlösung hinzufügen. Wenn das Kupferoxydul brennend roth erscheint, so ist zu wenig Kupferlösung vorhanden. Wenn letztere im Ueberschuss ist, sieht das Kupferoxydul tief violett aus. Die rothe Farbe des Niederschlags wird durch die blaue der Lösung fast ganz gedeckt, sowie auch galvanisch gefälltes Kupfer inmitten einer Kupfervitriollösung fast schwarz aussieht.

Wenn die Flüssigkeit einige Zeit gekocht hat und noch überschüssiges Kupfer in Lösung durch die blaue Farbe erkannt wird, so lässt man sie etwas erkalten, bringt sie auf ein Filtrum und wäscht sie mit Wasser aus. Den Trichter stellt man auf eine weithalsige Flasche, stösst das Filtrum durch und spritzt den grössten Theil des Niederschlags in die Flasche. Das Filtrum bringt man in die Fällungsflasche zurück, setzt Salzsäure und etwas Kochsalz zu, zerreisst es durch Umschütteln und titrirt zuerst diesen Theil aus der bis 0 gefüllten Chamäleonbürette, und dann sogleich die grosse Menge, welche ebenfalls in Salzsäure gelöst worden ist. Wenn sich auch noch eine Trübung von Kupferchlorür darin befindet, so schadet dies nichts, indem dieselbe während des Zusatzes des Chamäleons verschwindet und die vorher farblose Lösung die grüne Farbe der Kupferoxydsalze annimmt. Der Punkt der Vollendung der Operation ist leicht zu erkennen; die rein grüne Farbe der Lösung nimmt von der rothen des Chamäleons einen violetten Schein an. Jetzt wird abgelesen. Den Titre des Chamäleons nimmt man am besten mit schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak und berechnet die gebrauchten CC. Chamäleon auf dieses Salz und dann auf Traubenzucker.

0,5 Traubenzucker gebrauchten in sechs Versuchen

1) 47,3 CC. Chamäleon

2) 46,7 „ „

3) 47 „ „

4) 49 „ „

5) 45,3 „ „

6) 46,2 „ „

im Mittel 46,916 CC. Chamäleon.

1 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak war = 10,7 CC. Chamäleon.

Obige 46,916 CC. Chamäleon sind demnach = 4,384 Grm. des Eisendoppelsalzes = 0,5 Grm. Traubenzucker; folglich 1 Grm. Traubenzucker = 8,768 Grm. Eisendoppelsalz, und 1 Grm. dieses Salzes = $\frac{1}{8,768} = 0,114$ Grm. Traubenzucker.

Da das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak genau $\frac{1}{7}$ metallisches Eisen enthält, so ergibt sich daraus auch die Beziehung zu metallischem Eisen, im Fall man sich des Eisendrahtes zur Titrenehmung bedient hätte.

Die oben erhaltenen Zahlen der Chamäleonmenge für eine gleiche Menge Traubenzucker lassen allerdings den Wunsch nach grösserer Uebereinstimmung übrig, und auch Schwarz hat die Umkehrung seiner Kupferbestimmung nicht zur Zuckeranalyse empfehlen zu können geglaubt. Gleichwohl ist die Uebereinstimmung fast eben so gross, als bei der ersten Zuckerbestimmungsmethode.

Mittelst dieser Methode kann man die Quantität des Traubenzuckers in natürlichen Säften und Früchten bestimmen.

2 Grm. einer Feige wurden, in dünne Scheiben zerschnitten, mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit abfiltrirt. Die erste Abkochung wurde für sich mit alkalischer Kupferlösung gekocht und in bekannter Weise behandelt. Das in Salzsäure gelöste Kupferoxydul erforderte 81,6 CC. Chamäleon (Titre: 1 Grm. Eisendoppelsalz = 10,7 CC.); die zweite Abkochung erforderte 25,6 CC. Chamäleon; und zuletzt wurden die faserigen Reste der Feige noch mit Kupferlösung gekocht, auf dem Filtrum die roth gewordenen Stücke ausgesüsst, dann mit Salzsäure übergossen und abfiltrirt. Sie zerstörten nur noch 1,8 CC. Chamäleon. Es sind also im Ganzen 109 CC. Chamäleon verbraucht worden. Diese berechnen sich zu 10,19 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, und diese mit 0,114 multiplicirt, geben 1,16166 Grm. Traubenzucker in 2 Grm. Feige, = 58,083 Proc.

Da sich das Gewebe der Feige und anderer getrockneter Früchte so schwer zertheilen lässt, so versuchte ich die Stücke mit grobkörnigem Quarzsande zu zerstossen. Es geschah in einem grossen messingenen Mörser. Durch allmählig vermehrten Zusatz von Sand verwandelt sich die anfänglich zähe, klumperige Masse in ein ganz gleichmässiges,

feuchtes Pulver, welches das Wasser mit grosser Leichtigkeit durchlässt. Es wurde auf ein Filtrum gebracht und mit kochendem Wasser ausgelaugt, bis das abfliessende Wasser mit alkalischer Kupferlösung im Sieden ganz klar blieb. Die fernere Behandlung geschah wie oben. Die Hauptmasse des Kupferoxyduls wurde in eine 500 CC. Flasche gespült und mit Salzsäure versetzt. Es entstand eine reichliche Menge von Kupferchlorür, welche sich nicht löste, bis ein guter Zusatz von Chlorkalium hinzukam. Die Flasche wurde bis an die Marke angefüllt, umgerüttelt und daraus 100 CC. herauspipettirt. Sie forderten

1) 20,4 CC.

2) 20,4 „

im Ganzen also 102 CC.

Das Filtrum allein gebrauchte 2,2 CC. Chamäleon und der Nachlauf des Filtrats 2,8 CC., im Ganzen also 107 CC. Chamäleon = 10 Grm. Eisendoppelsalz = 1,14 Grm. Traubenzucker. Dies macht 57 Proc.

Die Uebereinstimmung mit der vorigen Probe ist genügend, da die einzelnen Stücke einer Feige nicht als vollkommen gleichhaltig an Zucker können angesehen werden.

10 CC. frisch gepresster Saft einer süssen Orange, in bekannter Weise behandelt, erforderten 38,5 CC. Chamäleon = 3,6 Grm. Eisendoppelsalz; diese entsprechen 0,4104 Grm. Traubenzucker oder 4,104 Proc., wenn wir das specif. Gewicht des Saftes nicht näher berücksichtigen.

Die Beispiele reichen hin, um zu zeigen, dass das Verfahren sich sehr gut zur Bestimmung des Zuckers in natürlichen Säften und Früchten eignet. Man wird damit den Zuckergehalt des Mostes der Trauben in verschiedenen Perioden der Reife, von verschiedenen Reben und Standorten, der Würze, des Bieres, des gegohrenen Weines, der süssen Beeren, des diabetischen Harns bestimmen können.

Die Säfte gefärbter Früchte könnten nach diesem Verfahren direct, nach Fehling nach vorheriger Klärung mit Kalkmilch und Thierkohle, analysirt werden.

Es ist noch zu bemerken, dass eine verdünnte Lösung von Traubenzucker oder von Honig durch Chamäleon sogleich roth gefärbt wird, und dass die Farbe längere Zeit stehen bleibt.

Ein zerrissenes, in Wasser suspendirtes Filtrum entfärbt die Chamäleonflüssigkeit sehr langsam, etwa so, wie die verdünnte Farbe von selbst verschwindet, und es kann damit die plötzliche Zerstörung der Farbe durch das Kupferchlorür gar nicht verwechselt werden.

Rohrzucker und rohrzuckerhaltende Flüssigkeiten, wie der Saft der Runkelrübe, des Zuckerrohrs, des Zuckerahorns müssen einer vorläufigen Operation unterworfen werden, wodurch der Rohrzucker in Traubenzucker übergeführt wird. Es geschieht durch andauerndes Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure. Von Runkelrübensaft werden 15 bis

20 CC. mit 12 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 engl. Schwefelsäure und 5 Wasser) zwei Stunden lang in einer Kochflasche im Wasserdampfbade erwärmt, dann sogleich die Kupferflüssigkeit zugesetzt und die Fällung des Kupferoxyduls bewirkt. 100 Thle. Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) sind gleich 95 Thln. Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$). 10 CC. der Fehling'schen Kupferlösung sind gleich 0,0475 Grm. Rohrzucker, und die vor diesem Capitel stehende Zahl von Traubenzucker muss, um für Rohrzucker zu gelten, mit $\frac{95}{100}$ multiplicirt werden.

Die Verwandlung von Stärke in Traubenzucker kann auf dieselbe Weise, jedoch weniger sicher bewirkt werden. 1 Grm. Amylum wird in 10 CC. kaltem Wasser aufgeschlämmt und unter Umschwenken zu Kleister gekocht, dann 12 Tropfen obiger verdünnter Schwefelsäure zugesetzt und 6 bis 10 Stunden gekocht oder 24 bis 36 Stunden im Dampfbade erhitzt, wobei das verdunstete Wasser ersetzt werden muss. Die Prüfung, ob alles Stärkemehl in Traubenzucker verwandelt sei, ist sehr umständlich und besteht eigentlich in mehreren wirklichen Analysen bei zwischenzeitlicher Erhitzung von einigen Stunden, wobei man sieht, ob die Zuckermenge nicht mehr zugenommen habe.

Es ist noch zu bemerken, dass auch Milchzucker die alkalische Kupferlösung direct zersetzt, aber in ganz anderem Verhältniss als Traubenzucker, denn während 1 Grm. des letzteren 6,928 Grm. Kupfervitriol zersetzt, reducirt 1 Grm. Milchzucker, nach Neubauer, 4,331, nach Mathäi 4,158 Grm. Kupfervitriol, und 10 CC. der Fehling'schen Probeflüssigkeit entsprechen 0,08 Grm. Milchzucker.

Im Allgemeinen lässt die ganze Methode der Zuckerbestimmung noch Manches zu wünschen übrig, und es muss künftigen Arbeiten vorbehalten bleiben, neue Methoden zu finden oder die alten zu verbessern.

Vierzehntes Capitel.

Blutlaugensalz (Ferrocyankalium).

1) Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
72) 2 At. Blutlaugensalz	$2(\text{FeCy} + 2 \text{KaCy} + 3 \text{aq.})$	422,22	42,222 Grm.	0,42222 Grm.

2) Eisentiire.

Eisen $\times 7,54$ = kryst. Blutlaugensalz. Log. = 0,8773713.

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

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

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

Die Operation führt sich nun in der folgenden Art aus: Das auf Blutlaugensalz zu prüfende Salz wird abgewogen, in Wasser gelöst und so stark verdünnt, dass ungefähr nur 0,1 Grm. des Salzes auf 100 CC. Flüssigkeit kommen. Dann wird stark mit Salzsäure angesäuert. Zu dieser Flüssigkeit wird das Chamäleon unter Schütteln oder Umrühren hinzugesetzt. Ich mache diese Operation in einer sehr weissen Porcellanschale, worin man die Farbenveränderung am besten erkennen kann. Bei dem Zusatz von Salzsäure wird die Flüssigkeit milchig trübe, mit einem Stich ins Blaue. Durch Zusatz von Chamäleon, dessen Farbe augenblicklich verschwindet, entsteht mit dem gebildeten Ferridcyankalium eine gelblich grüne, sehr lustere Farbe, welche in Verbindung mit der Trübung die grösste Aehnlichkeit mit den Urangläsern hat, die man in Glasläden findet. Später geht die Farbe etwas ins Graue über, aber trotz der Trübung erkennt man die eigenthümliche Farbe des Cha-

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

mäleons doch deutlich. Am anderen Tage ist alle Trübung verschwunden und die reine Farbe des rothen Blutlaugensalzes, dessen Lösung gelb ist, eingetreten. Wäre diese Trübung nicht, so würde man das Ferrocyankalium sehr gut als Titresubstanz für Chamäleon gebrauchen können. Es bleibt dadurch allerdings eine kleine Unsicherheit in der Beurtheilung der Erscheinung, und die von de Haen mitgetheilten Analysen haben nicht diejenige Uebereinstimmung, die man bei Anwendung chemisch reiner Stoffe erwarten kann. Die Resultate liegen nämlich zwischen 99,6 und 100,4 Proc., haben also eine Differenz von 0,8 Proc. Da beide Analysen mit chemisch reinem Salze angestellt waren, so nehmen sie den Rang einer Titrestellung ein, und es ist klar, dass der Titre selbst um die obige Grösse von 0,8 Proc. unsicher ist. Es liegt dies, wie bemerkt, in der Trübheit der Erscheinung.

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

1) 5,1 CC. Chamäleon

2) 5,2 „ „

3) 5,1 „ „

4) 5,1 „ „

in der Mehrzahl also 5,1 CC. Chamäleon.

$\frac{1}{4}$ Grm. weichester Stabeisendraht erforderte, frisch gelöst, 19,6 CC. desselben Chamäleons. Es ist demnach 1 CC. Chamäleon = $\frac{0,25}{19,6}$ = 0,012755 Grm. Eisen. Diese mit 5,1 multiplicirt, geben 0,06505 Grm. Eisen, und diese mit 7,54 multiplicirt, geben 0,49047 Grm. statt 0,500 Grm. Blutlaugensalz.

1 Grm. reines Blutlaugensalz verbrauchte 10,4 CC. Chamäleon. Diese mit 0,012755 multiplicirt, geben 0,13265 Grm. Eisen, und diese mit 7,54 multiplicirt, geben 1,0001 statt 1,000 Grm. Blutlaugensalz.

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

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

Setzt man, um Procente zu erhalten,

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

Ich will hier noch bemerken, dass ein Versuch, das Ferrocyan-
kalium, durch eine Lösung von doppelt chromsaurem Kali zu bestimmen,
keine befriedigende Resultate gegeben hat. Dieses Salz zersetzt aller-
dings durch Sauerstoffabgabe an die vorhandene freie Salzsäure, und da-
durch bewirkte Chlorbildung das Ferrocyankalium in Ferridcyankalium,
und es konnte die Abwesenheit des ersten Salzes durch eine Betupfungs-
probe mit reinem Eisenchlorid ermittelt werden. Allein die Analyse
wird dann eine Betupfungsanalyse, über die ich mich schon früher aus-
gesprochen habe, und das Aufhören des Entstehens eines blauen Nieder-
schlags geht so sehr durch alle Grade der Schwächung, dass ein be-
stimmtes Wahrnehmen der Grenze schwierig ist. Da die Methode offen-
bar unter der de Haen'schen steht, so habe ich die fernere Verfolgung
dieses Weges aufgegeben.

Funfzehntes Capitel.

Ferridcyankalium. Rothes Blutlaugensalz.

(Gmelin's Salz.)

1) Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Norm.- Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Nor- malkleesäure ist gleich
73) Ferridcyan- kalium.	$\text{Fe}_2\text{Cy}_3 + 3\text{KaCy}$	329,33	32,933 Grm.	0,32933 Grm.

2) Eisentitre.

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

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

Als reducirendes Mittel wurde zuerst Bleioxyd angewendet, wel-
ches, mit Wasser zerrieben, im fein zertheilten Zustande zu der mit
Aetzkali versetzten, ziemlich concentrirten Lösung des Blutlaugensalzes
hinzugefügt und damit gekocht wurde, bis die überstehende Flüssigkeit

durch ihre Entfärbung die Zerstörung des Ferridcyankaliums anzeigte. Es wurde dann filtrirt und mit Chamäleon gemessen.

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

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

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

1) 4,5 CC. Chamäleon

2) 4,4 „ „

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

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

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

1) 4,5 CC. Chamäleon

2) 4,5 „ „

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

Es führt also auch hier der gewöhnliche Kleesäuretitre zu genauen und richtigen Resultaten.

Fünfzehntes Capitel.

Salpetersäure.

1) Kleesäuretitre.

Substanz.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Norm- Säure=1 Prc. Substanz.	1 CC. Nor- malkleesäure ist gleich
74) $\frac{1}{3}$ At. Salpeter- säure, wasserleer	$\frac{\text{NO}_3}{3}$	18	1,8 Grm.	0,018 Grm.
75) $\frac{1}{3}$ At. Kalisal- peter.	$\frac{\text{KaO} + \text{NO}_3}{3}$	33,7	3,37 „	0,0337 „

2) Eisentitre.

Met. Eisen $\times 0,3214$ = wasserleerer Salpetersäure,

Log. = 0,5070459 — 1

„ „ $\times 0,6018$ = Kalisalpeter, Log. = 0,7794522 — 1

Eisendoppelsalz $\times 0,0459$ = wasserleerer Salpetersäure.

„ $\times 0,08598$ = Kalisalpeter

Met. Eisen $\times \frac{1 \text{ Atom salpetersaures Salz}}{168}$ = Grammen desselben salpetersauren Salzes.

Eisendoppelsalz $\times \frac{1 \text{ Atom salpeters. Salz}}{1176}$ = Gr. dess. salpeters. Salzes.

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

Da das Eisenoxydul, um in Oxyd überzugehen, nur $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff aufnimmt, die Salpetersäure aber, um auf Stickoxydgas zurückzu-

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

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

Man führt die Arbeit in der Art aus, dass man das abgewogene metallische Eisen in einem Kochfläschchen, welches mittelst eines Korkes mit einer fein ausgezogenen Glasröhre geschlossen wird, mit starker Salzsäure übergiesst und durch Erhitzung vollständig auflöst; alsdann wirft man die abgewogene Salpetersäureverbindung hinein und bringt rasch wieder zum Kochen, welches man ohne Unterbrechung so lange erhält, bis die von dem an das freie Eisenoxydul gebundenen Stickoxydgas herrührende grüne Färbung gänzlich verschwunden ist. Es wird das Stickoxydgas durch das Kochen mit den Wasserdämpfen entfernt, und die Flüssigkeit nimmt eine ziemlich reine Farbe der Eisenchloridlösung an, diese Entfernung des Stickoxydgases geht um so leichter vor sich, je weniger Oxydul im Ueberschuss und je concentrirter die Flüssigkeit ist, aus welchem Grunde oben eine starke Salzsäure empfohlen wurde. Bei verdünnten Lösungen kann man durch stundenlanges Kochen diesen Zweck nicht erreichen, und die Arbeit ist gar nicht zu Ende zu führen. Es ist dies denn auch die eigentliche kranke Stelle der ganzen Methode. Titirte Lösungen von Eisenvitriol sind zu dünn, um die obige Bestimmung damit vorzunehmen.

Das Stickoxydgas übt eine reducirende Kraft auf das Chamäleon aus, und wenn man es nicht ganz entfernt hat, so erscheint ein grösserer Rest an Eisenoxydul als wirklich vorhanden ist. Um dies durch den Versuch festzustellen, wurden von einer vorhandenen Eisenvitriollösung je 2 Cubikcentimeter in drei vorhandene Flaschen hineingelassen. Die erste wurde ohne Weiteres mit Chamäleon gemessen und erforderte davon 5 CC. In die zweite Flasche wurde ein Strom Stickoxydgas hineingelassen, der aus Kupfer und Salpetersäure entwickelt wurde, und diese Flasche entfärbte 11,2 CC.; und in die dritte Flasche wurde noch länger Stickoxydgas hineinströmen gelassen, so dass die Flüssigkeit undurchsichtig dunkelgrün erschien; diese erforderte denn auch 17 CC. Chamäleon. Ebenso wurde das von einer wirklichen Analyse entwickelte Stickoxydgas in reines Wasser strömen gelassen, und dasselbe, mit Chamäleon gemessen, zersetzte in verschiedenen Operationen von 5 bis 10 CC. dasselbe. Man ersieht also die Nothwendigkeit, das Stickoxydgas vollständig zu entfernen und von den etwa vorgeschlagenen Flüssigkei-

ten nichts in die Analyse zurückgelangen zu lassen. Mit Berücksichtigung dieser Cautelen wurden die folgenden Versuchsanalysen gemacht.

0,5 Grm. reiner Kalisalpeter wurde in eine Kochflasche geworfen, in welcher eben 1 Grm. Eisendraht in starker Salzsäure gelöst worden war. Es wurde eine doppelt gebogene Glasröhre aufgesetzt, welche mit ihrem freien Ende in ein Glas mit Wasser reichte. Es wurde dann durch lebhaftes Feuer das Stickoxydgas weggekocht, und als die Flüssigkeit eine rein gelbe Farbe angenommen hatte, eine andere Vorlegeflasche mit reinem Wasser vorgelegt. Dann wurde die Lampe ausgelöscht, wodurch bald das in der Vorlage enthaltene kalte Wasser stürmisch in die Kochflasche zurückgesaugt wurde. Es war dadurch ohne Luftzutritt eine bedeutende Abkühlung der kochenden Flüssigkeit bewirkt, die nun ferner, in einer grösseren Flasche mit kaltem Wasser verdünnt, mit Chamäleon gemessen wurde. In vier Versuchen mit denselben Quantitäten wurden rückwärts an Chamäleon verbraucht:

1) 15 CC.

2) 13,8 „

3) 14 „

4) 12 „

Mittel 13,7 CC.

Von dem angewendeten Chamäleon waren 78,8 CC. = 1 Grm. metallischem Eisen. Ziehen wir die 13,7 CC. Chamäleon ab, so bleiben 65,1 CC. Chamäleon als Maass der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure. Diese 65,1 CC. entsprechen nach dem eben mitgetheilten Titre 0,826 Grm. Eisen, und diese, mit 0,6018 multiplicirt, geben 0,497 Grm statt 0,500 Grm. Kalisalpeter.

Es ist bei dieser von so vielen Nebenumständen abhängigen Analyse Jedem anzurathen, vor Anwendung dieser Methode auf unbekannte Stoffe, dieselbe auf bekannte von vollkommener Reinheit anzuwenden, um den Erfolg beobachten zu können.

Ich hätte sehr gewünscht, für die Salpetersäure eine bessere Methode zu haben, bei der nicht so viele Umstände nachtheilig einwirken. Was nun die Methode selbst betrifft, so versuchte ich zuerst, das metallische Eisen mit dem salpetersauren Salze gleichzeitig in der Salzsäure aufzulösen, erhielt aber ein anderes Resultat. Es wurden bei gleichen Mengen, wie oben, 19 CC. Chamäleon zurückverbraucht; dies entspricht nur 0,456 Grm. statt 0,500 Grm. Kalisalpeter. Ich musste also hier bei dem früheren Verfahren der getrennten Lösung beharren.

Eine andere Modification bestand darin, dass ich in das in ziemlich starker Schwefelsäure gelöste salpetersaure Salz Eisenvitriol in Krystallen einwarf, wobei die grüne Färbung rasch verschwand, da kein Eisenoxydul im Ueberschuss war. Dies trat erst gegen Ende ein, wo dann durch Kochen das Stickoxyd entwickelt wurde. Die Resultate waren jedoch weder genauer, noch übereinstimmender, als oben. Meistens wurde zu viel salpetersaures Salz erhalten, indem in dem offenen Gefässe die

Salpetersäure zweimal wirken konnte, nachdem das Stickoxydgas Sauerstoff angezogen hatte. Es blieb deshalb zu wenig Oxydulsalz übrig. Ich versuchte nun noch einige andere Körper zur Zersetzung der Salpetersäure zu benutzen. Kleesäure wird in Lösungen von der in Freiheit gesetzten Salpetersäure nicht oxydirt. Nach längerem Kochen mit Salpeter und Schwefelsäure brauchte ich eben so viel Chamäleon, als die Kleesäure allein verzehrt hätte.

Arsenige Säure lässt sich wegen gleichzeitiger Anwesenheit von Salzsäure nicht ohne Verlust erhitzen. Ohne dieses findet die Zersetzung nicht vollständig statt. Einmal erhielt ich zu wenig, weil noch unzersetzte Salpetersäure vorhanden war, ein andermal fand sich eine Menge Arsenik im Destillat. Ich musste also auch davon abstrahiren.

Endlich versuchte ich auch noch Zinnchlorür. Dabei entwickelt sich kein Stickoxydgas, sondern Stickoxydulas. Man hat kein sicheres Zeichen der vollendeten Zersetzung, da die Flüssigkeit farblos ist. Die Resultate waren auch auf Stickoxydulas berechnet nicht befriedigend, zuweilen so, dass man sogar die Zersetzung auf Stickgas hätte muthmassen sollen.

Sechszehntes Capitel.

Phosphorsäure.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
76) Phosphorsäure	P_2O_5	71,36	7,136 Grm.	0,07136 Grm.

Metallisches Eisen $\times 1,273$ = wasserleerer Phosphorsäure.

Eisendoppelsalz $\times 0,182$ = „ „

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

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

Die Bestimmung der Phosphorsäure bietet sowohl auf maass- als gewichtsanalytischem Wege bedeutende Schwierigkeiten. Diese liegen zum grossen Theile darin, dass die unlöslichen phosphorsauren Verbindungen sehr wandelbar in ihrer Zersetzung sind, wie denn überhaupt

die phosphorsauren Salze zu einer solchen Beweglichkeit ihrer Bestandtheile geneigt sind.

Wir besitzen bis jetzt zwei maassanalytische Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure, welche noch Einiges zu wünschen übrig lassen. Beide gründen sich auf die Fällung der Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd.

Die erste Methode rührt von Raewsky *) her. Nach derselben wird die phosphorsaure Verbindung entweder in Wasser oder Salzsäure gelöst, mit essigsaurem Natron versetzt und mit einem kleinen Ueberschuss von reinem Eisenchlorid gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, das Eisenoxyd mit Zink zu Oxydul reducirt und das Eisenoxydul mit Chamäleon in bekannter Weise bestimmt. Es findet also hier keine directe Bestimmung der Phosphorsäure statt, sondern des damit verbundenen Eisenoxyds, und die Bestimmung steht und fällt mit der Richtigkeit und Constanz der phosphorsauren Eisenoxydverbindung.

Die zweite Methode rührt von Liebig **) her und wurde von Breed auf die Bestimmung der Phosphorsäure im Harn angewendet. Sie gründet sich auf dieselbe Zersetzung, wie bei Raewsky, nur wird das Eisen direct gefunden, indem man durch eine Reactionerscheinung mit Ferrocyankalium den Punkt bestimmt, wo eben in der Flüssigkeit sich eine Spur gelösten Eisenoxydes befindet. Sie ist dadurch ungleich rascher auszuführen, als die Methode von Raewsky, weil nach geschehener Fällung das Resultat sogleich erhalten wird, während, nach Raewsky, jetzt erst die Auswaschung, Lösung, Reducirung und Bestimmung mit Chamäleon folgt. Sowohl Raewsky als Liebig nehmen die Zusammensetzung des so gefällten phosphorsauren Eisenoxyds zu $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PO}_5$ an. Wir müssen also den Ausgangspunkt unserer Untersuchung von der Zersetzung der phosphorsauren Salze durch Eisenoxydsalze, für welche ich das leicht rein darzustellende Eisenchlorid immer nennen werde, aufnehmen. Ich bemerke zum Ueberflus, dass immer nur die dreibasische oder „Phosphorsäure“ gemeint ist, indem jede andere Phosphorsäure durch bekannte Methoden in diese verwandelt werden kann, und behufs der Bestimmung auch verwandelt werden muss.

Als reines phosphorsaures Salz nehmen wir das officinelle phosphorsaure Natron, welches bekanntlich die Formel: $2\text{NaO} + \text{PO}_5 + \text{HO} + 24\text{HO} = 358,36$ hat, an und als Eisenchlorid wende ich das mit 12 At. Wasser krystallisirte Eisenchlorid, $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 12\text{HO} = 270,38$, an. Beide Salze sind durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt und insbesondere das phosphorsaure Natron frei von Schwefelsäure und Salzsäure und das Eisenchlorid frei von Oxydul.

*) Annalen der Chemie und Pharmacie 78, 150.

**) Compt. rend. XXIV, 681. Institut. 1848, 128. Journal für praktische Chemie 41, 365; Pharm. Centralblatt 1847, 751; Liebig und Kopp, Jahresbericht 1847 bis 1848. S. 945.

Zu der Nothwendigkeit, die Phosphorsäure mit Eisenoxyd in Verbindung zu bringen, liegen dringende Gründe vor. Jede Phosphorsäurebestimmung, die nicht zugleich eine Trennung von Schwefelsäure und Salzsäure bewirkte, würde für die meisten Fälle werthlos sein, weil diese Säure, namentlich bei animalischen Flüssigkeiten, immer mit diesen beiden Säuren zusammen vorkommt. Es sind dadurch Baryt, Kalk und Silberoxyd, welche constante Verbindungen mit Phosphorsäure eingehen, ausgeschlossen; sodann ist das phosphorsaure Eisenoxyd die einzige phosphorsaure Verbindung, welche in Essigsäure ganz unlöslich ist. Da nun viele phosphorsaure Verbindungen in Wasser unlöslich sind, also durch Säuren in Lösung gebracht werden müssen, so ist, um noch in der sauren Lösung einen phosphorsäuren Niederschlag zu erzeugen, das essigsäure Eisenoxyd oder, was gleichbedeutend ist, Eisenchlorid mit essigsaurem Natron als unvermeidlich angezeigt.

Gehen wir nun auf die Fällung der beiden Salze über.

Wenn phosphorsaures Natron mit Eisenchlorid zusammen kommen, so sind, theoretisch genommen, zwei verschiedene Fällungsarten möglich. Entweder zersetzen sich 2 Atome Eisenchlorid mit 3 Atomen phosphorsaurem Natron in der Art, dass anderthalb phosphorsaures Eisenoxyd gefällt wird und Chlornatrium in der Lösung bleibt, nach der Formel:

I. $2\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 3(2\text{NaO} + \text{PO}_5) = (2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{PO}_5) + 6\text{NaCl}$,
oder es zersetzen sich gleiche Atome beider Salze in der Art, dass neutrales phosphorsaures Eisenoxyd niederfällt, Kochsalz und freie Salzsäure (resp. Essigsäure) in der Lösung bleibt, nach der Formel:

II. $\text{Fe}_2\text{Cl}_3 + 2\text{NaO} + \text{PO}_5 + \text{HO} = (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PO}_5) + 2\text{NaCl} + \text{ClH}$

Die erste dieser Formeln wird von Gmelin*) als die normale und einzige angesehen. Die zweite Formel ist die von Raewsky und Liebig angenommene. Die Entscheidung dieser Frage ist rein factisch und sehr leicht. Nach der ersten Formel muss die Flüssigkeit nach der Zersetzung neutral bleiben, da der Niederschlag nicht reagirt und das Kochsalz neutral ist; nach der zweiten, worin sich Salzsäure oder Essigsäure ausscheidet, muss die Flüssigkeit stark sauer werden.

Die Antwort ist: die Flüssigkeit wird stark sauer. Da bei dieser Thatsache sich höchst wahrscheinlich zu Gunsten der zweiten Formel gleiche Atome beider Salze zersetzen, so wurden 3 Grm. Eisenchlorid und 4 Grm. phosphorsaures Natron getrennt gelöst und vermischt. Es schied sich ein starker weisslicher Niederschlag aus und die Flüssigkeit röthete lebhaft Lackmuspapier. Es wurde deshalb filtrirt, das Filtrat mit Lackmustinctur versetzt und aus der Bürette tropfenweise Normalnatron zugelassen. Hierbei entstand noch einmal ein Niederschlag von phosphorsäurem Eisenoxyd, was ebenfalls für die saure Beschaffenheit der Flüssigkeit spricht. Dieser Niederschlag verdeckte die Farbe des Lackmuspigmentes, es wurde deshalb noch einmal filtrirt und bis zur Herstel-

*) Handbuch der Chemie. 4. Aufl. III, 213.

lung der blauen Farbe Normalnatron hinzugelassen. Es waren 11 CC. verbraucht worden.

Nach der zweiten Formel würden gleiche Atome beider Salze 1 Atom Salzsäure in Freiheit setzen. 1 Atom Salzsäure würde aber nach unserm System 1 Litre = 1000 CC. Normalnatron sättigen. Wenn demnach die Salzsäure von 270,38 Grm. Eisenchlorid 1000 CC. Normalnatron sättigen, so würden die angewendeten 3 Grm. 11,1 CC. Normalnatron sättigen. In der That wurden 11 CC. gesättigt. Es spricht also dieser Versuch zu Gunsten der Formel II., welche von Raewsky und Liebig angenommen wurde.

Da ein Zusatz von neutralem essigsaurem Natron, ausser vollständiger Fällung des Eisenoxyds, nichts ändern kann, so wurde der Versuch in der folgenden Art wiederholt.

12 Grm. phosphorsaures Natron, mit 10 Grm. essigsaurem Natron gelöst, wurden mit einer Lösung von 9 Grm. Eisenchlorid versetzt. Die Flüssigkeiten wurden zu 500 CC. verdünnt und dann auf ein Filtrum gebracht. Die durchgelaufene stark saure Flüssigkeit war farblos, und gab mit Eisenchlorid noch einen schwachen Niederschlag von weissem phosphorsauren Eisenoxyd, was einen geringen Ueberschuss des phosphorsauren Natrons anzeigt. Von dem Filtrat wurden zweimal 100 CC. mit Lackmus und Normalnatron acidimetrisch gemessen und jedesmal 7,7 CC. verbraucht. Dies giebt für die ganze Menge 38,5 CC. Normalnatron. Nach der Formel mussten 33,3 CC. verbraucht werden. Erwägen wir, dass der ganze Niederschlag des phosphorsauren Eisenoxyds ebenfalls in der 500 CC.-Flasche enthalten war, die Messung aber von 100 CC. klarer Flüssigkeit auf 500 CC. klarer Flüssigkeit berechnet wurde, so erklärt sich der Ueberschuss leicht und es würde eher dagegen sprechen, wenn wir nur die berechnete Zahl gefunden hätten.

Aus diesen Versuchen geht mit grosser Sicherheit hervor, dass die normale Zersetzung zwischen phosphorsaurem Natron und Eisenchlorid zu gleichen Atomen vor sich geht, dass die Natur des Niederschlags $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PO}_5$ sein muss, und dass sich 1 Atom Salzsäure in Freiheit befindet. Die von Gmelin angenommene Zersetzungsformel wird damit als nicht begründet erscheinen.

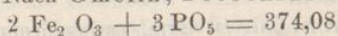
Gegen die von Raewsky als constant angenommene Zusammensetzung des phosphorsauren Eisenoxyds als $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{PO}_5$ wurden schon im Jahresbericht von Liebig und Kopp (1847 — 1848, Seite 946) Zweifel erhoben. Way und Ogston (ebendasselbst für 1849, S. 571) glaubten zu finden, dass das phosphorsaure Eisenoxyd, welches aus einer überschüssiges essigsaures Eisenoxyd enthaltenden Flüssigkeit gefällt worden, je nach der relativen Menge der wirkenden Stoffe wechselnd zusammengesetzt sei, und sie glauben, dass dieser Umstand die Methode von Raewsky ganz unbrauchbar mache. Fresenius und Will *)

*) Annalen der Chemie und Pharm. 50, 379.

glaubten zu finden, dass der aus einer viel überschüssigen Phosphorsäure mit wenig Eisenlösung und essigsauerm Alkali hervorgebrachte Niederschlag der Formel $2 \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{PO}_5$ entspreche, also nach obiger Formel I. entstanden sei. Wittstein erhielt das neutrale Salz $\text{Fe}_2 \text{O}_3 + \text{PO}_5$, wenn er Phosphorsäure mit essigsauerm Eisenoxyd eben ausfällte, dagegen $4 \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 3 \text{PO}_5$, wenn essigsaueres Eisenoxyd vorwalte.

Es wird sich im Verlauf der Untersuchung herausstellen, dass mehrere dieser Einwendungen begründet sind. Um hier das Resultat der Analysen sogleich an eine Formel anlegen zu können, wollen wir die Zusammensetzung der zur Frage kommenden phosphorsauren Eisenoxydverbindungen voranstellen.

I. Nach Gmelin, Fresenius und Will:

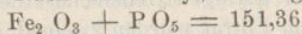


Phosphorsäure . . . 57,22

Eisenoxyd 42,78

100,00

II. Nach Raewsky, Liebig:

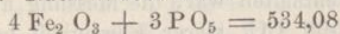


Phosphorsäure . . . 47,16

Eisenoxyd 52,84

100,00

III. Nach Wittstein:



Phosphorsäure . . . 40

Eisenoxyd 60

Die Analyse des stark geglühten phosphorsauren Eisenoxyds ist sehr leicht und sicher. Man löst die abgewogene, nach dem Glühen fast gar nicht hygroskopische Verbindung in einem Probirröhrchen, welches schief in einen Retortenhalter geklemmt ist, in reiner Salzsäure auf. Dies geschieht durch Erhitzen bis zum Kochen in wenigen Minuten. Die klare Auflösung sieht wie Eisenchlorid aus. Man reducirt darauf durch hineingeworfene Zinkstückchen. Durch die schiefe Lage der Röhre entsteht ein lebhaftes Kreisen der Flüssigkeit, indem die Wasserstoffblasen an der oberen Wand aufsteigen und Flüssigkeit an der unteren Wand der Röhre dem Zink zuströmt. In 5 bis 10 Minuten ist vollständige Entfärbung und Reduction eingetreten, worauf man mit Wasser verdünnt und mit Chamäleon ausmisst. Man bestimmt dadurch den Eisengehalt der Verbindung mit der grössten Schärfe in sehr kurzer Zeit.

Die Analysen des phosphorsauren Eisenoxyds konnten in drei verschiedenen Weisen vorgenommen werden.

Erstlich: indem man eine bestimmte Menge phosphorsaures Natron vollständig mit Eisenchlorid und essigsauerm Natron fällte und den Ei-

sengehalt in dem ausgewaschenen, wieder gelösten und reducirten Körper bestimmte;

Zweitens: indem man eine bestimmte Menge Eisendraht zu Oxyd löste, mit phosphorsaurem Natron ausfällte und das Gewicht des geglüh-ten Niederschlags bestimmte;

Drittens: indem man die beliebig erzeugte Verbindung vollkom-men trocknete, ausglühte und nun den Eisengehalt allein bestimmte.

1 Grm. phosphorsaures Natron wurde ohne weiteren Zusatz von Essigsäure in der erwähnten Art gefällt, so dass ein Ueberschuss von Eisen in der Flüssigkeit war. Man erkennt dies durch eine Reaction mit Rhodankalium oder Blutlaugensalz, direct aber aus dem Ansehen, indem sowohl die Flüssigkeit eine vom essigsauren Eisenoxyd herrüh-rende rothe Färbung zeigt, als auch der Niederschlag tief gelb gefärbt erscheint. Dieses Ansehen der mit überschüssigem Eisenchlorid gefällten Verbindung ist so abweichend von der mit Ueberschuss von phosphor-saurem Natron gefällten, dass man daraus schon mit grosser Sicherheit auf eine verschiedene Zusammensetzung schliessen kann. Der obige Niederschlag wurde mit destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat mit Rhodankalium und Salzsäure keine Reaction mehr zeigte, er wurde dann auf dem Filtrum mit warmer Salzsäure gelöst, ausgewaschen, mit Zink reducirt und gemessen. Es wurden 16,7 CC. Chamäleon verbraucht (78 CC. = 1 Grm. Eisen). Da ein Atomgewicht phosphorsaures Natron (358,36) ein Atom Phosphorsäure (71,36) ent-hält, so enthält 1 Grm. des Salzes 0,1991 Grm. Phosphorsäure.

Die verwandten 16,7 CC. Chamäleon entsprechen nach dem ange-führten Titre 0,2141 Grm. Eisen = 0,3058 Grm. Eisenoxyd. Es waren also 0,1991 Grm. Phosphorsäure mit 0,3058 Grm. Eisenoxyd zu 0,5049 Grm. phosphorsaurem Eisenoxyd verbunden. Es besteht demnach das so gefällte Salz aus

39,44 Phosphorsäure,
60,56 Eisenoxyd
100,00

Diese Zusammensetzung stimmt sehr nahe mit der von Wittstein unter Nr. III. angegebenen Formel $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{PO}_5$. Es hängt je-doch die Zusammensetzung des Niederschlags nicht allein von dem Vorwalten eines Bestandtheils ab, sondern auch ganz wesentlich von der Menge der vorwaltenden Essigsäure. Ehe ich dies Verhältniss ge-funden hatte, wurde ich durch die unter verschiedenen Umständen er-haltenen Niederschläge in Verzweiflung gesetzt, weil sie die mannigfal-tigsten nach Formeln gar nicht construirbaren Zusammensetzungen zeigten.

Zersetzt man phosphorsaures Natron, essigsaures Natron und neu-trales Eisenchlorid, so ist die frei werdende Essigsäure nicht hinreichend, das Niederschlagen von Eisenoxyd auf den bereits gebildeten neutralen

Niederschlag zu verhindern. Man erhält bei immer steigenden Mengen von Eisenchlorid zuletzt ziegelrothe Niederschläge und im Filtrat ist kein Eisenoxyd nachzuweisen. Ich finde diesen Umstand nirgendwo mit derjenigen Bedeutung hervorgehoben, die er verdient, da es die einzige Bedingung ist, welche einen constanten Niederschlag sichert. Um diesen Einfluss ganz sicher zu stellen, wurden nochmals 2 Grm. phosphorsaures Natron ohne Essigsäurezusatz mit noch mehr Eisenchlorid gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag erforderte, gehörig reducirt, 37 CC. Chamäleon (77,6 CC. = 1 Grm. Eisen). Diese entsprechen 0,476 Grm. Eisen = 0,68 Grm. Eisenoxyd, verbunden mit 0,3982 Grm. Phosphorsäure zu 1,0782 Grm. phosphorsauem Eisenoxyd. Dies entspricht

37 Procent Phosphorsäure,	
63 „ Eisenoxyd	
100	

Es war also hier das Eisenoxyd noch einmal gestiegen. Ein eben so bereiteter Niederschlag gegläht, gewogen, reducirt und mit Chamäleon gemessen, gab 41,37 Procent Phosphorsäure und 58,63 Procent Eisenoxyd.

Es wurden nun ferner 30 CC. Zehend-Normal-phosphorsaure Natronlösung (35,836 Grm. auf das Litre) mit starkem Zusatz von Essigsäure, essigsaurem Natron, durch Eisenchlorid gefällt, bis die überstehende Flüssigkeit deutlich auf Eisenchlorid reagirte. Der gewaschene Niederschlag wurde reducirt und mit Chamäleon gemessen. Es wurden 29,4 CC. Chamäleon (Titre: 44,5 CC. = $\frac{1}{4}$ Grm. Eisen) verbraucht. Diese entsprechen 0,16517 Grm. Eisen = 0,23595 Grm. Eisenoxyd.

Die phosphorsaure Natronlösung enthält im CC. $\frac{1}{10000}$ Atom Phosphorsäure, also in 30 CC. 0,21408 Grm. Phosphorsäure. Diese waren mit dem Eisenoxyd zu 0,45003 Grm. phosphorsauem Eisenoxyd verbunden. Dies giebt die Zusammensetzung:

47,57 Procent Phosphorsäure,	
52,43 „ Eisenoxyd,	
100,00	

und dies stimmt sehr gut mit der Formel Nr. II.

Es wurde nun auch ein ebenso bereiteter Niederschlag getrocknet und gegläht, und 0,5 Grm. davon in Salzsäure gelöst, reducirt und mit Chamäleon gemessen. Es wurden 32,4 CC. (vom letzten Titre) verbraucht. Diese entsprechen 0,182 Grm. Eisen = 0,26 Grm. Eisenoxyd. Auf 0,5 Grm. berechnet, giebt dies die Zusammensetzung:

48 Procent Phosphorsäure,	
52 „ Eisenoxyd,	
100,00	

Demnach stimmt auch das geglähte Salz mit der Voraussetzung

der Formel II. Zu dieser Formel kommen 2 At. Eisen auf 1 At. Phosphorsäure, und da das metallische Eisen direct durch Chamäleon-gefunden wird, so ist 56 Eisen = 71,36 Phosphorsäure. Man muss also das metallische Eisen mit $\frac{71,36}{56}$, d. h. mit 1,273 multipliciren, um Phosphorsäure zu erhalten.

Es blieb nun noch übrig, die Zusammensetzung des mit Ueberschuss von Phosphorsäure gefällten phosphorsauren Eisenoxyds zu untersuchen.

1 Grm. Eisendraht wurde, in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydirt, mit essigsaurem Natron versetzt und mit 12 Grm. phosphorsaurem Natron ausgefällt. Da eigentlich nur 6 Grm. dieses Salzes zur Fällung nöthig waren, so war ein grosser Ueberschuss des Fällungsmittels vorhanden. Der Niederschlag wurde gut ausgewaschen, getrocknet, das Filtrum möglichst vom Niederschlag befreit, in einer besonderen Operation verbrannt und die Hauptmasse des Niederschlags allein gegliiht, noch einmal mit Salpetersäure befeuchtet und wiederum gegliiht. Der ganze Niederschlag wog 3,015 Grm., da darin das Eisenoxyd von 1 Grm. Eisen = 1,428 Grm. Eisenoxyd enthalten war, so bleibt für die Phosphorsäure 1,587 Grm. und dies giebt die Zusammensetzung von

52,63 Phosphorsäure

47,37 Eisenoxyd.

Von diesem Niederschlag wurde zweimal 0,5 Grm. abgewogen, in Salzsäure gelöst, mit Zink reducirt und mit Chamäleon gemessen. Es wurden jedesmal 13 CC. Chamäleon (Titre: 1 Grm. Eisen = 78,4 CC.) verbraucht. Diese entsprechen 0,1658 Grm. Eisen = 0,237 Grm. Eisenoxyd, und es giebt dies die Zusammensetzung

52,6 Procent Phosphorsäure

47,4 „ Eisenoxyd,

welches mit den eben gefundenen Zahlen, die auf indirectem Wege erhalten wurden, ganz gut stimmt. Dividirt man diese Zahlen durch ihre Atomgewichte, so erhält man als Quotienten für das Eisenoxyd 0,593 und für die Phosphorsäure 0,737, welche sich sehr nahe verhalten wie 4:5. Es wäre demnach die Formel dieses Salzes IV. $4\text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{P}\text{O}_5$ und ihre Zusammensetzung

52,71 Procent Phosphorsäure

47,29 „ Eisenoxyd.

Bei einer Wiederholung dieses Versuches wurden von 1 Grm. metallischem Eisen 3,035 Grm. gegliihtes phosphorsaures Eisenoxyd erhalten. Zieht man davon 1,428 Grm. Eisenoxyd ab, so bleibt 1,607 Grm. Phosphorsäure. Dies giebt eine Zusammensetzung von

52,95 Procent Phosphorsäure

47,05 „ Eisenoxyd

100,00

welches ebenfalls mit obigen Versuchen übereinstimmt.

Fresenius und Will*) geben an, dass der Niederschlag, welcher durch essigsaures Ammoniak in einer viel Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit durch wenig Eisenoxydsalz erzeugt werde, nach Formel I. zusammengesetzt und anderthalb phosphorsaures Eisenoxyd sei. Es ist dies die einzige Stelle, wo die Existenz dieses Salzes behauptet wird. Es ist mir nicht gelungen, diesen Niederschlag zu erhalten, obgleich im vorigen Versuche die zur Fällung angewandte Phosphorsäure das Doppelte von der nöthigen Menge betrug, die Bedingungen der Bildung also gegeben waren. Ich muss deshalb an der Existenz dieser Verbindung zweifeln, wobei ich mich noch auf die angeführte Erscheinung stütze, dass wenn man neutrales Eisenchlorid mit phosphorsaurem Natron fällt, die Flüssigkeit unter allen Umständen stark sauer wird, was sie bei Bildung von anderthalb phosphorsaurem Eisenoxyd absolut nicht werden könnte, indem sich alsdann die Säure in dem Niederschlag befinden müsste. Eben so auffallend war es mir, dass ich bei diesem Versuche die neutrale Verbindung nicht erhielt, sondern eine etwas mehr Phosphorsäure enthaltende. Ich prüfte demnach das geglühte Salz noch einmal auf einen Rückhalt von phosphorsaurem Natron, indem ich das Pulver mit destillirtem Wasser auskochte. Das abfiltrirte Wasser gab zwar mit salpetersaurem Bleioxyd eine leichte Trübung, allein das getrocknete Pulver, in bekannter Art mit Chamäleon geprüft, zeigte genau denselben Gehalt an Eisen, wie vor dem Auswaschen, und ich muss deshalb die gefundene Zusammensetzung festhalten. Man ersieht aus allen That- sachen, dass die ungemeine Beweglichkeit der Phosphorsäure in ihren Verbindungen mit Eisenoxyd der genauen Bestimmung derselben ein grosses Hinderniss entgegensetzt. Diese Niederschläge sind so schleimig und mit Wasser durchdrungen, und lassen auf dem besten Filtrirpapier das Wasser so langsam ablaufen, dass diese Arbeiten zu den langwierigsten gehören. Ich will nur noch bemerken, dass bei den Fällungen mit überschüssigem Eisenchlorid in dem Filtrat keine Phosphorsäure durch salpetersaures Bleioxyd und bei den Fällungen mit überschüssiger Phosphorsäure in dem Filtrat kein Eisen mit Schwefelammonium nachgewiesen werden konnte. Man kann deshalb die Niederschläge getrost sehr lange auswaschen.

Kommen wir nun auf die praktische Seite des Verfahrens zurück, so ergibt sich, dass die Phosphorsäurebestimmung unseren Ansprüchen an die Genauigkeit und Leichtigkeit der Titrirmethode bis jetzt nicht entspricht.

Es würde sich nun das dazu anwendbare Verfahren folgendermaassen gestalten:

1) Man löst die phosphorsaure Verbindung in Wasser, wenn sie darin löslich ist, sonst in Salzsäure, und versetzt mit einem Ueberschuss von essigsaurem Natron und freier Essigsäure. Nun fällt man mit trop-

*) *Annalen der Chemie und Pharm.* 50, 379.

fenweise zugesetztem Eisenchlorid, bis die Flüssigkeit einen Gehalt an gelöstem Eisenchlorid zeigt. Man bringt sie dann auf das Filtrum und prüft, ob die durchlaufende Flüssigkeit Eisenoxyd gelöst enthalte, durch Rhodankalium mit einigen Tropfen Salzsäure. Entsteht eine rothe Farbe, so ist der Bedingung genügt. Auch kann man, um sicher zu gehen, einige Tropfen Eisenchloridlösung zusetzen und beobachten, ob noch eine Trübung oder Fällung von phosphorsaurem Eisenoxyd stattfindet. Ist dies nicht mehr der Fall und färbt sich die Flüssigkeit nur tiefer roth von dem gebildeten essigsäuren Eisenoxyd, so ist ebenfalls der Bedingung genügt. Im anderen Falle müsste man noch mehr Eisenchlorid zufügen und das Durchgelaufene wieder auf das Filtrum bringen. Man süsst nun mit heissem destillirtem Wasser und etwas Essigsäure vollständig aus, bis im Filtrat durch Rhodankalium und Salzsäure keine rothe Färbung mehr entsteht. Man trocknet den Niederschlag mit dem Filtrum, glüht ihn, befeuchtet ihn mit Salpetersäure glüht wieder und bestimmt sein Gewicht. Nun löst man den ganzen Niederschlag in reiner Salzsäure auf, die letzten kleinen Mengen im Platintiegel selbst, reducirt mit Zink und bestimmt den Eisengehalt durch Chamäleon. Dieser zu Oxyd berechnet und vom ganzen Gewichte abgezogen, giebt die Phosphorsäure. Diese Methode ist entschieden keine Abkürzung gegen die Gewichtsmethode, allein sie giebt eine grössere Genauigkeit. Die Gewichtsmethode nimmt den gewogenen Niederschlag zu einer bestimmten Zusammensetzung an, welche er nach unseren obigen Untersuchungen nicht immer hat. Die Bestimmung des Eisens im Niederschlag giebt also nur diejenige Gewissheit, welche die Gewichtsmethode bei diesem so leicht wechselnden Körper nicht giebt. Fresenius und Will haben an der angeführten Stelle das Eisen durch bekannte analytische Operation als Oxyd ausgeschieden und bestimmt, und hiergegen bietet die Titrimethode grossen Gewinn an Zeit und Mühe mit grosser Sicherheit dar.

2) Nach Raewsky: man fällt und wäscht aus wie in Nr. 1, dann löst man den Niederschlag, ohne ihn zu trocknen oder zu waschen, auf dem Filtrum mit Salzsäure auf, spült allen Eisengehalt von Filtrum weg, reducirt die eisenoxxydhaltige Flüssigkeit mit Zink und bestimmt den Gehalt an Eisen mit Chamäleon. Zur Berechnung wird der Factor 1,273 für metallisches Eisen, oder 0,182 für das schwefelsaure Eisenoxxydul-Ammoniak benutzt.

3) Nach Liebig *). Derselbe geht von der Zersetzung der Formel II. aus und nimmt den Niederschlag zu $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{P O}_5$ vor. Obgleich die Phosphorsäurebestimmung von Liebig nicht mit Chamäleon beendigt wird, so muss sie doch wohl an dieser Stelle beschrieben werden, weil sie mit der von Raewsky in so nahem Zusammenhange steht.

Die phosphorsaure Verbindung wird, nach Liebig, ebenfalls in Lösung gebracht, nöthigenfalls mit etwas Salzsäure, dann mit essigsau-

*) Annalen der Chemie und Pharm. 78, 150.

rem Natron und viel Essigsäure versetzt, und nun eine titrirte Lösung von Eisenchlorid tropfenweise so lange zugegeben, bis die Flüssigkeit mit Ferrocyankalium einen Gehalt an freiem gelöstem Eisenoxyd anzeigt. Um das letztere zu erkennen, legt man ein mit Ferrocyankalium getränktes Papier auf einen Porzellanteller und drückt mit einem Glasstabe, an welchem ein Tropfen der Flüssigkeit hängt, ein doppeltes Filtrirpapier dagegen. Enthält die Flüssigkeit bereits überschüssig zugesetzte Eisenoxydlösung, so tritt innerhalb drei bis vier Secunden eine blaue Färbung des unterliegenden Papiers ein. Es ist nicht zu verkennen, dass diese Methode alle Schwierigkeiten der Betupfungsmethoden hat, und sie sind hier durch den Mangel einer anderen und besseren Methode entschuldigt. Auch wird zugegeben werden müssen, dass, da die Reaction nur mit einem Tropfen der Flüssigkeit gemacht wird, und hier eine sichtbare Erscheinung hervortreten muss, in der ganzen Flüssigkeit schon ein namhafter Ueberschuss des Fällungsmittels vorhanden sein könne. Ich habe vergeblich gesucht, die Operation durch eine in der Flüssigkeit selbst wahrnehmbare Erscheinung zu beenden. Rhodankalium versagte mir vollkommen den Dienst. Die beim ersten Hineinfallen des Tropfens erscheinende rothe Färbung verschwindet spurlos durch Umschütteln. Rhodankalium giebt bei Gegenwart von essigsaurem Salze gar nicht die rothe Farbe. Tannin färbt auch das phosphorsaure Eisenoxyd schwarz.

Setzt man zu einer Lösung von phosphorsaurem Natron mit essigsaurem Natron und Essigsäure Eisenchlorid, so entsteht im ersten Augenblick kein Niederschlag, oder der eben gebildete löst sich sogleich wieder auf. Erst nach einem ferneren Zusatze entsteht ein bleibender Niederschlag.

Man darf also die Probe nicht zu rasch nehmen, sondern muss die Substanzen einige Zeit gemischt lassen. Es ist mir nicht gelungen, auf diesem Wege gleichbleibende und dem Phosphorsäuregehalt entsprechende Zahlen zu erhalten.

Die Eisenflüssigkeit lässt Liebig in der Art bereiten, dass 15,556 Grm. metallisches Eisen in Salzsäure gelöst und während des Erhitzens mit tropfenweise zugesetzter Salpetersäure oxydirt wurden. Die Flüssigkeit wird im Wasserbade zur Trockne abgedampft und dann zu 2 Litre gelöst. 1 CC. ist = 10 Milligrammen Phosphorsäure. Ich bereite sie in der Art, dass ich $\frac{1}{10}$ Atom oder 27,038 Grm. krystallisirtes Eisenchlorid zu 1 Litre verdünne. 1 CC. ist = $\frac{1}{10000}$ Atom oder 0,007136 Grm. Phosphorsäure.

Siebenzehntes Capitel.

Schwefelwasserstoff.

Namen.	Formel.	Atomgewicht	1 CC. Normal- Kleesäure ist gleich
77) Schwefelwasserstoff	SH	17	0,017 Grm.

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

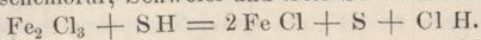
Wenn man ein Schwefelwasserstoff enthaltendes Wasser mit Eisenchlorid versetzt, so scheidet sich Schwefel aus, und es entsteht eine dem Schwefelwasserstoff äquivalente Menge Eisenoxydulsalz. Der ausgeschiedene Schwefel ist bei grosser Verdünnung ohne Wirkung auf das Chamäleon, da der Versuch zeigte,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

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

Behufs der Analyse bringt man in eine weithalsige Flasche reines Eisenchlorid, welches natürlich frei von Oxydul sein muss, was man mit Chamäleon prüft und giebt concentrirte Schwefelsäure hinzu. Die tief gelbe Farbe des Eisenchlorids wird dadurch licht gelb. Man saugt nun das Schwefelwasserstoffwasser in eine Pipette, lässt bis Null ablaufen, taucht die Pipette in die Eisenchloridflüssigkeit und lässt auslaufen. Es geht dadurch keine Spur von Schwefelwasserstoff verloren. Die Flüssigkeit wird trübe von ausgeschiedenem Schwefel, hat aber noch einen Stich ins Gelbliche von dem überschüssigen Eisenchlorid. Dieses muss in jedem Falle vorhanden sein, weshalb man auch eine Probe mit Blutlaugensalz machen kann, wenn man einen Glasstab mit einem daran

hängenden Tropfen auf einen Porzellanteller abstreicht, auf welchem sich schon ein Tropfen Blutlaugensalzlösung befindet. Es muss im ersten Augenblick eine tiefblaue Farbe entstehen. Man verdünnt noch stärker mit Wasser, dass die Flüssigkeit fast farblos erscheint und misst mit Chamäleon aus. Man sieht die röthliche Färbung ebenso leicht in der klaren wie in der trüben Flüssigkeit.

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



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

Man hat also die verbrauchten CC. Chamäleon nach dem Tages-titre auf metallisches Eisen zu berechnen und dies mit 0,3035 zu multipliciren, oder wenn das Chamäleon auf Kleesäuretitre steht, die CC. Klee-säure nach 77) zu behandeln.

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

1) 14,1 Procent

2) 14 „

3) 13,5 „

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

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

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

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

Achtzehntes Capitel.

Zink.

1) Kleesäuretitre.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Proc. Substanz.	1 CC. Normalkleesäure ist gleich
78) Zink	Zn	32,53	3,253 Grm.	0,03253 Grm.
76) Zinkoxyd	Zn O	40,53	4,053 „	0,04053 „

2) Eisentitre.

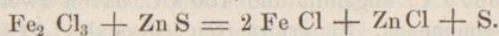
Eisen $\times 0,5809 =$ Zink. $\text{Log.} = 0,7641014 - 1$

Eisen $\times 0,724 =$ Zinkoxyd. $\text{Log.} = 0,8597386 - 1$

Eisendoppelsalz $\times 0,08298 =$ Zink. $\text{Log.} = 0,9189734 - 2$

„ $\times 0,1039 =$ Zinkoxyd. $\text{Log.} = 0,0166155 - 1$

Unmittelbar an die Schwefelwasserstoffbestimmung durch Chamäleon schliesst sich die schöne Zinkbestimmung, welche von Schwarz angegeben worden ist. Sie hat einen bedeutenden technischen Werth, da sie erlaubt, die bergmännisch gewonnenen Zinkerze, Galmei und Blende, auf ihren Gehalt an Zinkoxyd mit Sicherheit zu prüfen. Sie beruht darauf, dass sich das durch Schwefelwasserstoff aus der ammoniakalischen oder essigsäuren Lösung gefällte Schwefelzink mit saurem Eisenchlorid leicht in Eisenchlorür, Zinkchlorid und Schwefel umsetzt:



Das entstandene Eisenchlorür wird mit Chamäleon bestimmt.

Es kommt also zunächst darauf an, das Zinkoxyd allein in eine ammoniakalische Lösung überzuführen, um es daraus mit Schwefelwasserstoff zu fällen. Es dient dazu vortrefflich die von Schmidt angegebene Methode.

Man wägt das feingeriebene Erzpulver im getrockneten Zustande ab, glüht es im Platintiegel und bringt das geglühte Pulver in einer verschliessbaren Flasche mit Aetzammoniak und kohlen-saurem Ammoniak zusammen. Es löst sich nur das Zinkoxyd auf. Man filtrirt, süsst mit ammoniakhaltigem Wasser vollständig aus und fällt das Filtrat

durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas oder durch frischbereitetes Schwefelwasserstoffwasser. Den Niederschlag lässt man erst warm stehen und absetzen, ehe man ihn auf ein Filtrum bringt, worin er ohne Unterbrechung mit heissem Wasser ausgesüsst wird. Sobald das abfließende Wasser frei von Schwefelwasserstoff ist, wirft man das Filtrum mit dem Niederschlag in eine 300 CC. Flasche und giesst eine genügende Menge neutrales Eisenchlorid, warmes Wasser und concentrirte Schwefelsäure hinzu, und lässt verschlossen eine Zeit lang unter öfterem Umrütteln stehen. Die Flüssigkeit muss vom überschüssigen Eisenchlorid eine gelbliche Farbe haben und auch mit Blutlaugensalz eine blaue Färbung geben. Man füllt die Flasche bis an die Marke an, rüttelt um und lässt absetzen. Aus der geklärten Flüssigkeit kann man mit einer Pipette 50 oder 100 CC. herausziehen, mit viel Wasser und Schwefelsäure bis zum Farblosen verdünnen und dann mit Chamäleon ausmessen. Der Versuch lässt sich mit fernerem 100 CC. zur Controle noch einmal machen. Berechnet man nun das Chamäleon auf die ganze Menge von 300 CC., dann auf Eisen oder CC. Normalkleesäure, so geben die an der Spitze des Capitels stehenden Zahlen die nöthigen Daten zur Berechnung.

Da 1 Atom Eisenchlorid, Fe_2Cl_3 , nur 1 At. Chlor an das Zink abgibt, so entsprechen 2 At. Eisen 1 At. Zink. Es sind also 56 Eisen $= 32,53$ Zink, folglich $\frac{\text{Eisen} \times 32,53}{56} = \text{Zink}$. Dies giebt die oben angeführte Zahl 0,5809, womit das Eisen zu multipliciren ist und in gleicher Weise die andern Zahlen.

Schwefelzink zersetzt sich mit neutralem Eisenchlorid nicht vollständig, weshalb man einen Zusatz von Säure zu der bereits mit Eisenchlorid versetzten Flüssigkeit zu geben nicht versäumen darf. Schwefelwasserstoff darf nicht gerochen werden, oder doch nur höchst unbedeutend.

0,5 Grammen stark erhitztes reines Zinkoxyd wurde in einem Gemenge von Aetz- und kohlsaurem Ammoniak gelöst, mit Schwefelwasserstoffwasser gefällt, ausgesüsst, mit Schwefelsäure und Eisenchlorid zersetzt, bis 300 CC. angefüllt und 100 CC. davon zweimal mit einer Pipette herausgenommen. Sie erforderten jedesmal 41,3 CC. Chamäleon. (Titre: $\frac{1}{4}$ Grm. Eisen $= 44,5$ CC.). Im Ganzen würden 123,9 CC. Chamäleon verbraucht worden sein. Diese berechnen sich auf 0,696 Grm. metallisches Eisen, und dies, mit 0,724 multiplicirt, giebt 0,503 Grm. Zinkoxyd statt 0,500 Grm.

Neunzehntes Capitel.

Gold.

Namen.	Formel.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Norm- Klees.=1 Proc. Substanz.	1 CC. Nor- malkleesäure ist gleich
80) $\frac{1}{3}$ Atom Gold	$\frac{\text{Au}}{3}$	65,56	6,556 Grm.	0,06556 Grm.

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

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

Da das Goldchlorid AuCl_3 ist, die Kleesäure aber nur 1 At. Sauerstoff aufnehmen kann, so zersetzt 1 At. Goldchlorid 3 At. Kleesäure; oder, was dasselbe ist, 1 CC. Normalkleesäure ist gleich dem dritten Theil von $\frac{1}{1000}$ Atom Gold = 0,06556 Grm. Gold.

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

Man bringt die Lösung des eingedampften Goldchlorids in eine 300 CC.-Flasche und giebt die nöthige Menge Normalkleesäure hinzu. Dieselbe kann man leicht im Voraus berechnen, wenn man das ganze

Gewicht als reines Gold betrachtet. Es würde nämlich für jede 0,06556 Grm. Gold 1 CC. Normalkleesäure zu nehmen sein, also ungefähr für $\frac{1}{2}$ Grm. Gold 7,7 bis 8 CC. Normalkleesäure.

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

Man berechnet nach dem bekannten Kleesäure-Titre die im Ganzen gebrauchte Menge Chamäleon auf CC. Normalkleesäure, zieht diese von der angewendeten Zahl CC. Normalkleesäure ab und multiplicirt den Rest mit 0,06556, wodurch man das Gold in Grammen erhält.

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

Zwanzigstes Capitel.

Absorbirter Sauerstoff im Wasser.

60) 1 CC. Normalkleesäure = 0,008 Grm. Sauerstoff.

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

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

1 Grm. Sauerstoff „ „ „ = 700 CC.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

500 CC. Rheinwasser mit 5 CC. Eisenvitriollösung. Der Niederschlag erschien ganz gelb, eisenoxydfarbig. Nach dem Wiederauflösen wurde nur 0,4 CC. Chamäleon verbraucht. Maass des Sauerstoffs 8,1 CC. Chamäleon.

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

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

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

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

Wir haben für Brunnenwasser 13,75 CC. Chamäleon
und für Rheinwasser 16,30 CC. „
gefunden. Reduciren wir diese nach dem eben mitgetheilten Titre auf Normalkleesäure, so erhalten wir

für Brunnenwasser 1,277 CC. Normalkleesäure,
für Rheinwasser 1,5148 „ „
als Maass des freien Sauerstoffs in 1 Litre.

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

für Brunnenwasser 0,010216 Grm.

für Rheinwasser 0,012120 „

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

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

Einundzwanzigstes Capitel.

Schwefelsäure.

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

Dem Princip nach ähnlich ist die von Carl Mohr angegebene Schwefelsäurebestimmung, die schon S. 90 u. folg. beschrieben wurde. Man bedarf dazu nur einer titrirten Barytlösung und der darauf gestellten Salpetersäure. Der erste Rest giebt schon das Resultat, während bei Schwarz erst der dritte Rest rückwärts zum Resultat führt.

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

Zweihundzwanzigstes Capitel.

C h l o r s ä u r e.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak $\times 0,03208 =$ Chlorsäure.
 $\text{Log.} = 0,5062344 - 2.$
 " " $\times 0,05211 =$ chlorsaurem Kali.
 $\text{Log.} = 0,7169211 - 2.$

Man kann sich des schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks bedienen, um die Chlorsäure unter Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure zu zersetzen. Da ein Eisenoxydulsalz $\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff oder Chlor aufnehmen kann, so ist 1 At. chlorsaures Salz hinreichend, 12 At. des Eisenoxydulsalzes zu oxydiren, weil ersteres 6 At. Sauerstoff abgeben kann. Es sind also 12.196 oder 2352 Theile schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak erforderlich, um 122,57 Theile chlorsaures Kali zu oxydiren, also ungefähr die zwanzigfache Menge von chlorsaurem Kali.

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

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

Diese Analysen geben leicht etwas zu viel, ohne Zweifel, weil sich etwas Eisenoxydul auf Kosten des Sauerstoffs in den Gefäßen oxydirt, da man durchaus erhitzen muss, bis vollständige Zersetzung eingetreten ist. Das oxydirte Eisen wird aber immer auf Chlorsäure berechnet, woher der Ueberschuss kommt.

Dreiundzwanzigstes Capitel.

C h r o m s ä u r e.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak $\times 0,12642 =$ dopp. chroms. Kali.

Log. = 0,1018158 — 1.

" " " $\times 0,08636 =$ Chromsäure.

Log. = 0,9363126 — 2.

" " " $\times 0,04554 =$ Chrom.

Log. = 0,6583930 — 2.

" " " $\times 0,2761 =$ chroms. Bleioxyd.

Log. = 0,4250449 — 1.

$\times \frac{\text{Verbindung mit 2 At. Chrom}}{1176} =$ derselben Verbind.

$\times \frac{\text{Verbindung mit 1 At. Chrom}}{588} =$ derselben Verbind.

Die Chromsäure zersetzt sich mit Eisenoxydulsalzen in saurer Lösung augenblicklich in Chromoxyd und Eisenoxyd. Es bietet uns dies Verhalten ein bequemes Mittel zur Bestimmung der Chromsäure dar. Zersetzt man das chromsaure Salz mit einer bestimmten und überschüssigen Menge eines Eisenoxydulsalzes, so hat man nur rückwärts mit Chamäleonlösung die Menge des noch vorhandenen Eisenoxyduls zu bestimmen, um diejenige Menge des Eisenoxyduls zu finden, welche von der Chromsäure oxydirt worden ist. Als Eisenoxydulsalz bietet sich nun als bequemstes Urmaass das schwefelsaure Eisenoxydul-Ammoniak dar.

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

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

9,6 CC. $\frac{N}{10}$ Chromlösung, welche 0,004955 Grm. doppelt chromsaures Kali im CC. enthält, also im Ganzen 0,04756 Grm. doppelt chromsaures Kali, erhielten 0,4 Grm. Eisendoppelsalz und 0,5 CC. Chamäleon. Dieses letztere ist = 0,033 Grm. Eisendoppelsalz, welche von 0,4 Grm. abgezogen, 0,367 Grm. lassen; diese, mit 0,12642 multiplicirt, geben 0,04639 Grm. doppelt chromsaures Kali.

Will man sich von einer möglichen Unsicherheit in der Zersetzung zwischen Eisenoxydul und chromsauren Salzen unabhängig machen, so kann man den Werth des vorhandenen Eisensalzes mit reinem doppelt chromsaurem Kali bestimmen. Alsdann misst man die Chromsäure mit sich selbst.

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

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

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

Endlich ist hier noch zu erwähnen, dass Hempel die Analyse der chromsauren Salze durch Kleesäure vorgeschlagen hat. Es zersetzen sich jedoch dieselben nicht leicht und vollständig mit der normalen Kleesäurelösung, sondern nur in concentrirten Flüssigkeiten bei stark vorwaltender Schwefelsäure. Ich habe deshalb hier von der Verfolgung dieser Methode Abstand genommen, da die Anwendung des schwefelsauren Eisenoxyd-Ammoniaks uns ein so bequemes Maass der Titrestellung des Chamäleons an die Hand gegeben hat. Eine Titrestellung des Chamäleons durch Kleesäure könnte auch, nach Hempel, nicht entbehrt werden.

Vierundzwanzigstes Capitel.

Chlor und unterchlorigsaure Salze.

Dieselben können allerdings mit Eisenoxydul, aber nicht mit Klee-
säure bestimmt werden. Man lässt Chlorwasser in eine frisch gelöste
Menge des Eisendoppelsalzes einfließen, schüttelt um und titirt den Rest
des Eisenoxyduls mit Chamäleon. Diese Analyse gelingt ganz gut. Die
unterchlorigsauren Alkalien und Erden können minder leicht bestimmt
werden, weil sie, mit sauren Flüssigkeiten gemischt, zu schnell Chlor
entwickeln. Wir werden im arsenigsauren Natron ein weit bequemer
und schärferes Maass dieser Körper finden.

Fünfundzwanzigstes Capitel.

Quecksilber.

Hempel schlägt vor, den Sublimat durch kleesaures Ammoniak
oder Kleeensäure im Sonnenlichte zu zersetzen, in welchem Falle Calomel
entstehen soll. Das Bedürfniss des Sonnenlichtes macht diese Methode
zu einer von Umständen abhängigen, die man nicht in der Gewalt hat
herbeizuführen.