

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 ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 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 Probenflüssigkeit 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 lüstere 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. Rothcs 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