Das Filtrum mit dem Platin eingeäschert gab

1)	0,2035	Grm.	Platin
2)	0,2010	<	<
3)	0,2030	<	<
berechnet	0,2024	<	<

Sind die Mengen des Chlorplatinkaliums sehr klein, so befeuchtet man dasselbe und das Filtrum mit einer concentrirten Lösung von neutralem oxalsaurem Kali, lässt austrocknen und äschert dann im bedeckten Tiegel ein.

Messung freien Sauerstoffs.

Von

Dr. F. Mohr.

Wenn man wässrige schweflige Säure auf metallisches Zink, Eisen oder Natriumamalgam wirken lässt, so entsteht daraus ohne Entwicklung von Wasserstoff eine neue Säure von sehr starker reducirender Kraft. Diese Säure ist zuerst von P. Schützenberger*) beobachtet und als hydroschweflige Säure aufgestellt worden. Da sich kein Wasserstoff entwickelt, so ist anzunehmen, dass er mit der schwefligen Säure in Verbindung tritt, und als Ganzes, HSO_2 , darin verbleibt. Diese Säure zersetzt schwefelsaure Indigolösung augenblicklich, indem die Farbe verschwindet. Es findet hierbei aber nur Reduction des Indigopigmentes statt; aber keine Zerstörung, wie bei Eisenchlorid und unterschwefligsaurem Natron. Setzt man lufthaltiges Wasser hinzu, so tritt die Farbe des Indigos sogleich wieder auf; ebenso wenn man die entfärbte Flüssigkeit schüttelt, oder nur aus einem Gefässe in ein anderes ausgiesst. Es ist zu bemerken, dass weder schweflige Säure, noch Schwefelwasserstoff, noch ihre Vereinigung oder Pentathionsäure, noch unterschweflige Säure diese Wirkung auf Indigo ausüben. Färbt man lufthaltiges Wasser mit Indigolösung, so kann man den Augenblick der vollständigen Bindung des absorbirten Sauerstoffs sehr scharf aus dem Verschwinden der letzten Spur der blauen Farbe erkennen, und dadurch den freien Sauerstoff messen. Die hydroschweflige Säure bereitet man am leichtesten, wenn

*) Jahresbericht von Liebig & Kopp. 1869, S. 204.

man schwefligsaures Natron in Wasser löst, Zinkstücke oder Schnitzel hineinlegt, Essigsäure hinzusetzt und verschlossen 1 Stunde stehen lässt. Die Flüssigkeit riecht nicht nach schwefliger Säure. Es kommt nun darauf an ein Maass für die Wirkung der Reductionsflüssigkeit zu finden. Zu diesem Zwecke finde ich eine Lösung von Eisenchlorid oder Eisenoxydammoniakalaun, die mit Rhodankalium gefärbt ist, am besten geeignet. Man hat dieser Flüssigkeit eine bestimmte Stärke zu geben, die mit dem disponiblen Sauerstoffgehalt in einer bekannten Beziehung steht. Wir wollen eine Flüssigkeit bereiten, von der etwa 10 CC. einem Cubikcentimeter Sauerstoff entsprechen. Dann findet man die folgende Berechnung.

Der Eisenoxyd-Ammoniakalaun mit dem Atomgewicht 482 enthält 1 At. Eisenoxyd (Fe_2O_3), welches 1 At. Sauerstoff (8) abgeben kann, um in Oxydul überzugehen. Das Liter Sauerstoff bei 0°C . und 760^{mm} Barometerstand wiegt 1,43 Grm., also 1 CC. Sauerstoff wiegt 0,00143 Grm. Diesem disponiblen Sauerstoff entspricht (nach dem Ansatz $8:482 = 0,00143:x$) 0,08615 Grm. Eisenalaun, und einem Liter würde die tausendfache Menge, oder 86,15 Grm. entsprechen. Da wir aber nur auf 10 CC. dieser Flüssigkeit 1 CC. Sauerstoff haben wollen, so würde die wirkliche Menge von 8,615 Grm. genügen, um in 10 CC. dieser Flüssigkeit 1 CC. disponiblen Sauerstoff zu haben.

Um nun den Titer zu nehmen fülle man die Reductionsflüssigkeit in eine Bürette, übergiesse die Flüssigkeit mit einer Schicht Benzol von 5 — 10^{mm} Höhe und lese nur die Trennungsschicht ab. Ich bemerke hier gelegentlich, dass sich die Trennungsfläche fast horizontal stellt, sich sehr scharf ablesen lässt und gleichsam den Dienst eines Erdmann'schen Schwimmers thut. Aber auch zu dem Zwecke die Luft abzuhalten lässt sich eine solche Benzolschicht in der Bürette empfehlen, wie bei Normalkaliflüssigkeit, unterschwefligsaurem Natron, schwefliger Säure oder ähnlichen Flüssigkeiten, welche Sauerstoff oder Kohlensäure aus der Luft aufnehmen.

Man bringt nun 10 CC. der Eisenalaunflüssigkeit, mit einigen Tropfen Rhodankaliumlösung gefärbt, in ein cylindrisches Glas und lasse aus der Bürette die Reductionsflüssigkeit zufließen, bis die letzte Spur von gelblicher Farbe eben verschwindet. Die verbrauchten Cubikcentimeter sind das Maass für 1 CC. Sauerstoff.

Eine andre zu demselben Zwecke dienende, aber weit weniger bequeme Flüssigkeit ist eine ammoniakalische Kupferlösung, welche unter

Benzolschichte ganz entfärbt wird. Zur Bereitung einer Lösung von gleichem Wirkungswerthe dient folgende Berechnung als Grundlage: Der Kupfervitriol (1 At. = 124,68) enthält 1 At. CuO , und kann $\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff (= 4) abgeben um in Kupferoxydul überzugehen. Sollen nun 10 CC. so stark sein, um 1 CC. = 0,00143 Grm. Sauerstoff abgeben zu können, so haben wir (nach dem Ansatz $4 : 124,68 = 0,00143 : x$) 0,044 Grm. Kupfervitriol nöthig, um 1 CC. Sauerstoff abzugeben. Wollen wir diese nun in 10 CC. Flüssigkeit, die 100 mal im Liter enthalten sind, so müssen wir $100 \times 0,044 = 4,4$ Grm. Kupfervitriol auf das Liter nehmen, diese Lösung mit Ammoniak stark übersättigen und dann bis an die Marke anfüllen. Beide Flüssigkeiten geben sehr nahe dieselben Zahlen, allein die Kupferflüssigkeit bleibt immer so sauerstoffbegierig, dass sie sich beim Umschwenken nach dem Entfärben wieder bläuet, und man regelmässig etwas mehr gebraucht, als von der Eisenflüssigkeit, in welcher das Eisenoxydul nicht so kräftig den Sauerstoff anzieht. Man kann deshalb mit der Eisenflüssigkeit ganz ruhig verfahren, während bei der Kupferlösung eine gewisse Eile nothwendig ist, wenn man nicht zuviel anwenden soll. Hier ist die bedeckende Benzolschicht auch unentbehrlich, während sie bei der Eisenflüssigkeit überflüssig ist. Das Messungsverfahren ist demnach folgendes: Eine gemessene Menge Wasser (Brunnen-, Quell-, Fluss-, Mineralwasser etc.) etwa $\frac{1}{4}$ Liter wird mit wenigen Tropfen Indigolösung schwach blau gefärbt und unter der Bürette durch die Reductionsflüssigkeit entfärbt, wobei man auch das Wasser mit einer Benzolschicht zu bedecken hat. Beim Umschwenken Sorge man dafür, dass die Benzolschicht nicht zerrissen werde und Luft zutrete. — Aus beiden Thatsachen berechnet man den Gehalt des Wassers an disponiblen Sauerstoff.

10 CC. Eisenflüssigkeit entsprachen in 3 Versuchen

1)	4,9 CC.	der Reductionsflüssigkeit
2)	5,0	« « «
3)	4,9	« « «

in der Mehrzahl 4,9 CC.

$\frac{1}{4}$ Liter Brunnenwasser mit Indigo gefärbt brauchte in 4 Versuchen

1)	3,5 CC.	der Reductionsflüssigkeit
2)	3,7	« « «
3)	3,5	« « «
4)	3,9	« « «

Mittel 3,65 CC.

oder für 1 Liter 14,6 CC.

$\frac{14,6}{4,9}$ gibt 2,98 CC. Sauerstoff auf 1 Liter.

Es liegt aber im Verfahren noch eine gewisse *petitio principii*, nämlich die Annahme, dass die Reductionsflüssigkeit in gleicher Art auf den Sauerstoff des Eisenoxydes und den freien Sauerstoff wirke.

Das ist streng genommen unbewiesen und lässt sich auch nicht direct beweisen. Bei der Reduction des Eisenoxydes entwickelt sich reine schweflige Säure, sobald der damit verbundene Wasserstoff verbraucht wird. Diese schweflige Säure übt nun auch eine Wirkung auf Eisenoxyd und Kupferoxyd aus, allerdings nicht so scharf, wie die hydro-schweflige Säure. Aus diesem Grunde war es von Interesse die Methode mit einer andern von mir früher angegebenen zu vergleichen, wobei Eisenoxydul in alkalischer Flüssigkeit der reducirende Körper ist. Dieselbe ist in meinem Lehrbuch der Titrimethode beschrieben.

300 CC. desselben Brunnenwassers wurden mit 0,5 Grm. Eisendoppelsalz versetzt, dann nach der Lösung mit Ammoniak zersetzt und die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde stehen gelassen. Darnach wurde durch überschüssige Schwefelsäure das grüne Eisenoxyduloxyd gelöst und mit $\frac{1}{10}$ Chamäleon gemessen. Es wurden 11,21 CC. davon verbraucht.

0,5 Grm. Eisendoppelsalz für sich allein mit Schwefelsäure versetzt erforderte 13,6 CC. $\frac{1}{10}$ Chamäleon, es war also das Aequivalent von 2,4 CC. $\frac{1}{10}$ Chamäleon an freiem Sauerstoff vorhanden. Da 1 CC. $\frac{1}{10}$ Chamäleon = 0,0008 Grm. Sauerstoff ist, so betragen obige 2,4 CC. 0,00192 Grm. Sauerstoff in 300 CC. oder 0,0064 Grm. im Liter. Da nun ferner 1 CC. Sauerstoff 0,00143 Grm. wiegt, so ergibt sich aus $\frac{0,00640}{0,00143}$ freier Sauerstoff im Liter = 4,47 CC.

Eine zweite Messung ergab 4,9 CC. Sauerstoff, also beide ansehnlich mehr als die Messung mit der hydroschwefligen Säure.

Vergleichen wir nun beide Methoden in Betreff der Richtigkeit und Handlichkeit, so erscheint die Messung mit hydroschwefliger Säure nicht frei vom Vorwurf einer unbewiesenen Annahme. Man muss ferner die sehr leicht oxydirbare Flüssigkeit jedesmal frisch bereiten, was etwa eine Stunde in Anspruch nimmt. Die Oxydirbarkeit der hydroschwefligen Säure ist so gross, dass selbst die Höhe, durch welche der Tropfen fällt, und die Grösse der Oberfläche einen merkbaren Einfluss ausübt.

Bei der Eisenmethode hat man nur eine sehr haltbare Flüssigkeit,

$\frac{1}{10}$ Chamäleon, die immer zur Hand ist und eine sehr scharfe Endreaction. Es scheint demnach nicht, dass die neue Methode, welche zur vergleichweisen Bestimmung des freien Sauerstoffs in verschiedenen Flüssigkeiten recht geeignet ist, die ältere entbehrlich machen werde.

Ueber die Analyse des Bleiglanzes.

Von

Dr. F. Mohr.

Das Verfahren von Storer*) beruht darauf, dass Bleiglanz in Berührung mit Zink unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt und metallisches Blei ausgeschieden wird. Darnach könnte es scheinen als sei die Berührung des Zinkes mit dem Bleiglanz nothwendig und als wäre die Schwefelwasserstoffentwicklung eine Folge der Gegenwart von Zink. Beides ist nicht der Fall.

Reiner feingeriebener Bleiglanz wird von gewöhnlicher Salzsäure vollständig unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Chlorblei zersetzt. Durch den Niederschlag von Chlorblei auf den Bleiglanz, und noch mehr dadurch, dass die Salzsäure mit Chlorblei gesättigt ist, wird jedoch die Wirkung bald gehemmt. Löst man das Chlorblei durch Kochen mit Wasser, so kann man durch einen neuen Zusatz von Salzsäure die Zersetzung weiter führen. 2 Grm. Bleiglanz werden durch 5maliges Auskochen mit Wasser und neuen Zusatz von Salzsäure vollständig gelöst und in Chlorblei verwandelt. Die Wirkung des Zinkes besteht also nur darin, dass es das Chlorblei zersetzt und die Sättigung der Salzsäure mit diesem Salze wieder aufhebt. Hängt man die Zinkstange so in die Flüssigkeit, dass sie mehrere Zolle über dem Bleiglanzpulver schwebt, so umgibt sich das Zink mit einem Schwamm von metallischem Blei, und fährt man mit Erhitzung am Boden fort, so verschwindet aller Bleiglanz und hängt als schwammartiges Blei an der Zinkstange.

Gewöhnlich wird das Blei unter denjenigen Metallen aufgeführt, deren durch Schwefelwasserstoff gefällte Schwefelverbindung in sauren Flüssigkeiten unlöslich ist. Dies ist jedoch nicht richtig. Frisch ge-

*) Diese Zeitschr. 9, 514; 10, 491 und 11, 460.