Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

W. Fresenius, unter Mitwirkung von **W. Schranz**.

Das Aufschliessen von Silicaten mittelst reinen Bleicarbonats hat neuerdings P. Jannasch¹⁾ geprüft und äusserst zweckmässig gefunden. Der Verfasser ging von dem Vorschlage von G. Bong²⁾, zu diesem Zwecke Bleioxyd zu verwenden, aus und stützte sich weiter auf die günstigen Erfahrungen, die er in Gemeinschaft mit J. Locke³⁾ bei der Wasserbestimmung im Topas mit dem Bleioxyd gemacht hat. Jannasch schlägt vor, das Silicat, welches nöthigenfalls von organischen Stoffen durch vorheriges Glühen zu befreien ist, mit der 10- bis 12fachen Menge durch Füllen mit Ammoniumcarbonat erhaltenen Bleicarbonats in einem 52—53 mm hohen und oben 45 mm weiten Platintiegel anfangs mit einer etwa zollhohen Flamme 15—20 Minuten zu erhitzen. Alsdann erhitzt man zum Schmelzen, wobei jedoch der Tiegel nur bis zu einem Drittel seiner Höhe rothglühend werden darf. Auch das Schmelzen wird etwa 10—15 Minuten fortgesetzt; es ist dabei darauf zu achten, dass die Flamme nicht russt, um jede reducirende Einwirkung derselben zu vermeiden. Den Tiegel nimmt man direct von der Flamme und taucht ihn in kaltes destillirtes Wasser. Durch gelindes Klopfen oder Drücken entfernt man den Schmelzkuchen aus dem Tiegel und zersetzt mit Salpetersäure⁴⁾, dampft schliesslich wiederholt mit concentrirter Salpetersäure zur Staubtrockne ein und nimmt den Rückstand mit 10 cc concentrirter Salpetersäure auf, verdünnt mit 75—100 cc Wasser, erwärmt $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem Wasserbade, filtrirt ab und wäscht aus.

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie 8, 364.

2) Vergl. diese Zeitschrift 18, 270.

3) Ebendasselbst 34, 442.

4) Der im Tiegel verbleibende geringe Rest der Schmelze wird auf dem Wasserbade mit Wasser und Salpetersäure ausgekocht und die so erhaltene Lösung mit der Hauptflüssigkeit vereinigt.

Das Filtrat wird mit viel Salzsäure versetzt, nach dem Absetzen das Chlorblei abgesaugt und mit Salzsäure (1 Volum concentrirter Salzsäure, 1 Volum Wasser) ausgewaschen. Das Filtrat wird zur Entfernung der Salpetersäure eingedampft, mit 30 cc Salzsäure (1 : 4) und eben so viel Wasser verdünnt. Hierauf wird der Rest des Chlorbleis abfiltrirt und mit kaltem Wasser schnell ausgewaschen. Die im Filtrat verbleibenden Bleireste werden mit Schwefelwasserstoff gefällt; aus dem Filtrat wird alsdann der Schwefelwasserstoff vollständig entfernt, worauf die Einzelbestimmungen erfolgen können.

Die Titerstellung von Permanganatlösungen hat H. v. Jüptner¹⁾ mittelst Oxalsäure, Eisendoppelsalzen und Stahl von bekannter Zusammensetzung ausgeführt und gefunden, dass man mit Oxalsäure durchaus befriedigende Resultate erhält. Eisen ergab, wenn vorher nicht reducirt wurde, meistens zu hohe Werthe, das Eisen war demnach nicht allein als Oxydulsalz vorhanden, sondern schon zum Theil oxydirt. Manchmal wurden auch zu niedere Resultate gefunden, was der Verfasser auf gelöste organische Substanzen zurückführt. Wurde das Eisen noch reducirt, so erhielt der Verfasser in einzelnen Fällen die gleichen, in anderen Fällen aber höhere Werthe wie ohne Reduction. Gegenüber der Titerstellung mit Oxalsäure liegen sie theils höher, theils niedriger. Eisendoppelsalze sind nach Jüptner's Erfahrungen nur dann zulässig, wenn eine vorhergehende gewichtsanalytische Bestimmung erfolgt und die Salzlösung vor jeder Titration mit Zink reducirt wird, für das Letztere muss dann die entsprechende Menge Kaliumpermanganat in Abzug gebracht werden. Auch gut aussehendes Mohr'sches Salz kann störende Mengen Eisenoxyd enthalten und auch anderweitige Zersetzungen erleiden. Je nachdem das bei der Verwitterung gebildete Wasser verdunstet oder in, respective auf den Krystallen bleibt, muss man entweder zu niedere oder zu hohe Titerwerthe erhalten.

Zur fractionirten Destillation empfiehlt C. W. Volney²⁾ den in Fig. 18, Seite 681 abgebildeten Apparat.

Obgleich die umgebogene Hauptröhre niemals in die condensirte Flüssigkeit eintauchen kann, bewirkt die Vorrichtung doch eine so in-

1) Oesterr. Zeitschr. f. Bergbau u. Hüttenwesen 1896, S. 14; durch Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 77.

2) Journ. of the americ. chem. Soc. 16, 159.