Beiträge zur quantitativen chemischen Analyse;
von Dr. H. Vohl in Bonn.

I. *Wasserbestimmung.*

Die Bestimmung des Wassers geschieht fast immer durch den Verlust, den ein Körper erleidet, wenn man denselben einer erhöhten Temperatur aussetzt. In den Fällen jedoch, wo die Bestandtheile des zu untersuchenden Körpers eine Veränderung während des Erhitzens durch Sauerstoffaufnahme erleiden, ist die Wasserbestimmung mit manchen Schwierigkeiten verknüpft, und man erhält deshalb häufig unbefriedigende Resultate. Die Methode, welche man gewöhnlich anwendet, besteht darin, daß man den Körper in einer von freiem Sauerstoff befreiten Atmosphäre erhitzt und das mit Wasserdampf geschwängerte Gas zur Controle ein genau abgewogenes Chlorcalciumrohr passiren läßt. Der Verlust der Substanz muß dann gleich der Zunahme des Chlorcalciumrohrs sein. Eine andere Methode, die ich häufig angewandt habe und die sehr befriedigende Resultate giebt, besteht darin, daß man die leicht oxydable Substanz mit einem Ueberschuß von saurem chromsaurem Kali mischt, das Gemisch in einem Platin- oder Porcellan-Tiegel mit Wasser übergießt, und nun zuerst im Wasserbade, zuletzt im Luftbade bei 200° C. trocknet. In manchen Fällen kann man das Gemisch zuletzt über der Lampe fast bis zum Glühen erhitzen.

Die Zumischung von saurem chromsaurem Kali ist eine Sauerstoffquelle, welche denselben leicht an die oxydirbare Substanz abgiebt, ohne jedoch dadurch das Gewicht in irgend einer Weise zu ändern. Kennt man demnach das Gewicht der angewendeten Substanz und das des zugesetzten sauren chromsauren Kalis, so giebt, wenn sonst kein flüchtiger Körper zugegen war, der Verlust nur die Menge des in der zu

untersuchenden Substanz enthaltenen und verflüchtigten Wassers an. Selbstredend ist es, daß der zu untersuchende Körper weder organische Verbindungen, noch Ammoniaksalze enthalten darf. Der Zusatz von saurem chromsaurem Kali ist nicht in allen Fällen zulässig, sondern sehr oft muß man das neutrale Salz anwenden, weil bei manchen Salzen die Säure beim Erhitzen zersetzend auf die Chromsäure wirkt eine Sauerstoff- oder Chlorentwicklung veranlaßt und demnach ein zu hoher Wassergehalt erhalten würde. Dieser eben erwähnte Fall tritt z. B. bei der Wasserbestimmung aller Eisenoxydsalze ein, welche Schwefelsäure oder Chlor enthalten; bei diesen Salzen muß man ohne Ausnahme neutrales chromsaures Kali anwenden; es tritt alsdann, wenn die Temperatur nicht bis zum Glühen gesteigert wird, keine Zersetzung der Chromsäure ein.

Das chromsaure Salz, welches man zu den Bestimmungen anwendet, muß absolut trocken und frei von jeder organischen Substanz sein.

Um das saure chromsaure Kali in diesem Zustande zu erhalten, reinigt man das käufliche Salz durch eine Krystallisation, und schmilzt die gewonnenen Krystalle bei gelinder Wärme (unter der Glühhitze) in einem Platin- oder Porcellantiegel. Beim Erkalten erstarrt die Masse zuerst krystallinisch und zerfällt alsdann zu einem gröblichen Pulver, welches man zur Anwendung nicht weiter zu pulverisiren hat und noch warm in die zum Abwiegen geeigneten Gefäße füllt.

Das neutrale chromsaure Kali läßt man in einem bedeckten Tiegel verknistern und füllt es noch warm in die Gefäße.

II. Bestimmung einiger Metalloxyde durch Kohlensäure.

Kalkbestimmung.

Der Kalk wird gewöhnlich als kohlensaurer oder schwefelsaurer Kalk bestimmt. Eine Methode, welche sehr genaue

Resultate liefert, besteht darin, daß man den Kalk als oxalsaures Salz fällt, den Niederschlag durch Decantiren auswäscht (sollten sich einige Partikel auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmend befinden, so beseitigt man dieß durch Zusatz einiger Tropfen Aether), und nun im Will-Fresenius'schen Apparate mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt. Die Schwefelsäure macht die Oxalsäure des Kalksalzes frei, und letztere wird durch die Chromsäure zu Kohlensäure oxydirt, welche entweicht. Aus diesem Verlust berechnet sich der Kalkgehalt nach folgender Formel :

$$3 (\text{CaO}, \text{C}_2\text{O}_3) + \text{KO}, 2 (\text{CrO}_3) + 7 (\text{SO}_3) \\ = 3 (\text{CaO}, \text{SO}_3) + \text{KO}, \text{SO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 (\text{SO}_3) + 6 (\text{CO}_2) \\ \text{oder für 84,396 Kalk werden 132,000 Kohlensäure entwickelt.}$$

Da das Aussüßen vermittelt Decantation einige Uebung erfordert und nicht immer thunlich ist, so kann man eben so gut den oxalsauren Kalk abfiltriren, aussüßen und nun das Filtrum mit siedender, sehr verdünnter Salzsäure übergießen und auswaschen. Die erhaltene Lösung, die man, wenn nöthig, durch Abdampfen eingeengt hat, bringt man in den zur Entwicklung der Kohlensäure bestimmten Apparat, und setzt, nachdem man mit Ammoniak neutralisirt hat, das chromsaure Salz zu. Zur Verhütung einer Chlorentwicklung muß man, ehe die Schwefelsäure auf das Gemisch einwirkt, eine kleine Menge Quecksilberoxyd zugeben.

III. Eisenbestimmung.

Es ist eine bekannte Thatsache, daß beim Vermischen von saurem chromsaurem Kali und einem Eisenoxydulsalze die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt und das Eisensalz in ein Oxydsalz übergeführt wird.

Hat man demnach ein Eisenoxydsalz, in welchem man das Eisen bestimmen will, so bringt man dasselbe mit einer gewogenen, jedenfalls überschüssigen Menge saurem chromsaurem Kali zusammen, säuert mit Schwefelsäure an und erhitzt zum Sieden. Man neutralisirt nun mit Ammoniak und giebt dann bei den zur Kohlensäurebestimmung geeigneten Vorrichtungen oxalsaures Natron und Schwefelsäure hinzu (bei Gegenwart von Chlor muß immer Quecksilberoxyd zugegeben werden), und bestimmt dadurch den überschüssigen Theil der Chromsäure durch Kohlensäure. Da nun 1 Aequivalent saures chromsaures Kali 6 Aequivalente Kohlensäure entwickeln, so kann man leicht die Kohlensäure berechnen, welche die ganze Menge des zugemischten chromsauren Salzes hätte entwickeln müssen, wenn keine Reduction stattgefunden. Zieht man von dieser berechneten Menge Kohlensäure die erhaltene ab, so erhält man die für die Oxydation des Eisensalzes verwandte Chromsäure, aus welcher sich das Eisen berechnet. 168,2 Eisen verlangen, um aus dem Oxydulzustande in den des Oxyds übergeführt zu werden, 148,7 saures chromsaures Kali, dem aber eine Entwicklung von 132 Kohlensäure entspricht. Ist das Eisen als Oxyd vorhanden, so reducirt man dasselbe mittelst Zink oder schwefliger Säure zu Oxydul und verfährt wie eben angegeben; kommen beide Oxydationsstufen zusammen vor, so bestimmt man zuerst das Oxydul und in einer zweiten Menge, die man reducirt hat, die ganze Eisenmenge, und berechnet aus der Differenz den Oxydgehalt.

IV Arsenikbestimmung.

Bringt man arsenige Säure bei Gegenwart freier Schwefelsäure mit Chromsäure zusammen, so wird erstere auf Kosten des Sauerstoffs der Chromsäure in Arsensäure umgewandelt. Die Oxydation findet in folgender Weise statt :

oder 297 arsenige Säure, die 225 Arsenik enthalten, verlangen, um zu Arseniksäure oxydirt zu werden, 203,228 Chromsäure, welche in 297,516 saurem chromsaurem Kali enthalten sind.

297,516 saures chromsaures Kali würden aber, mit oxalsaurem Natron und Schwefelsäure zusammengebracht, 264 Kohlensäure entwickelt haben, und demnach werden 297 arsenige Säure resp. 225 Arsenik einen Verlust von 264 Kohlensäure veranlassen.

Nach dem Vorausgeschickten ist es klar, daß man das Arsen aus der Menge der reducirten Chromsäure bestimmen kann. Bei alleiniger Anwesenheit der arsenigen Säure ist die Bestimmung einfach die, daß man die Substanz mit einer gewogenen, jedenfalls überschüssigen Menge sauren chromsauren Kali's, bei Gegenwart freier Schwefelsäure, zusammenbringt, und den Ueberschuß des chromsauren Salzes durch Kohlensäure bestimmt.

Enthält die zu untersuchende Substanz das Arsenik als Arseniksäure, so muß dieselbe erst durch Behandlung mit schwefliger Säure zu arseniger Säure reducirt werden, und verfährt dann wie eben angegeben. Kommen beide Oxydationsstufen zusammen vor, so bestimmt man in einem Theil die arsenige Säure, in einem zweiten, worin man die Arseniksäure zu arseniger Säure reducirt hat, die ganze Menge des Arseniks, und berechnet aus der Differenz den Arsensäuregehalt.

Welche Vorsichtsmaßregel bei Gegenwart von Chlor anzuwenden ist, wurde schon mehrmals angeführt.

V. Quecksilberbestimmung durch Chlorsilber.

Wenn man Quecksilberchlorid mit Schwefelsäure behandelt, so wird keine Zersetzung eingeleitet, wenn man die

Temperatur von 100° C. nicht überschreitet, sondern das Quecksilbersalz bleibt unverändert; ein jedes andere Chlormetall, ausser Silber, wird jedoch bei dieser Behandlung in ein schwefelsaures Salz verwandelt. Auf dieses Verhalten des Quecksilberchlorids gestützt läßt sich dasselbe leicht in jeder Metallmischung bestimmen. Zu dem Ende wird die Substanz in Salpetersalzsäure gelöst und bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure im Wasserbade zur Trockne verdampft. Man befeuchtet den Rückstand mit Wasser und wiederholt das Abdampfen ein- bis zweimal. Alle Chloride, ausser Silber und Quecksilber, sind in schwefelsaure Salze verwandelt worden. Man löst nun den Rückstand in Wasser und filtrirt. Zu dem Filtrat setzt man essigsaures Natron hinzu; entsteht ein Niederschlag, der die Anwesenheit von Silber bekundet, so erhitzt man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade, bis der Niederschlag sich zusammengeballt hat, filtrirt abermals und setzt zu dem Filtrat eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd. Es entsteht ein Niederschlag von Chlorsilber, der, wenn die Lösung nicht verdünnt genug war, schwerlösliches schwefelsaures Silberoxyd enthält, und welches man durch Aussüßen mit kochendem Wasser beseitigen kann. Den Zusatz von essigsaurem Natron darf man nie versäumen, da bekanntlich salpetersaures Quecksilberoxyd Chlorsilber in beträchtlicher Menge löst. (Liebig, diese Annalen LXXXI, 128; Wackenroder, diese Annalen XLI, 317; Jahresbericht von Liebig u. Kopp für 1851, S. 369). Man bestimmt nun nach der gebräuchlichen Methode das Gewicht des erhaltenen Chlorsilbers und berechnet aus dem Resultate den Quecksilbergehalt. 101,103 Hg entsprechen 143,435 AgCl.

Es ist klar, daß man nach dieser Methode eben so gut maßanalytisch den Quecksilbergehalt bestimmen kann, wenn man die salpetersaure Silberoxydauflösung vorher auf ihren

Silbergehalt geprüft hat; zur Controle kann man dann noch den entstandenen Chlorsilberniederschlag aussüßen, trocknen und wiegen.

Ueber die Einwirkung der Luft auf arsenigsaure Alkalien ;

von Dr. *Mohr*.

Im XCIII. Bande dieser Annalen S. 384 hat Professor Fresenius auf diesen Gegenstand aufmerksam gemacht und denselben durch Thatsachen belegt. Ich bin meinem geehrten Freunde für diese Beobachtung besonders Dank schuldig, als sie eine maßanalytische Methode betrifft, welche ich ausgebildet und lebhaft empfohlen habe. Ich hatte in meinem Aufsätze über die Oxydations- und Reductionsanalysen (diese Annalen Bd. XCIII, S. 70) die Titerbeständigkeit des arsenigsauren Natrons gerühmt. Diese Aeußerung gründete sich damals auf Beobachtungen von einigen Monaten. Fresenius fand nun eine Lösung von arsenigsaurem Natron in nicht ganz gefüllten Flaschen binnen 3 Wochen „fast vollständig“ in Lösungen von arsensaurem Natron übergegangen, so daß salpetersaures Silberoxyd darin braunrothe Niederschläge gab. Indem ich diese Beobachtungen vollkommen zugebe, muß ich meinerseits ganz entgegengesetzte anführen, so daß unter Umständen die Oxydirbarkeit oder Haltbarkeit der arsenigsauren Alkalien gegeben ist. Ich habe noch von derselben Lösung des arsenigsauren Natrons übrig, etwa $\frac{1}{4}$ Liter von 2 Liter, womit ich meine ersten Versuche gemacht hatte. Diese Lösung ist jetzt 10 Monat alt. (Nr. 1.)