mit der grössten Sorgfalt, wie sich von selbst versteht, analysirt. Aber die Wägung mit Filter beim Jodür und die Verbrennung des Filters beim schwefelsauren Baryt, sind Manipulationen, die eine äusserst scharfe Atomgewichtsbestimmung etwas beeinträchtigen.

Die Resultate, welche ich aus Untersuchung eines gut krystallisirten Doppelsalzes von unterschwefligsaurem Natron-Thalliumoxydul erhalten habe und an einem anderen Ort mittheilen werde, haben rücksichtlich der Aequivalentbestimmung zu einer ähnlichen Zahl, wie die obige, geführt, verdienen aber wegen der Mehrzahl der Operationen, die dabei erforderlich waren, nicht mehr Vertrauen als obige, sondern bestätigen nur die Annahme der Zahl 204, wie sie Lamy gefunden hat. Mehrere Versuche nach verschiedenen Richtungen hin haben mir keine Thalliumverbindung bis jetzt in die Hände gespielt, die sich zur Atomgewichtsbestimmung etwa mittelst Titrirung recht gut eignete.

Ueber Kohlensäurebestimmung.

Von

Dr. F. Mohr.

Unter den Methoden, die Kohlensäure maassanalytisch zu bestimmen, zeichnet sich besonders jene von Pettenkofer durch die Leichtigkeit der Ausführung, Sicherheit und Schärfe aus. Sie besteht bekanntlich darin, dass ein Barytwasser von bekannter Stärke in bestimmter Menge angewendet wird um die Kohlensäure zu absorbiren, und dass die Menge des nicht gebundenen Baryts durch Zehntelkleesäure oder Zehntelsalpetersäure mit Hülfe von Curcumapapier zurückgemessen wird. Wir setzen dieses Verfahren, über dessen Vortrefflichkeit Alle einverstanden sind, als bekannt voraus. Es ist fast die einzige Titirmethode, deren sichtbarer Fortgang nicht mit einem kleinen Ueberschusse des Fällungsmittels endigt. So ist es bei Lakmus, Jodlösung, Chamäleon, chromsaurem Kali, wobei immer der eigentliche Punkt der Zersetzung eben überschritten wird. Bei Pettenkofer's Methode wird er erreicht, aber nicht überschritten. In so weit von reiner oder gasförmiger Kohlensäure die Rede ist, hat der Erfinder die Methode selbst vollkommen ausgebildet. Es kommen jedoch auch Fälle vor, wo man die Kohlensäure nicht rein, sondern mit doppelt kohlensauren Salzen vermischt vorfindet, und in diesem Falle ist ein besonderes Verfahren geboten.

Betrachten wir die Beziehungen des Barytwassers zu den möglicherweise vorkommenden Stoffen, so können wir folgende Fälle unterscheiden.

1) Einfach kohlensaure Alkalien mit einem Ueberschuss von Barytwasser verändern die ganze Alkalität des Barytwassers nicht. Es schlägt sich kohlensaurer Baryt nieder, und ein Aequivalent ätzendes Alkali tritt aus, was ebenso stark wirkt, wie der Baryt. Dass letzteres im Ueberschuss sein muss, ist bestimmt gesagt worden.

10 CC. Barytwasser, welche = 30,8 CC. $\frac{1}{10}$ Salpetersäure waren, erhielten einen Zusatz von 10 CC. zehntelkohlensaurem Kali, und zeigten nachher gemessen 30,9 CC.

2) Doppelt kohlensaure Alkalien werden von Barytwasser im Ueberschuss in der Art zersetzt, dass der Baryt mit dem ganzen Kohlensäuregehalt niederfällt, aber nur für die einfach gebundene Kohlensäure ein Aequivalent Alkali in Freiheit tritt. Die verschwundene Alkalität des Barytwassers entspricht also nur dem zweiten Atom Kohlensäure.

3) Freie Kohlensäure wird vom Baryt gebunden, und die verschwundene Alkalität entspricht der Kohlensäure genau.

4) In einer Lösung von kohlensauen Erden in freier Kohlensäure wird letztere durch Baryt gemessen, dagegen die zu der Erde gehörige Kohlensäure fällt mit ihr nieder und wird nicht gemessen.

5) In einem Gemenge von doppelt kohlensauen Erden und Alkalien mit freier Kohlensäure wird diese letztere und das zweite Atom Kohlensäure gemessen, aber nicht die zu einfach kohlensauen Verbindungen enthaltene.

6) Chlorbaryum nimmt die Alkalität der Lösung weg bei neutralen kohlensauen Alkalien, aber nicht bei reinen Alkalien. Da nun aber auch einfach kohlensaure Alkalien durch Barytwasser nicht gemessen werden können, so kann man in allen Fällen, wo kohlensaure Alkalien vorhanden sind, dieselben durch Chlorbaryum wegnehmen, und ist alsdann sicher, dass die alkalische Reaction nicht von kohlensauen Alkalien herrühre, was sie bei dieser Methode nicht thun darf.

Eine sehr bequeme Anwendung findet die Methode bei der Bestimmung der Kohlensäure in alkalischen Mineralwassern, indem hier der verwickeltste Fall gegeben ist, nämlich die Gegenwart freier, halbgebundener und ganz gebundener Kohlensäure. Zur sicheren Anwendung musste das Verhalten der Methode zu doppelt kohlensauen Alkalien analytisch geprüft werden.

0,2 Grm. krystallisirtes doppelt kohlensaures Natron wurden in kaltem Wasser gelöst und dazu 10 CC. Barytwasser (= 30,8 CC. $\frac{1}{10}$ Salpetersäure) mit Chlorbaryum hinzugesetzt, dann der Ueberschuss des Barytwassers zurückgemessen. Es wurden 7,2 CC. $\frac{1}{10}$ Salpetersäure verbraucht. Es waren demnach 23,6 CC. $\frac{1}{10}$ Salpetersäure gesättigt. Diese

Zu je 10 CC. Barytwasser (= 30,8 CC $\frac{1}{10}$ Säure) wurden

1) 10 CC. Königsstuhler Mineralwasser

2) 20 CC. ditto

mit Chlorbaryum hinzugefügt, und in beiden Fällen der freie Baryt zurückgemessen.

Im ersten Falle waren 19,7 CC. $\frac{1}{10}$ Säure

im zweiten Falle 8,7

verbraucht worden, und demnach waren gesättigt

im ersten Falle 11,1 CC. $\frac{1}{10}$ Säure

im zweiten Falle 22,1 „ „ „

100 CC. des Wassers kochend mit $\frac{1}{10}$ Salpetersäure alkalimetrisch gemessen, erforderten

1) 24 CC. $\frac{1}{10}$ Säure

2) 24 „ „ „

also 10 CC. = 2,4 CC., diese von 11,1 abgezogen, lassen 8,7 CC. $\frac{1}{10}$ Säure = 9,73 CC. kohlen-saures Gas.*)

Im zweiten Falle sind 4,8 von 22,1 abzuziehen, welche 17,3 CC. $\frac{1}{10}$ Säure lassen = 19,355 CC. kohlen-saurem Gas. Das Sättigungs-verhältniss des Wassers mit freier Kohlensäure erforderte demnach

mit 10 CC. bestimmt = 97,3 Prozent vom Volum.

mit 20 CC. „ = 96,77 „ „ „

Von gewöhnlichem Brunnenwasser wurden 3mal je 100 CC. in 3 Gläser gegossen und zu jedem 1 CC. Barytwasser (= 3 CC. $\frac{1}{10}$ Säure) hinzugesetzt. Beim Rücktitriren wurden 1) 1,6; 2) 1,7; 3) 1,7 CC. $\frac{1}{10}$ Säure verbraucht. Die letzte Zahl angenommen, so beträgt die Kohlensäure 1,3 CC. $\frac{1}{10}$ Säure = 0,00286 Grm. oder 1,4546 CC. als Gas bei normalen Constanten, d. h. 1,4546 Procent vom Volum des Wassers, diesmal abgesehen von dem aufgelösten Kalk.

Das Barytwasser hält man am besten in einer grossen hochstehenden Flasche, in welche eine Heberöhre bis auf den Boden geht, vorrätig. Diese Röhre geht aussen bis nahe an den Boden der Flasche, ist dort mit einer Kautschukröhre, und diese wieder mit einer Glasröhre versehen, welche unten etwas in die Höhe steigt. Hier ist eine kleine Kautschukröhre mit Quetschbahn angebracht. Die in die Flasche eintretende Luft geht durch ein grosses Natronkalkrohr. Man kann so den ganzen Inhalt der Flasche aufbrauchen, ohne dass sich der Titre verändert, und aus diesem Grunde ist es auch bequem, die Flüssigkeit zu stellen, dass sie ein einfaches Verhältniss zur Zehntel Kléesäure

*) Nach der Tafel in meinem Lehrbuch der Titrimethode 2. Aufl. S. 435.

hat. Ich habe das Barytwasser gewöhnlich dreimal so stark, als die Zehntel Säure. Wenn man immer dieselbe Pipette gebraucht, so ist ihr Inhalt gleichgültig, weil derselbe mit Zehntel Säure ein für allemal abgelesen ist. Die Zahl bemerkt man an der Barytflasche. Braucht man grössere Mengen Barytwasser, so füllt man dieselbe Pipette mehrmal. Diess geschieht sehr leicht. Man steckt die Spitze der Pipette in das aufrechtstehende Ende der Kautschukröhre am Ausflussrohr, öffnet mit der linken Hand den Quetschhahn, wodurch das Barytwasser ohne Blasen in die Pipette steigt. Wenn es etwa einige Linien über der Marke ist, zieht man die gefasste Pipette heraus, lässt bis an die Marke ablaufen, putzt die Spitze mit einem Tuche ab und lässt den Inhalt regelrecht auslaufen, indem man die Pipette senkrecht und ruhig an die Wand des Gefässes anlegt. Diess geschieht an dem festen Stand der Barytwasserflasche.

Wegen der Kleesäure wollte ich noch eine Bemerkung machen. Schon Pettenkofer hatte gefunden, dass sich eine so verdünnte Kleesäure, wie Zehntel, oder wenn sie nach ihm pr. CC. = 1 Milligramm Kohlensäure ist, nicht unverändert hält, sondern mit der Zeit schwächer wird. Ich habe gefunden, dass diess nur durch den Einfluss des Lichtes geschieht*), und dass, wenn man die Kleesäure in undurchsichtigen Gefässen bewahrt, sie ganz unverändert im Titre bleibt. Bekanntlich ist das kleesaure Eisenoxyd von Draper als photometrische Substanz empfohlen worden. In der That kommen hier zwei Eigenschaften zusammen, die sich addiren. Die Kleesäure ist eine Substanz, welche Sauerstoff aufnehmen kann, und das Eisenoxyd eine solche, welche ihn abgeben kann. Unter dem Einfluss des Lichtes geht diese Wirkung so rasch, dass in kurzer Zeit gelbe Krystalle von kleesaurem Eisenoxydul entstehen, und Kohlensäure entwickelt wird. Die Kleesäure allein ist minder empfindlich gegen das Licht, aber bei der scharfen Probe von Pettenkofer noch fühlbar, besonders in schwacher Lösung. Bei der concentrirten Normallösung und dem weniger empfindlichen alkalimetrischen Verfahren, konnte dies biss jetzt nicht wahrgenommen werden. Eine gleichartige Erscheinung zeigt das Kaliumeisencyanid. Die Lösung dieses Salzes, welche man verdünnt bei der Eisenbestimmung durch Chromsäure gebraucht, verdirbt sehr bald, setzt einen blauen Niederschlag ab, und enthält nachher Cyanür und Cyanid, wodurch die unangenehmsten Täuschungen entstehen. Wenn man die

*) Bekanntlich hat Wittstein darauf bereits aufmerksam gemacht, vergl. diese Zeitschr. I. 496. Der Herausgeber.

verdünnte Lösung mit ihrem Pipettenstöpsel in eine Pappschachtel setzt, und oben über noch einen Ring dicken Papierees legt, so hält sie sich sehr lange ohne Absatz und Farbenveränderung. Für $\frac{1}{2}$ Jahr habe ich schon Erfahrung. Auch die alkalische weinsaure Kupferlösung überzieht sich an der Lichtseite mit einem Panzer von Kupferoxydul, und muss im Dunkeln aufbewahrt werden. Das unterschwefligsaure Natron habe ich stark im Verdacht, deshalb im Dunkeln aufbewahrt und meine Beobachtungen dadurch unterbrochen.

Untersuchung über die chemische Zusammensetzung des Holzgases.

Von

Dr. W. Reissig in Darmstadt. *)

Der gegenwärtigen Arbeit, als dem Anfange einer grösseren Reihe von Untersuchungen, denen mit der Zeit die verschiedenen zur Beleuchtung dienenden Gase unterworfen werden sollen, liegt die Absicht zu Grunde, eine sichere Kenntniss über die chemische Zusammensetzung derselben zu erhalten und namentlich auch, soweit überhaupt möglich, die Ermittlung der quantitativen Verhältnisse zu versuchen, unter welchen die einzelnen Bestandtheile neben einander vorkommen.

Die Bestandtheile eines jeden Leuchtgases zerfallen, wenn wir von den verunreinigenden Stoffen absehen, in zwei Gruppen: in die der leuchtenden und der nicht leuchtenden Bestandtheile. Die letztere Gruppe, die, wie bekannt, aus leichtem Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht und die Hauptmasse des Gases ausmacht, ist allen Leuchtgasen gemeinsam; auf ihre Nachweisung und quantitative Bestimmung erstreckt sich unsere Arbeit nicht, da diese aus den vorliegenden gasanalytischen Resultaten bekannt ist. Vielmehr sollen die folgenden Arbeiten namentlich zur Ermittlung der der ersten Gruppe angehörigen Körper dienen, die für den Gasfachmann das besonderste Interesse beanspruchen, weil sie die Ursachen der Lichtentwicklung einer Flamme bilden.

Wir haben zunächst das Holzgas in diesem Sinne einer Untersuchung unterworfen, weil über die lichtgebenden Bestandtheile desselben ausser gasanalytischen Resultaten nichts mit Zuverlässigkeit bekannt ist.

Aber aus einem noch wichtigeren Grunde wählten wir das Holzgas zur ersten Untersuchung, weil die zu erwartenden Resultate uns

*) Vom Verfasser mitgetheilt.