ARCHIV DER PHARMACIE.

CXXXIII. Bandes drittes Heft.

Erste Abtheilung.

I. Physik, Chemie und praktische Pharmacie.

Ueber indirecte Analyse

(Bestimmung des Natrons, des Broms etc.);

von

Dr. E. Reichardt.

Die indirecte Analyse wird sicher häufiger durch die Umstände gefordert, als in der That ausgeführt und zwar liegt einer der stärksten Gründe der Nichtausführung in der Furcht oder Scheu, die damit unzertrennlichen Berechnungen anzustellen. Gestehen wir es ganz offen, wenn es auch gerade nicht das grösste Lob ist, sobald wir auf den Punct gerathen, wo die Berechnung beginnt, wo in dem Lehrbuche der quantitativen Analyse oder Stöchiometrie die verhängnissvollen Sätze:

$$\begin{aligned} K + N &= M \\ K &= M - N \\ (K \times c) + (N \times d) &= 1000 \\ K &= \frac{1000 - (N \times d)}{c} \end{aligned}$$

erscheinen, da hört auch die Gemüthlichkeit der Analyse auf. Wir werfen das Buch bei Seite und begnügen uns, das Gemisch von Kali- und Natronsalzen nur als solches anzuführen oder erwähnen den scheinbar in minderer Quantität vorhandenen Bestandtheil unter der beliebten Firma: „Spuren“, oder vernachlässigen ihn ganz und gar; kurz wir verlassen zu gern den eigentlichen Boden der quan-

titativen Analyse: die möglichst genaue Bestimmung der Quantität der einzelnen Bestandtheile.

Schon seit mehreren Jahren war es am hiesigen pharmaceutischen Institute meine Aufgabe, theils privatim, theils, in neuerer Zeit, als Collegium die Stöchiometrie zu lehren und hierbei gab natürlich die Berechnung der indirecten Analyse ein wichtiges Moment ab, welches leicht an dem unklaren Verständniss der Lehren des Lehrers zu scheitern drohte. Durch Vernachlässigung, Unterlassen der Ausführung der indirecten Scheidung würde aber gerade ein sehr wesentlicher Theil der quantitativen Analyse beeinträchtigt werden, werden Substanzen mehr oder minder ungenau bestimmt, auf deren genaue Mengenbestimmung in der That es öfters ankommt. Es braucht nur erwähnt zu werden, welches Interesse mit der Bestimmung des Jod- oder Bromgehaltes verbunden ist, in medicinischer oder auch chemisch-technischer Beziehung. Bei der Bestimmung des Natrons ist es aber sogar soweit gekommen, dass man dasselbe sehr oft als negatives Resultat angiebt und demselben fast dieselbe Rolle zuertheilt, wie wir sie leider dem Sauerstoff bei der Elementaranalyse zuertheilen müssen d. h. das der Analyse noch Fehlende ist Natron und alle Fehlerquellen der sämtlichen Bestimmungen liegen mit darin. Solche Sachen sind aber unverzeihliche Fehler, denn so lange durch irgend eine Methode die Bestimmung eines Bestandtheiles möglich ist, muss dieselbe angewendet werden.

Um nun, wo möglich, die Berechnung der indirecten Analyse zu verallgemeinern, um derselben einige Freunde und Gönner mehr zu erwerben, erlaube ich mir, genannten Gegenstand in dieser Zeitschrift abzuhandeln, obgleich derselbe meistens das Schicksal hat, mit einem nicht schwer zu deutenden Blick der Geringschätzung und Langenweile überschlagen zu werden.

Die indirecte Analyse beginnt erst da, wo die Genauigkeit der directen Scheidung ihre Grenze hat; so lange Methoden existiren, welche die hinreichend genaue Scheidung zweier oder mehrerer Körper gestatten, müssen diese angewendet werden, weil hierdurch die Scheidung weit mehr erleichtert und schneller ausführbar, wenn auch nicht genauer wird.

Die Anwendung der indirecten Analyse beruht auf den ersten Grundgesetzen der quantitativen Chemie, auf der Verbindung der Körper unter einander in unabänderlichen Zahlenverhältnissen. Die Zahl, welche uns jeden Körper als unveränderliche Grösse hinsichtlich der Verbindung mit anderen angiebt, ist die Aequivalentzahl, das Mischungsgewicht.

Nur in sehr seltenen Fällen*) haben verschiedene Körper gleiche Aequivalentzahlen. Uebersetzen wir die Sprache der Formeln und der damit verbundenen Zahlen in die Sprache der gewöhnlichen Zahlen, so zeigt sich als Gesetz: dass ein bestimmtes Gewicht eines Körpers zu der chemischen Verbindung mit einem oder mehreren anderen Körpern nach der Verschiedenheit der Mischungsgewichte verschiedene Gewichtsmengen davon brauche.

Auf diesem allgemein bekannten Gesetze der Chemie beruht auch die indirecte Analyse, kurz gefasst: sie basirt sich auf die verschiedene Grösse der Aequivalentzahlen. Die Verschiedenheit, besser der Unterschied dieser Zahlen muss demnach die Grundlage zur Berechnung geben.

Werden zwei Aequivalentzahlen mit einander verglichen, so ergibt sich leicht durch Subtraction der Unterschied derselben, den wir von nun an mit dem fasslicheren Namen Differenz belegen wollen.

*) Wohl nur bei Iridium und Platin, sehr nahe liegen die Zahlen des Nickels und Kobalts, Rhodiums und Rutheniums.

Zwischen den Aequivalentzahlen von

Brom = 99,9620 und von

Chlor = 44,3280 beträgt die

Differenz 55,6340.

(Die Aequivalentzahlen sind aus H. Rose's Handbuch der analytischen Chemie entnommen und $O = 10,0000$ gesetzt worden.)

Diese Differenz 55,6340 ist diejenige der Aequivalentzahlen von Chlor und Brom oder Brom und Chlor, mit Leichtigkeit könnten die Differenzen für alle bis jetzt entdeckten Körper berechnet werden, sobald nur die Aequivalentzahl gegeben ist.

1 Aeq. Brom und 1 Aeq. Chlor brauchen natürlich zusammen 2 Aeq. Silber zur Bildung von Chlor- und Bromsilber. In die Sprache der Gewichte übersetzt, heisst dies:

1 Aeq. Brom = 99,9620 Gewth.

1 Aeq. Chlor = 44,3280 „

144,2900 „

brauchen

2 Aeq. Silber = 269,9320 „

414,2220 „

und geben

des Gemisches von gleichen Aequivalenten Chlorsilber und Bromsilber.

Würden diese 2 Aeq. = 269,9320 Gewth. Silber nur an Chlor gebunden sein, so brauchten sie auch 2 Aeq. Chlor = 88,6560 Gewth. und würden geben:

88,6560

269,9320

358,5880 Gewth. Chlorsilber.

Die Differenz zwischen den Zahlen dieser 2 Aeq. Chlorsilber und dem Gemische von 1 Aeq. Chlorsilber + 1 Aeq. Bromsilber beruht natürlich nur auf der Differenz zwischen Brom und Chlor, denn:

1 Aeq. Ag Cl + 1 Aeq. Ag Br = 414,2220

2 Aeq. Ag Cl = 358,5880

Differenz = 55,6340.

55,6340 ist aber die schon oben gefundene Differenz.

Rechnen wir auf die 2 Aeq. Silber anstatt Chlor
 2 Aeq. Brom = 199,9240, so erhalten wir:

$$\begin{array}{r} 2 \text{ Aeq. Brom} = 199,9240 \\ 2 \text{ Aeq. Silber} = 269,9320 \\ \hline 469,8560 \text{ Gewth.} \end{array}$$

Bromsilber und die Differenz zwischen dem obigen Gemisch von 1 Aeq. Ag Br. und 1 Aeq. Ag Cl und diesen 2 Aeq. Ag Br ist wieder

$$\begin{array}{r} 2 \text{ Aeq. Ag Br} = 469,8560 \\ 1 \text{ Aeq. Ag Br} + 1 \text{ Aeq. Ag Cl} = 414,2220 \\ \hline 55,6340 \end{array}$$

unsere früher berechnete zwischen Chlor und Brom. Diese Differenz entspricht demnach ebenso gut 1 Aeq. Brom, wie 1 Aeq. Chlor.

Die Differenz der Aequivalentzahlen des Natriums und Kaliums oder, was ja gleich ist, des Kalis und Natrons ist:

$$\begin{array}{r} \text{Kalium} = 48,9300 \\ \text{Natrium} = 28,9729 \\ \hline 19,9571 \end{array}$$

sie entspricht also auch 1 Aeq. Kalium oder Natrium, Kali oder Natron, je nachdem mir daran liegt, den einen oder anderen Theil als den fraglichen zu bezeichnen.

Hiermit sind die wesentlichen Grundlagen der Berechnung der indirecten Analyse schon gegeben, wenn auch das klare Verständniss erst bei dem Anführen einiger Beispiele erlangt werden sollte.

Die häufigste, ja allgemeine Anwendung findet die indirecte Analyse bei der Bestimmung des Broms, bei der Scheidung des Kaliums und Natriums oder deren Salze, jedoch wird sie auch bei der Trennung von Brom und Jod und einiger anderer Körper gebraucht.

Man verschafft sich jeder Zeit von dem zu untersuchenden Gemische eine Verbindung mit einem Körper, dessen quantitative Bestimmung möglichst genau ausgeführt werden kann, so dass von diesem selbst so gut wie kein Fehler in die Analyse kommen darf.

Wir verbinden das Kalium und Natrium, Kali und Natron mit Chlor und Schwefelsäure, letztere beide können aber auf das Genaueste und sehr leicht bestimmt werden. Chlor und Brom werden an Silber gebunden, dessen Bestimmung ebenfalls leicht und vollständig genau geschehen kann. Natürlich muss darauf gesehen werden, dass bei der Analyse der Natron- und Kalisalze die zu untersuchenden neutral sind, keine freie Säure enthalten, sonst kommt sofort ein bedeutender Fehler in die Analyse.

Die zur Untersuchung bestimmte Menge des Gemisches wird genau gewogen, das Gewicht notirt und die Quantität des darin enthaltenen leicht bestimmbaren Körpers, Chlor oder Schwefelsäure bei Kalium und Natrium, Silber bei Brom und Chlor, nach bekannter Methode, ermittelt.

Wir erhalten demnach als bekannte Theile zur Berechnung:

- 1) die Quantität des zur Untersuchung verwendeten Gemisches,
- 2) die Quantität der Säure bei Kali- und Natrongemischen oder des Metalles bei Chlor- und Bromverbindungen.

Gehen wir auf das frühere Beispiel der Mischung von Chlor- und Bromsilber zurück, wo wir ein Mal das Gemisch von gleichen Aequivalenten berechneten, dann die 2 Aeq. Silber als Chlorsilber annahmen, dann nur als Bromsilber und beide Male die gleiche Differenz von 55,6340 erhielten, welche demnach ebenso 1 Aeq. Brom = 99,9620 wie 1 Aeq. Chlor = 44,3280 entsprachen und suchen wir denselben Fall uns hier zu setzen.

Da mir die Quantität des Silbers in irgend einem Gemisch von Brom- und Chlorsilber durch die Analyse bekannt ist, so kann ich dieses Silber wohl auch ein Mal auf Chlorsilber oder Bromsilber berechnen, die Menge, die ich hier erhalte, kann aber unmöglich mit meiner untersuchten Substanz, deren genommene Menge

mir auch bekannt ist, treffen, weil ich ein Gemisch von Bromsilber und Chlorsilber habe, es muss sich eine Differenz zeigen.

Die Differenz, die ich erhalte, kann sich aber nur auf die Differenz der Aequivalentzahlen von Brom und Chlor beziehen, da das damit verbundene Silber sich nur in einem Verhältnisse, dem aequivalenten, verbinden kann. Es ist mir aber ferner bekannt, dass eine Differenz von 55,6340 1 Aeq. Brom oder 1 Aeq. Chlor entspricht, demnach wird die gefundene Differenz einer leicht durch Proportion zu ermittelnden Quantität Brom oder Chlor entsprechen müssen.

Ganz derselbe Fall wird sich bei Natron und Kaligemischen einstellen müssen, gehen wir jedoch zu Beispielen über.

L. Analyse von Natron- und Kaligemischen.

A. Das Gemisch ist neutrales, schwefelsaures Kali und schwefelsaures Natron.

Es kann dies in den meisten Fällen durch Abdampfen mit concentrirter Schwefelsäure und endlichem Glühen, bis zur Neutralität, erhalten werden.

Differenz der Aequivalentzahlen = 19,9571.

Erstes Beispiel:

0,500 Grm. des neutralen Gemisches von KO, SO^3 und NaO, SO^3 enthalten 0,274 Grm. Schwefelsäure.

Binde ich diese 0,274 Grm. SO^3 an Kali, so erhalte ich nach dem Ansatz:

$\text{SO}^3 : \text{KO}, \text{SO}^3 = 0,274 : x$

$50,0750 : 109,0050 = 0,274 : 0,59645$ Grm. schwefelsaures Kali.

Die Differenz zwischen der Quantität meines Gemisches und dem willkürlich berechneten schwefelsauren Kali beträgt:

schwefelsaures Kali = 0,59645 Grm.

Gemisch = 0,500 „

Differenz = 0,09645 Grm.

Diese Differenz 0,09645 kann nur durch das vor-

handene Natron entstanden sein, da reines schwefelsaures Kali für 0,274 Grm. Schwefelsäure natürlich die Menge von 0,59645 Grm. betragen müsste.

Durch die früheren Betrachtungen haben wir aber gesehen, dass die Differenz zwischen den Aequivalentzahlen von Natrium und Kalium = 19,9571 ist und dass diese Zahl ebenso 1 Aeq. Na, wie K, KO oder NaO u. s. w. entspricht, also muss die gefundene Differenz x Natron entsprechen.

$$\text{Differenz : Na O} = 0,09645 : x$$

$$19,9571 : 38,9729 = 0,09645 : 0,18835.$$

Im obigen Gemische sind also 0,18835 Grm. Natron = 0,14002 Grm. Natrium enthalten.

Kehren wir die ganze Berechnung um und binden wir die obige Menge Schwefelsäure an Natron, so erhalten wir:

$$\text{SO}^3 : \text{NaO, SO}^3 = 0,274 : x$$

50,0750 : 89,0479 = 0,274 : 0,48725 Grm. schwefelsaures Natron und eine Differenz von:

$$\text{Gemisch} = 0,500 \text{ Grm.}$$

$$\text{schwefelsaures Natron} = 0,48725 \text{ „}$$

$$\text{Differenz} = 0,01275 \text{ Grm.}$$

welche Differenz nur auf vorhandenem Kali beruhen kann und wir geben deshalb jetzt den Ansatz:

$$\text{Differenz: KO} = 0,01275 : x$$

19,9571 : 58,9300 = 0,01275 : 0,03765 Grm. Kali = 0,03126 Grm. Kalium.

In der Regel fragen wir nur nach dem einen Theil, nach dem Natron, und erhalten den andern durch Subtraction, hierdurch gewinnen wir eine wichtige Controle der Berechnung, indem die berechnete Menge von Kali und Natron nebst der gefundenen Schwefelsäure natürlich wieder die Quantität des Gemisches ergeben müssen, sonst muss irgend ein Rechenfehler passirt sein. Wir fanden:

Kali	= 0,03765 Grm.
Natron	= 0,18835 „
Schwefelsäure	= 0,274 „
	<hr/>
	0,50000 Grm.

= der Menge des Gemisches.

Zweites Beispiel.

0,402 Grm. eines Gemisches von $\text{KO}, \text{SO}^3 + \text{NaO}, \text{SO}^3$ enthalten 0,206 Grm. Schwefelsäure.

Natronberechnung. 0,206 Grm. Schwefelsäure geben 0,44843 Grm. KO, SO^3 :

schwefelsaures Kali	= 0,44843 Grm.
Gemisch	= 0,402 „
	<hr/>
Differenz	= 0,04643 Grm.

Diese Differenz muss sich auf vorhandenes Natron gründen und entspricht nach dem bekannten Ansätze 0,09067 Grm. Natron = 0,067405 Natrium.

Kaliberechnung. 0,206 Grm. Schwefelsäure entsprechen 0,36633 Grm. schwefelsaurem Natron:

Gemisch	= 0,402 Grm.
schwefelsaures Natron	= 0,36633 „
	<hr/>
Differenz	= 0,03567 Grm.

welche Differenz 0,10533 Grm. Kali = 0,087454 Grm. Kalium ergibt.

Es wurden gefunden:

Kali	= 0,10533 Grm.
Natron	= 0,09067 „
Schwefelsäure	= 0,206 „
	<hr/>
	0,40200 Grm.

= der Quantität unseres obigen Gemisches.

Die Berechnung stellt sich demnach einfach so heraus, dass, wenn man Kali sucht, die Schwefelsäure als schwefelsaures Natron berechnet wird, die Differenz ergibt dann das Kali. Umgekehrt, wird Natron gesucht, so bindet man die Schwefelsäure an Kali und die nunmehrige Differenz ergibt das Natron.

Es versteht sich wohl ganz von selbst, dass der Ansatz der Berechnung mit der Differenz auch so gestellt werden kann:

Differenz : KO = der gefundenen Differenz : x
 " : K = " " " : x
 " : KO, SO³ = " " " : x
 oder auch zu den betreffenden Natronsalzen, wo dann die
 Berechnung Kali, Kalium, schwefelsaures Kali oder wel-
 ches Salz gerade beliebt wird, direct ergibt.

B. Das Gemisch ist neutrales Chlornatrium und
 Chlorkalium.

Die Berechnung bleibt ganz gleich, da die Differenz
 sich nur auf K und Na bezieht.

Erstes Beispiel.

0,250 Grm. neutrales Gemisch von KCl + Na Cl
 enthalten 0,140 Grm. Chlor.

Natriumberechnung. 0,140 Grm. Chlor entspre-
 chen 0,29453 Grm. Chlorkalium:

$$\begin{array}{rcl} \text{Chlorkalium} & = & 0,29453 \text{ Grm.} \\ \text{Gemisch} & = & 0,250 \text{ " } \\ \hline \text{Differenz} & = & 0,04453 \text{ Grm.} \end{array}$$

Die bekannte Differenz der Aequivalentzahlen von
 Kalium und Natrium (19,9571) entspricht 1 Aeq. Natrium,
 folglich diese Differenz x = 0,045357 Grm. Natrium
 = 0,054628 Grm. Natron.

Kaliumberechnung. 0,140 Grm. Chlor entspre-
 chen 0,23150 Grm. Chlornatrium:

$$\begin{array}{rcl} \text{Gemisch} & = & 0,250 \text{ Grm.} \\ \text{Chlornatrium} & = & 0,2315 \text{ " } \\ \hline \text{Differenz} & = & 0,0185 \text{ Grm.} \end{array}$$

Die Differenz der Aequivalentzahlen von Natrium
 und Kalium entspricht auch 1 Aeq. Kalium, folglich die
 gefundene Differenz x = 0,06465 Grm. Kalium =
 0,08696 Grm. Kali.

Controle. Es wurden gefunden:

$$\begin{array}{rcl} \text{Kalium} & = & 0,06465 \text{ Grm.} \\ \text{Natrium} & = & 0,04535 \text{ " } \\ \text{Chlor} & = & 0,140 \text{ " } \\ \hline & & 0,25000 \text{ Grm.} \end{array}$$

= der Zahl des obigen Gemisches.

Zweites Beispiel.

0,640 Grm. eines Gemisches von KCl und NaCl enthalten 0,329 Grm. Chlor.

Natriumberechnung. 0,329 Grm. Chlor entsprechen 0,69216 Grm. Chlorkalium:

Chlorkalium = 0,69216 Grm.

Gemisch = 0,640 „

Differenz = 0,05216 Grm.

Diese Differenz ergibt bei der Berechnung 0,0757 Grm. Natrium = 0,10186 Grm. Natron.

Kaliumberechnung. 0,329 Grm. Chlor entsprechen 0,54403 Grm. Chlornatrium.

Gemisch = 0,640 Grm.

Chlornatrium = 0,54403 „

Differenz = 0,09597 Grm.

welche Differenz 0,2353 Grm. Kalium oder 0,28338 Grm. Kali entspricht.

Controle:

Natrium = 0,0757 Grm.

Kalium = 0,2353 „

Chlor = 0,329 „

0,6400 Grm. = Gemisch.

Nur wegen der Controle ist hier jedes Mal Kalium und Natrium berechnet worden, sonst kann man natürlich auch sofort KO und NaO oder sonst ein Salz berechnen durch die Einsetzung der betreffenden Aequivalentzahl anstatt der des Kaliums oder Natriums.

II. Analyse von Chlor- und Bromgemischen.

Das Gemisch ist immer Chlorsilber und Bromsilber.

Differenz der Aequivalentzahlen = 55,634.

Die Art und Weise der Berechnung ist ganz wie früher, nur wird hier der electro-negative Bestandtheil gesucht und ist die Menge des electro-positiven, des Silbers, bekannt.

Erstes Beispiel.

0,250 Grm. eines Gemisches von Bromsilber und Chlorsilber enthalten 0,160 Grm. metallisches Silber.

Bromberechnung. 0,160 Grm. Silber entsprechen
0,21256 Grm. Chlorsilber.

$$\begin{array}{rcl} \text{Gemisch} & = & 0,250 \text{ Grm.} \\ \text{Chlorsilber} & = & 0,21256 \text{ „} \\ \hline \text{Differenz} & = & 0,03744 \text{ Grm.} \end{array}$$

Die Differenz zwischen den Aequivalentzahlen von Brom und Jod (55,634) entspricht 1 Aeq. Brom, folglich 0,03744 Grm. x = 0,067272 Grm. Brom.

Chlorberechnung. 0,160 Grm. Silber entsprechen
0,27852 Grm. Bromsilber.

$$\begin{array}{rcl} \text{Bromsilber} & = & 0,27852 \text{ Grm.} \\ \text{Gemisch} & = & 0,250 \text{ „} \\ \hline \text{Differenz} & = & 0,02852 \text{ Grm.} \end{array}$$

Die Differenz der Aequivalente von Brom und Jod entspricht auch 1 Aeq. Chlor, demnach entsprechen 0,02852 Grm. = 0,022724 Grm. Chlor.

Controle:

$$\begin{array}{rcl} \text{Silber} & = & 0,160 \text{ Grm.} \\ \text{Brom} & = & 0,0673 \text{ „} \\ \text{Chlor} & = & 0,0227 \text{ „} \\ \hline & & 0,2500 \text{ Grm.} = \text{dem Gemisch.} \end{array}$$

Zweites Beispiel.

0,224 Grm. Chlor- und Bromsilber enthalten 0,145 Grm. Silber.

Bromberechnung. 0,145 Grm. Silber entsprechen
0,19263 Grm. Chlorsilber.

$$\begin{array}{rcl} \text{Gemisch} & = & 0,224 \text{ Grm.} \\ \text{Chlorsilber} & = & 0,19263 \text{ „} \\ \hline \text{Differenz} & = & 0,03137 \text{ Grm.} \end{array}$$

welche durch Berechnung 0,056365 Grm. Brom ergeben.

Chlorberechnung. 0,145 Grm. Silber entsprechen
0,25241 Bromsilber.

$$\begin{array}{rcl} \text{Bromsilber} & = & 0,25241 \text{ Grm.} \\ \text{Gemisch} & = & 0,224 \text{ „} \\ \hline \text{Differenz} & = & 0,02841 \text{ Grm.} \end{array}$$

Differenz: Chlor = 0,02841 : x

55,634 : 44,3280 = 0,02841 : 0,022636 Grm. Chlor.

Controle:

Brom	=	0,056365	Grm.
Chlor	=	0,022635	"
Silber	=	0,145	"
<hr/>			
		0,224000	Grm. = dem Gemisch.

Die Berechnung des Chlors geschieht hier einzig und allein der Controle wegen und ist natürlich ausserdem völlig unnöthig, jedoch jederzeit gerade wegen der Sicherheit anzuempfehlen.

Zum Schluss der Beispiele mag noch eins Platz finden von der Art, wie in der Regel Brombestimmungen wirklich vorkommen:

In einem zu Bädern häufig verwendeten Mutterlaugensalze soll Brom quantitativ bestimmt werden.

30 Grm. des fraglichen Salzes wurden in Wasser gelöst, durch Behandeln mit Chlor und Schütteln mit Aether das Brom zuerst vom Salz getrennt, die ätherische Lösung mit Ammoniak übersättigt, der Aether durch gelindes Erwärmen verjagt und das Brom und Chlor, nach Ansäuren der Flüssigkeit mit Salpetersäure, durch salpetersaures Silberoxyd als Brom- und Chlorsilber gefällt.

Die Menge des erhaltenen Brom- und Chlorsilbers betrug 0,830 Grm.

Aus einem Theil desselben wurde durch Schmelzen mit Soda das Silber abgeschieden und die erhaltene Quantität auf obige 0,830 Grm. berechnet.

0,830 Grm. Gemisch enthalten hiernach 0,480 Grm. Silber.

Bromberechnung.

0,480 Grm. Silber	=	0,63768	Grm. Chlorsilber,
Gemisch	=	0,830	"
Chlorsilber	=	0,63768	"
<hr/>			
Differenz	=	0,19232	Grm.

55,634 : 99,962 = 0,19232 : 0,34556 Grm. Brom.

30 Grm. Mutterlaugensalz enthalten 0,34556 Grm. Brom, also 100 Grm. 1,151 Grm. oder 1,151 Proc. Brom.

Zur Controle wird noch die Chlorberechnung angestellt: 0,480 Grm. Silber = 0,83555 Grm. Bromsilber

Bromsilber = 0,83555 "

Gemisch = 0,830 "

Differenz = 0,00555 Grm.

= 0,00442 Grm. Chlor.

Controle:

Brom = 0,34556 Grm.

Chlor = 0,00442 "

Silber = 0,480 "

0,82998 Grm. = dem Gemisch.

Der Zweck der Mittheilung der Methode dieser Berechnung ist, wie schon oben ausgesprochen, einzig und allein, durch grössere Anschaulichkeit derselben einige Gönner zu erwerben, die Ausführung zu erleichtern. Etwas Neues liegt natürlich nicht weiter darin, nur durch die fortwährende Controle wird eine Sicherheit erlangt, die, obgleich sie nach den anderen Berechnungsweisen ebenso gut möglich ist, gar nicht oder wenigstens sehr selten erprobt wurde.

Wird das Brom vielleicht dadurch bestimmt, dass man aus dem Brom- und Chlorsilber durch Ueberleiten von Chlor das Brom austreibt, so erhält man sofort durch den Unterschied des ersten, vor dem Ueberleiten des Chlors bestimmten Gewichtes und dem nachherigen die oben jederzeit durch Berechnung erhaltene Differenz.

In diesem Falle ist aber eine Controle nicht gut möglich, so wie überhaupt diese Methode der Brombestimmung manches Unangenehme hat. Man soll über das schmelzende Gemisch von Brom- und Chlorsilber so lange Chlor leiten, bis ein Gewichtsverlust nicht mehr statt findet. Das öftere Wägen ist jedoch lästig, nicht der Arbeit wegen, sondern, weil es natürlich die ganze Bestimmung sehr verlangsamt; ausserdem erschwert aber gerade das Schmelzen des Chlor- und Bromsilbers das Austreiben des Broms und trägt mindestens Nichts zur Genauigkeit der Methode bei.

Die Ausscheidung des Silbers durch Schmelzen ist jederzeit genau, denn sollte es ja passiren, dass Silbertheilchen eingeschmolzen wären, durch die Einwirkung des schmelzenden Natrons auf das Thongefäss, so kann man dieses Silber immer mit Salpetersäure ausziehen und von Neuem bestimmen.

Ich habe oben bei dem Binden des Chlors und Broms in der ätherischen Lösung, statt der immer gebräuchlichen Kalilauge, Aetzammoniak vorgeschrieben, weil der Aether ohne längeres Erhitzen ausgetrieben werden kann und bei Anwendung von Ammoniak kein brom- oder chlorsaures Salz entsteht, demnach sofort mit Silbersolution gefällt werden kann.

Ueber den Schillerstoff im Ol. Petrae,
über Paraffin-Gewinnung aus Steinkohlentheer, Bereitung von
Steinkohlengas und einen bisher unbeschriebenen Stoff in
den Steinkohlen, das Lithanthracin;
von
C. Rump in Hannover.

Es ist allgemein bekannt und wird fast als eine charakteristische Eigenschaft des Steinöls des Handels angesehen, dass dasselbe im auffallenden Lichte schillert, wogegen das rectificirte dieses nicht thut. Dieses Schillern wird von einem unbedeutenden Gewichtstheile eines harzartigen Stoffes erzeugt, der sich im Steinkohlentheer in solcher Menge findet, dass er allen Flüssigkeiten, mit denen er sich mischt, und wenn man ihnen etwas Weniges davon zusetzt, entweder die schillernde Eigenschaft, wie z. B. dem Terpentinöle, oder eine grüne Färbung ertheilt, wie z. B. den fetten Oelen. Der Steinkohlentheer, bei dem ich diese Beobachtung zuerst machte, war dickflüssig, so dass er im Winter erstarrte. Beim Kochen mit Wasser gab er die gewöhnlichen Producte, als: Kreosot, Benzin etc., und hinterliess als Rück-