Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden.

Ueber den Nachweis und die Bestimmung von Metallen in fetten Oelen.

Von

H. Fresenius und A. Schattenfroh.

Anlässlich der Untersuchung einer im vorigen December übersandten Probe Speiseöls auf einen etwaigen Gehalt an Metallen war es uns aufgefallen, dass, von einigen Rathschlägen in Benedikt's »Analyse der Fette« abgesehen, in der Literatur keine Arbeiten existirten, die einen Anhaltspunkt für den dabei einzuschlagenden Weg hätten geben können. Wir unternahmen es daher, die Methoden, die in solchen Fällen angewendet werden können, kritisch zu prüfen.

Zu diesem Zweck versetzten wir reines Sesamöl mit Salzen der in Betracht kommenden Metalle (Kupfer, Blei, Eisen, Zink, Aluminium), und zwar wurden mit Ausnahme von Kupfer, das als Grünspan — wegen der grossen praktischen Bedeutung dieses Salzes — zugesetzt wurde, die ölsäuren Verbindungen gewählt. Hierdurch wird der natürliche Vorgang am getreuesten nachgeahmt, da eine Aufnahme von Metallen in das Oel wohl meistens dadurch erfolgt, dass die frei gewordene Oelsäure das metallene Gefäss angreift, und das gebildete ölsäure Salz sich in dem Oele löst. Ausserdem sind vielleicht Grünspan oder Metallhydroxyde auch im nicht ranzigen Oel löslich, möglicherweise mit gleichzeitig eintretender Verseifung desselben. Die Oleate von Zink und Blei wurden dem Oel in abgewogener Menge zugesetzt, während der Kupfer-, Eisen- und Aluminiumgehalt durch Veraschen desselben bestimmt wurde. Das Nähere hierüber, ebenso wie über die einzelnen Salze und deren Darstellung, wird in den betreffenden Abschnitten erwähnt werden; vorausgeschickt sei nur, dass alle Oleate durch Fällen einer wässrigen Lösung von ölsäurem Kali mit einem Salz des betreffenden Metalls gewonnen wurden, ferner, dass die Oleate dem Oel in verhältnissmässig beträchtlicher Menge zugefügt wurden, um den Werth der einzelnen Methoden richtiger beurtheilen zu können. Das Sesamöl, welches wir bei unseren Versuchen verwendeten, war so gut wie aschefrei (46,344 g Oel lieferten 0,0002 g Rückstand); es konnten nur Spuren von Eisen nachgewiesen werden...

Wenn man den Metallgehalt eines Oeles ermitteln will, so kann man auf verschiedene Weise vorgehen. Entweder entzieht man demselben das Metall durch Schütteln mit einer verdünnten Säure, deren Salz natürlich löslich sein muss, oder man fällt es aus der ätherischen Lösung und trennt es von derselben durch Filtration, oder man bestimmt es in dem Rückstand des veraschten Oeles (s. o.). Letztere Methode eignet sich naturgemäss nur für diejenigen Metalle, deren Oxyde schwer oder gar nicht reducirbar oder die wenigstens erst bei den höchsten Temperaturen flüchtig sind, während die zuerst erwähnten Methoden mehr oder minder allgemein angewendet werden können.

Kupfer.

Eine kleine Quantität Grünspan wurde in heissem Oel gelöst und das dunkelgrüne Filtrat mit reinem Oel vermenget. In der olivengrünen, auch in der Kälte vollkommen klaren Lösung wurde der Kupfergehalt durch 2 Veraschungen festgestellt; er betrug im Mittel 0,0124 % CuO.

1) 31,575 g Oel wurden verascht, die Asche wurde mit Salpetersäure eingedampft und geglüht. Der Rückstand betrug 0,0038 g = 0,0120 % CuO.

2) 32,165 g Oel in gleicher Weise behandelt lieferten 0,0041 g Rückstand = 0,0127 % CuO.

Da die in dem Sesamöl enthaltene Spur Eisen vernachlässigt werden konnte, galt der Rückstand als Kupferoxyd, und da Kupfer durch einfaches Glühen im Bunsen-Brenner sich nicht verflüchtigt, konnte der durch die Aschenbestimmungen ermittelte Gehalt an Kupferoxyd auch als dem Oel wirklich zukommend betrachtet werden. Es waren daher nur die anderen Methoden auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen.

Wir versuchten zunächst durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure das Kupfer als Nitrat in Lösung zu bekommen. In einem ziemlich geräumigen Scheidetrichter wurde eine aus einem Wägeröhrchen abgewogene Quantität Oel in etwa der dreifachen Menge Aether gelöst und mit verdünnter Salpetersäure versetzt; nach energischem Schütteln wurden die Schichten getrennt. Nach dreimaligem Waschen, das erste Mal noch mit Säure, das zweite und dritte Mal mit Wasser, und Vereinigung der wässrigen Flüssigkeiten, wurde zur Trockne verdampft. Der Rückstand war nicht nur salpetersaures Kupfer, sondern enthielt auch organische Substanz, die mit in Lösung gegangen war. Er wurde auf folgende Art untersucht:

3) Derselbe wurde in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, und das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Das abfiltrirte Schwefelkupfer wurde sammt dem Filter in einem Platintiegel heftig geglüht und als Kupferoxyd gewogen.

20,347 g Oel lieferten $0,0025 \text{ g CuO} = 0,0123 \%$.

4) Der Rückstand wurde mit sehr verdünnter Salpetersäure aufgenommen und das Filtrat in einem kleinen Platintiegel etwa eine Stunde lang der Elektrolyse unterworfen. Die abgegossene Flüssigkeit wurde eingedampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das abgeschiedene Schwefelkupfer wurde filtrirt und geglüht.

Angewandt 18,763 g Oel. Der elektrolytisch erhaltene Kupferbeschlag wog $0,0016 \text{ g} = 0,0020 \text{ g CuO}$; Gewicht des durch Glühen des Schwefelkupfers erhaltenen $\text{CuO} = 0,0005 \text{ g}$; im Ganzen $0,0025 \text{ g CuO} = 0,0133 \%$.

Durch Schütteln mit Salpetersäure kann man also dem Oel das Kupfer quantitativ entziehen. Ebenso gelingt es, das ganze Kupfer direct als Sulfid zu fällen.

Man löst in einem Kolben eine gewogene Menge Oels in etwa der vierfachen Menge Aether, säuert mit einigen Tropfen Salzsäure an, fügt starkes Schwefelwasserstoff-Wasser hinzu und schüttelt, nachdem man mit einem Kautschukstopfen verschlossen hat, kräftig durch. Nachdem die beiden Schichten sich getrennt haben, sieht man das gefällte Sulfid an der Berührungsgrenze derselben schweben. Es gelingt nun ziemlich leicht, dasselbe abzufiltriren. Man giesst erst durch ein doppeltes, ätherfeuchtes Filter den grössten Theil der Aetherschicht ab, macht dann das Filter wasserfeucht und filtrirt die wässrige Flüssigkeit. Schliesslich bleibt auf dem Filter eine geringe Menge von Aether und Oel zurück, die dann durch das wieder mit Aether befeuchtete Filter glatt hindurchgeht. Das Schwefelkupfer wird mit Aether gründlich gewaschen, sammt Filter verascht, stark geglüht und als Kupferoxyd gewogen.

5) Angewandt 18,300 g Oel. Der durch Veraschen des Schwefelkupfers erhaltene Rückstand wurde mit Salpetersäure eingedampft und geglüht. Erhalten $0,0026 \text{ g CuO} = 0,0142 \%$.

Das zu hohe Resultat erklärt sich dadurch, dass die Salpetersäure einen Theil des Sulfids zu Sulfat oxydirt hatte. Es konnte auch in dem wässrigen Auszug des Tiegelinhalts Schwefelsäure nachgewiesen werden.

6) Angewandt 21,762 g Oel. Filter und Niederschlag wurden einfach verascht und geglüht; erhalten $0,0027 \text{ g CuO} = 0,0124 \%$.

7) Angewandt 23,742 g Oel, wie in 6) behandelt. Erhalten $0,0028 \text{ g CuO} = 0,0118 \%$.

Man bekommt demnach nach allen drei Methoden gute Resultate. Das Schütteln mit Salpetersäure hat hier, wie überall, den Vortheil, dass man mehr Oel als bei der Veraschung in Arbeit nehmen kann, — jedenfalls bleiben die wiederholten Wägungen, wie sie bei Veraschung grösserer Quantitäten unausbleiblich sind, hier erspart — es wird daher in Anwendung kommen, wenn man nur sehr kleine Mengen Metall quantitativ zu bestimmen hat. Das Kupfer direct aus dem Oel als Sulfid zu fällen, empfiehlt sich, da das Filtriren desselben ziemlich mühsam ist, wohl kaum für die Praxis, doch kann dies Verfahren immerhin zur Controle der andern Methoden angewandt werden.

Zink.

10 g Oelsäure wurden mit 5 g festem Aetzkali und 40 g Wasser verrührt; nach Hinzufügen von $2\frac{1}{2} \text{ g}$ Aetzkali und kurzem Erhitzen wurde das ölsäure Kali von der Flüssigkeit durch Abpressen getrennt, und in absolutem Alkohol gelöst. Nachdem der Alkohol im Vacuum verdunstet war, blieb das ölsäure Kali als durchscheinende Gallerte zurück. Die wässrige Lösung desselben wurde in der Wärme mit schwefelsaurem Zink gefällt; es bildete sich dabei ein weisser Niederschlag, der nach kurzer Zeit als klumpige Masse an der Oberfläche schwamm. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, und das ölsäure Zink mit heissem Wasser unter tüchtigem Umrühren bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaction ausgewaschen. Die bröcklige, ziemlich schwer knetbare Masse wurde nun mit Hülfe eines Glasspatels gehörig gemengt, von dem mechanisch anhaftenden Wasser durch Absaugen mit Filtrirpapier befreit und in einem Wägeröhrchen verschlossen. Auf ein Trocknen wurde bei der im Allgemeinen leichten Zersetzlichkeit der ölsauren Salze verzichtet; es war auch bei Beobachtung der unten erwähnten Cautelen ganz überflüssig. Ausserdem dürfte das ölsäure Salz auch kaum rein erhalten werden, da durch die Kalilauge, die ja durch das Abpressen nicht vollständig entfernt werden kann, das Zink des im Ueberschusse zugesetzten Zinksulfates als Hydroxyd gefällt wird, und möglicherweise letzteres dem Oleate anhaftet. Der Zinkgehalt des Präparates wurde auf folgende Weise festgestellt: Eine gewogene Menge wurde mit verdünnter Salzsäure

digerirt, wobei die Zersetzung nur langsam eintrat, und die salzsaure Lösung, durch Filtration von der Oelsäure getrennt, mit aufgeschlämmtm Quecksilberoxyd wiederholt eingedampft; der Rückstand wurde geglüht und als Zinkoxyd gewogen.

8) 0,7386 g ölsaures Zink lieferten $0,1526 \text{ g ZnO} = 20,66 \%$

9) 0,5977 g ölsaures Zink lieferten $0,1240 \text{ g ZnO} = 20,74 \%$.

Im Mittel 20,70 % ZnO.

Gleichzeitig wurde aus dem Wägeröhrchen eine Portion in einen tarirten Kolben gewogen, letzterer bis etwa zur Hälfte mit Oel gefüllt und bis zur Lösung des ölsauren Zinks über der Flamme erhitzt. Dann wurde mit Oel aufgefüllt, tüchtig durchgeschüttelt und nach dem Erkalten gewogen. Nach längerem Stehen trübte sich das Oel, so dass es vor dem jedesmaligen Gebrauche erst durch kurzes Einstellen in's kochende Wasserbad geklärt werden musste.

0,3174 g ölsaures Zink, entsprechend $0,0657 \text{ g ZnO}$, wurden in 252,086 g Oel gelöst. Das Oel enthielt demnach $0,0261 \%$ ZnO.

Ein überraschendes Resultat gaben die Veraschungen; es ging so gut wie nichts dabei verloren. Man kann sich dies nur erklären, wenn man annimmt, dass beim einfachen Veraschen, bei Vermeidung heftigen Glühens, das Zinkoxyd nicht reducirt wird.

10) 17,870 g Oel in einer Platinschale verascht. Kohle und Asche mit verdünnter Salpetersäure eingedampft, geglüht; erhalten $0,0045 \text{ g ZnO} = 0,0252 \%$.

11) 26,340 g Oel, wie in 10) behandelt, lieferten $0,0066 \text{ g ZnO} = 0,0251 \%$.

Durch Schütteln mit verdünnter Salpetersäure und Salzsäure gelingt es ebenfalls, das Zink quantitativ zu bestimmen. Die salpetersäure Lösung wurde eingedampft, der gelbliche Rückstand mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand geglüht und als Zinkoxyd gewogen. Das Verfahren ist einfach, hat aber den Nachtheil, dass man das Zinkoxyd nicht immer rein bekommt; es bleibt leicht schwer verbrennliche organische Substanz zurück, die dann die Bestimmung ungenau macht. Man kann sich dadurch helfen, dass man den Rückstand der salpetersauren Lösung mit möglichst wenig Wasser aufnimmt, ebenso den Inhalt der Platinschale nochmals mit Salpetersäure eindampft, das Nitrat in wenig Wasser löst und erst den geglühten Rückstand dieser Lösung, falls er rein weiss ist, als Zinkoxyd verrechnet, besser aber arbeitet man wie folgt:

Man dampft die salpetersaure Lösung ein, nimmt mit Wasser auf und fällt bei 70° C. unter Zusatz von Essigsäure und etwas essigsaurem Ammon mit Schwefelwasserstoffwasser. Das abgeschiedene Schwefelzink wird filtrirt, in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Quecksilberoxyd in Zinkoxyd übergeführt.

12) 25,935 g Oel lieferten 0,0068 g rein weisses Zinkoxyd = 0,0262 %.

13) Angewandt 13,748 g Oel. Der Rückstand war nicht rein weiss, sondern gelblich gefärbt, nicht vollkommen in verdünnter Salpetersäure löslich; er wurde daher gereinigt (s. o.) und lieferte dann 0,0038 g ZnO = 0,0276 %.

14) Angewandt 18,937 g Oel. Die Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff gefällt. Erhalten 0,0050 g ZnO = 0,0264 %.

Als weniger complicirt erwies sich die Schüttelmethode mit verdünnter Salzsäure. Die salzsaure Lösung wird einfach mit Quecksilberoxyd eingedampft und der geglühte Rückstand als Zinkoxyd gewogen. Sollte derselbe, wie es bei unseren Bestimmungen nicht der Fall war, nicht rein weiss sein, so müsste man ähnlich, wie wir es oben beschrieben, verfahren.

15) Angewandt 20,104 g Oel; erhalten rein weisses Zinkoxyd 0,0052 g = 0,0258 %.

16) Angewandt 17,799 g Oel; erhalten 0,0047 g ZnO = 0,0264 %.

Das Zink als Sulfid direct aus dem Oel abzuscheiden, hat seine Schwierigkeiten und kann nicht empfohlen werden. Zunächst fällten wir die ätherische Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium, konnten aber den Niederschlag, wie wir uns wiederholt überzeugten, nicht isoliren, da er stets durch's Filter ging. Wenn wir das Oel statt in Aether in Chloroform lösten und bei 60° C. mit Schwefelammonium fällten, war das Schwefelzink leichter zu filtriren. Am besten fällt man es durch Schütteln der Chloroformlösung mit Schwefelwasserstoff-Wasser bei 60° C. unter Zusatz von Essigsäure und essigsaurem Ammon.

Das Sulfid wird in Salzsäure gelöst, mit Quecksilberoxyd in Zinkoxyd übergeführt und als solches gewogen.

17) 13,646 g Oel mit Schwefelammonium in Chloroformlösung bei 60° C. gefällt, lieferten 0,0037 g ZnO = 0,0271 %.

18) 14,801 g Oel in Chloroform gelöst; mit Schwefelwasserstoff gefällt, lieferten 0,0039 g ZnO = 0,0263 %.

19) 18,092 g Oel wie in 18) behandelt, lieferten 0,0046 g ZnO = 0,0254 %.

Aluminium.

Oelsaures Kali wurde in Wasser gelöst und mit Aluminiumchlorid gefällt. Das gebildete ölsäure Aluminium ist weisslich gefärbt, dickbreiig und zersetzt sich leicht bei längerem Stehen an der Luft unter Freiwerden von Oelsäure. Eine kleine Quantität wurde im Oel gelöst — die Lösung war auch in der Kälte klar — und der Aluminiumgehalt der Lösung, da das Oxyd nicht reducirbar ist, aus der Asche bestimmt. Er betrug im Mittel 0,0181 % Al_2O_3 .

20) 23,516 g Oel wurden verascht. Die Kohle und Asche mit Salpetersäure eingedampft und geglüht. Es wurden erhalten 0,0043 g Al_2O_3 = 0,0183 %.

21) 29,043 g Oel, wie in 20) behandelt, lieferten 0,0052 g Al_2O_3 = 0,0179 %.

Das Aluminium als Hydroxyd mit Schwefelammonium direct aus dem Oel abzuscheiden, misslang, da der Niederschlag stets durch's Filter ging. Hingegen konnten wieder durch Schütteln mit Salpetersäure und mit Salzsäure gute Resultate erzielt werden. Bei ersterer Bestimmung wurde die Lösung eingedampft und der mit wenig Wasser aufgenommene Rückstand einfach geglüht und als Thonerde gewogen.

Aus der salzsauren Lösung wurde das Aluminium durch Ammoniak gefällt, und zwar gestaltete sich das Verfahren folgendermaassen:

Es wurde Ammoniak im Ueberschuss hinzugefügt (der gebildete Salmiak befördert die Ausfällung bedeutend) und auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem der grösste Theil des Ammoniaks verdampft ist, scheidet sich ein Theil des Hydroxyds aus. Dasselbe wird, sowie die Reaction neutral oder schwach sauer geworden, abfiltrirt, das Filtrat concentrirt, wieder mit Ammoniak übersättigt und weiter erwärmt. Gewöhnlich scheidet sich nach einiger Zeit noch Hydroxyd aus. Dasselbe wird wieder abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und die ganze Procedur so lange wiederholt, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Die Methode ist, so ausgeführt, langwierig, gibt aber sehr genaue Resultate. Erwähnt muss noch werden, dass das Hydroxyd nicht weiss ausfällt, sondern bräunlich, da es den Farbstoff des Oeles, der zum Theil in die salzsaure Lösung überzugehen scheint, mitreisst; nach dem Glühen gewinnt es sein normales Aussehen.

22) 32,600 g Oel in ätherischer Lösung mit Salpetersäure geschüttelt. Rückstand lichtgrau gefärbt; 0,0061 g Al_2O_3 = 0,0187 %.

23) 15,819 g Oel, wie in 22) behandelt, lieferten 0,0028 g Al_2O_3 = 0,0177 %.

24) 39,728 g Oel in ätherischer Lösung mit Salzsäure geschüttelt. Dreimaliges Fällen mit Ammoniak nöthig. Erhalten 0,0071 g Al_2O_3 = 0,0178 %.

25) 20,092 g Oel wie in 24) behandelt. Zweimal abfiltrirt. Erhalten 0,0037 g Al_2O_3 = 0,0184 %.

Blei.

Aus der wässrigen Lösung des ölsauren Kalis wurde durch Fällen mit Bleiessig ein weisser Niederschlag erhalten, der fest am Boden der Schale haftete. Nach gründlichem Auswaschen wurde er wie das ölsaure Zink für die Analysen vorbereitet und die Bleibestimmung wie folgt ausgeführt: Das Oleat wurde durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure zersetzt, die eingeeengte Lösung durch ein feuchtes Filter in einen Porzellantiegel filtrirt und mit Schwefelsäure eingedampft. Das Mittel aus 2 Bestimmungen betrug 41,85 % PbO.

26) 0,4563 g ölsaures Blei lieferten 0,2596 g PbSO_4 (0,1911 g PbO) = 41,88 % PbO.

27) 0,3955 g Substanz lieferten 0,2247 g PbSO_4 (0,1654 g PbO) = 41,82 % PbO.

0,2523 g ölsaures Blei wurden in 240,679 g Oel in der Wärme gelöst; die Lösung hatte demnach einen Bleigehalt von 0,0439 % PbO = 0,0597 % PbSO_4 ; bei gewöhnlicher Temperatur war sie trüb.

Die Aschenbestimmungen, in einem Porzellanschälchen ausgeführt, gaben alle ein zu niedriges Resultat; es verflüchtigt sich also hierbei ein Theil des reducirten Metalls; letzteres wurde noch durch folgenden Versuch bestätigt. Bleihaltiges Oel wurde aus einer Retorte abdestillirt, wobei ein Ueberspritzen durch eine passend angebrachte Kugelpipette vermieden wurde. Die Destillation wurde bis zur vollständigen Verkohlung des Rückstandes fortgesetzt; dann wurde die Retorte sammt Rückstand in einem Porzellanmörser zerrieben, mit heisser Salpetersäure ausgelaugt, und in der Lösung nach dem Verjagen der Salpetersäure das Blei als Sulfid gefällt; letzteres wurde in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung mit Schwefelsäure eingedampft. Fast alles Blei konnte gewonnen werden.

10,050 g Oel lieferten 0,0057 g PbSO_4 = 0,0567 % PbSO_4 .

Der geringe Verlust erklärt sich wohl dadurch, dass die Kohle nur schwer vollständig zu extrahiren ist. — Das Destillat wurde in Aether gelöst und mit Schwefelwasserstoff-Wasser geschüttelt, wobei es sich, wie nicht anders zu erwarten war, als bleifrei erwies.

28) 12,644 g Oel wurden verascht. Die Asche wurde mit Salpetersäure eingedampft und geglüht. Erhalten $0,0048 \text{ g PbO} = 0,0379 \%$.

29) 17,57 g Oel, wie in 28) behandelt, lieferten $0,0058 \text{ g PbO} = 0,0330 \%$.

30) 16,205 g Oel wurden verkohlt, Kohle und Asche mit Salpetersäure eingedampft und geglüht. Erhalten $0,0026 \text{ g PbO} = 0,0160 \%$.

31) 14,825 g Oel lieferten $0,0026 \text{ g PbO} = 0,0175 \%$.
 32) 14,21 g Oel lieferten $0,0022 \text{ g PbO} = 0,0155 \%$.
 33) 14,723 g Oel lieferten $0,0030 \text{ g PbO} = 0,0204 \%$.
 } wie 30)
 } behandelt.

34) Angewandt 12,823 g Oel. Die Kohle wurde mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon eingedampft; Asche mit Salpetersäure eingedampft und geglüht. Erhalten $0,0024 \text{ g PbO} = 0,0187 \%$.

Als Sulfid und durch Schütteln mit Salpetersäure kann das Blei quantitativ bestimmt werden. Ersteres ist leicht filtrirbar und wird nach gründlichem Waschen in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure eingedampft. Die salpetersaure Lösung kann direct mit Schwefelsäure eingedampft oder noch vorher mit Schwefelwasserstoff gefällt werden. Am besten eignet sich aber für die Bleibestimmung das Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Das Bleisulfat scheidet sich vollständig aus und kann leicht abfiltrirt werden. Filter sammt Niederschlag wird mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon befeuchtet und in einem Porzellantiegel verascht und geglüht.

35) 23,232 g Oel mit Schwefelsäure gefällt, lieferten $0,0138 \text{ g PbSO}_4 = 0,0594 \%$ PbSO_4 .

36) 19,251 g Oel, wie in 35) behandelt, lieferten $0,0113 \text{ g PbSO}_4 = 0,0587 \%$.

37) 15,270 g Oel wurden mit Salpetersäure geschüttelt, aus der Lösung wurde das Blei als Sulfid gefällt, dieses in Salpetersäure gelöst und mit Schwefelsäure eingedampft. Erhalten $0,0092 \text{ g PbSO}_4 = 0,0602 \%$.

38) 17,78 g Oel wurden mit Salpetersäure geschüttelt, direct mit Schwefelsäure eingedampft; schwefelsaures Blei grau gefärbt. Erhalten $0,0109 \text{ g PbSO}_4 = 0,0613 \%$.

39) 18,421 g Oel mit Schwefelwasserstoff gefällt. Erhalten $0,0109 \text{ g PbSO}_4 = 0,0592 \%$.

40) 20,636 g Oel, wie in 39) behandelt, lieferten $0,0121 \text{ g PbSO}_4 = 0,0587 \%$.

Eisen.

Oelsaures Eisen, aus ölsaurem Kali durch Eisenchlorid gefällt, ist rostbraun gefärbt, von teigiger Consistenz und ziemlich leicht zersetzlich. Eine kleine Quantität wurde in Oel gelöst, und da auch bei längerem Erhitzen eine vollständige Klärung nicht eintrat, wurde filtrirt und in dem roth gefärbten Filtrat durch eine Aschenbestimmung der Metallgehalt im Mittel zu 0,0205 % Fe_2O_3 gefunden.

41) 18,438 g Oel lieferten 0,0037 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0201\%$.

42) 20,637 g Oel lieferten 0,0043 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0208\%$.

Sowohl die Fällung mit Schwefelammonium als auch das Schütteln mit Salzsäure und mit Salpetersäure gaben damit übereinstimmende Zahlen; das Eisen wurde stets als Hydroxyd durch Fällern mit Ammoniak bestimmt, nachdem vorher mit Salpetersäure gekocht worden war; das Sulfid, das gut filtrirt werden kann, wurde erst in verdünnter Salzsäure gelöst.

43) 19,680 g Oel, mit Schwefelammonium gefällt, lieferten 0,0038 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0193\%$.

44) 23,879 g Oel, wie in 43) behandelt, lieferten 0,0051 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0214\%$.

45) 17,496 g Oel, mit Salpetersäure geschüttelt, lieferten 0,0035 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0200\%$.

46) 17,799 g Oel, wie in 45) behandelt, lieferten 0,0034 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0191\%$.

47) 24,001 g Oel, mit Salzsäure geschüttelt, lieferten 0,0051 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0212\%$.

48) 14,940 g Oel, wie in 47) behandelt, lieferten 0,0031 g $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,0208\%$.

Damit schlossen wir diese Untersuchungen ab. — Hat man nicht nur ein Metall zu berücksichtigen, sondern handelt es sich darum, überhaupt anorganische Basen nachzuweisen, so dürften sich hierzu besonders zwei Methoden eignen, die Veraschung und das Schütteln mit Salpetersäure, ersteres für die qualitative, letzteres für die quantitative Bestimmung der Metalle; im speciellen Fall wird man auch nach einer der anderen Methoden, z. B. auf Blei durch Schütteln mit Schwefelsäure, prüfen. Die Trennung der einzelnen Metalle erfolgt dann nach den allgemeinen Vorschriften der analytischen Chemie.