ben werden. Auf meine Empfehlung befinden sich dergleichen schon in mehreren chemischen Laboratorien zur vollsten Zufriedenheit im Gebrauche.

Ueber Maassanalyse und besonders über eine neue einheitliche Methode der Bestimmung von Schwefelsäure, Baryt, Chlor, Brom und Jod. *)

Von E. Bohlig.

So bedeutungsvoll die Maassanalyse für die analytische Chemie in besonderen Fällen ist, so steht es doch ausser allem Zweifel, dass ihrer häufigen und allgemeinen Anwendung noch manche Hindernisse entgegen stehen.

Die endlosen Möglichkeiten, einen Körper maassanalytisch zu bestimmen, haben natürlich einen ungeheuren Vorrath von Methoden herbeigeführt, von denen freilich nur der kleinere Theil sich das allgemeine chemische Bürgerrecht erworben hat oder voraussichtlich noch erwerben wird.

Der Grund hierzu liegt zunächst gewiss in der meist umständlichen und zeitraubenden Herstellung der divers. Titrres, vorzugsweise aber meines Erachtens darin, dass den meisten bis jetzt vorgeschlagenen Methoden ein einheitliches Princip vollkommen abgeht, indem fast jeder maassanalytisch zu bestimmende Körper seine ureigene Titrirflüssigkeit, oft deren zwei bis drei, verlangt, die alle unter sich aufs schärfste, oft vor jedem Versuch, eingestellt und controlirt werden müssen, wenn die Resultate nicht geradezu falsch ausfallen sollen.

In allen Fällen, wo es sich um häufige Wiederholung von Analysen derselben Art handelt, wird man, gegenüber der stets umständlicheren Gewichtsmethode, der Maassanalyse trotzdem den Vorzug geben; ganz illusorisch hingegen bleibt der Vortheil der Zeitersparniss für denjenigen, dem Analysen jeder Art oft seltener, oft häufiger unter die Hand kommen.

*) Als Separatabdruck aus Fresenius' Zeitschrift. IX. Jahrgang. 3. Heft, vom Hn. Verf. erhalten. H. L.

Rechnet man hierzu noch den Umstand, dass in vielen Fällen, sei es durch stattfindende Nebenprocesse oder mangelhafte Ankündigung der Endreaction, die allenfallsige Zeiterparniss auch noch auf Kosten der Genauigkeit geht, so bleibt die allgemeine Anwendung des Titrirverfahrens auf jene wenigen Fälle beschränkt, bei denen die Vortheile grösster Genauigkeit und sonst nicht zu erreichender Kürze Hand in Hand gehen.

Hierher gehört wohl vorzugsweise die Alkalimetrie und Acidimetrie.

Zweck dieser Mittheilung ist nun eine Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure, des Chlors, Broms, Jods und des Baryts in Vorschlag zu bringen, welche, auf dem Princip der Alkalimetrie beruhend, bei jedem der genannten Stoffe nicht mehr Zeit in Anspruch nimmt als die Titration eines Alkalis mit einer Normalsäure und ebenso keine andere Titrirflüssigkeit als nur diese Normalsäure erfordert, wie solche in jedem Laboratorium jetzt schon unentbehrlich ist.

Das einheitliche Princip dieser Methode ist einfach folgendes:

Die schwefelsauren Alkalien setzen sich in Berührung mit kohlen-saurem Baryt je nach Quantität beider nur zum Theil um in schwefelsauren Baryt und kohlen-saures Alkali. — Bei Gegenwart von überschüssiger Kohlensäure ist diese Umsetzung vollständig und geht noch bei Temperaturen nahe dem Siedepunkte des Wassers vor sich, ohne dass im letzten Falle grössere Mengen Baryt in Lösung gehen wie es bei gewöhnlicher Temperatur statt hat.

Nach der Einwirkung der Kohlensäure auf das Gemenge von schwefelsaurem Alkali und kohlen-saurem Baryt hat man also das an Schwefelsäure gebunden gewesene Alkali nunmehr als doppeltkohlen-saures Salz in Lösung und bestimmt solches, nach geeigneter Entfernung des gelösten Baryts durch Kohlensäure, mittelst einer Normalsäure, um sofort den Gehalt an Schwefelsäure aufs Schärfste zu kennen.

Das gleiche Princip liegt der Baryt-Bestimmung zu Grunde.

Ferner: Die neutralen Chlor-, Brom- und Jodmetalle resp. Alkalimetalle, worauf es hier nur ankommt, zerlegen sich bei gewöhnlicher Temperatur ausserordentlich leicht mit reinem Silberoxyd in der Art, dass alles Chlor, Brom, Jod als Silbersalz gefällt wird, die an dieselben gebunden gewesenen Alkalien (Ammon ausgeschlossen) aber sich nunmehr in freiem Zustande befinden und folglich wie oben mittelst einer Normalsäure aufs Schärfste bestimmt werden können. Die verbrauchten CC. entsprechen direct dem Chlor-, Brom-, Jodgehalt.

Ausführung der einzelnen Bestimmungen.

A. Schwefelsäure-Bestimmung.

Die auf Schwefelsäure zu untersuchende Flüssigkeit enthält Schwermetalle, Erden oder alkalische Erden (Kalk); in diesem Falle ist sie frei von den diese Methode beeinflussen den Säuren, wie Phosphorsäure, Arsensäure, Oxalsäure u. s. w.

Man giebt eine passende Menge (etwa 1—1,5 Grm.) in einen bis zur Marke im Hals 500 CC. fassenden Kolben, fügt Wasser hinzu, bringt zum Kochen und lässt eine Lösung von kohlen. Kali zur Ausfällung der Basen und darüber noch so viel nachfliessen, dass dessen Menge etwa doppelt oder dreifach so viel beträgt wie diejenige des vermutheten schwefelsauren Salzes. Nach dem Verdünnen bis zur Marke und Schütteln werden durch ein Faltenfilter sofort 50 CC. in eine Porzellanschale filtrirt und mittelst einer Normalsäure kochend titirt. Weitere 100 CC. des Filtrats giebt man in eine starke Flasche (250 CC.), fügt noch etwa 100 CC. warmes Wasser und aus der Bürette diejenige Menge Normalsäure zu, welche der Vorversuch ergab. Man verdünnt schnell bis zur Marke, setzt etwa 1 Grm. trocknen (alkali-freien) kohlen-sauren Baryt hinzu, verstopft luftdicht und schüttelt gut. Nach Verlauf von einigen Minuten ist die Umsetzung des schwefelsauren Alkalis sicher bewirkt; man öffnet desshalb die Flasche und bewirkt durch kräftiges Schütteln mit aufgesetztem Finger das Entweichen der überschüs-

sigen Kohlensäure, giebt etwa $\frac{1}{2}$ Grm. gepulv. Aetzbaryt unter Schütteln hinzu und filtrirt von der sich rasch klärenden Flüssigkeit eine Probe ab; zeigt dieselbe weder mit Schwefelsäure noch angesäuertem Chlorbaryum die geringste Veränderung, auch bei längerem Stehen (wie es stets der Fall ist, wenn die angegebenen Handgriffe nur annähernd beobachtet werden), so filtrirt man weitere 50 CC. in die Porzellanschale und titirt kochend. Die verbrauchten CC. Normalsäure entsprechen der aequivalenten Menge schwefelsaurer Salze.

Man verschafft sich auf diese Weise die Kohlensäure-Quelle innerhalb der zu analysirenden Flüssigkeit selbst und ist, sofern man den Ueberschuss des kohlensauren Kalis nicht allzugerings nimmt, ohne Prüfung sicher, dass die vollständige Umsetzung des schwefelsauren Salzes bewirkt ist.

Aequivalente Gemenge von $\text{KO}, \text{SO}^3 + 2(\text{KO}, \text{CO}^2) + 2\text{HCl} + \text{BaO}, \text{CO}^2$, mit viel Wasser vorsichtig gemischt, zeigten nach kurzem Schütteln stets die gewünschte Umsetzung in $\text{BaO}, \text{SO}^3 + \text{KO}, 2\text{CO}^2 + 2\text{KCl}$, es ist desshalb mehr als hinreichend, dem gegenwärtigen schwefelsauren Alkali die doppelte Menge KO, CO^2 einzuverleiben.

Der zuletzt zuzusetzende Aetzbaryt hat, wie leicht zu ersehen, nur den Zweck, die nach geschehener Einwirkung übrige, barytlösende Kohlensäure zu binden, da aber deren Menge in der heissen Flüssigkeit gering ist, so genügt die kleinste Menge Baryt schon, ohne dass man mit dessen Zusatz ängstlich zu sein braucht, denn alles an Schwefelsäure gebunden gewesene Alkali ist nunmehr als doppelt kohlensaures Salz zugegen; immerhin überzeugt man sich an einem kleinen Theil des Filtrats von der gänzlichen Abwesenheit der Schwefelsäure sowohl wie des Baryts, ehe man zur Titration schreitet.

Von Einfluss auf diese Methode könnten Phosphorsäure, Chromsäure, Oxalsäure u. s. w. sein, welche natürlich vorher auf geeignete Weise, etwa mit Chlorcalcium, entfernt werden müssen. Chromsäure müsste mittelst Salzsäure und Alkohol reducirt werden.

Die Schwefelsäure-Bestimmung ist in hohem Grade einfach und eignet sich ganz besonders zur Analyse der Aschen, Soda, der Stassfurter Kali-Natrongemenge, also zu einer raschen und dabei genauen, indirecten Kali-Natronbestimmung, wie ich an einzelnen Beispielen später zeigen werde.

Ich brauche kaum zu erwähnen, dass sich diese Methode in manchen Fällen mit Erfolg modificiren lässt. Hat man z. B. neutrale schwefelsaure Alkalien vor sich, so wird man statt einer unbestimmten Menge kohlensauren Kalis von diesem aus der Bürette eine genau auf Normalsäure eingestellte Menge zugeben oder, wenn ein continuirlich wirkender Apparat zur Hand, direct einen Strom reiner Kohlensäure bis zur Sättigung in die heisse Flüssigkeit leiten, nach vorhergegangenen Zusatz des BaO , CO^2 , alsdann mit heissem Wasser bis zur Marke verdünnen und wie oben verfahren.

B. Ausführung der Barytbestimmung.

Man bringt die auf Baryt zu prüfende Flüssigkeit, aus welcher Schwermetalle und Erden zu entfernen wären, mit der nöthigen Wassermenge in $\frac{1}{2}$ Liter-Kolben, erhitzt zum Kochen und lässt aus der Bürette Kalicarbonat-Lösung hinzufließen, bis aller Baryt, auch Strontian und Kalk, wenn solche zugegen, sicher ausgefällt und von dem KO , CO^2 ausserdem noch ein ziemlicher Ueberschuss (etwa das Vierfache des vorhandenen Baryts) anzunehmen ist. Nach dem Verdünnen bis zur Marke wird gut durchgeschüttelt, einige Augenblicke absitzen lassen, sodann werden durch ein kleines Faltenfilter 100 CC. in ein Kölbchen mit Marke filtrirt und mit Normalsäure kochend titirt, bis eben zwiebelroth.

Man kennt nun genau die Menge Säure, welche erforderlich ist zur Sättigung des im Kolben befindlichen Ueberschusses von Kalicarbonat, bringt also den Filterinhalt ohne Verlust in den Kolben zurück und lässt die nöthige Menge Normalsäure recht langsam nachfliessen. Nach dem Anfüllen des Kolbens mit warmem Wasser bis zur Marke, wobei man das Verdünnungs-Wasser natürlich zum völligen Abspülen des Filters benutzt, giebt man einen Ueberschuss von rein-

stem gepulverten schwefelsauren Kali hinzu, verschliesst luftdicht und lässt unter tüchtigem Umschütteln etwa 10 Minuten einwirken.

Sind Kalk und Strontian nicht zugegen, so filtrirt man nach dieser Zeit 50 CC. in die Porzellanschale und titirt kochend bis eben gelbroth. Die verbrauchten CC. Normal-säure geben direct den Gehalt an Baryt.

Bei Gegenwart von Strontian und Kalk würde die überschüssige Kohlensäure natürlich lösend auch auf diese Basen wirken und den Titre fälschen; in diesem Falle hat man nur nöthig, vor dem Filtriren etwas trocknen Kalkhydrats in den Kolben zu bringen und nach dem Umschütteln sich zu überzeugen, dass das Filtrat mit oxalsaurem Ammon unverändert bleibt, also Kalk und Strontian vollkommen ausgefällt sind.

Die Umsetzung des BaO, CO^2 mit KO, SO^3 bei überschüssiger Kohlensäure geht, wie schon bemerkt, noch bei Temperaturen von 60°C. vor sich, es ist desshalb anzurathen bei Baryt sowohl wie bei Schwefelsäure-Bestimmungen die Flüssigkeit nicht unter $+ 40^\circ \text{C.}$ kommen zu lassen, weil man dadurch einen zu grossen Ueberschuss von Kohlensäure ausschliesst und in Folge dessen zuletzt um so weniger Aetzkalk oder Baryt zu ihrer Ausfällung nöthig hat; auch dürfte bei gewöhnlicher Temperatur leicht etwas KO, CO^2 mit niedergerissen werden, was ich bei höherer Temperatur nicht bemerkt habe.

C. Ausführung der Chlorbestimmung.

Der auf Chlor zu untersuchenden Lösung setzt man zur Ausfällung vorhandener Metallbasen, Erden oder alkalischer Erden kohlensaures Kali in nicht zu grossem Ueberschuss hinzu, verdünnt auf 250 CC., mischt und filtrirt.

a) 50 CC. des Filtrats werden in der Porzellanschale kochend mit Normal-säure titirt bis eben zwiebelroth,

b) 125 CC. werden in einem 250 CC. fassenden Maass-Kolben mit reinem Silberoxyd im Ueberschuss versetzt, bis zur Marke mit Wasser verdünnt und öfters gut umgeschüttelt unter Abhaltung des Lichtes.

Nach Verlauf einiger Minuten werden durch ein kleines Faltenfilter 100 CC. abfiltrirt und in der Porzellanschale mit Normalsäure titirt. Die Differenz der hier und unter a verbrauchten CC. Normalsäure mal 5 repräsentirt den Chlorgehalt der in Angriff genommenen Menge Substanz.

Einen Theil des Filtrats prüft man natürlich auf die Abwesenheit des Chlors und zwar nimmt man diese an, wenn das Filtrat mit Hg^2O , NO^5 in salpetersaurer Lösung keine Veränderung bewirkt.

Nur bei Gegenwart von etwas kohlen-saurem Kali oder Natron und reinem oxydulfreiem Silberoxyd ist die sehr leicht filtrirende chlorfreie Flüssigkeit stets wasserhell, man hat deshalb auf die Herstellung und Aufbewahrung des Silberoxyds einige Aufmerksamkeit zu verwenden. Man erreicht seinen Zweck, wenn man das lege art. bereite Silberoxyd nicht trocknet, sondern unter Wasser aufbewahrt, dem einige Tropfen reinstes übermangansaures Kali bis zur schwachröthlichen Färbung beigemischt sind. Kleinere Mengen, zum baldigen Verbrauch bestimmt, hat man selbstredend völlig ausgewaschen zur Hand stehen.

Brom und Jod lassen sich einzeln auf dieselbe Weise bestimmen, da das Verhalten derselben genau wie bei Chlor ist. Um nun dies Verfahren auch anwendbar zu machen für Gemische der Halogenverbindungen, habe ich vielfache Versuche angestellt, welche zwar bis jetzt noch ohne den erwünschten Erfolg geblieben sind, aber doch nach anderer Seite hin eine interessante Thatsache darlegten, nemlich die, dass Jodkalium durch Kochen mit übermangansaurem Kali vollkommen zu Jodsäure-Salz oxydirt wird. Diese Thatsache erleichtert z. B. die Nachweisung kleiner Mengen Chlors oder Broms neben viel Jodmetall ungemein.

Man braucht nur das, wenn nöthig, vorher mit kohlen-saurem Kali neutralisirte Gemisch mit reinstem KO , Mn^2O^7 zu kochen, bis letzteres in deutlichem Ueberschuss vorhanden ist, den letztern mit einem Körnchen chemisch reinem Eisen-vitriol wegzunehmen und zu filtriren.

Das hinreichend verdünnte Filtrat wird mit Salpetersäure und Silbersalz versetzt; sofortiger Niederschlag oder Opaleszenz zeigt Chlor resp. Brom an. Der sehr schwer lösliche Niederschlag des jodsauren Silberoxyds erscheint erst später, bei hinreichender Verdünnung gar nicht und ist weiter daran zu erkennen, dass er selbst im directen Sonnenlichte lange Zeit hindurch rein weiss bleibt, selbst bei Gegenwart von überschüssigem Aetzkali.

Man kann auch vor der Chlor-Prüfung den grössten Theil der Jodsäure durch BaO, NO^5 ausfällen.

Beleg-Analysen.

Was die Genauigkeit der im Voranghenden mitgetheilten Bestimmungsmethoden betrifft, so mögen hier einige der vielfach wiederholten Versuche Platz finden.

Zu denselben bediente ich mich einer Normalsalzsäure und Schwefelsäure, welche im Liter nicht über $\frac{1}{3}$ Aequiv. enthielten.

Zur Feststellung der Titres wurden zunächst Normallösungen von reinstem kohlen sauren Kali, sowie Natron in der Weise hergestellt, dass je beliebige Mengen beider Salze anhaltend schwach geglüht, noch heiss in ein verschliessbares Glasrohr gefüllt und aus demselben mit Schärfe eine Partie herausgewogen wurde.

I. 0,706 Grm. KO, CO^2 wurden mit etwa 50 CC. Wasser und einigen Tropfen Lackmustinctur in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt und aus einer darüber aufgehängten Bürette, die durch eine Vorrichtung vor aufsteigenden Wasserdämpfen geschützt war, Normalsalzsäure zufließen lassen, bis die Flüssigkeit violett wurde, der weitere Zusatz geschah nunmehr tropfenweise unter fortwährendem Kochen bis eben zwiebelrothe Färbung eintrat.

Der Moment ist bei wenig Lackmustinctur auf der weissen Porzellanfläche so scharf und ausgesprochen, dass ein Uebersättigen und Rücktitriren mit Aetznatron ganz entbehrlich wird.

Es wurden verbraucht 32,93 CC. Norm. Salzsäure, 1 CC. Norm. HCl entspricht somit = $\frac{0,706}{32,93} = 0,021437$ Gr. KO, CO^2 .

II. 0,925 Grm. NaO, CO^2 , wie oben titirt, bedurften 56,2 CC. Normal-Salzsäure,

1 CC. Norm.-Salzs. hiernach $= \frac{0,925}{56,2} = 0,01645$ Gr. NaO, CO^2 ,

letzteres auf KO, CO^2 berechnet ergibt $= 0,02144$ Gr. KO, CO^2 .

III. In einer Porzellanschale wurde eine beliebige Menge gelöstes KO, CO^2 mit Normal-Schwefelsäure bis eben zwiebelroth titirt und verbraucht $= 12,7$ CC. Normal-Schwefelsäure.

Die neutrale Lösung wurde in eine starke bis zum Halse 250 CC. fassende Rollflasche gespült und mit heissem Wasser (von etwa 40°C.) bis zur Marke verdünnt. Nach dem Zufügen von alkalifreiem BaO, CO^2 wurde ein schwacher Strom reiner CO^2 , hindurchgeleitet bis keine Absorption mehr zu verspüren war und nunmehr etwas Aetzbaryt-Pulver unter tüchtigem Schütteln beigefügt.

Das wasserhelle Filtrat war vollkommen frei von Schwefelsäure sowohl wie von Baryt und wurden von demselben deshalb 50 CC. sofort mit der Normalschwefelsäure titirt, es waren erforderlich $2,55 \text{ CC.} \times 5 = 12,75$, — ursprünglich wurden verbraucht $= 12,7$.

Man sieht, dass der Process vollkommen glatt in der oben angegebenen Weise verläuft.

IV. Eine Lösung von KO, CO^2 , von welcher 10 CC. genau 16,15 CC. Normalsalzsäure bis zur genauen Sättigung bedurften, wurde mit Normalschwefelsäure titirt und gebraucht $= 12,7$ CC. Norm.-Schwefelsäure. Mit dem Ganzen wurde wie unter III. verfahren, nur dass statt CO^2 einzuleiten dieselbe in der Flüssigkeit selbst entwickelt wurde, indem derselben vor dem Verdünnen bis zur Marke 20 CC. obiger Lösung von KO, CO^2 und dann behutsam 32,3 CC. Normalsalzsäure einverleibt wurden.

50 CC. des Filtrats erforderten 2,55 CC. Normalschwefelsäure, was aufs Ganze berechnet wiederum 12,75 CC. ergibt.

V. 25 CC. einer Kalicarbonat-Lösung, welche zur genauen Sättigung 16 CC. Normalsalzsäure bedurft hätten, versetzte ich mit nur 8 CC. der letzteren, gab überschüssiges Silber-

oxyd hinzu und verdünnte bis 250 CC. Nach 5 Minuten langer Einwirkung unter öfterem Schütteln zeigte das Filtrat mit Hg^2O , NO^5 nicht die geringste Veränderung, es wurden deshalb sofort weitere 50 CC. abfiltrirt und mit Normalsalzsäure kochend titirt. Es waren erforderlich = 3,2 CC. Norm.-Salzs., was auf das Ganze berechnet wieder 16 CC. beträgt. Die ursprünglich zugesetzten 8 CC. Normalsalzsäure sind also durch das Silberoxyd vollständig gefällt worden, während die an dieselbe gebunden gewesene Menge Kalium ohne Verlust wieder in Freiheit versetzt wurde.

VI. Es wurden mit aller Genauigkeit hergestellt:

a) Eine Lösung von KO, SO^3 , — 1000 CC. = 9,162 Grm. scharf geglüht. KO, SO^3 .

b) Eine Lösung von KO, CO^2 , — 1000 CC. = 34,62 Grm. scharf geglüht. KO, CO^2 .

Die Normalsalzsäure entsprach nach Versuch I. und II.:
 pro 1 CC. Normal-Salzs. = 0,021437 Grm. KO, CO^2 ,
 auf KO, SO^3 berechnet = 0,02703 „ KO, SO^3 .

In eine bis zur Marke im Hals 250 CC. fassende starke Flasche gab ich:

25 CC. obiger Lösung von KO, SO^3 , etwa 150 CC. heisses Wasser (50°C.), sowie 10 CC. obiger Lösung von KO, CO^2 und liess aus der Bürette, starke Bewegung möglichst vermeidend, diejenige Zahl CC. Normalsalzsäure langsam zufließen, welche (nach dem Vorversuch) jene 10 CC. Lösung von KO, CO^2 zur Sättigung erforderten, nemlich 16,15 CC.

Die Flasche wurde nun rasch bis zur Marke mit warmem Wasser angefüllt, etwa 1 Grm. gepulv. reiner BaO, CO^2 zugeschüttet, verstöpselt und unter öfterem Schütteln etwa 10 Minuten einwirken lassen. Nach dieser Zeit wurde geöffnet, mit aufgesetztem Finger noch einige Male kräftig geschüttelt und als keine Kohlensäure mehr entwich, 1 Messerspitze voll reinen gepulv. Aetzbaryts unter wiederholtem Aufschütteln beigemischt. Die abfiltrirte Probe zeigte sich vollkommen frei von SO^3 und BaO . 50 CC. des Filtrats, titirt, verbrauchten = $1,7 \text{ CC.} \times 5 = 8,5 \text{ CC.}$ Normalsalzsäure.

1 CC. Norm.-Salzs. entspricht nach Versuch I. und II. = 0,02703 Grm. KO, SO^3 mithin 8,5 CC. = 0,22975 KO, SO^3 . Die in 25 CC. obiger Lösung von KO, SO^3 enthaltene Menge ist aber gleichfalls = 0,229 Grm. KO, SO^3 .

Man sieht, die Uebereinstimmung ist eine nahezu vollständige; es kann die Normalsäure somit einmal nach I. und II. auf Alkalien, sodann nach VI. direct auf schwefelsaures Kali eingestellt werden und man erhält dieselben Werthe, d. h. unbedingte Gewissheit ihres wahren Gehaltes.

Die Vortheile, welche diese neuen, auf einheitlichem Princip beruhenden Bestimmungsmethoden bieten, dürften genügen zur Aufnahme weiterer Versuche von kompetenter Seite her, um über die Tragweite der angeregten Methode ein richtiges Urtheil festzustellen.

Im Folgenden will ich noch angeben, wie sich eine Aschenanalyse, z. B. der verschiedenen Pottasche-Sorten auf alle ihre gewöhnlich zu berücksichtigenden Bestandtheile rasch und dabei genau ausführen lässt.

Die nach I. und II. auf Alkalien, sowie nach Versuch VI. auf schwefelsaures Kali eingestellte Normalsäure (HCl) erhält folgende berechnete und direct gefundene Wirkungswerthe:

Normalsalzsäure:

1 CC. entspricht	= 0,012407 Grm. SO^3	
	= 0,00559	„ $\text{SO}^3 - \text{CO}^2$ (Differenz von SO^3 und CO^2)
	= 0,01099	„ Chlor.
	= 0,02703	„ KO, SO^3
	= 0,02314	„ KCl
	= 0,02144	„ KO, CO^2
	= 0,01646	„ NaO, CO^2 — somit 1 Grm. = 60,75 CC. HCl .
	= 0,02202	„ NaO, SO^3
	= 0,00403	„ $\text{KO}, \text{SO}^3 - \text{KCl}$ (Differ. von KO, SO^3 u. KCl).

Die zu untersuchende Pottasche, wenn frei von Aetzkali, was besonders bestimmt wird, glüht man anhaltend

schwach und wägt sodann aus dem verschlossenen Röhrchen eine beliebige Menge, nicht unter 5 Grm. heraus, löst mit Wasser und verdünnt soweit, dass 25 CC. genau 1 Grm. Pottasche enthalten. Der Rückstand wird gesammelt und gewogen.

a) 25 CC. dieser Lösung werden nach Versuch I. und II. mit Norm.-Salzsäure titirt.	}	Die verbrauchte Zahl CC. wird mit obigen 0,00559 multiplicirt.

b) weitere 25 CC. sind nach Versuch VI. zu behan- deln, also nur mit Wasser und der unter a. verbrauch- ten CC. Zahl HCl, sodann mit BaO, CO ² u. s. w. zu versetzen und zu titiren wie oben.	}	Die verbrauchte Zahl CC. Salzsäure wird mit 0,02703 multiplicirt.

c) 25 CC. werden mit Sil- beroxyd direct digerirt und ein aliquot. Theil wird titirt.	}	Die Anzahl der hier mehr als unter a. verbrauchten CC. HCl wird mit 0,00403 multiplicirt.

d) das Gewicht der in 1 Grm. Asche enthaltenen Salze wird durch Wägen des Rückstandes aus der Differenz bekannt.

1) Die unter a, b, c, d erhaltenen Werthe addirt repräsentiren das Gewicht, welches die in 1 Grm. Pottasche enthaltenen Salze liefern würden, wenn dieselben in schwefelsaure Salze übergeführt werden.

2) Die unter a, b und c zusammen verbrauchten CC. Normalsalzsäure, mit dem Werth für KO, SO³ (0,02703) multiplicirt, ergeben das Gewicht, welches das in schwefelsaure Salze übergeführte 1 Grm. Pottasche liefern müsste, wenn als Basis nur Kali zugegen wäre.

Ist die Pottasche natronfrei, so müssen die Werthe 1 und 2 gleich oder nahezu gleich sein, und man berechnet den unter a bekannt gewordenen Titre durch Multipliciren mit 0,021437 auf KO, CO².

Ist Natron neben Kali vorhanden, so ergeben 1 und 2 eine Differenz, welche nach vereinfachter Rechnung nur mit 3,29 multiplicirt zu werden braucht, um den Gehalt an NaO, CO² für 1 Grm. Pottasche zu erfahren,

denn: $16,11 : 71 = \text{gefundene Differenz} : x$ ($x = \text{NaO, SO}^3$)
 $y = \text{NaO, CO}^2$)

oder

$$x = \frac{\text{Differenz} \times 71}{16,11}$$

oder

$$x = \text{Differenz} \times 4,4072$$

ferner

$$71 : 53 = (\text{Differenz} \times 4,4072) : y$$

$$y = \frac{(\text{Differenz} \times 4,4072) \times 53}{71}$$

$$x = \text{Differenz} \times 3,29 \text{ (eigentlich } 3,28985 \text{ . .)}$$

VII. Directer Versuch.

Es wurde eine Lösung von reinstem kohlensauren Kali und reinstem schwefelsauren Natron hergestellt. Dieselbe enthielt genau

$$\begin{cases} 0,6795 \text{ Grm. KO, CO}^2 \\ 0,342 \text{ „ NaO, SO}^3 \end{cases} \text{ in je 25 CC.}$$

	1.	2.	3.
Summa	—	—	1,0215
a) 25 CC. der Lösung titirt und verbraucht 31,7 CC. Normal-Salzsäure, folglich $31,7 \times 0,00559 =$	—	—	0,1772
b) 25 CC. zur Bestimmung v. KO, SO ³ , an Normal-Salzsäure verbraucht 15,55 CC., folglich $15,55 \times 0,02703 =$	0,4203	—	—
c) Gesamtzahl verbrauchter CC. Normal-Salzsäure unt. a. und b. = 47,25, folglich $47,25 \times 0,02703 =$	—	1,27716	—
Summa	—	1,27716	1,1987

Die Berechnung der fertigen Analyse ist hiernach höchst einfach, denn es enthält:

Columnne 2 = 1,27716 schwefels. Salze mit Kali z. Base gedacht.
 Summ. v. Col. 3 = 1,1987 „ „ „ Kali und Natron.

Die Differenz = $0,07846 \times 3,29 = 0,258$ Grm. NaO, CO².

Ferner ist:

31,7 CC. Gesamt-Titre für kohlensaure Alkalien,
15,67 aber den oben gefund. 0,258 Grm. NaO, CO²
entsprechende,

somit sind 16,03 CC. Normal-Salzsäure für KO, CO² verbraucht;
daher $16,03 \times 0,021437 = 0,3436$ Grm. KO, CO².

Die in Arbeit genommene künstliche Pottasche enthielt
desshalb, da das zugesetzte schwefelsaure Natron in der
Analyse als KO, SO³ und NaO, CO² erscheint,

0,3436	Grm. KO, CO ²
0,258	„ NaO, CO ²
0,4203	„ KO, SO ³
1,0219.	

Wenn man die unter VII. b titrirte Flüssigkeit zur
Trockne bringt, glüht und wägt, so erfährt man das Gewicht
der Chlormetalle, da aber deren Chlor-Gehalt bereits bekannt
ist durch die Gesamtzahl der verbrauchten CC. HCl (unter
a und b), so hat man eine zweite, von der eben angegebenen
unabhängige Natron-Bestimmung, welcher in Fällen, wo es
auf grosse Genauigkeit ankommt, der Vorzug eingeräumt
werden muss, wenigstens wird man sich ihrer dann stets zur
Controle des Ganzen bedienen, da das Mehr an Arbeit, was
durch das Eindampfen von etwas 50 CC. Flüssigkeit erwächst,
nicht sehr in Anschlag zu bringen ist.

Eisenach, im Mai 1870.

Zur Analyse der Chromgrüne. *)

Von E. Böhlig.

Chromoxyd, selbst scharf geglühtes, setzt sich im fein
gepulverten Zustande mit übermangansaurem Kali sehr leicht
um nach dem Schema: $\text{Cr}^2\text{O}^3 + \text{KO}, \text{Mn}^2\text{O}^7 = \text{KO}, 2\text{CrO}^3$

*) Als Separatabdruck aus Fresenius' Zeitschrift. IX. Jahrgang.
3. Heft, vom Hrn. Verf. erhalten. H. L.