mentaranalyse. Man erhielt 0,2324 Grm. Kohlensäure, entsprechend 0,06339 Grm. Kohlenstoff oder 0,10929 Grm. humusartiger Substanz, wenn man in dieser mit Fr. Schulze*) 58 Proc. Kohlenstoff annimmt. entsprechend 0,008105 p. M.

Der in Alkohol und Wasser unlösliche Rückstand löste sich in verdünnter Salzsäure ohne Abscheidung von weiterer organischer Substanz auf.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

H. Fresenius.

Ueber das Rothholz als Indicator bei maassanalytischen Operationen. Im Gegensatze zu den Angaben der meisten Werke über Titriranalyse ist F. Stolba**) auf Grundlage mehrjähriger Erfahrung zu dem Resultate gelangt, dass wir im Rothholze einen ganz ausgezeichneten Indicator für gewisse acidimetrische und alkalimetrische Bestimmungen besitzen, der nur in manchen Fällen dem Lackmus weicht, in manchen demselben entschieden vorzuziehen ist und der Carmininctur an Empfindlichkeit nicht nachsteht. Zwei Umstände sind es jedoch, die besonders hervorgehoben werden müssen. Der eine betrifft die Nothwendigkeit, jede derartige Operation bei Siedhitze vorzunehmen, der zweite, an Stelle eines Auszuges des Rothholzes, welcher bald verdirbt, kleine Splitter des Holzes anzuwenden, von denen man einen Vorrath in einem gut verschlossenen Glase bereit hält. Zu den meisten Operationen genügen Splitter von der halben Grösse eines Gerstenkornes, oft noch viel weniger. Das Rothholz gewährt die Annehmlichkeit, die Säuren z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure geradezu auf kohlen-saures Natron stellen zu können, und einen Farbenübergang, der so deutlich ist, dass man selbst betreffs eines Tropfens einer $\frac{1}{10}$ normalen Säure nicht im Zweifel sein kann. Nehmen wir z. B. den Fall, es sollte bestimmt werden, wie viel einer titrirten Salzsäure 100 CC. eines Brunnen-

*) Journ. f. prakt. Chem. **47**, 241.

**) Sitzungsber. d. k. böhm. Gesellsch. der Wissensch.; vom Verf. eingesandt.

wassers zur Neutralisirung der Carbonate des Calciums, Magnesiums (und Natriums) erfordern. Man erhitzt dies Wasserquantum in einem Kolben von böhmischem Glase und gibt einen Splitter des Rothholzes hinzu. Das Wasser färbt sich dunkelroth und nun tropft man vorsichtig titrirte Säure hinzu, während man das Wasser in's Kochen bringt. So lange noch kohlen saure Salze anwesend sind, besteht die Farbenveränderung darin, dass die Flüssigkeit weniger roth, schliesslich gelbroth wird, beim längeren Kochen jedoch wieder ganz deutlich dunkelroth erscheint. Fügt man wiederum vorsichtig Säure hinzu, so gelangt man zu dem Punkte, wo sich die Flüssigkeit deutlich gelbgrün färbt, und auch bei längerem Kochen dieselbe Farbe behält. Dieser Punkt ist so scharf zu beobachten, dass man bei Bestimmungen von ätzenden und kohlen sauren Alkalien und Erden bei wiederholter Arbeit vollkommen übereinstimmende Resultate erhält, und dass ferner die geringste Menge einer titrirten Lauge z. B. von $\frac{1}{10}$ normaler Sodalösung die deutlichste alkalische Reaction (Rothfärbung) bewirkt.

Mit Hilfe desselben Indicators kann man mit derselben Leichtigkeit Säuren titriren, indem man sich an den Eintritt der alkalischen Reaction: aus Grün in Roth, hält. Man erkennt dabei auch sofort, ob eine Analyse nicht überstürzt worden, weil die alkalische Reaction bei Ueberschuss von Alkali immer stärker wird. In diesem letzteren Falle geht man mit titrirter Säure zurück und vollendet die Analyse mit Vorsicht, indem man sich nunmehr an den Eintritt der gelbgrünen Färbung hält, und die Menge der verbrauchten Säure in Abzug bringt.

Der Verfasser hat in dieser Art sehr viele, durch andere Bestimmungen controlirte Analysen mit dem besten Resultate durchgeführt, und gefunden, dass die untersuchten Proben sehr oft noch zu anderen maassanalytischen Bestimmungen an demselben Quantum dienen können. Wäre beispielsweise in einer Soda- oder Pottaschen-Probe neben dem Alkali auch noch der Chlorgehalt maassanalytisch zu bestimmen, so verfährt man der Art:

Die entsprechend verdünnte Lösung eines gewogenen Quantums der Probe wird im Kolben zum Kochen erhitzt, und ein Splitter Rothholz von der Dicke und $\frac{1}{3}$ der Länge einer gewöhnlichen Stecknadel hinzugefügt, der für diesen Versuch genug Farbstoff enthält. Man arbeitet mit titrirter (chemisch reiner, also chlorfreier) Salpeter- oder Schwefelsäure, bis eine auch im Kochen verbleibende grüne Färbung eintritt und lässt hierauf vollkommen erkalten. Fügt man nun chromsaures Alkali als Indicator

hinzu, so lässt sich das Chlor nach der Methode von Mohr ganz scharf bestimmen, da die kleinen Mengen des Farbstoffes dieser Bestimmung nicht im Wege stehen. Die Farbenübergänge werden jedoch weniger empfindlich, wenn kleine Mengen von Thonerde oder Eisenoxyd zugegen sind. *)

Schliesslich werde noch bemerkt, dass die Reaction bei Lampen- oder Gaslicht ebenso deutlich ist, wie beim Tageslichte.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes. J. Piccard **) hat verschiedene Arten der Schmelzpunktsbestimmung geprüft und sich überzeugt, dass sie nicht selten an Genauigkeit zu wünschen übrig lassen. Das gewöhnliche Verfahren, welches darin besteht, dass man die Capillarröhre, in welcher die Substanz sich befindet, an ein Thermometer befestigt, in ein Wasser-, Oel- oder Paraffinbad taucht und den Augenblick beobachtet, wo die Masse, welche im festen Zustande undurchsichtig war, eben durchsichtig wird, bietet den grossen Nachtheil, auf einer blossen Nuanceänderung zu beruhen. In einem klaren Wasserbade, bei günstigem Lichte und mit guten Augen beobachtet, ist dieser Augenblick der Farbenänderung für die meisten Substanzen sehr scharf. Liegt hingegen der Schmelzpunkt sehr hoch, ist das Paraffinbad durch wiederholten Gebrauch gefärbt und trübe, ist das Auge durch das gleichzeitige Anstarren des Quecksilberfadens und der Substanz schon ermüdet, nimmt ferner die Substanz — wovon auffallende Beispiele bekannt sind — vor dem Schmelzen eine durchschimmernde Beschaffenheit oder eine dunkle Farbe an, so sind in ungünstigen Fällen Beobachtungsfehler von 10—20° keine Unmöglichkeit. Es kann deshalb zuweilen erwünscht sein, das gewöhnliche Kriterium des Schmelzens durch ein anderes weit sichtbarer

*) Obgleich das Rothholz gegen kleine Spuren weniger empfindlich ist als die Carmintinctur, so leidet doch die Schärfe der Bestimmung, indem z. B. bei Anwesenheit der Thonerde der Uebergang aus der alkalischen in die saure Reaction durch eine gelbröthliche Farbe angezeigt wird. In solchen zweifelhaften Fällen hält man sich entweder an die alkalische Reaction, da hier die deutlich rothe Färbung besser in die Augen fällt, und man bei einiger Uebung dieselben Resultate erhält, wie beim Lackmus, oder man wendet bloss den letzteren Indicator an.

Auch wenn man organische Säuren oder saure Salze derselben zu bestimmen hat, verdient der Lackmus den Vorzug, da bei diesen der Farbenübergang nicht so scharf und deutlich ist, wie bei den stärkeren Mineralsäuren.

**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. z. Berlin 8, 687.