Subtraction gefundene Länge der Flüssigkeitssäule mit dem specifischen Gewicht der Flüssigkeit zu multipliciren und durch das specifische Gewicht des Quecksilbers 13,6 zu dividiren; man erhält auf diese Weise die Millimeter Quecksilberdruck, welche dem Barometerstande zuzurechnen sind. Die Ablesung des Quecksilberstandes in der Messröhre gibt das Dampfvolum und im Verein mit der anderen Ablesung zugleich die Millimeter Quecksilberdruck, welche man von dem Barometerstande abziehen hat. Eine Correction des Thermometerstandes ist nicht anzubringen, da das Thermometer ganz in die heisse Flüssigkeit eintaucht. Bereitet man sich aus Chlorcalcium, Glycerin und Wasser eine Flüssigkeit von 1,4 specifischem Gewicht bei mittlerer Temperatur, so hat man die Länge der aufgegossenen Säule nur durch 10 zu dividiren, um die Correction zu finden. Ein durch die Verschiedenheit der Temperatur hierbei verursachter kleiner Fehler ist um so eher zu übersehen, als der Apparat nur für die Zwecke des Chemikers, nicht aber für genauere physikalische Untersuchungen eingerichtet ist. Die Beobachtung von Playfair und Wanklyn, dass Dämpfe durch Beimischung eines permanenten Gases schon bei relativ niedriger Temperatur denselben Ausdehnungscoefficient erlangen, wie ohne diese Beimischung weit oberhalb des Siedepunkts, macht unseren Apparat einer noch sehr erweiterten Anwendbarkeit fähig.

Bern, im April 1862.

Versuche über eine maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure zu technischen Zwecken.

Von

Robert Wildenstein.

Häufig ist es erwünscht, zu technischen Zwecken die Schwefelsäure nach einer einfachen und in wenigen Minuten zum Ziele führenden Methode maassanalytisch bestimmen zu können. Es wurde versucht, diess auf nachstehende höchst einfache Weise zu erreichen.

Das Princip der Methode besteht darin, die Schwefelsäure der zu untersuchenden Lösungen mittelst Chlorbaryums zu fällen und den Ueberschuss des zugesetzten Baryt's, falls die Lösung eine neutrale, direct, oder wenn sauer, nach vorherigem Zusatz von kohlensäurefreiem Ammon bis zum schwachen Vorwalten, durch neutrales chromsaures Kali zurück-

zutitriren. (Letzteres ermöglicht vielfache Anwendung der Methode.) Eines weiteren Indicators bedarf es nicht dabei, da in der bekannten Eigenschaft des gelben chromsauren Kali's, eine verhältnissmässig ausserordentlich grosse Masse Wasser noch unverkennbar gelb zu färben, ein ganz vortrefflicher Anhaltspunkt gegeben ist, die Beendigung der Operation untrüglich zu erkennen.

Man bedarf somit zur Ausführung nur zweier Lösungen von bekanntem Gehalte:

- a) Eine Chlorbaryumlösung (von der 1 CC. etwa gleich 0,015 Grm. Schwefelsäure).
- b) Eine Lösung von neutralem chromsauren Kali (1 CC. entspreche etwa 0,01 Grm. Schwefelsäure).

Um nun durch Hülfe dieser Lösungen die Schwefelsäure zu bestimmen, bringt man die zu prüfende Substanz in ein Kölbchen mit nicht zu langem Halse und von circa 200 CC. Inhalt, löst in 45—55 CC. Wasser, erhitzt zum Sieden und lässt von der Chlorbaryumlösung zulaufen, bis die Sicherheit vorhanden, alle Schwefelsäure gefällt zu haben unter möglichster Vermeidung eines grossen Ueberschusses, worauf man $\frac{1}{2}$ —1 Minute kocht. Zu der siedend heissen und bei saurer Reaction vorher mit kohlen säure freiem Ammon bis zum Vorwalten versetzten Lösung, fügt man sodann, gleichgültig ob dieselbe trübe oder nicht, von der Lösung des chromsauren Kali's je $\frac{1}{2}$ CC. zu, bis die überstehende Flüssigkeit von deutlich gelber Farbe. Schon nach Zusatz des ersten $\frac{1}{2}$ CC. wird sich, wenn nicht ein erheblicher Baryt-Ueberschuss vorhanden, die Flüssigkeit nach Umschwenken in wenigen Secunden hinlänglich klären, um leicht zu erkennen, ob solche noch farblos. Es lässt sich diess nach erneuertem Zusatz der Lösung des chromsauren Kali's und je mehr die Operation sich dem Ende nähert, immer schneller und deutlicher wahrnehmen, und man erreicht den Punkt, wo die Flüssigkeit von gelber Farbe, ohne alle Schwierigkeit und Mühe mit grösster Sicherheit in wenigen Minuten. Soweit, tröpfelt man zu der jetzt klar und durchsichtig erscheinenden Flüssigkeit von der Chlorbaryumlösung mit einzelnen Tropfen, bis wieder gänzliche Entfärbung eingetreten, wozu meistens nur wenige Tropfen, im höchsten Falle etwa 0,3 CC., erforderlich sind, und man gelangt auch zum Punkte der Entfärbung leicht und schnell und trifft denselben (ungeachtet man unter etwas ungünstigen Verhältnissen beobachtet, da der vorhandene Niederschlag von gelblicher Färbung) mit vieler Entschiedenheit und ist dabei nach einiger Uebung bis auf Zusatz eines Tropfens der Chlorbaryumlösung stets ganz ausser allem Zweifel. Man verfare indessen nicht zu rasch, und lasse es auf

einige Minuten nicht ankommen, damit der Niederschlag vor erneuertem Zusatz eines Tropfens Chlorbaryumlösung Zeit gewinne, sich möglichst vollständig abzusetzen.

Bevor man einigermaassen mit der Methode vertraut geworden, ist es zweckdienlich, falls man bei Beendigung der Operation hinsichtlich der gänzlichen Entfärbung der Flüssigkeit Zweifel hegt, etwas in ein kleines Becherglas oder Kochfläschchen behufs Beobachtung zu filtriren. Die heisse Flüssigkeit läuft gut und rasch durch; man wird jedoch dieser Probe kaum bedürfen.

Es wurde nun eine Lösung von Chlorbaryum und neutralem chromsauren Kali in annähernd bereits angeführtem Werthe bereitet und deren Gehalt durch Gewichts-Analyse ermittelt.

1.	40 CC. Chlorbaryumlösung gaben schwefelsauren Baryt	1,6756 Grm.
2.	40 CC. lieferten ferner schwefelsauren Baryt	1,6774 „
3.	40 CC. gaben endlich schwefelsauren Baryt	1,6749 „
	Mittel	1,67597 Grm.
	gleich Schwefelsäure	0,5750 „
	1 CC. Chlorbaryumlösung entspricht hiernach Schwefelsäure: 0,014375 Grm.	

1.	40 CC. der Lösung des chromsauren Kali's gaben, mit Chlorbaryum gefällt, 1,3097 Grm. chromsauren Baryt, gleich Schwefelsäure . .	0,4131 Grm.
2.	40 CC. gaben ferner 1,3146 Grm. chromsauren Baryt, entsprechend Schwefelsäure	0,4146 „
	Mittel	0,41385 Grm.

1 CC. der Lösung des chromsauren Kali's entspricht somit Schwefelsäure: 0,010346 Grm.

Mit diesen Lösungen, deren Werth hiernach auf das Genaueste bekannt war, prüfte man jetzt zunächst, in wie weit es möglich sei, den Gehalt der Chlorbaryumlösung durch Hülfe der Lösung des chromsauren Kali's zu bestimmen, und in wie weit dabei die einzelnen Versuche übereinkommen. Die verwendeten CC. Chlorbaryumlösung wurden mit Wasser entsprechend verdünnt, zum Sieden erhitzt, und die Operation wie angegeben beendet, wobei jedoch erst dann von der Lösung des chromsauren Kali's mit $\frac{1}{2}$ CC. zugesetzt wurde, nachdem der grösste Theil

des Baryts gefällt war. Der Punkt der Entfärbung liess sich gut und deutlich bemerken.

	Verwendete CC. Chlorbaryumlösung.			Verwendete CC. der Lösung des chromsauren Kali's.	1 CC. Chlorbaryumlösung entspricht CC. der Chroms. Kali Lösung.
		Zur Entfärbung erforderlich.	Im Ganzen.		
1.	10	0,3	10,3	14,2	1,378
2.	10	0,1	10,1	14	1,386
3.	20	0,34	20,34	28,3	1,391
4.	20	0,3	20,3	28,4	1,399
5.	20,5	0,3	20,8	28,8	1,384
6.	15	0,2	15,2	21,1	1,388
7.	15	0,35	15,34	21,35	1,391
8.	5	0,1	5,1	7	1,372

Mittel . 1,38612

1 CC. Chlorbaryumlösung entspricht somit 1,38612 CC. der Lösung des chromsauren Kali's, und diese sind gleich Schwefelsäure 0,014341 Grm. Durch Gewichts-Analyse war für die Chlorbaryumlösung gefunden 1 CC. gleich Schwefelsäure 0,014375 Grm.

Die Uebereinstimmung der einzelnen Versuche sowie das aus deren Mittel sich berechnende Resultat war folglich ganz befriedigend.

Zur weiteren Prüfung der Methode ist die folgende Reihe Bestimmungen der Schwefelsäure ausgeführt worden. Die Operationen wurden so geleitet, dass zur Zurück-Titrirung des überschüssig zugesetzten Baryts 1—4 CC. der Lösung des chromsauren Kali's erforderlich waren, und nach Beendigung die ganze Flüssigkeit 60—90 CC. betrug.

a) Schwefelsaure Magnesia cryst.

	Verwendete Menge schwefelsaure Magnesia.	Gefundene Schwefelsäure in Proc.	Berechnet.
1.	1,1617 Grm.	32,24	32,34
2.	0,9865 „	32,77	
3.	0,9896 „	32,97	
4.	0,9954 „	32,86	
5.	0,9883 „	32,92	
6.	1,2184 „	32,89	
7.	1,1473 „	32,63	
	Mittel	32,75	

b) Schwefelsaures Natron wasserfrei.

	Verwendete Menge schwefelsaures Natron.	Gefundene Schwefel- säure in Proc.	Berechnet.
1.	0,5354 Grm.	56,01	56,34
2.	0,5363 „	55,84	
3.	1,0298 „	55,56	
4.	0,5560 „	55,68	
5.	0,5410 „	56,38	
6.	0,8640 „	55,60	
	Mittel	55,85.	

c) Schwefelsaures Kali.

	Verwendete Menge schwefelsaures Kali.	Gefundene Schwefel- säure in Proc.	Berechnet.
1.	0,2136 Grm.	45,70	45,92
2.	0,2196 „	45,06	
3.	0,4580 „	45,27	
4.	0,5642 „	45,23	
5.	0,3777 „	45,09	
6.	1,0300 „	45,00	
7.	0,9165 „	44,96	
8.	1,0520 „	44,89	
9.	1,0399 „	44,73	
10.	0,8500 „	44,70	
	Mittel	45,06	

c) Alaun cryst. (Kali-Alaun).

Die Lösung des Salzes wurde mit Salzsäure angesäuert, zum Sieden erhitzt, von der Chlorbaryumlösung in entsprechender Menge zugefügt, gekocht, dann mit kohlensäurefreiem Ammon versetzt, bis solches in geringem Ueberschuss vorhanden (durch die niederfallende Thonerde klärte sich die Flüssigkeit momentan), worauf man wie gewohnt beendete.

	Verwendete Menge Alaun.	Gefundene Schwefel- säure in Proc.	Berechnet.
1.	1,0129 Grm.	33,32	33,73
2.	0,9998 „	33,31	
3.	1,0672 „	34,10	
	Mittel	33,58.	

d) Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon (cryst.).

Die Bestimmung der Schwefelsäure geschah wie beim Alaun, mit dem Unterschiede, dass das vorhandene Eisenoxydul vor dem Zusatz

der Chlorbaryumlösung durch Salpetersalzsäure in Oxyd übergeführt wurde. Der nach Zusatz des Ammons entstehende braune Eisenoxydniederschlag liess bei Beendigung der Operation den Punkt der Wiederentfärbung etwas schwierig erkennen, dennoch gelang diess befriedigend. Zwei mit vieler Sorgfalt ausgeführte Bestimmungen ergaben:

	Verwendete Menge schwefels. Eisenoxydul-Ammon.	Gefundene Schwefels. in Proc.	Berechnet
1.	1,0072 Grm.	41,29	40,82
2.	1,0196 „	41,51	

Die Methode liefert somit, bei leichter und schneller Ausführung, (wo dieselbe anwendbar) für die Technik brauchbare Resultate.

Aachen, den 1. Mai 1862.

Zur Entdeckung der Chromsäure.

Von

Robert Wildenstein.

Ein ausserordentlich empfindliches Reagens auf Chromsäure ist eine verdünnte wässrige Abkochung von gemahlenem Blauholz des Handels. Fügt man einen Tropfen einer Auflösung von neutralem chromsauren Kali zu einer so grossen Quantität destillirtem Wasser, dass es weder mit salpetersaurem Silberoxyd oder essigsäurem Bleioxyd, noch mit Chlorbaryum bei aller Vorsicht gelingt, die vorhandene Chromsäure zu entdecken, so lässt sich in einer solchen Flüssigkeit selbst dann noch, wenn dieselbe durch ein gleiches Volumen und mehr Wasser verdünnt wird, die Gegenwart der Chromsäure mit Hilfe einer Blauholz-Abkochung auf das Leichteste unzweifelhaft darthun. Man verfährt hierzu folgender Weise:

Von einer nicht zu concentrirten Blauholz-Abkochung gibt man eine bestimmte Anzahl Tropfen, etwa 10, in ein Proberöhrchen und setzt so viel destillirtes Wasser zu, bis die Flüssigkeit auch bei auffallendem Lichte vollkommen durchsichtig erscheint, erhitzt bis zum Sieden und stellt das Röhrchen zum späteren Vergleich bei Seite. In ein zweites Proberöhrchen von annähernd möglichst gleicher Weite werden ebenfalls 10 Tropfen der Blauholz-Abkochung gebracht und hierauf von obiger Spuren chromsaures Kali enthaltenden Flüssigkeit zugesetzt, so dass der Flüssigkeits-Stand in beiden Röhrchen ein ziemlich gleicher ist. Man kocht