Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich auch die Salpetersäure mittelst bromirten unterchlorigsauren Natrons titrimetrisch bestimmen lässt. Während nach dem früheren Verfahren das gebildete Ammoniak erst durch Destillation mit Alkalien und Auffangen in titrirter Säure bestimmt werden kann, bei welchen Operationen Verlust kaum zu vermeiden, ist man mittelst bromirten unterchlorigsauren Natrons im Stande, ohne jede andere Vorbereitung, als die Umwandlung der Salpetersäure, das Ammoniak direct in der Flüssigkeit zu bestimmen, in der es sich gebildet hat, vorausgesetzt, dass in derselben keine anderen durch bromirte Lauge oxydirbaren Substanzen sich befinden. Da nun die meteorischen Wasser keine derartigen Stoffe enthalten, so wird sich diess Verfahren besonders zur Feststellung des Stickstoffgehaltes derselben eignen, sowohl des als Salpetersäure, als des als Ammoniak vorhandenen. Während nach dem azotometrischen Verfahren von Knop und Wolf eine unbetimmbare Menge Stickstoff durch Absorption etc. sich leicht der Berechnung entzieht, ist man nach diesem Verfahren im Stande, jede Spur Stickstoff die in den Wassern als Ammoniak oder Salpetersäure vorhanden ist, quantitativ zu bestimmen. Man wird wahrscheinlich mittelst dieser Titrimethode durch Anwendung des Penot'schen Verfahrens einen weit grösseren Stickstoffgehalt in den Meteorwassern nachweisen als man es bisher im Stande war. Obige Resultate wurden einstweilen mitgetheilt, um vielleicht andere Chemiker, die sich mit den Untersuchungen meteorischer Wasser beschäftigen, zur Prüfung der weiteren Brauchbarkeit und Ausdehnbarkeit dieses Verfahrens zu veranlassen. Die sehr schätzbare Methode von Knop und Wolf wird immer da ihre Anwendung finden müssen, wo die Constitution der Substanz oder die Anwesenheit durch Chlor oxydirbarer Bestandtheile die titrimetrische nicht zulassen.

Zur Analyse der Uranoxydalkalien.

Von

Franz Stolba.

Die Trennung des Kalis und Natrons von dem Uranoxyde ist bekanntlich mit einigen Schwierigkeiten verbunden, da das Uranoxyd bei Anwendung der gewöhnlich gebrauchten Scheidungsmethoden leicht etwas Alkali zurückhält.

Da es bei der wachsenden Wichtigkeit der Uranpräparate für die Industrie, Photographie u. s. w. wünschenswerth ist, eine leicht ausführbare, bequeme und genaue Scheidungsmethode bei der Analyse

anwenden zu können, so habe ich in dieser Beziehung zahlreiche Versuche angestellt, die zu dem erwünschten Ziele führten.

Ich fand, dass sich die beiden Alkalien, von dem Uranoxyde vollständig trennen lassen, wenn man die Scheidung mittelst Kieselfluss-säure und Alkohol auszuführen versucht und hierbei gewisse Vorsichtsmaassregeln nicht verabsäumt. — Die Trennung beruht darauf, dass das kieselfluss-saure Uranoxyd in Weingeist löslich ist, während die beiden andern Kieselfluormetalle von demselben nicht gelöst werden.

Soll auf dieser Grundlage das Uranoxyd-Kali oder Uranoxyd-Natron analysirt werden, so verfähre ich wie folgt.

Die Verbindung wird in einem Leichtbecherchen mit einer zur Auflösung genügenden Menge wässriger Kieselfluss-säure von 3—5% (HFl , SiFl_2) Gehalt übergossen und, um die Auflösung zu beschleunigen, gelinde erwärmt. Das gelbe Pulver verschwindet rasch; sollte diess nicht der Fall sein, so fehlt es an Kieselfluss-säure und man setzt diese zu. Sobald die Zerlegung stattgefunden hat, lässt man die Flüssigkeit auskühlen, versetzt mit dem 3—4fachen Volum Weingeist von 75—80 Gewichtsprocenten Alkoholgehalt, mischt mittelst eines Glasstäbchens und lässt an einem dunkeln, oder wenigstens dem directen Sonnenlichte nicht ausgesetzten Orte so lange ruhig stehen, bis sich das Kieselfluormetall am Boden abgesetzt hat, und die darüber stehende Flüssigkeit klar geworden ist.

Man filtrirt durch ein dichtes mit Weingeist benetztes Filter und bringt schliesslich mittelst einer Federfahne den Bodensatz auf dasselbe. — Man wäscht so lange mit Weingeist aus, bis das Filtrat nicht im Geringsten sauer reagirt.

Bei diesen Versuchen muss das directe Sonnenlicht durchaus abgehalten werden, denn setzt man die Flüssigkeit den Sonnenstrahlen aus, so bemerkt man, dass sich dieselbe in 5 Minuten zu trüben beginnt, und es scheidet sich allmählich ein schön grünes Pulver von Kieselfluoruranür aus, welches bekanntlich in Wasser schwer, in Weingeist nicht löslich ist. — Das auf dem Filter befindliche Kieselfluormetall bestimme ich maassanalytisch, was rasch ausführbar ist und gute Resultate liefert. — Zu dem Zwecke bringe ich das Filter in ein Becherglas, worin sich 2—300 CC. kochendheissen Wassers befinden, füge etwas Lackmüstinktur zu, und lasse aus einer, durch einen durchbohrten Schirm von Pappe vor den heissen aufsteigenden Dämpfen geschützten Quetschhahnbürette so lange Normalkalilauge vorsichtig einfließen, bis die Flüssigkeit eben blau geworden ist. Ein überstürzter Versuch kann mittelst Normalsäure in Ordnung gebracht werden, deren Quantum man

hernach in Abzug bringt. — Sehr kleine Quantitäten von Kieselfluor-
metall pflege ich mittelst Kalkwasser von genau bekanntem Wirkungs-
werthe zu titiren. Aus den CC. der verbrauchten Normalkalilauge
wird das Kali mittelst des Factors 0,023555; das Natron mittelst
des Factors 0,0155 berechnet.

Um sicher zu sein, dass man alles Kieselfluormetall titirt habe,
ist es räthlich, sowohl das Gefäss, worin die Fällung ausgeführt wurde,
als auch die benutzte Federfahne, nach dem Aussüssen mit Spiritus,
mit heissem Wasser auszuwaschen und dieses zu dem Filter in das
Becherglas zu bringen, da es sonst leicht geschehen könnte, dass Theil-
chen des durchscheinenden Niederschlages, die schwierig wahrzunehmen
sind, verloren gehen würden.

Sollte die Uranoxydverbindung beide Alkalimetalle enthalten, so
dürfte es am besten sein, das Gemenge der beiden Kieselfluormetalle,
nachdem man die Asche des sorgfältig abgesonderten Filters hinzuge-
fügt hat, mittelst Schwefelsäure zu zerlegen, und das so erhaltene
Sulfatgemenge nach einer bewährten Methode zu analysiren.

Soll auch das Uranoxyd bestimmt werden, so wird das weingeistige
Filtrat verdunstet, der Rückstand zur Entfernung der Kieselflussäure
mit Schwefelsäure erhitzt, das erhaltene schwefelsaure Uranoxyd unter
Zusatz von etwas Salpetersäure aufgelöst, filtrirt und nun wie bekannt
behandelt. Bei der Verdunstung des Weingeistes muss man sich hüten,
denselben durch eine unvorsichtig genäherte Flamme (Feuer fangen zu
lassen, da man sonst durch Verspritzen Verlust erleiden würde.

In gleicher Art können auch andere alkalihaltige in Weingeist
lösliche Uranoxydsalze z. B. das salpetersaure, schwefelsaure Salz
untersucht werden, indem man der Lösung eine hinreichende Menge
Kieselflussäure und das 3—4 fache Volum Weingeist zusetzt. — Es
versteht sich von selbst, dass man zu diesen Versuchen reine Kiesel-
fluorwasserstoffsäure und reinen Weingeist verwenden müsse; die beiden
Flüssigkeiten müssen beim Vermischen vollkommen klar bleiben.

Indem ich bezüglich der Einzelheiten auf die analytischen Belege
verweise, will ich noch bemerken, dass ich auch Versuche angestellt
habe, welchen Einfluss die Gegenwart mässiger Mengen von Salpetersäure,
Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure auf diese Scheidung ausüben.
Es ergab sich, dass mässige Mengen von Chlorwasserstoffsäure und
Salpetersäure das Resultat nicht merklich beeinflussen, dass man jedoch
bei Anwesenheit von Schwefelsäure einen kleinen Verlust erleidet, der
wohl darin begründet sein wird, dass etwas Sulfat entsteht, welches
in Weingeist unlöslich ist und beim Titiren der Bestimmung entgeht.

Mit Benützung der bei diesen Versuchen gemachten Erfahrungen suchte ich auch die Frage zu entscheiden: ob sich durch doppelte Fällung mittelst Ammons das Kali und Natron vom Uranoxyde vollständig trennen lassen. Die Versuche ergaben, dass auch dann, wenn das durch Ammon aus heisser Lösung gefällte Uranoxydammoniak nach dem Auswaschen mit salmiakhaltigem Wasser nochmals gelöst, und die heisse Lösung wieder mit Ammoniak gefällt wurde, die Fällung immer Spuren von Kali oder Natron enthielt, die jedoch nunmehr auf das Resultat keinen merklichen Einfluss ausüben.

Es ergab sich hierbei auch, dass es, um beim Glühen des Uranoxydammoniaks keinen Verlust zu erleiden, nothwendig sei, die Fällung mit so schwach salmiakhaltigem Wasser auszuwaschen, als es eben angeht ohne ein trübes Filtrat zu bekommen; wendet man zum Auswaschen eine ziemlich concentrirte Salmiaklösung an, so reissen hernach auch beim vorsichtigen Erhitzen die entweichenden Salmiakdämpfe so viel Uranchlorür mit, dass man einen merklichen Verlust erleidet.

Die zu den Versuchen benutzten Uranoxydverbindungen habe ich aus schwefelsaurem Uranoxyd durch Fällung mittelst Kalis oder Natrons dargestellt; der Niederschlag wurde so lange gewaschen, bis das Filtrat, welches nach dem Auswaschen der Salze trübe wurde und blieb, keine Schwefelsäurereaction ergab. Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen gepresst und an der Luft getrocknet, wobei er stets Spuren oder auch kleine Mengen von Kohlensäure anzog, und entweder im lufttrockenen Zustande oder nach dem Glühen zu den Versuchen benutzt.

Die Versuche.

1. Es wurde mittelst überschüssiger Natronlauge gefälltes pomeranzengelbes Uranoxydnatron geglüht, und das unter dem Exsiccator aufbewahrte Präparat analysirt; es enthielt:

$$\text{Ur}_2\text{O}_3 = 90,781 \text{ Proc.}$$

$$\text{SiO}_2 = 0,3 \quad ,,$$

$$\text{H O} = 0,3 \quad ,,$$

macht 91,381 Proc. ohne Natron.

Es wurde in 3 procentiger Kieselflussssäure gelöst, und die Lösung mit dem 3 fachen Volum Weingeist von 75 % versetzt.

1 Grm. erhielt 5,58 CC. Normalkali, entsprechend 0,08649 Grm. Natron,

1 „ „ 5,63 „ „ „ 0,08726 „ „

oder in Procenten 8,649 % und 8,726 %, welche Resultate zu der obigen Analyse gut stimmen.

2. Es wurde in gleicher Art lufttrockenes pomeranzengelbes

Uranoxydnatron von anderer Bereitung, dessen Wassergehalt 15% betrug, untersucht.

0,5 Grm. erhielt 1,96 CC. Normalkali, entspr. 0,03038 Grm. Natron,
 0,1 „ „ 0,4 „ „ 0,0062 „ „
 oder in Procenten 6,076% und 6,2%.*)

3. Es wurde lufttrockenes lichtgelbes Uranoxydnatron (durch nicht überschüssige Natronlauge gefällt) dessen Wassergehalt 12,4% betrug, wie in 1. behandelt.

1 Grm. erhielt 2,33 CC. Normalkali, entsprechend 0,0361 Natron,
 0,5 „ „ 1,17 „ „ 0,01813 „
 oder in Procenten 3,61% und 3,62%.

4. Durch überschüssiges Kali gefälltes prachtvoll pomeranzen- gelbes lufttrockenes Uranoxydkali wurde analysirt; es enthielt:

$$\text{Ur}_2\text{O}_3 = 75,38$$

$$\text{HO} = 12,40$$

$$\text{CO}_2 = 0,50$$

—————
 macht 88,58 ohne Kali.

Es wurde wie in 1. behandelt.

1 Grm. erhielt 4,94 Normalkali, entsprechend 0,01164 Kali,
 0,5 „ „ 2,48 „ „ 0,05842 „
 oder in Procenten 11,64% und 11,68%.**)

5. 0,5 Grm. Ur_2O_3 , $\text{NO}_5 + 6\text{HO}$,

0,2 „ NaCl , entsprechend 0,07868 Natrium und

1 CC. HCl von 1,12 Dichte wurden mit 15 CC. Kieselfluorwasser- stoffsäure von 3% und 50 CC. Weingeist von 79% vermischt; das gefällte Kieselfluornatrium erhielt 6,81 CC. Normalkalilauge, somit erhalten

0,0783 Natrium statt 0,07868.

6. 0,5 Grm. Ur_2O_3 , $\text{NO}_5 + 6\text{HO}$,

0,2 „ NaCl , und

1 CC. NO_5 von 1,4 Dichte wurden wie oben gefällt; das gefällte Kieselfluornatrium erhielt 6,85 CC. Normalkalilauge, somit erhalten 0,07877 Natrium statt 0,07868.

7. 0,5 Grm. Ur_2O_3 , $\text{NO}_5 + 6\text{HO}$,

0,2 „ NaCl und

*) Die Formel $2\text{Ur}_2\text{O}_3$, NaO verlangt ($\text{Ur} = 60$) $\text{Natron} = 9,72\%$.

Die Formel $2\text{Ur}_2\text{O}_3$, $\text{NaO} + 6\text{HO}$ verlangt $\text{Ur}_2\text{O}_3 = 77,21\%$; $\text{NaO} = 8,31\%$; $\text{HO} = 14,47\%$.

**) Die Formel $2\text{Ur}_2\text{O}_3$, $\text{KO} + 6\text{HO}$ verlangt $\text{Ur}_2\text{O}_3 = 74,01\%$; $\text{KO} = 12,11\%$; $\text{HO} = 13,87\%$.

1 CC. SO_3 von 1,86 Dichte, wie oben gefällt; das gefällte Kieselfluornatrium erhielt 6,58 CC. Normalkalilauge, somit erhalten

0,07567 Natrium statt 0,07868.

8. 0,5 Grm. Ur_2O_3 , $\text{NO}_5 + 6\text{HO}$,

0,2 „ Na Cl und

2 CC. SO_3 von 1,86 Dichte, mit 30 CC. Kieselflussssäure von 2,5% und dem 3fachen Volum Weingeist von 79% versetzt; das gefällte Kieselfluornatrium erhielt 6,485 CC. Normalkalilauge, somit erhalten

0,07458 Natrium statt 0,07868.

9. 0,2 Grm. Na Cl und

0,5 CC. SO_3 von 1,86, wie in 8 gefällt; das abgeschiedene Kieselfluornatrium erhielt 6,58 CC. Normalkalilauge, somit erhalten

0,07567 Natrium statt 0,07868.

Es versteht sich von selbst, dass man sich des hier beschriebenen Verfahrens auch zur qualitativen Prüfung der Uranoxydsalze auf die Alkalien bedienen könne, welches Verfahren sich durch Einfachheit und Bequemlichkeit auszeichnet. Die in Weingeist löslichen Salze werden mit Kieselflussssäure und Weingeist versetzt, die unlöslichen können durch Behandeln mit Salz- oder Salpetersäure in Lösung gebracht werden. Die erfolgte Fällung, aus deren Menge man einen Schluss auf das Quantum der vorhandenen Alkalisalze ziehen kann, wird mit Weingeist gewaschen und auf die Flammenfärbung geprüft, die bei den Kieselfluormetallen ausgezeichnet ist.

Prag, den 12. Mai 1864.

Die Raumcontrole der C. Schmidt'schen Blutanalysen.

Von

Dr. Hermann Weikart.

Bekanntlich hat C. Schmidt zur Controle der Blutanalysen eine künstliche Berechnung des specifischen Gewichtes der analysirten Flüssigkeit versucht, indem er die Dichtigkeiten aller dabei in Frage kommenden Körper, sodann, indem das Serum als eine nahezu 10 procentige Flüssigkeit sich herausgestellt hat, die Dichtigkeiten der 10 procentigen Lösungen durch Versuche ermittelte und das Verhältniss der dabei vorkommenden Condensationen berechnete. Da diese Angaben C. Schmidt's zum Verständniss des Folgenden durchaus nothwendig sind, so theilen wir immer seine Tabelle mit. Die Dichtigkeiten sind dabei auf den luftleeren Raum bei 15°C . auf Wasser gleicher Temperatur bezogen.