



welche 98,3 kohlen sauren Kalk und 16,8—20,2 Kohle auf 100 Theile schwefelsaures Natron erfordern.

Aus diesen Untersuchungen geht also hervor, dass die im Sodaofen stattfindende Reaction eine sehr einfache ist und dass es der Hypothese eines Calciumoxysulfürs nicht bedarf. Es widerspricht ihr die Bildung von Aetznatron während der Auflösung der rohen Soda im Wasser und die Anwesenheit des Aetzkalks in den dabei bleibenden Rückständen. Die löslichen Sulfüre, welche sich in der rohen Soda finden, rühren von einer theilweisen Doppelzersetzung her, welche zwischen diesen und dem sehr wenig löslichen Calciumsulfür stattfindet.

Schlecht bereitete rohe Soda kann Einfach- sowie auch Mehrfach-Schwefelnatrium enthalten. Wenn das Umrühren oder die Mischung unvollständig gewesen ist, so entgeht ein Theil des Monosulfürs der Wirkung des Kalksteins oder war die Hitze zu hoch, so entstehen Natriumpolysulfurete durch Reduction und Doppelzersetzung zwischen kohlen saurem Natron und Schwefelcalcium. Diess sind zwei Klippen, die man, um möglichst wenig gechwefelte Flüssigkeiten zu erhalten, vermeiden muss.

### III.

## Neue Ergebnisse der Complementär-Colorimetrie.

Von

A. Müller.

#### 1) Kupferlösungen.

Bereits vor 10 Jahren habe ich mitgetheilt, dass die Färbung der bekannten lasurblauen Lösung des Kupferoxyds in Ammoniak qualitativ und quantitativ wechsle, je nach der chemischen Masse des Ammoniaks, und auch durch

Gegenwart von Ammoniaksalzen beeinflusst werde. Neuerdings mit verbesserter Methode angestellte Untersuchungen bestätigen im Ganzen meine früheren Beobachtungen und lassen einige weitere Eigenthümlichkeiten des Kupferoxyds erkennen.

Je weniger Ammoniak (und Ammoniaksalz) in einer Cuprammoniumsulfatlösung enthalten ist, um so mehr Violett ist dem Blau beigemischt; im Gegentheil d. h. durch steigenden Gehalt an Ammoniak und dessen Salzen nimmt das Blau einen grünen Schein an und gewinnt zugleich an Intensität.

Ein wenigstens dem Farbeton nach umgekehrtes Verhalten findet in den durch Rohrzucker oder Weinsäure vermittelten alkalischen Lösungen des Kupferoxyds statt; diese sind bei schwächerer Alkalescenz mehr grün als bei stärkerer.

Die sogenannte Fehling'sche (Zuckertitrirungs-) Kupferlösung zeigte (längere Zeit nach der Bereitung, aber anscheinend völlig conservirt) in 2 Proben, von denen die eine mit halber Concentration dargestellt war, übereinstimmend (wie 99,35 zu  $\frac{200,55}{2}$ ) im Vergleich mit ammoniakalischem Cuprammoniumsulfat von gleichem Farbeton (1,181 Grm. Kupferoxyd und 4,74 Grm. freies von Schwefelsäure nicht gebundenes Ammoniak in 100 C.C. Lösung) eine Intensität, welche im Verhältniss von 1 zu 3,26 geringer war.

Eine andere Probe war bei gleicher Nuance im Verhältniss von 1,20 zu 1,00 intensiver als vorgenannte Tartratlösungen, setzte aber bei Verwahrung im warmen Zimmerrinnen drei Wochen einen voluminösen hellblauen Niederschlag ab.

Kupfervitriollösung ist grüner als die grünste bis jetzt untersuchte ammoniakalische Kupferlösung; sie ist bekanntlich verhältnissmässig schwach gefärbt, ungefähr  $\frac{1}{50}$  so stark als Cuprammonium von gleichem Kupfergehalt, und wird sich mit schwach alkalischer Tartratlösung vergleichen lassen.

In den verschiedenen Nuancen, von stark ammoniakalischer Lösung beginnend, *complementirt das Kupferoxyd* (bei directem Sonnenlicht) *vollständig die Lösungen des Eisenrhodanids, Ferridacetats, des basischen Chromalauns und der Caramelgruppe*. Die Farbenintensität dieser Verbindungen kann also durch diejenige der complementirenden Kupferlösung gemessen und ausgedrückt werden. Reines Cuprammoniumsulfat ( $\text{CuO} \cdot \text{H}_3\text{N} \cdot \text{SO}_3$ ) complementirt wahrscheinlich reines Platinchlorid; wenigstens gab eine Cuprammoniumsulfatlösung mit 1 Aequivalent Kupfervitriol plus 1,6 Aequivalent Ammoniak ein nur schwach grünliches Neutralisationsbild.

*In vollkommen neutralem Ferridacetat* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\bar{\text{A}}$ ) *wird höchst wahrscheinlich 1 Aequivalent Eisen (Fe) genau durch 1 Aequivalent Kupfer (Cu) in ammoniakalischer Sulfatlösung colorimetrisch neutralisirt*; in den bis jetzt vorliegenden Beobachtungen (mit 20 Mm. Kupfervitriollösung von 0,460 Grm. Kupferoxyd und 2,047 Grm. Ammoniak in 100 C.C. Lösung) ist die Intensität des Ferridacetats im Verhältniss von 285 zu 270 zu gross gefunden worden, vielleicht weil die Eisenlösung ein wenig basisches Salz enthielt. *Ich habe Ursache für Lösungen anderer Metalle und deren Verbindungen ähnliche einfache Beziehungen zwischen Aequivalentgewicht und colorimetrischer Wirkung zu vermuthen.*

## 2) Caramelgruppe.

Qualitativ sehr nahe stehen sich das Braun des Rohrzuckersyrups, des Trommer'schen (mit Weinsäure dargestellten) Runkelrübensyrups, des bayerischen Bieres, des gewöhnlichen Absuds von geröstetem Kaffee, des alkalischen Weizenkleiextractes (nach vorhergegangener Extraction mit verdünnter Salzsäure), des durch Alter braun gewordenen Brasilienholzextractes, des Molybdänchlorürs (aus Molybdänsäure mittelst Salzsäure und Zink) und der durch Staub beim Einkochen gebräunten Phosphorsäure. Die Nuancen fallen in das Bereich der basischen Ferridacetatlösungen. 7 Jahr alte alkoholische Gerbsäurelösung hatte fast gleiche Farbe mit Platinchlorid, während dem entgegengesetzt ebenso alter Urin, der mit Salpetersäure versetzt der freiwilligen Concentrirung überlassen gewesen war, die mehr rothe Nuance des

neutralen Ferridacetats besass. Die Intensitäten all dieser Lösungen, deren brauner Farbstoff chemisch noch so gut als gar nicht gekannt ist, können relativ durch diejenigen der sie complementirenden ammoniakalischen Kupferlösungen gemessen und insbesondere kann also die *Braunfärbung des Rohzuckers und des Zuckersyrups durch die Procent- (oder Aequivalent-) Constante einer Kupferlösung qualitativ und quantitativ gekennzeichnet werden*. Das Caramelbraun wird neutralisirt durch das Blau einer Kupferlösung, welche in 100 C.C. enthält: 2,36 Grm. Kupferoxyd (als Sulfat) und 2,01 Ammoniak, mit geringer Vermehrung oder Verminderung des letzteren für röthliche oder gelbliche Nuancen. 5,5 Mm. ist eine passende Höhe der complementirenden Flüssigkeitsschicht.

### 3) Platinchlorid

besitzt eine dem Caramelbraun ähnliche Färbung, enthält aber etwas weniger Roth oder ist, mit anderen Worten, reiner gelb. Seine colorimetrische Wirkung ist bei Berechnung auf Aequivalent etwas grösser als die des schwach ammoniakalischen Cuprammonium, von dem es nahezu neutralisirt wird. Bei längerem Stehen, besonders in verdünnter (wässriger) Lösung bleicht es bekanntlich auffallend. Dieses Lichterwerden, welches von einer grünlichen Nuancirung begleitet ist, findet in weit geringerem Grade statt, wenn das Platinchlorid an Chlorkalium oder Chlornatrium gebunden ist (Chlorammonium schützt weniger) und wird noch mehr verhütet durch Gegenwart von vieler Salzsäure oder Chlornatrium. Die ursprüngliche Färbung wird qualitativ und quantitativ durch Behandlung der gebleichten Lösungen mit Chlorgas wieder hergestellt, so dass die colorimetrische Prüfung der Lösungen bis zu hundertfacher Verdünnung eine fast genau gleiche Constante ergibt. Das Lichterwerden hängt wohl damit zusammen, dass aus (wasserfreiem Chlorid allmählich salzsaures Oxyd entsteht; ähnliche Erscheinungen finden wir beim Eisenchlorid und Kobaltchlorür. Eigenthümlich ist indess die wiederherstellende Wirkung des Chlors; sie erinnert lebhaft an disponirende Kraft oder Polarisation.

Meine colorimetrischen Untersuchungen über das Pla-

tinchlorid haben zum Zweck die quantitative Bestimmung des Kalium neben Natrium zu vereinfachen; es erübrigt noch, das Verhalten des Platinchlorids in alkoholischer Lösung zu studiren und zuzusehen, inwieweit das intensiver gefärbte Iridiumchlorid, dessen Kaliumverbindung zugleich weniger löslich als die des Platin sein soll, sich seinem Geschwistermetall colorimetrisch ähnlich verhält.

Inzwischen möchte ich für die Kaliumbestimmung vorschlagen, dass man die Alkalichloride mit einer bekannten Menge Platinchlorid abdampfe, den vom Kalium nicht gebundenen Theil des letzteren mit absolutem Alkohol kalt ausziehe und quantitativ ermittle; die Differenz lässt die Menge des Kalium berechnen; man umgeht so die Gefahr, dass die Kaliumbestimmung falsch wird durch ungelöstes Chlornatrium oder gelöstes Chorkalium.

#### 4) Chrom.

*Chromsäure* schliesst sich in ihrer Färbung den lichter gewordenen, grünlich nuancirten Platinchloridlösungen an; nach der Intensität (im Kalibichromat) steht sie bei Aequivalentberechnung dem Cuprammonium nahe.

Eine kalt bereitete *Kalichromalaunlösung* verhält sich, wie bereits früher mehrfach erwähnt wie ein Gemenge einer rothen und grünen Lösung, mit Vorwalten der ersteren, die Farbensumme oder vielmehr Differenz wird neutralisirt durch eine gelbgrüne Complementärplatte von verhältnissmässig geringer Intensität. Durch Kochen, sagt man, färbt sich die violette Chromalaunlösung *grün*; bei Prüfung im Colorimeter mit vollem Sonnenlicht erscheint sie jedoch nach dem Kochen im Gegentheil *gelbroth* mit einer Nuance, welche zwischen der des Ferridacetats und des Caramels aber näher der letzteren liegt, und mit einer Intensität, für deren Neutralisation 2 Drittel der für jene Stoffe nöthigen Säule von Cuprammoniumlösung ausreichen.

Es war hiernach zu vermuthen, dass die gekochte Chromalaunlösung (5,74 Grm. Alaun mit Wasser zu 100 C.C.) bei einer gewissen Höhe der Flüssigkeitssäule weder roth noch grün, sondern nahezu farblos erscheinen würde, und in der That war diess der Fall, als man die wirksame Flüssigkeits-

säule um ein Drittel verkürzte, mit gleichzeitiger Abschwächung des directen Sonnenlichts durch Einschaltung einer mattgeschliffenen Glasplatte. Wir haben also *im gekochten Chromalaun eine Lösung, welche je nach der Dicke der Schicht und entsprechender Helligkeit entweder grün oder farblos oder roth erscheint*. Das Unvermögen mancher Personen, Grün und Roth zu unterscheiden, wäre demnach nur eine relative Ausnahme von der Regel.

Diese optische Täuschung ist jedenfalls nicht einzig in ihrer Art; wahrscheinlich wird sie durch alle durchsichtigen Medien veranlasst, welche nahezu complementären Farbstrahlen den Durchgang gestatten, z. B. einer Mischung von Nickel- und Kobaltsulfatlösung, einer alkalischen Lösung von Uebermangansäure bei allmählicher Reduction zu Mangansäure. Vielleicht gehört auch die Blattgrünlösung hieher, welche aus den Blättern des schwarzen Hollunders dargestellt wird und bei Beleuchtung mit einem Brennglas einen schön rothen (Fluorescenz =?) Lichtkegel zeigt. Auch das Aussehen des venösen Blutes erinnert an solche Complementationserscheinungen. In qualitativer Hinsicht giebt zweifelsohne die Spectralanalyse hierüber die beste Auskunft. Bei der verschiedenen Empfindlichkeit der Netzhaut für verschiedene Farbstrahlen müssen Mischfarben undurchsichtiger Körper einen andern Eindruck machen als diejenigen durchsichtiger.

#### Dehm's Colorimeter.

Dass Herr Dehm für die Beobachtung eine biplan begrenzte Flüssigkeitsschicht wählt, deren Dicke durch teleskopische Verlängerung des Apparates nach Wunsch vermehrt oder vermindert wird, erkenne ich unbedingt als einen Fortschritt der gebräuchlichen Colorimetrie an, dagegen muss ich fortwährend das directe Vergleichen der Farbe des analysischen Objects mit einer gleich nüancirten Normalfarbe für ein unfruchtbares Princip erklären. Es ist ungefähr dasselbe, als ob man die Stärke einer Essigsorte acidimetrisch so zu bestimmen sucht, dass man durch Verdünnung ihre Einwirkung auf das Geschmaksorgan mit derjenigen eines Normalessigs gleich macht. Nach meinen Erfahrungen über

die Entwicklungsfähigkeit der menschlichen Sinneswerkzeuge ist das Vermögen quantitative Unterschiede zu schätzen, bei Weitem geringer als das für qualitative Beurtheilung. In Bezug auf unmittelbare Vergleichung verschiedener intensiver Färbungen glaube ich, dass nur ausnahmsweise bis auf 1 Zehntel der Intensität richtig geschätzt wird.

Die Anwendung der Neutralisation (als Complementation) auf Colorimetrie hat allerdings ihre Schwierigkeiten, doch nicht so grosse, dass man dieselben für unüberwindlich halten muss, besonders für technische Zwecke, welche nicht die höchste Genauigkeit verlangen. Wenn Herr Dehm die Schwierigkeit, eine passend starke Lichtquelle für die absorbirende (oder negative) Complementation, welche ich zuvor erst zum Gegenstand meiner Studien gemacht habe, zu beschaffen hoch anschlägt, würde ich vorschlagen, mit der zusammensetzenden oder positiven Complementation zu experimentiren. Es braucht hiefür in Herrn Dehm's Apparat nur die blaue Normalplatte (oder = Lösung) durch die complementäre gelbrothe ersetzt und die Säule der Objectflüssigkeit so eingestellt zu werden, dass der durch beide Augen gleichzeitig auf's Gehirn vermittelte Farbeindruck das combinirte Gesichtsfeld farblos erscheinen lässt.

Uebrigens will ich an die Abhängigkeit der ammoniakalischen Kupferlösung in ihrer Farbenqualität und -Quantität vom Gehalt an Ammoniak und dessen Salzen erinnern, worüber ich bereits vor 11 Jahren in Heine's „Bergwerksfreund“ berichtet habe und welche ich gegenwärtig bei Anwendung vervollkommneter Methoden in der Hauptsache bestätigt finde. Genannte Zeitschrift gehört zwar nicht zu den vielgelesenen, doch glaubte ich dem Redacteur, Herrn Oberhüttenmeister Heine meine Erkenntlichkeit für das lebhaftes Interesse, was er am Complementärcolorimeter nahm, nicht besser als durch Einsendung jener Erstlingsuntersuchung bethätigen zu können.

---