

und wird, soweit mir bekannt ist, auch seit Anfang dieses Jahres nach demselben nicht mehr gearbeitet. Es bleibt für hiesige Verhältnisse eine offene Frage, wie es in rentabler Weise möglich ist, aus jenen Erzen ausser dem Antimon auch das Gold und Silber oder doch wenigstens das erstere zu gewinnen. Derjenige, der diese Frage in praktischer Weise löst, dürfte nicht nur ausserordentlich günstige pecuniäre Erfolge zu verzeichnen haben, er würde auch dadurch der Antimonerzindustrie und damit dem Bergbau in Portugal überhaupt einen neuen Aufschwung verleihen.

Eine andere Frage, die im Laufe der Zeit zu einer brennenden werden wird, ist diejenige der Verwerthung des 4. Productes. Sie wird nur durch Verhüttung desselben an Ort und Stelle zu lösen sein. Auf den weiter unten zu erwähnenden Antimongruben bei Coimbra hatte man schon, ehe ich der Frage näher trat, Versuche gemacht, durch Ausschmelzen in der bekannten Weise Spiessglangzasche (antimonsaures Antimonoxyd) zu gewinnen, deren weiterer Verarbeitung (Reduction) dann keinerlei Schwierigkeiten mehr in den Weg treten könnten. Diese Versuche waren indessen vollständig negativ verlaufen, und ist die Verarbeitung auch in dieser Weise nicht durchführbar, wie mir das die unter den verschiedensten Verhältnissen wiederholten Versuche alsbald zeigten. Indessen konnte es keine Schwierigkeiten mehr bieten, nach richtiger Erkenntniss der jener Methode des Ausschmelzens entgegenstehenden Übelstände, in den Besitz eines praktischen Verfahrens zur Gewinnung des Antimons aus jenen minderwerthigen Producten zu gelangen. Ich habe nicht nur auf einfache Weise das Antimon als solches ziemlich quantitativ gewonnen, sondern auch nach einer anderen Methode mit ganz anderem Prinzip das Antimon als Oxyd in der Weise erhalten, dass unter Umständen noch eine Verwerthung des Schwefels erfolgen kann.

In Bezug auf die Ausdehnung der Antimonlager sind in zweiter Linie die erwähnten Lager bei Coimbra zu nennen. In einer Entfernung von 8 bis 10 km in östlicher Richtung von genannter Stadt erhebt sich zu beiden Seiten des Mondego die Serra do Dianteiro. — Die auf der rechten Seite des Flusses gelegenen Berge sind reich an Blei, Silber und Zink und wird hier die Bleigewinnung eifrig betrieben. Die linksseitige Hügelkette birgt dagegen grosse Reichthümer an Antimon, und zwar gewinnt man hier ausser dem Schwefelantimon namentlich das viel seltener Antimonoxyd mit einem Gehalt bis zu 70 Proc. Diese Gruben werden erst

seit 1884 (gleichfalls durch deutsche Ingenieure) ausgebeutet. Auch hier enthält das Schwefelantimon Gold und Silber, wenngleich nicht in jener Reinheit und Menge wie im Gebiete des Douro. Bislang stellten sich hier Transport und sonstige Verhältnisse derartig ungünstig, dass nur die Bearbeitung eines kleinen Theiles der vorhandenen Lager in Angriff genommen wurde.

Im Süden, bez. Südosten von Portugal in der Provinz Alemtejo gibt es im Bezirke von Evora nicht unbedeutende Antimonlager, wo in den sechziger Jahren zum Theil (Herdade da Ventosa und Defesa) mit ausserordentlich günstigem pecuniären Erfolge Schwefelantimon gewonnen wurde. Noch jetzt liegen grosse Reichthümer dort und sind auch die sonstigen Verhältnisse derart, dass einer mit Umsicht betriebenen Ausbeute von vornherein grosse Rentabilität zugesichert werden kann. In nicht allzu ferner Zeit, wenn das Land die politische Krise glücklich überwunden hat, wird nicht nur die Ausbeutung der Antimonlager, sondern überhaupt der noch nicht zu Tage geförderten sonstigen bedeutenden Erzlager einem neuen Aufschwunge entgegen gehen, der allerdings nur dann von Bedeutung werden dürfte, wenn man sich entschliesst, neben dem bergmännischen Betriebe auch die hüttenmännische Verarbeitung der gewonnenen Erze in Angriff zu nehmen.

Coimbra (Portugal), im Mai 1891.

Mittheilungen aus dem agricultur-chemischen Laboratorium der Universität München.

8. Neue Methoden der quantitativen Analyse III.

Von

Dr. Anton Baumann.

Im 5. Heft dieser Zeitschrift wurden einige Methoden der quantitativen Analyse beschrieben, welchen die Thatsache zu Grunde liegt, dass 116,29 Gewichtstheile Chromsäure (1 Mol. CrO_3) mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung 63,84 Gewichtstheile Sauerstoff (4 Atome O) entwickeln. Es soll nun gezeigt werden, wie die gleiche Thatsache sich zur exacten Bestimmung von Blei, Wismuth und Baryum verwerthen lässt.

Die drei genannten Metalle bilden bekanntlich mit Chromsäure Salze, welche in Wasser unlöslich sind, und es sind schon

genaue gewichtsanalytische und maassanalytische Methoden aufgestellt worden, welche auf der Unlöslichkeit der betreffenden Chromate beruhen.

Bei der Gewichtsanalyse werden gewöhnlich die Niederschläge auf getrocknetem und gewogenem Filter gesammelt und bis zur Gewichtsconstanz einer Temperatur von 100 bis 120° ausgesetzt. Da hierdurch eine grössere Anzahl von Wägungen erforderlich wird, ziehen es Manche vor, das Chromat in geglühtem Zustand zur Wägung zu bringen. Hierbei tritt aber der andere Übelstand auf, dass die Niederschläge sich nur schwierig vollkommen vom Filter trennen lassen und dass grosse Vorsicht beim Glühen nothwendig ist, damit nicht Verlust durch Reduction der Chromsäure eintritt.

Bei Anwendung der Maassanalyse muss man entweder zu der langwierigen und umständlichen Tüpfelmethode greifen (Bestimmung des Bleis nach Schwarz) oder unter Anwendung der jodometrischen Messung eine titrirta Lösung von unterschwefligsaurem Natrium benützen. Man hat auch empfohlen, die unlöslichen Chromate mit Schwefelsäure und einer abgewogenen Menge Eisenoxydul-salz in der Wärme zu zersetzen und das überschüssige Eisenoxydul mit Chamäleon zu titriren. Ich glaube aber, dass dies letztere Verfahren am wenigsten Anerkennung verdient, weil es neben der Titrirung noch eine besondere Wägung verlangt.

Die gasvolumetrische Analyse macht das Trocknen und Wägen der Niederschläge überflüssig und bedarf keiner titrirten Flüssigkeiten und Indicatoren. Durch die Einfachheit und Bequemlichkeit der Ausführung und durch die Genauigkeit der Resultate sind die gasvolumetrischen Methoden vorzüglich geeignet, die Stelle der bis jetzt gebräuchlichen gewichts- und maassanalytischen Verfahren zu vertreten, auch derjenigen Verfahren, welche nicht auf Bildung der Chromate beruhen.

Die von mir angegebenen Methoden zur Bestimmung von Blei, Wismuth und Baryum hat Herr G. Hauck durch eine grosse Anzahl von Analysen geprüft, von denen einige wenige als Belege angeführt werden sollen. Herr Hauck wird noch weitere Versuche anstellen, um genaue Vorschriften zum bequemen Gebrauch der gasvolumetrischen Methoden bei der Analyse der Erze und wichtiger Handelspräparate auszuarbeiten.

VII. Bestimmung des Bleis.

Das chromsaure Blei ist in verdünnter Salpetersäure etwas löslich, ganz unlöslich in Essigsäure; man hat deshalb dafür zu

sorgen, dass in der zu untersuchenden Lösung keine freie Salpetersäure vorhanden ist. Ferner ist zu beachten, dass bei Ausfällung in der Kälte leicht etwas Chromsäure von dem Fällungsmittel in den Niederschlag gezogen wird, so dass (wie auch bei der Gewichtsanalyse) die Fällung aus heisser Lösung bewirkt werden muss. Diese letztere Vorsicht ist auch bei der Bestimmung von Wismuth und Baryum zu beachten. Die Ausführung der Analyse geschieht folgendermaassen.

Die bleihaltige Flüssigkeit wird zunächst mit essigsaurer Natrium versetzt, theils um die etwa vorhandene freie Salpetersäure zu entfernen, theils um die bei der nachherigen Behandlung mit Dichromat frei werdende Säure zu binden. Die Menge des zuzusetzenden Natriumacetats richtet sich nach der Quantität der vorhandenen freien Säuren. In den meisten Fällen wird 1 bis 2 g genügen; ein grosser Überschuss von Natriumacetat gefährdet jedoch die Genauigkeit der Bestimmung nicht.

Man erhitzt die Flüssigkeit zum Kochen und setzt allmählich eine Lösung von Kaliumdichromat zu, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt ist. Ein allzu grosser Überschuss des Fällungsmittels ist zu vermeiden. Man filtrirt das Bleichromat ab und wäscht es mit Wasser aus. Hierauf breitet man das Filter auf einer kleinen Glasplatte aus und spritzt den Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure vom Filter direct in den weiteren Raum des Gasentwicklungsgefäßes. In den kleinen eingeschmolzenen Glascylinder dieses Gefäßes bringt man 5 bis 6 cc etwa 2 proc. Wasserstoffsuperoxyds, verbindet das Entwicklungsgefäß mit dem Gasmessapparat, vermischt und schüttelt nach dem Temperaturausgleich die beiden Flüssigkeiten in der früher beschriebenen Weise.

Das abgelesene Sauerstoffvolum reducirt man auf 0° und 760 mm Barometerstand und multipliziert die erhaltene Zahl mit 4,9776. Man erhält so das gesuchte Gewicht von Bleioxyd in Milligramm. Denn 1 cc Sauerstoff = 4,9776 mg PbO (Atomgewicht von Pb = 206,4).

Da nämlich 1 Mol. Chromsäure CrO₃ sich mit 1 Mol. Bleioxyd zu Bleichromat vereinigt und das Molekül Chromsäure mit Wasserstoffsuperoxyd 4 At. Sauerstoff entwickelt, so zeigen 4 At. frei gewordenen Sauerstoffs auch 1 Mol. Bleioxyd an d. i. $4 \times 15,96$ Gewichtstheile Sauerstoff = 222,36 Gewichtstheile Bleioxyd. Hieraus berechnet sich die Zahl 4,9776 unter der Annahme, dass 1 cc Sauerstoff 1,42908 mg wiegt.

Wie ersichtlich, gründet sich die gasvolumetrische Bestimmung des Bleis vorzüglich auf die Fähigkeit des Bleichromats, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure zersetzt zu werden, unter Bildung von Bleisulfat und freier Chromsäure, welche dann mit Wasserstoffsuperoxyd die 4 At. Sauerstoff entsprechende Menge Gas entwickelt.

Es ist jedoch zu beachten, dass diese Zersetzung des Bleichromats in wünschenswerther Schnelligkeit nur bei geringen Mengen des Bleiniederschlags vor sich geht. Bei grösseren Mengen (von 200 mg Bleichromat) thut man gut, das Bleichromat erst mehrere Stunden mit der verdünnten Schwefelsäure zu digeriren, bevor man die gasvolumetrische Bestimmung vornimmt. Sonst ist man bei der Bestimmung selbst gezwungen, 15 bis 20 Minuten zu schütteln, bis die Analyse vollendet ist.

Einfacher und schneller noch als auf directem Weg bestimmt man das Blei durch Differenz mit einer beliebigen Kaliumdichromatlösung, deren Gehalt durch eine gasvolumetrische Bestimmung sich sehr rasch feststellen lässt, und es ist die indirekte Methode besonders dann zu empfehlen, wenn mehrere Analysen nach einander ausgeführt werden sollen, oder wenn grössere Mengen Blei in einer Flüssigkeit zu bestimmen sind.

Man bringt zur Ausführung der indirekten Analyse die bleihaltige Flüssigkeit, welche nur sehr wenig überschüssige Salpetersäure enthalten soll, in ein 100 cc fassendes Messkölbchen, verdünnt mit Wasser bis zu etwa 50 cc, setzt essigsaurer Natron (etwa 1 g) zu und fällt mit einer genau abpipettirten Menge Kaliumdichromatlösung von bekanntem Gehalt in der Hitze, so dass die überstehende Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt erscheint. Nun lässt man erkalten, füllt zur Marke auf, filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter und verwendet vom Filtrat 30 bis 50 cc nach Zusatz von 10 cc verdünnter Schwefelsäure zur gasvolumetrischen Bestimmung. Die Resultate, welche man mit beiden Methoden erhält, sind sehr genau, wie beifolgende Belege zeigen.

A. Directe Methode. Reines salpetersaures Bleioxyd, dessen Gehalt an Bleioxyd durch Glühen genau festgestellt war, ergab gasvolumetrisch untersucht folgende Resultate:

1. Angewendet 0,1332 g Pb O,
Temp. 17°, Barom. (red.) 725 mm,
entwickeltes Gasvolum 30,4 cc, reducirt 26,76 cc.
Rechnung: $26,76 \times 4,9776 = 0,1332$ g Pb O.
2. Angewendet 0,0444 g Pb O,
Temp. 18°, Barom. 717 mm,
entwickeltes Gasvolum 10,3 cc, reducirt 8,92 cc.
 $8,92 \times 4,9776 = 0,04441$ g Pb O.

Demgemäss wurden von der angewendeten Menge gefunden

im 1. Fall 100,00 Proc.
im 2. Fall 100,02 Proc.

B. Differenzmethode. 1. Die Bleilösung wurde mit einer Kaliumdichromatlösung gefällt, welche aus 10 cc 89,3 cc Sauerstoff (bei 0° und 760 mm Barom.) entwickeln. Es wurde auf 100 cc aufgefüllt und vom Filtrat 50 cc mit Wasserstoffsuperoxyd geschüttelt.

Angewendet 0,222 g Pb O,
Temp. 18°, Barom. (reduceirt) 724 mm,
entwickeltes Gasvolum 25,5 cc, mithin aus 100 cc
51,0 cc, reducirt 44,64 cc.
Rechnung: $89,3 - 44,64 = 44,66$ cc
 $44,66 \times 4,9776 = 0,2223$ g Pb O

2. Die Bleilösung wurde mit 30 cc Kaliumdichromatlösung gefällt, welche 268,2 cc Sauerstoff entwickeln konnten. Es wurde auf 100 cc aufgefüllt und in nur 20 cc des Filtrats die Chromsäure bestimmt.

Angewendet 0,666 g Pb O,
Temp. 19°, Barom. (reduceirt) 725 mm,
entwickeltes Gasvolum 30,8; aus 100 cc würden
sich mithin entwickelt haben 154,0 cc, reducirt
134,3 cc.
 $268,2 - 134,3 = 133,9$ cc
 $133,9 \times 4,9776 = 0,6665$ g Pb O.

Demgemäss wurden von der angewendeten Menge gefunden in der ersten Analyse 100,14 Proc., in den zweiten Analyse 100,08 Proc.

VIII. Bestimmung des Wismuths.

Das Wismuth bildet mit der Chromsäure zweierlei Salze von verschiedener Zusammensetzung, welche nach Löwe beide zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Wismuths verwendet werden können (J. pr. Ch. 67, 464).

Giesst man eine möglichst neutrale Lösung von salpetersaurem Wismuth in eine heisse Lösung von Kaliumdichromat, so werden die beiden Atome Kalium durch die zwei einwertigen Atomgruppen Bi_2O ausgetauscht, und es fällt das orangerothe Wismuthchromat von der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{Bi}_2\text{O})_2$.

Wenn man dagegen die wismuthhaltige Flüssigkeit in eine Lösung von neutralem Kaliumchromat einfließen lässt, so entsteht ein citronengelber, feinkristallinischer Niederschlag, welcher nach der Formel $2\text{CrO}_3 \cdot 3\text{Bi}_2\text{O}_3$ zusammengesetzt ist.

Das zuerst genannte orangerothe Salz setzt sich leicht aus der Lösung ab, lässt sich leicht filtriren und auswaschen. Deshalb wird in der Regel in der Gewichtsanalyse das Wismuth in dieser Form abgeschieden. Dieselbe Fällungsmethode hat sich auch bei der gasvolumetrischen Bestimmung bewährt, welche folgendermaassen ausgeführt wird.

Die wismuthhaltige Flüssigkeit, welche nur sehr geringe Mengen freier Salpetersäure

enthalten darf, wird in eine warme Auflösung von Kaliumdichromat unter Umrühren eingesossen mit der Vorsicht, dass das Dichromat in geringem Überschuss vorhanden bleibt. Der hierbei entstehende Niederschlag muss durch seine ganze Masse orangegelb sein und so dicht, dass die überstehende roth-gelbe Flüssigkeit sich in kürzester Zeit geklärt und gesondert hat. Erscheint jedoch der Niederschlag mehr eigelb, so muss noch etwas Dichromat zugesetzt werden. Man kocht nun etwa 10 Minuten (oder stellt in ein kochendes Wasserbad), filtrirt den Niederschlag, der sich rasch absetzt, und wäscht durch Kochen und Decantiren mit heissem Wasser aus. Hierauf löst man das Wismuthchromat wieder in wenig verdünnter Salzsäure und spült die Lösung in den weiteren Raum des Gasentwicklungsgefäßes; auch die am Filter haftenden Theile des Niederschlages lassen sich leicht mit verdünnte Salzsäure (ähnlich wie bei der Bestimmung des Bleis) in das Gasentwicklungsgefäß abspritzen. Man gibt noch 10 cc verdünnter Schwefelsäure (1:5) zur Chromatlösung, bringt in den kleinen Glascylinder 5 bis 10 cc etwa 2 proc. Wasserstoffsuperoxyd und bestimmt die Chromsäure durch Mischen und Schütteln der Flüssigkeiten gasvolumetrisch.

Da nach der oben stehenden Formel, welche auch $2 \text{ CrO}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ geschrieben werden kann, auf 1 Mol. Wismuthoxyd 2 Mol. Chromsäure kommen und diese letzteren mit Wasserstoffsuperoxyd 8 At. Sauerstoff abgeben; so sind $8 \times 15,96 \text{ Th. Sauerstoff} = 463,88 \text{ Th. Wismuthoxyd}$ (Atomgew. von Bi = 208). Hieraus berechnet sich, dass 1 cc entwickelten Sauerstoffes von 0° und 760 mm Barom. 5,192 mg Wismuthoxyd entspricht.

Um aus dem abgelesenen Volum Sauerstoff die Menge des Wismuthoxyds in mg zu erfahren, hat man also das Volum zunächst auf 0° und 760 mm Barom. zu reduciren und die erhaltene Zahl mit 5,192 zu multipliciren.

Ich führe zum Beleg 2 Analysen an, welche mit reinem salpetersauren Wismuth durchgeführt worden sind:

- Angewendet 0,110 g Wismuthoxyd, Temp. 18° , Barom. (reducirt) 717 mm, entwickeltes Gasvolum 24,4 cc = 0,1097 g Wismuthoxyd oder 99,75 Proc.
- Angewendet 0,220 g Wismuthoxyd, Temp. 18° , Barom. 724 mm, entwickeltes Gasvolum 48,4 cc = 0,2198 g Wismuthoxyd oder 99,92 Proc.

Die Bestimmung des Wismuth lässt sich analog wie die des Bleis auch indirect ausführen, indem man das Wismuth mit abgemessener überschüssiger Dichromatlösung von bekanntem Gehalt im 100 cc-Kölbchen

in beschriebener Weise ausfällt, zur Marke auffüllt und in einem Theil des Filtrats die Chromsäure bestimmt. Die indirekte Methode ist bequemer und schneller, weil sie keine Sorgfalt beim Filtriren des Niederschlags erfordert und das Auswaschen desselben unnötig macht.

IX. Bestimmung des Baryums.

Während sich Blei und Wismuth schnell und genau mit einer Kaliumdichromatlösung in der angegebenen Weise bestimmen lassen, können bei der Bestimmung des Baryums die Kaliumsalze der Chromsäure nicht verwendet werden. Fällt man nämlich mit Kaliumdichromat eine neutrale Lösung von Chlorbaryum, so wird nicht alles Baryum abgeschieden, weil Salzsäure frei wird, welche chromsaures Baryum in Lösung hält. Wie aus unseren Versuchen hervorgeht, bewirkt auch Zusatz von essigsaurem Natrium keine vollständige Ausfällung.

Wendet man aber neutrales Kaliumchromat an (oder auch eine concentrirte Lösung des Dichromats), wie dies bei den titrimetrischen Methoden vorgeschrieben wird, so wird mit dem Baryt stets etwas chromsaures Kalium in den Niederschlag gezogen, welches sich nur sehr schwer durch Auswaschen mit Wasser entfernen lässt.

Deshalb sah sich Kupfferschläger (Bull. chim. 49, 854) gezwungen, als er zur Trennung des Baryts von Strontian und Kalk das Kaliumsalz der Chromsäure verwendete, das gefällte Baryumchromat durch Erhitzen mit Schwefelsäure in das Sulfat überzuführen und dieses erst zur Wägung zu bringen.

Schweitzer verwendete Ammoniumchromat zur Ausfällung des Baryts und es gelang durch dieses einfache Auskunfts-mittel ihm sowohl wie R. Fresenius, der Schweitzer's Versuche controlirte, den Baryt nicht allein genau zu bestimmen, sondern auch vollkommen von Kalk und Strontian zu trennen (vgl. Z. anal. 29, 413). Unsere gasvolumetrische Methode, die gleichfalls das Ammoniumchromat zur Fällung verwendet, eignet sich deshalb ebenfalls sowohl zur Bestimmung als zur Trennung des Baryums.

Zur Ausführung der directen Bestimmung wird die in einem Becherglase befindliche Barytlösung zum Kochen erhitzt und nun eine Lösung von neutralem chromsaurem Ammonium so lange zugesetzt, bis die überstehende Flüssigkeit deutlich gelb gefärbt erscheint. Man filtrirt das ausgeschiedene Baryumchromat ab, wäscht mit verdünnter Ammoniumchromatlösung die am Glase anhaftenden Theile sowie den Niederschlag

aus und benutzt schliesslich zur völligen Auswaschung des Baryumchromats stark verdünnte Ammoniaklösung. Man löst die im Becherglase noch haftenden Theile mit etwas verdünnter Salzsäure und spritzt den Niederschlag gleichfalls mit stark verdünnter, auf etwa 60° erwärmer Salzsäure (1:20) in den äusseren Raum des Gasentwicklungsgefäßes. Hierdurch wird in der Regel die Gesamtmenge des Baryumchromats gelöst. Man bringt nun noch 10 cc Schwefelsäure in den äusseren Raum des Entwicklungsgefäßes und bestimmt hierauf mit Wasserstoffsperoxyd die freie Chromsäure in der bekannten Weise.

Das chromsaure Baryum (Formel BaCrO_4) besitzt eine dem Bleichromat analoge Zusammensetzung. Es entsprechen also auch 4 At. entwickelten Sauerstoffs 1 Mol. Baryumoxyd oder $4 \times 15,96$ Th. Sauerstoff = 152,82 Th. Ba O (Ba = 136,86). Hieraus berechnet sich, dass 1 cc Sauerstoff (entwickelt bei 0° und 760 mm Barom.) = 3,42 mg Baryumoxyd anzeigt.

Die indirekte Methode, welche rascher zum Ziel führt, wird in ganz ähnlicher Weise ausgeführt, indem man im 100 cc-Messkölbchen mit genau gemessener Menge neutraler Ammoniumchromatlösung, deren Gehalt durch einen gasvolumetrischen Versuch festgestellt ist, ausfällt, nach dem Erkalten zur Marke auffüllt, filtrirt und in einem gemessenen Theil des Filtrats die in Lösung verbliebene Chromsäure bestimmt.

Zu den nachfolgenden Versuchen wurde eine Chlorbaryumlösung verwendet, die aus reinstem krystallisierten Chlorbaryum bereitet worden war.

Directe Methode.

- a) Angewendet 0,026 g Baryumoxyd, Temp. 16°, Barometerstand (red.) 724 mm, entwickeltes Gasvolum 8,6 cc, reducirt 7,6 cc.
 $7,6 \times 3,42 = 0,02599$ g Baryumoxyd oder 99,96 Proc.
- b) Angewendet 0,1302 Baryumoxyd, Temp. 17°, Barometer 729 mm, entwickeltes Gasvolum 42,9 cc, reducirt 38,0 cc.
 $38,0 \times 3,42 = 0,12996$ g Baryumoxyd oder 99,82 Proc.

Indirekte Methode. Die zum Ausfällen benützte Ammoniumchromatlösung entwickelte aus 10 cc 50,45 cc Sauerstoff bei 0° und 760 mm Barometerstand. In Versuch a) wurden 10 cc, in Versuch b) 20 cc dieser Lösung verwendet. In je 50 cc des betr. Filtrats wurde die Chromsäure bestimmt.

- a) Angewendet 0,0651 g Baryumoxyd, Temp. 19°, Barometer 721 mm, entwickeltes Gasvolum 21,5 cc; aus 100 cc des Filtrats würden sich entwickelt haben 43,0 cc, reducirt 37,29 cc.
 $56,45 - 37,29 = 19,16$ cc
 $19,16 \times 3,42 = 0,0655$ g Baryumoxyd oder 100,53 Proc.

- b) Angewendet 0,2604 g Baryumoxyd, Temp. 17°, Barometer 732 mm, entwickeltes Gasvolum 20,6 cc; aus 100 cc des Filtrats würden sich entwickelt haben 41,2 cc, reducirt 36,64 cc.
 $112,90 - 36,64 = 76,26$ cc
 $76,26 \times 3,42 = 0,2608$ g Baryumoxyd oder 100,14 Proc.

Zur gasvolumetrischen Analyse.

Von

A. Baumann.

Im 5. Heft dieser Zeitschr. habe ich einige Methoden der quantitativen Analyse beschrieben, welche auf dem Verhalten des Wasserstoffsperoxyds gegen Chromsäure beruhen und von mir gemeinschaftlich mit H. Lübecke ausgearbeitet worden sind. Herr Prof. Lunge erklärt diese Methoden, ohne dieselben mit einem einzigen Versuch geprüft zu haben, für ungenau und will diese Ungenauigkeit aus den analytischen Belegen folgern, welche der Beschreibung der Methoden beigegeben waren. Die Darstellungen von Herrn Lunge weisen aber eine solche Fülle von Unrichtigkeiten auf, dass ich zu einer kurzen Berichtigung gezwungen bin.

I. Unrichtig ist gleich der erste Satz, mit welchem Lunge gegen die neuen Methoden auftritt, indem er behauptet, dass ich eine gasvolumetrische Titerstellung der Chromsäure, der chromsauren Salze und der Schwefelsäure empfohlen habe, während ich tatsächlich nur eine Titerstellung von Kaliumdichromatlösungen zum Zweck der Eisenbestimmung und Methoden zur Bestimmung der Chromsäure, des Chromoxyds und der Schwefelsäure in ihren Salzen angegeben habe. Diese Verschiebung des Sachverhalts geschah wohl, um meine Methoden mit seinen nach den bekannten Regeln der Acidimetrie ausgeführten Titerstellungen in Vergleich zu bringen, bei welchen eine Genauigkeit von 0,02 Proc. erreicht werden soll. Allein es ist eine längst bekannte Thatsache, dass die Titerstellung freier Säure mit Natriumcarbonat oder mit stark verdünnten Laugen von bekanntem Gehalt mit einer Genauigkeit vorgenommen werden kann, wie sie für viele Methoden der quantitativen Analysen kaum erreichbar ist; und da ich keine Methode zur Säuren-Titerstellung in dieser Mittheilung empfohlen habe, so ist das Herbeizeihen der acidimetrischen Methoden zum Vergleich unstatthaft. Ich habe nur behauptet, dass die neuen Methoden den jetzt in der Praxis angewendeten Verfahren zur Bestimmung der Chromsäure und Schwefelsäure an Genauigkeit vollkommen gleichkommen, hinsichtlich der Bequemlichkeit und Schnelligkeit der Ausführung dieselben übertreffen dürften. Diese Behauptung halte ich