

Mittheilung aus dem agrikulturchem. Laboratorium
der Universität München.

9. Neue Methoden der quantitativen Analyse. IV.

Von

Dr. Anton Baumann.

Dass Ferricyankalium mit Wasserstoff-superoxyd in alkalischer Lösung Sauerstoff entwickelt, ist seit langer Zeit bekannt und neuere Angaben zeigen darauf hin, dass die gegenseitige Zersetzung des Superoxyds mit dem Ferricyankalium mit grosser Regelmässigkeit nach bestimmten Gewichtsverhältnissen sich vollzieht. Denn Kassner (Arch. Pharm. 228, 182) hat auf diese Reaction bereits eine maassanalytische Bestimmung des Ferricyankaliums gegründet und Lunge (Chem. Ind. 1885) erwähnt wiederholt, dass man gasvolumetrisch das Ferricyankalium mit Wasserstoffsuperoxyd bestimmen könne.

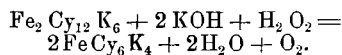
Über die gasvolumetrische Bestimmungsmethode liegen meines Wissens gar keine Analysenbelege vor und über die nähere Ausführung des Verfahrens, über die Fehlerquellen und Grösse der Fehler ist ziffermässig nichts bekannt geworden.

Es schien mir von Wichtigkeit, den Verlauf der Reaction genau kennen zu lernen, weniger deshalb, um das Ferricyankalium selbst zu bestimmen, als um vermittels dieses äusserst reagirfähigen Körpers neue gasvolumetrische Methoden zur Bestimmung anderer Substanzen aufzufinden.

Ich habe demgemäss gemeinschaftlich mit Herrn J. Quincke, der unter meiner Anleitung arbeitete, zunächst die gasvolumetrische Bestimmung des Ferricyankaliums einer eingehenden Prüfung unterzogen und, wie ich schon früher mitgetheilt habe, sind auch unsere Bemühungen zur Aufstellung neuer Methoden von Erfolg gewesen.

Über unsere Arbeiten gebe ich hier nur einen ganz kurzen Bericht zur Vervollständigung und im Zusammenhang der bereits beschriebenen Methoden. Ebenso wie früher werde ich nur einzelne Belege als Beispiele anführen. Die eingehende Prüfung der von mir angegebenen Methoden hat Herr Quincke übernommen und alle historischen Angaben sowie die ausführlichen Belege sind in Quincke's Arbeit nachzusehen, welche nahezu gleichzeitig mit diesem Bericht in d. Zeitsch. f. anal. Chem. 31. S. 1 veröffentlicht wird.

Das Ferricyankalium entwickelt mit Wasserstoffsuperoxyd nicht in neutraler oder saurer, sondern nur in alkalischer Lösung Sauerstoff. Mit Kalilauge verläuft die Reaction nach folgender Gleichung:



In analoger Weise geht die Reaction vor sich mit Natronlauge, mit Baryum, Strontium-, Calciumhydrat. Auch mit Ammoniak und mit den Carbonaten der Alkalien und des Ammoniaks wird Sauerstoff entwickelt, jedoch in Folge von Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds mehr Sauerstoff als obige Gleichung verlangt.

Zur Bestimmung des Ferricyankaliums bringt man in den äusseren Raum des Entwicklungsgefässes die zur Analyse bestimmte Probe, löst in wenig Wasser, falls die Substanz fest eingebracht wurde, und setzt ca. 5 cc Kali- oder Natronlauge (1:2) zu.

In den eingeschmolzenen Glasylinder kommt das Wasserstoffsuperoxyd. Man nimmt von diesem Reagens weder einen zu grossen Überschuss, noch verwendet man es in allzu concentrirtem Zustand. Will man bis zu 50 cc Gas entwickeln, so wendet man 5 cc etwa 2proc. Wasserstoffsuperoxyd an; bei Entwicklung von 50 bis 100 cc Sauerstoff aber 10 cc.

Man stellt das Entwicklungsgefäss nach Aufsetzen des Stopfens in das Kühlwasser, wartet bis zum Temperatúrausgleich und verfährt im Übrigen, wie früher angegeben wurde. Dass nur dann genaue und völlig zuverlässige Resultate erzielt werden können, wenn Gasentwicklungsgefäss und Messrohr während der Versuchsdauer unter Wasser von derselben Temperatur sich befinden, sei hier zum letzten Mal hervorgehoben. Schon geringe Temperaturschwankungen von 0,5° rufen beträchtliche Fehler hervor. Hat man die beiden im Entwicklungsgefäss befindlichen Flüssigkeiten gemischt, das Gas ausgeschüttelt und nach Temperatúrausgleich dessen Volum abgelesen, so reducirt man das letztere zunächst auf 0° und 760 mm. Das reducirte Volum mit 29,447 multiplicirt ergibt das Gewicht an Ferricyankalium. Aus der angeführten Gleichung berechnet sich nämlich, dass aus 657,724 G.-Th. Ferricyankalium 31,92 G.-Th. Sauerstoff entwickelt werden; mithin zeigt 1,42908 mg Sauerstoff d. i. 1 cc bei 0° und 760 mm 29,447 mg Ferricyankalium an.

Hieraus ist ersichtlich, dass bei einem Versuchsfehler von 0,1 cc der Fehler der Analyse etwa 3 mg, auf Ferricyankalium berechnet, beträgt. Man verwendet deshalb zur Erlangung procentisch guter Resultate 1 bis 2 g Ferricyankalium für eine Analyse.

Ich theile hier zwei Versuche mit, die mit reinem, (umkrystallisirtem) trockenem Ferricyankalium angestellt wurden und die Genauigkeit der Methode erkennen lassen.

a) Angewendet 1,0015 g Ferricyankalium, Barom. (auf 0° reduc.) 709 mm, Temp. 17,0°, Gasvolum abgelesen 39,5, reducirt 33,99 cc

= 1,0008 g Ferricyankalium
= 99,93 Proc.

b) Angewendet 2,000 g Ferricyankalium, Barom. 709 mm, Temp. 17,6°, Gasvolum abgelesen 79,2, reducirt 67,95 cc

= 2,001 g Ferricyankalium
= 100,04 Proc.

10. Gasvolumetrische Alkalimetrie.

Titerstellung von alkalischen Flüssigkeiten ohne Wage und ohne titrirte Lösungen.

Viel interessanter und practisch wichtiger als die Bestimmung des Ferricyankaliums selbst ist die Bestimmung freier Alkalien und alkalischer Erden mittels der in obiger Gleichung angegebenen Reaction. In neutraler Lösung entwickelt nämlich, wie bereits bemerkt wurde, das Ferricyankalium keine Spur Sauerstoff mit Wasserstoffsuperoxyd. Setzt man zu einer Mischung beider Körper eine Basis, so stellt sich sofort Sauerstoffentwicklung ein, die erst aufhört, wenn das freie Alkali verschwunden ist und die auf erneuten Zusatz der Basis wieder anhebt. Die Menge des entwickelten Sauerstoffes lässt also auf die Quantität der vorhandenen Basis bez. auf die Alkalinität einer Flüssigkeit schliessen. Nach obiger Gleichung ist 1 Mol. einer einwerthigen Basis nöthig, um 1 At. Sauerstoff frei zu machen. 15,96 G.-Th. des gemessenen Sauerstoffes entsprechen mithin

55,99 G.-Th. Kaliumhydrat,

39,96 - - Natriumhydrat,

85,39 - - Baryumhydrat,

36,91 - - Calciumhydrat.

1 cc Sauerstoff im Normalzustand gibt demnach an: 5,0134 mg KOH, 3,5781 mg Na OH, 6,0735 mg Ba (OH)₂, 3,30497 mg Ca (OH)₂.

Bei der Bestimmung freier Basen arbeitet man selbstverständlich mit einem Überschuss von Ferricyankalium und Wasserstoffsuperoxyd. Die Erfahrung lehrt, dass die Gasentwicklung am schnellsten vor sich geht, wenn man das Ferricyankalium in möglichst concentrirter Lösung verwendet.

Quincke hat sich deshalb stets einer gesättigten Lösung von Ferricyankalium bedient und die alkalische Flüssigkeit mit 10 cc dieser Lösung vermischt. Das Gas entwickelt sich so ziemlich rasch und die Resultate fallen genau aus; doch ist man genöthigt, bei Entwicklung grösserer Gas-mengen mindestens 2 Minuten, bei Kalkwasser 5 Minuten zu schütteln, bis die

Reaction beendet ist. In letzter Zeit machte ich die Beobachtung, dass die Analyse einen sehr raschen Verlauf nimmt, wenn man Ferricyankalium in festem Zustand verwendet und dasselbe erst in der alkalischen Flüssigkeit zur Lösung bringt. Hierdurch wird es möglich, stets eine ziemlich concentrirte Lösung von Ferricyankalium in der alkalischen Flüssigkeit zu erhalten und man verfährt in der Art, dass man auf je 10 cc der basischen Flüssigkeit ca. 2 g Ferricyankalium anwendet.

Bei Ausführung einer Analyse beschickt man zuerst das Glascylinderchen mit 5 bis 10 cc etwa. 2 proc. Wasserstoffsuperoxyds; dann gibt man das Ferricyankalium in den äusseren Raum des Entwicklungsgefässes, und zwar in sehr fein gepulvertem Zustand, damit eine sofortige Lösung erfolgt, wenn man — zuletzt — die alkalische Flüssigkeit über das gelbe Pulver aus der Pipette einfließen lässt.

Man bringt die zu untersuchende Lösung erst zuletzt ein, damit sie keine Kohlensäure aus der Luft aufnehmen kann; man setzt sofort den Stopfen fest auf, bringt das Ferricyankalium durch vorsichtiges Umschütteln in Lösung und nimmt nach dem Temperaturausgleich die Gasentwicklung in bekannter Weise vor. In längstens 1 Minute ist die Analyse beendet.

Mittels dieser gasvolumetrischen Alkalimetrie kann man verdünnte alkalische Flüssigkeiten sehr genau auf ihre Basicität prüfen. Concentrirte verdünnt man mittels genauer Messapparate soweit, dass dieselben in ihrer Concentration ungefähr einer $\frac{1}{5}$ oder $\frac{1}{10}$ Normallösung gleich werden. 10 cc einer richtig gestellten $\frac{1}{10}$ Normallösung irgend einer Basis liefern 11,17 cc Sauerstoff (von Normalzustand). Man kann also bequem 30 bis 40 cc einer $\frac{1}{5}$ Normallösung noch untersuchen, wenn man über eine Bürette verfügt, die in 100 cc eingetheilt ist.

Das Verhältniss in der Menge des entwickelten Sauerstoffes ist hier ganz das gleiche, wie bei der von mir in Vorschlag gebrachten Acidimetrie, so dass man von einer bestimmten Menge Normalsäure bei der jodometrischen Analyse (d. Z. 1891, 207) genau die gleiche Menge Gas erhält, als das nämliche Volum Normal-lauge mit Ferricyankalium entwickelt.

Man kann demgemäss auch ohne Weiteres die Tabelle verwenden, welche zum Gebrauch bei der gasvolumetrischen Acidimetrie berechnet und in dieser Zeitschr. veröffentlicht worden ist. Multiplicirt man nämlich mit demjenigen Factor, der in der Tabelle unter der betreffenden Temperatur

und dem bezüglichen Barometerstand bezeichnet steht, so erhält man sofort das Gewicht eines dem entwickelten Sauerstoff gleich grossen Volumens Wasserstoff. Die so gefundene Zahl gibt aber zugleich die Anzahl der cc Normalsäure an, welche durch die untersuchte alkalische Flüssigkeit gebunden wird. Es lässt sich aus dieser Zahl nun einerseits die in der untersuchten Flüssigkeit vorhandene Menge an Kalium-, Natrium-, Baryumhydrat leicht berechnen, indem man dieses Wasserstoffgewicht mit dem betreffenden Äquivalentgewicht der Basis multiplicirt¹⁾. Andererseits kann man durch Multiplication desselben Wasserstoffgewichtes mit dem Äquivalentgewicht einer beliebigen Säure in ebenso einfacher Weise das Gewicht dieser Säure finden, welches durch die untersuchte Lauge eben neutralisirt wird; oder mit andern Worten: Man kann den Titer alkalischer Flüssigkeiten auf gasvolumetrischem Wege mit vollkommener Sicherheit feststellen.

Zur Erläuterung seien zwei Versuche angeführt, die von Herrn Bunte nach meinen Angaben mit festem Ferricyankalium angestellt wurden.

I. Eine nahezu Zehntel-Normal-Kalilauge wurde vorerst mittels genau eingestellter, vollkommen richtiger Zehntel-Normalschwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthalein titirt. 50 cc verbrauchten 49,75 cc Norm.-Schwefels. = 0,2785 g KOH

50 cc dieser Kalilauge entwickelten mit 10 g Ferricyankalium und 5 cc 3 proc. Wasserstoffsuperoxyd 63,4 cc Sauerstoff bei einem auf 0° reduc. Barom. von 723,6 mm und bei einer Temperatur von 17,4°. Auf Trockenheit, 0° und 760 mm reducirt 55,59 cc Sauerstoff.

$$55,59 \times 5,0134 = 0,2787 \text{ g KOH.}$$

Berechnet man das entwickelte Sauerstoffvolum auf Wasserstoffgewicht, so findet sich, dass 63,4 (bez. 55,59) cc Wasserstoff 4,977 mg wiegen. Es wären demgemäss nach dem Ergebniss der gasvolumetrischen Analyse 4,977 cem Normal- oder 49,77 cc (statt 49,75 cc) Zehntelnormalsäure zur Neutralisation der angewandten Menge Kalilauge nöthig gewesen.

II. 50 cc Kalkwasser verbrauchten von obiger Normalsäure in zwei übereinstimmenden Versuchen 24,0 cc = 0,0886 mg Ca(OH)₂. Mit der gleichen Menge Kalkwasser gaben 4 aufeinander folgende gasvolumetrische Versuche mit 10 g Ferricyankalium und 3 cc 3 proc. Superoxyd folgende Resultate bei Barometerstand (red.) 712 mm:

bei Temp. 16,8° 30,9 und 31,0 cc Sauerstoff

- - 17,2 31,0 - 31,0 - -

Die reducirten Gasvolumina betragen:

26,73, 26,815, 26,78, 26,78 cc.

Mittel 26,78 cc = 0,08847 g Ca(OH)₂.

Rechnet man das Gasvolum auf Wasserstoffgewicht, so erhält man die Zahl 2,397. Es wären also 23,97 cc $\frac{1}{10}$ Normalsäure anstatt 24,0 zu verbrauchen gewesen.

Die Übereinstimmung der gasvolumetrischen Analyse mit der titrimetrischen ist so vollkommen, dass es kaum zu entscheiden ist, ob die minimalen Differenzen durch die Titration und Titerstellung der Normalsäure oder durch Messung des Gases bewirkt wurden. Freilich muss man zur Erlangung solcher Resultate auch den Barometerstand auf mindestens 1 mm, die Temperatur auf wenigstens 0,5° genau kennen und bei der Rechnung berücksichtigen. Dass Barometer, Thermometer, Burette u. s. w. zur Gas- und Maassanalyse gut gearbeitet (oder hinsichtlich ihrer Mängel genau bekannt) sein müssen, versteht sich von selbst.

Unter allen Umständen ist die gasvolumetrische Bestimmung freier Basen dem Titiren mit einer $\frac{1}{5}$ Normalsäure an Genauigkeit gleichzustellen. Die Alkalimetrie auf gasometrischem Wege ist viel bequemer als das Titirverfahren, weil man keine titrirte Säurelösung benöthigt, weil man in Bezug auf die Endreaction keine Vorsicht zu üben braucht und ein Überstürzen der Analyse unmöglich ist; auch ist die Ausführung viel rascher, da der Gesamtzeitaufwand für eine Analyse höchstens auf 2 Minuten zu veranschlagen ist. Die Gasentwicklung selbst geht mit so unerheblicher Temperaturveränderung vor sich, dass man schon 5 Minuten nach dem Ausschütteln des Gases dessen Volum ablesen kann, vorausgesetzt, dass man beim Schütteln jede Berührung der Wandungen des Entwicklungsgefässes mit der inneren Handfläche, sowie selbst einen Einfluss der von der Hand ausstrahlenden Wärme vermieden hat. Es gelingt dies am einfachsten, wenn man das Entwicklungsgefäss beim Schütteln mittels eines mehrfach gefalteten Tuches in die Hand nimmt.

Die gasvolumetrische Alkalimetrie ist nicht im Stande, in allen Fällen das Titirverfahren zu ersetzen. Sie liefert vollkommen verlässige Resultate nur mit Baryt- und Kalkwasser, sowie mit den Lösungen von Kalium- und Natriumhydrat, welche nur geringe Mengen von Carbonaten enthalten dürfen. Nicht anwendbar ist die Methode auf Ammoniaklösungen, mit welchen man stets ein viel zu grosses Gasvolum erhält, sowie auf die Carbonate der Alkalien und des Ammoniaks.

Bei der gasvolumetrischen Alkalimetrie ist noch darauf Rücksicht zu nehmen, dass das Wasserstoffsuperoxyd des Handels häufig eine nicht unbeträchtliche Menge freier Säure ent-

¹⁾ Die Berechnung auf Kalium-Natriumhydrat u. s. w. wird durch die von Quincke nach meinen Angaben hergestellten Specialtabellen auf eine einzige Multiplication beschränkt.

hält. Um es hiervon zu befreien, wird es mit etwas gefälltem kohleisigen Kalk oder Baryt vor dem Gebrauch ausgeschüttelt und hierauf filtrirt oder abgehebert²⁾.

11. Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds und Baryumsuperoxyds.

Eine gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds ist bereits bekannt. Die Methode beruht auf Zersetzung des Superoxyds mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung und wurde vor 2 Jahren im hiesigen Laboratorium durch L. Vanino einer eingehenden Prüfung unterzogen, die zu einem vollkommen befriedigenden Resultat führte.

Somit liegt kein dringendes Bedürfniss vor zur Aufstellung einer neuen gasvolumetrischen Methode. Dennoch ist es von Interesse, dass die Reaction, welche zur Bestimmung des Ferricyankaliums und freier Alkalien dient, auch zur Untersuchung des Wasserstoffsuperoxyds sich verwerthen lässt. Da die Reaction mit Ferricyankalium etwas rascher verläuft, so dürften Viele künftig dieses Salz in alkalischer Lösung an Stelle des Permanganates in Verwendung nehmen.

Zur Ausführung der Analyse bringt man 2 bis 5 cc der Wasserstoffsuperoxydlösung (je nach deren Concentration) in das innere Glascylinderchen des Entwicklungsgefässes, während man in den äusseren Raum des letzteren 10 cc conc. Ferricyankaliumlösung mit 5 cc Kali- oder Natronlauge einfließen lässt. Die gasvolumetrische Analyse erfolgt dann in bekannter Weise durch Mischung beider Flüssigkeiten und Ausschütteln des sich entwickelnden Gases.

Die Berechnung geschieht ebenso wie bei der Bestimmung mit Permanganat, indem man das auf Normalzustand reducirte Sauerstoffvolum mit 1,51862 multiplicirt. Denn 1 cc Sauerstoff = 1,51862 mg H_2O_2 . Benutzt man die von Vanino hergestellte Tabelle, so bedarf es nur einer Multiplication und die zur Reduction nöthige Rechnung kommt ganz in Wegfall.

Die Resultate stimmten mit denen der gleichzeitig ausgeführten Permanganatmethode in der Regel vollständig überein. Nur einige Male gab die gasvolumetrische Methode mit Permanganat höhere Resultate als das Verfahren mit Ferricyankalium, und als zur Controle das Superoxyd mit Permanganat titrirt wurde, zeigte es sich, dass das mit Ferri-

cyankalium erhaltene Resultat das richtige war. In diesen Fällen war zur gasvolumetrischen Analyse eine concentrirte Permanganatlösung verwendet worden, die schon vor längerer Zeit bereitet worden war. Diese Lösung hatte im Laufe der Zeit eine geringe Menge Gas (Kohlensäure oder Sauerstoff) aus der Luft absorbirt, welches dann durch das heftige Schütteln bei der Bestimmung in Freiheit gesetzt wurde. Der Fehler betrug 0,5 bis 1 cc und konnte auch leicht dadurch in seiner Ursache erkannt werden, dass man die Permanganatlösung für sich allein in dem zur Analyse gebrauchten Apparat ausschüttelte.

Wer also das Permanganat zur gasvolumetrischen Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds beibehalten will, sollte stets eine frische Lösung verwenden oder er muss eine bereits vorhandene ältere Lösung vor dem Gebrauch auskochen.

Für die Bestimmung des Baryumsuperoxyds ist eine gasvolumetrische Methode noch nicht aufgestellt worden. Zwar kann man durch einfaches Übergiessen mit Säure das Baryumsuperoxyd in das betreffende Baryumsalz und Wasserstoffsuperoxyd umwandeln. Aber man kann das letztere nun nicht mit Permanganat gasvolumetrisch (wenn auch ganz gut titrimetrisch) bestimmen, weil das Baryumsuperoxyd in der Regel kohlenisiges Baryum enthält und sich nun in der sauren Lösung Kohlensäure absorbirt vorfindet. Die Kohlensäure würde beim Ausschütteln theilweise entweichen und so die gasvolumetrische Bestimmung unmöglich machen. Es geht auch nicht an, die Kohlensäure durch Kochen auszutreiben, weil man sonst einen Verlust von Wasserstoffsuperoxyd befürchten müsste.

Einfach und sicher gelingt die gasvolumetrische Bestimmung des Baryumsuperoxyds mit Ferricyankalium in folgender Weise. Man bringt eine abgewogene Menge des Superoxyds (0,4 bis 0,5 g) in den äusseren Theil des Entwicklungsgefässes, löst dasselbe mit einer geringen Menge sehr verdünnter Salzsäure (1 cc der gewöhnlichen verd. Salzs. auf 10 cc Wasser) auf und setzt darauf 2 bis 3 g Ferricyankalium zu der sauren Flüssigkeit. In den inneren Glascylinder gibt man 10 cc conc. Natronlauge (1 : 2). Nach Temperaturngleich mischt man beide Flüssigkeiten und schüttelt so lange, als eine Gasentwicklung bemerkbar ist. In 1 bis 2 Minuten ist die Analyse beendet.

Aus 1 Mol. Baryumsuperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd entwickeln sich mit Ferricyankalium 2 At. Sauerstoff. Da mithin 31,92 G.-Th. Sauerstoff 168,78 G.-Th.

²⁾ Die Idee, freie Alkalien mit Ferricyankalium und Wasserstoffsuperoxyd zu bestimmen, rührt von H. J. Quincke her (d. Z. 1891, 338).

Baryumsuperoxyd entsprechen, so zeigt 1 cc (1,42908 mg) Sauerstoff 7,5564 mg Ba O₂ an.

Käufliches Baryumsuperoxyd wurde auf seinen Gehalt mittels titrirter Permanganatlösung untersucht und 68,39 Proc. reines Superoxyd darin vorgefunden. 0,5 g desselben Präparates entwickelten auf obige Art untersucht 52,1 cc Sauerstoff bei 16,2° und 717 mm B. (auf 0° red.). Das reducirte Gasvolum beträgt 45,17 cc = 0,3413 Ba O₂ = 68,26 Proc.

12. Bestimmung der arsenigen Säure.

Das Ferricyankalium ist ein ungemein kräftiges Oxydationsmittel und es erscheint merkwürdig, dass man von dieser Eigenschaft in der analytischen Chemie so wenig Gebrauch macht.

Lässt man in eine stark alkalische Lösung des Salzes eine Lösung von arseniger Säure einfließen, so entfärbt sich die Flüssigkeit augenblicklich: Die arsenige Säure oxydirt sich zu Arsensäure, während das Ferricyankalium zu Ferrocyanalkalium reducirt wird. Ebenso rasch als mit arseniger Säure findet diese Reduction des Salzes mit Antimonoxyd und mit schwefliger Säure statt, und nach den Versuchen, die ich theils mit H. Quincke, theils mit H. Bunte angestellt habe, ist die Oxydation jener Säure und des Antimonoxydes eine so vollständige, dass sich hierauf bequeme gasvolumetrische Methoden zur Bestimmung derselben gründen lassen.

Die arsenige Säure bestimmt man in der Weise, dass man eine abgewogene (bez. abgemessene) Menge derselben in eine stark alkalische Lösung von Ferricyankalium bringt, deren Gehalt bekannt ist, und hierauf ohne Weiteres den Rest des noch vorhandenen Ferricyankaliums gasvolumetrisch feststellt.

Hat man nur eine oder wenige Bestimmungen auszuführen, so wägt man von trockenem reinen Ferricyankalium 1 bis 5 g ab (je nach der Menge der arsenigen Säure). Bei Ausführung einer grösseren Anzahl von Analysen bereitet man sich eine Lösung, von welcher 1 cc ungefähr 2 cc Sauerstoff entwickelt. Man kann selbstverständlich auch stärkere Lösungen verwenden; aber mit schwächeren soll man nicht arbeiten, weil die Oxydation nicht so glatt vor sich geht und die Flüssigkeit ein für die gasvolumetrische Analyse allzu grosses Volum annehmen würde.

Zu dem Ferricyankalium bringt man 15 bis 20 cc Natronlauge (1 Th. Natronhydrat auf 2 Th. Wasser) und lässt nun die Lösung der arsenigen Säure einfließen. Dies geschieht im äusseren Theil des Entwicklungs-

gefässes. Den Glaszylinder beschickt man mit dem Wasserstoffsuperoxyd und bestimmt nach dem Temperatenausgleich den Rest des noch vorhandenen Ferricyankaliums. 1 Mol. As₂ O₃ braucht zur Oxydation 2 At. Sauerstoff, d. i. 197,68 G.-Th. arsenige Säure 31,96 G.-Th. Sauerstoff. Demnach oxydirt 1,42908 mg Sauerstoff (d. i. 1 cc Sauerstoffgas) 8,850 mg arsenige Säure. Da bei der gasvolumetrischen Bestimmung des Ferricyankaliums nur die eine Hälfte des entwickelten Sauerstoffs auf den Oxydationswerth des Ferricyankaliums zu rechnen ist, weil die andere Hälfte aus dem Wasserstoffsuperoxyd stammt, so entspricht 1 cc Sauerstoff nur 4,425 mg As₂ O₃.

Zieht man demgemäss die Anzahl der nach Oxydation der arsenigen Säure noch gefundenen cc Sauerstoff von der Anzahl ab, welche mit der angewandten Menge Ferricyankalium allein (ohne arsenige Säure) hätten erhalten werden müssen, und multiplicirt man diese Differenz mit 4,425, so erfährt man direct die Menge der arsenigen Säure.

Beispiel: Es wurden abgewogen 2,9447 g reines Ferricyankalium, welche 100 cc Sauerstoff entwickeln würden, in wenig Wasser im Entwicklungsgefäss gelöst und nach Zusatz von 20 cc Natronlauge mit reiner arseniger Säure oxydirt, angewandt 0,300 g As₂ O₃. Bei Barometerstand (auf 0° red.) 716 mm und Temp. 15,4° entwickelten sich 36,9 cc Sauerstoff, reducirt 32,31 cc. 100 — 32,31 = 67,69, also 67,69 × 4,425 = 0,2995 mg As₂ O₃ oder 99,84 Proc. der angewandten Menge.

13. Bestimmung des Antimonoxyds.

In der gleichen Weise, wie die arsenige Säure, werden gasvolumetrisch das Antimonoxyd und seine Salze sowie das Antimontrisulfid bestimmt. Letzteres muss zuvor bis zum Verschwinden des Schwefelwasserstoffgeruches mit concentrirter Salzsäure gekocht werden und man kann, nachdem der ausgeschiedene Schwefel abfiltrirt ist, direct die Lösung des Antimonchlorürs in die stark alkalische Ferricyankaliumlösung einfließen lassen und ohne Weiteres den Rest des Ferricyankaliums gasvolumetrisch bestimmen.

Die Resultate der gasvolumetrischen Antimonoxydbestimmung sind sehr genau und es dürfte diese Methode, die ohne Normallösung ausgeführt werden kann, der Jodmethode künftig vorgezogen werden, weil sie auch rascher und billiger arbeitet.

1 Mol. Antimonoxyd bedarf 2 At. Sauerstoff, um in Antimonsäure überzugehen. Nimmt man das Atomgewicht des Antimons nach Classen (Titrimethoden) zu 120,29

an, so berechnet sich, dass 1 cc Sauerstoff bei unserer Methode 6,4573 mg Antimonoxyd entspricht.

Die Berechnung ist im Übrigen gleich derjenigen der arsenigen Säure.

Beispiel: In 30 cc einer Ferricyankaliumlösung, welche für 1 cc 1,984 cc Sauerstoff entwickelte, liess man eine Lösung von 0,4602 g reinsten weinsauren Antimonylkaliums (Brechweinstein) einfließen. Zuvor war die Ferricyankaliumlösung mit 20 cc Natronlauge 1:2 versetzt worden. Beim Schütteln mit Wasserstoffsuperoxyd entwickelten sich 32,4 cc Sauerstoff (Temp. 16°, B. 722 mm), reduc. 28,47 cc.

Da sich aus obiger Lösung 59,52 cc entwickelt hätten, falls kein Antimonoxyd zugegen gewesen wäre, so sind $59,52 - 28,47 = 31,05$ cc Sauerstoff zur Oxydation verbraucht worden.

$$31,05 \times 6,4573 = 200,5 \text{ mg Sb}_2\text{O}_3.$$

In der angewandten Substanz befinden sich 200 mg. Mithin gab die Analyse 100,27 Proc. von der angewandten Menge Sb_2O_3 an.

14. Bestimmung der schwefligen Säure und der Sulfite.

Wenn man die schweflige Säure in einer Lösung oder ihre Salze auf den Gehalt von SO_2 prüfen will, so verfährt man genau so, wie unter 12 und 13 beschrieben ist. Doch ist es nicht nöthig, das Ferricyankalium so stark alkalisch zu machen. Es genügen stets 5 bis 10 cc der Natronlauge 1:2. Man lässt die zu untersuchende Flüssigkeit in die alkalische Lösung einfließen, welche eine bekannte Menge Ferricyankalium enthält, beschickt den Glaszylinder des Entwicklungsgefässes mit Wasserstoffsuperoxyd und nimmt dann die gasvolumetrische Bestimmung vor. 63,9 G.-Th. Schwefeldioxyd (1 Mol.) bedürfen zur Oxydation 15,96 G.-Th. Sauerstoff (1 At.). Mithin oxydirt 1 cc Sauerstoff 5,7217 mg SO_2 und es zeigt ein Sauerstoffverlust von 1 cc bei der gasvolumetrischen Methode 2,86085 mg SO_2 an.

Die gasvolumetrische Bestimmung der schwefligen Säure liefert stets übereinstimmende Resultate; sie ist entschieden einfacher und zuverlässiger als die Titrirung mit Jod. Es werden im hiesigen Laboratorium genaue Vorschriften ausgearbeitet werden, um dieselbe auch zur Untersuchung der Gase (Röstgase u. dergl.) sowie der Sulfitlaugen möglichst bequem und einfach zu gestalten.

Ausführliche Belege sammt den nöthigen Specialtabellen werden seinerzeit von Herrn Bünthe beigebracht werden, der bereits zahlreiche Analysen über diesen Gegenstand ausgeführt hat.

Mit den im Vorstehenden mitgetheilten Methoden ist die Anwendung des Ferricyan-

kaliums in der gasvolumetrischen Analyse noch nicht erschöpft. Unsere Bemühungen, eine den Ideen von Gentile folgende Methode zur Bestimmung der Zuckerarten aufzustellen, haben nicht den gewünschten Erfolg gehabt; doch wird man versuchen, durch Abänderung der Versuchsbedingungen dem Ziel näher zu kommen.

Ob noch andere unorganische und organische Substanzen sich durch Oxydation mit Ferricyankalium aus dem Sauerstoffdeficit bestimmen lassen und ob nicht auch für verschiedene Metalle, die mit Ferricyankalium unlösliche Verbindungen liefern, neue Bestimmungsmethoden aufzustellen sind, werden gleichfalls weitere Versuche lehren müssen.

Brennstoffe, Feuerungen.

Gaserzeuger. Nach F. E. Ross (Engl. P. 1890 No. 16 846) ist der Generator A (Fig. 45) mit einer Beschickungsöffnung B

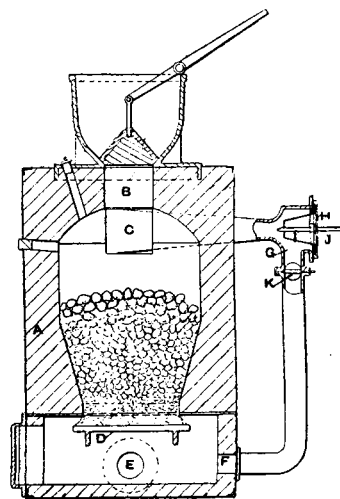


Fig. 45.

für festes und einer seitlichen Öffnung C für gasförmiges Brennmaterial, Luft und Wasserdampf versehen. Ein Rost D bildet den Boden des Generators. Unterhalb des Rostes befindet sich die Hauptaustrittsöffnung E für die erzeugten Gase neben einer kleineren Öffnung F, durch welche ein Theil dieser Gase behufs Verbrennung im oberen Theile des Generators abgesogen werden kann. Der Dampfstrahlapparat G mit Drosselklappe K, Luftregulator H, Düse I und Dampfrohr J, steht mit C, F und bei H mit der äusseren Atmosphäre in Verbindung. Nachdem der Generator mit bituminösem Brennstoffe beschickt und von unten aus in Brand gesetzt