

licher Beachtung des von mir angegebenen Verhaltens beim Wasserzusatze begnügen kann.

Über die Erfahrungen, die ich bei Bestimmung des in Alkohol löslichen noch sammeln, sowie die Resultate, welche ich mit reinen Ölen und bekannten Gemengen von Leinöl mit Mineral- bez. Harzöl erhalten werde, gedenke ich in einem späteren Aufsatze berichten zu können.

Kiel, Untersuchungsamt des Deutschen Malerbundes.

Mittheilungen aus der analytischen Praxis.

Von

Dr. Fr. Scheiding.

1. Apparate. Im Verlauf einer grösseren Arbeit stellte es sich heraus, dass manche Utensilien praktischer eingerichtet sein könnten, weshalb ich einige Mängel hier zur Sprache bringe. Zunächst die Waagen, deren Gehäuse oft zu klein ist. Habe ich irgend ein längeres Rohr zu wägen, so stossst es an die Glaswände; wäre der Glaskasten ein paar Centimeter länger und tiefer, so könnte manches Absorptionsrohr bequemer gewogen werden. An einigen Waagen sind die Balken nur an einem Ende mit der Milligramm-Eintheilung versehen, und das Reitergewicht ist nur an einer Seite zu gebrauchen. Es kommt aber vor, dass man im Voraus weiss, oder es am Ausschlage sieht, dass nur wenige Milligramme an einer grösseren Zahl fehlen; kann dann der Reiter auf die andere Seite hinübergeschoben werden, so ist die Wägung im Augenblick beendigt.

Ferner sind die Gewichtssätze zu den analytischen Waagen unpraktisch eingetheilt, die Sätze mit doppelten 10, 1, 0,1 und 0,01 g-Stücken verlangen oft das Aufsetzen von mehr Gewichtsstücken, sobald das Gewicht annähernd bekannt ist, wie die bei den technischen Präcisions-Gewichten bestehende Eintheilung mit doppelten 20, 2, 0,2 und 0,02 g-Stücken, obwohl bei diesen die gleiche Anzahl im Satz enthalten ist, 49 g verlangen nach alter Weise: 20, 10, 10, 5, 2, 1, 1 g = 7 Stück, nach der vorgeschlagenen 20, 20, 5, 2, 2 g = 5 Stücke.

Auch die bekannte, leicht zu unterscheidende Form der Bruchgramme der technischen Präcisions-Gewichte ist praktischer wie die gleichförmig-quadratische der analytischen. Ist es nicht besonders hell, so muss man Obacht geben, 0,2 nicht mit 0,5 oder 0,1 g oder die entsprechenden Centigramme nicht zu verwechseln, zumal die Zahlen darauf klein sind; bei den Gewichts-

sätzen, deren 0,5 und 0,05 g-Stücke sechseckig, während die zu 0,2 und 0,02 g quadratisch und die zu 0,1 und 0,01 g dreieckig sind, ist eine Verwechslung unmöglich.

Bei den Wäge- oder Filtergläschchen, deren Gewicht ein für alle Male notirt wird, gibt der oft scharfkantige Rand der Stopfen leicht Veranlassung zu Fehlern; früher besaß ich Wägegläschchen mit hohlen, unten geschlossenen Stopfen, bei später bezogenen sind dieselben unten offen und haben geringe Absplitterungen. Ist von einem solchen Stopfen ein Splitterchen abgesprungen, so ist dies oft nicht zu bemerken; solche Gläser muss man vor jedem Gebrauch nachwiegen, ebenso geht es mit den halbrunden gläsernen Abdampf-Schälchen, in denen Extracte gewogen werden. Waren hingegen die Ränder rundgeschmolzen, so würde nicht so leicht etwas abspringen, und wenn dies dennoch geschehen sein sollte, so würde es bemerkt werden.

Pyknometer. Man beobachtet zuweilen, dass die Flüssigkeit nicht bis zur Spalte oder Marke reicht, wenn das Pyknometer zur Wägung fertig ist, deshalb machte ich mir eine Millimetereintheilung am Capillarrohr, bestimmte den Inhalt bis zum obersten und untersten Strich und berechnete danach die Correction für jedes Millimeter unter oder über der Nullmarke.

Trocknen in Wägegläschchen. In den aufrechtstehenden Gläschchen findet nur ein beschränkter Luftwechsel statt, ich lege sie schräg und habe mir dazu ein Stückchen Blech nach beistehender Form gebogen und das höhere Ende halbkreisförmig ausgeschnitten; in diesen Ausschnitt wird das Gläschchen hineingelegt (Fig. 30).

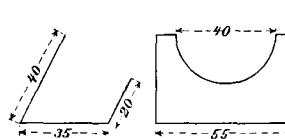


Fig. 30.

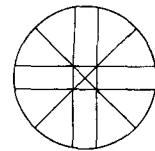


Fig. 31.

Filter für den Soxhlet'schen Extraktionsapparat. Die Firma Carl Schleicher & Schüll in Düren lässt besondere Filter für diesen Apparat herstellen, die ohne Zweifel sehr praktisch sind, ihr Preis ist aber hoch, und sie sind für meine Extraktionsröhren zu gross; ich habe mir schon seit Jahren geeignete Extraktionsfilter aus den gewöhnlichen flachen Filtern hergerichtet, wie folgt. Man mache 4 Kniffe, deren Abstand etwa $\frac{3}{4}$ vom Durchmesser der Röhren betrage, dann 2 Diagonalkniffe und forme vermittels dieser einen hohen Kasten, dessen Tippen in gleicher Richtung umgelegt werden;

drückt man diese an die innere Wandung des Extractionssrohrs, so erhält man eine dicht schliessende Hülse, die zur Extraction von Futtermitteln z. B. nicht besser hergestellt, oftmals verwandt werden kann und nicht mehr kostet wie ein flaches Filter (Fig. 31).

Barometer. Zu den meisten gasvolumetrischen Zwecken kommt es beim Barometerstande auf eine grössere Genauigkeit wie 1 mm nicht an, doch muss Sicherheit gegen grössere Abweichungen vorhanden sein; diese Sicherheit bietet das Aneroidbarometer nicht, dessen Ablesung allerdings sehr einfach ist. Die Ablesung am Heber-Barometer ist umständlich, weil sie oben und unten vorgenommen werden und nach der Addition die Reduction auf 0° erfolgen muss; man kann die Ablesung vereinfachen und die Reduction ersparen, wenn bei 0° aus dem kürzeren Schenkel mittels einer feinen Pipette soviel Quecksilber herausgenommen wird, dass dessen Stand im unteren Schenkel dem im oberen gleich ist. Nun braucht nur der untere Stand abgelesen und mit 2 multipliziert zu werden, und man hat — einerlei, bei welcher Temperatur abgelesen war — stets den auf 0° reducirten Barometerstand; dehnt sich das Quecksilber bei Zimmertemperatur um 2 bis 3 mm aus, so bleibt sein Gewicht dennoch gleich, folglich auch seiu unterer Stand. Dass mit der Multiplication auch der Ablesungsfehler multipliziert wird, ändert am Vortheil nichts, denn bei 2 Ablesungen können sich die Fehler auch addiren, keinenfalls macht man zu den gewöhnlichen Bestimmungen einen zu grossen Fehler.

2. Über Fehler bei der Alkalimetrie. Mehrfach habe ich beobachtet, wie oberflächlich die Alkalimetrie ausgeübt wurde, indem der Gehalt hochprocentiger Schwefelsäure durch Titriren mit Natronlauge, die stundenlang in offener Flasche der Luft ausgesetzt war, ohne zu erhitzen unter Zusatz von Phenolphthalein bestimmt wurde. Es traten daher beständig Differenzen im Säuregehalt ein, die mich zu vielen Versuchen veranlassten, von denen ich nachstehend einige mittheile. Nachdem ich schon früher beobachtet hatte, dass beim Titriren von Kalk unter Zusatz von Phenolphthalein desto mehr Salzsäure verbraucht wurde, je öfter nach beendigter Titration und darauffolgender Erhitzung mit etwas überschüssiger Säure weitertitriert wurde, während das Resultat hätte gleichbleiben müssen, wollte ich untersuchen, ob dieser Mehrverbrauch durch Aufnahme von Alkali aus dem Glase oder durch Verlust von Salzsäure beim Kochen hervorgerufen würde.

In einem Becherglase wurden 25 cc Halbnormal-Schwefelsäure mit 200 cc Wasser zum Sieden erhitzt und darin 10 Minuten lang erhalten, dann mit Phenolphthalein und Natronlauge titriert. Nachdem auf diese Weise die Tittrirung eigentlich beendigt sein musste, wurde mehrere Male mit derselben Säure versetzt, 5 bis 10 Minuten gekocht und jedesmal weiter titriert. Hierbei änderte sich das Resultat stets, wie folgende Zahlen zeigen:

Gesamter Verbrauch	Säure		Lauge	
	Zusatz seit der letzten Neutralisation	Gesamter Verbrauch	Mehr seit der letzten Neutralisation	Insge- sammt mehr
24,85 cc	—	26,25 cc	—	1,4 cc
25,85	1,0 cc	26,7	0,45 cc	0,85
26,8	0,95	27,5	0,8	0,7
27,5	0,7	28,15	0,65	0,65
28,15	0,65	28,7	0,55	0,55
28,8	0,65	29,3	0,6	0,5

Also ein constanter Verlust, den ich mir zunächst durch Aufnahme von Alkali aus dem Glase zu erklären suchte. Ich wiederholte deshalb denselben Versuch in einer Porzellanschale und erhielt genau dasselbe Resultat. Da nun eine Aufnahme von Alkali aus der Schale ausgeschlossen war, so konnte die regelmässige Abnahme des Laugenverbrauchs — und weil eine Verflüchtigung von Schwefelsäure nicht anzunehmen — nur durch die in der Lauge enthaltene Kohlensäure erklärt werden. Ein gleicher Versuch, bei dem in grösserer Verdünnung nur mässig erwärmt wurde, ergab wiederum dieselben Differenzen, wie zu erwarten war. Die Kohlensäure scheint also trotz der Siedhitze noch einige Zeit in der Flüssigkeit zu verbleiben, daher mehr Lauge zur Rothfärbung erforderlich ist. War dies wirklich der Grund, so mussten gleiche Versuche mit Methylorange ein anderes Resultat ergeben. Ich arbeitete nun wie vorstehend und erhielt jedesmal 10 Minuten mässig.

Gesamter Verbrauch	Säure		Lauge	
	Zusatz seit der letzten Neutralisation	Gesamter Verbrauch	Mehr seit der letzten Neutralisation	Insge- sammt mehr
25,2 cc	—	25,55 cc	—	0,35 cc
26,15	0,95 cc	26,50	0,95 cc	0,35
26,4	0,25	26,7	0,2	0,3
27,65	1,25	27,95	1,25	0,3
28,15	0,5	28,45	0,5	0,3
28,5	0,35	28,8	0,35	0,3

Dann wurde jedesmal 10 Minuten tüchtig gekocht:

29,35 cc	0,85 cc	29,65 cc	0,85 cc	0,3 cc
30,35	1,0	30,65	1,0	0,3

Hieraus geht unzweifelhaft hervor, dass nur die Kohlensäure die Differenzen bei den früheren Bestimmungen hervorrief, und es

musste mit Salzsäure dasselbe erhalten werden, falls sich von dieser nichts verflüchtigte. In einer Porzellanschale wurden 25 cc einer Halbnormal-Salzsäure mit etwa 200 cc Wasser 10 Minuten in starkem Sieden erhalten, dann erst die Lauge hinzugesetzt und mit Methylorange wie früher titriert, wobei nach jedem Zusatz frischer Säure 10 bis 15 Minuten tüchtig gekocht wurde; verdampfendes Wasser wurde meist ersetzt, jedoch war die Flüssigkeit ein paar Male bei einem Überschuss von 1 cc Säure auf 80 bis 100 cc eingekocht. Trotzdem hatte sich keine Spur Salzsäure verflüchtigt, denn das Resultat war dem vorigen gleich, wodurch im Gegensatz zu der eingangs erwähnten Titrirung von Kalk mit Salzsäure unter Zusatz von Phenolphthalein wiederum bestätigt wurde, dass nur die in der Lauge enthaltene geringe Menge Kohlensäure die Differenzen bei der Titrirung mit letzterem Indicator verursachte. Alle Titrirungen mit Phenolphthalein sind nur dann richtig, wenn zuletzt mit einem Überschuss von höchstens 0,2 cc Säure 10 Minuten tüchtig gekocht wurde und nur dieser Überschuss zurückzutitriren ist, denn absolut kohlensäurefreie Lauge gibt es nicht.

Als Endpunkt der Titration mit Methylorange nehme ich die Übergangsfarbe zwischen fleischfarbig und gelblich an, wo 1 Tropfen Säure fleischroth und 1 Tropfen Lauge fahl-gelb färbt; man darf weder zu stark noch zu schwach färben und muss durchaus in einer Porzellanschale titriren, in einem auf weisser Unterlage stehenden Becherglase ist der Übergang nicht zu sehen. Geringe Mengen von Kohlensäure schaden, wie gezeigt, in keiner Weise, grössere Mengen hingegen geben der Flüssigkeit einen orangefarbenen Ton und erschweren die Erkennung der Übergangsfarbe, in der Hitze aber wirken sie geradezu zerstörend auf die Reinheit der Farbe, und man thut daher beim Titriren von Carbonaten gut, die grösste Menge Kohlensäure auszukochen, bevor Methylorange zugesetzt wird. Hiervon abgesehen sind die Angaben, Methylorange sei nur für kalte Flüssigkeiten zu verwenden, ungenau; ich titrire heisse Flüssigkeiten, die nur wenig Kohlensäure enthalten, ebenso gut wie kalte. Unter Berücksichtigung des beschriebenen Verhaltens gibt es keinen besseren Indicator wie Methylorange, zumal es keine absolut kohlensäurefreie Laugen gibt; bei der Bestimmung des Ammoniaks ist es allen anderen Indicatoren überlegen. Lackmuslösung, bez. Azolithmin erwiesen sich bei gleichen Versuchen, wie zu erwarten war, in ihrem Verhalten gegen Kohlensäure als in

der Mitte zwischen Phenolphthalein und Methylorange stehend.

3. Beiträge zur Phosphorsäurebestimmung. Im Verlauf mehrerer Jahre hatte ich Gelegenheit, viele Knochenmehlproben zu untersuchen, und machte dabei meist Vergleichsbestimmungen nach den verschiedenen vorgeschlagenen Methoden. Es kam mir dabei nicht darauf an, ob die gewogenen Niederschläge absolut rein waren und ob nicht noch Phosphorsäure in Lösung geblieben war, sondern nur auf die Grösse der Differenzen zwischen den verschiedenen Modificationen. Ich schloss das Knochenmehl sowohl nach den „Bremer Beschlüssen“ (5 g mit 50 cc concentrirter Schwefelsäure und 20 cc Salpetersäure von 1,42) wie nach der meines Wissens zuerst von Lange angegebenen Methode (Chemzg. 1888, 1587) (Schwefelsäure und Kupfersulfat) auf, wobei ich indessen der schnelleren Lösung wegen nur 5 g auf 50 cc Schwefelsäure und 1 g entwässerten Kupfervitriols nahm, und schloss auch mit der gleichen Menge Schwefelsäure und 1 g Quecksilberoxyd auf und verdünnte nachher jedesmal zu 250 cc. Auch hinsichtlich der zur Fällung der Phosphorsäure verwandten Menge, ob 1 g, wie Lange vorschlägt, oder ob 0,5 g, wie sonst üblich, und ebenso ob 100 cc oder nur 50 cc Citratlösung zuzusetzen sind, habe ich eine Reihe von Parallelbestimmungen gemacht, dagegen überall 25 cc Magnesiamischung zur Fällung genommen. In den Fällen, wo 50 cc der sauren Flüssigkeit = 1 g Substanz gefällt werden sollten, habe ich zunächst die Säure zum Theil mit Ammoniak abgestumpft und dann stets 100 cc Citratlösung zugegeben.

Alle diese Parallelbestimmungen haben bei sorgfältiger Ausführung keine nennenswerthen Differenzen ergeben; von wenigen Fällen, in denen Abweichungen bis zu 0,3 Proc. vorkamen, schwankten sie innerhalb eines Zehntelprocentes P_2O_5 . Auch ergaben Controlbestimmungen mit Molybdänsäure befriedigende Resultate, obwohl diese Methode mehr Fehlerquellen einschliesst und durchaus nicht so zuverlässig ist wie ihr Ruf. Warum Lange ein wasserhaltiges Sulfat entwässert und nicht einfach Kupferspäne nimmt, ist mir nicht klar, Mats Weibull (Chemzg. 1894, 31) verwendet Kupferoxyd; mit diesem habe ich ebenfalls gearbeitet, natürlich nur die Hälfte davon genommen.

Bei der Aufschliessung unter Zusatz von Salpetersäure entwickeln sich so massenhaft nitrose Dämpfe, dass in demselben Digestorium keine Aufschliessung mit Phosphorsäure-Schwefelsäure zur Stickstoffbestimmung

vorgenommen werden darf, weil die Gefahr vorliegt, dass dies Säuregemisch nitrose Dämpfe absorbirt. Schon aus diesem Grunde ist die Aufschliessung ohne Salpetersäure zweckmässiger, aber auch weil in rein schwefelsaurer Lösung zugleich der Stickstoff bestimmt werden kann. Dies habe ich durch eine grosse Anzahl von Parallelbestimmungen mit Schwefelsäure-Kupfersulfat und Schwefelsäure-Phosphorsäure bestätigt, bei denen ich stets denselben Stickstoffgehalt im Knochenmehl gefunden habe. Ich setze übrigens die Schwefelsäure in 2 Portionen zu, die zweite erst, nachdem die Verkohlung durch die erste vollendet ist; dadurch ist auch ohne Paraffinzusatz die Gefahr des Überschäumens leicht zu vermeiden; sobald dann der braune Schaum zergangen ist, steigt die Flüssigkeit nicht mehr über.

Einer Anregung von O. Foerster (Chemzg. 1892, 109) folgend, habe ich in einer anderen Reihe von Parallelbestimmungen den Niederschlag von Ammonium-Magnesiumphosphat mit einer Lösung von 50 g Ammonnitrat im Liter 2,5 proc. Ammoniaks ausgewaschen in der Absicht, einen sich leichter weiss brennenden Rückstand zu bekommen, habe aber gefunden, dass man hierdurch leicht etwas zu wenig erhält und den Zweck oft doch nicht erreicht. Dagegen habe ich den Niederschlag zwar wie gewöhnlich mit reiner 2,5 proc. Ammoniakflüssigkeit ausgewaschen, dann aber, nachdem das Filter sammt Inhalt im Platinriegel gänzlich getrocknet war, ein paar cc concentrirter Ammonnitratlösung darauf getropft, dann bei bedecktem Tiegel vorsichtig erhitzt, bis keine Dämpfe mehr entwichen, und hierauf im schrägen gelegten offenen Tiegel stärker erhitzt. Auf diese Weise habe ich jedesmal in relativ kurzer Zeit blendend weisses Magnesiumpyrophosphat erhalten.

Nach der Uran-Methode hatte ich auf keinerlei Art befriedigende Resultate, obwohl ich dies auf einem neuen Wege zu erreichen hoffte. Ich berechnete mir, nachdem der aus Calciumphosphat erhaltene Titer keine übereinstimmenden Zahlen ergab, den Titer aus dem Knochenmehl selbst, deren Phosphorsäure nach gewichtsanalytischen Methoden bestimmt war; kam ich bei einer Reihe von Proben auf einen genügend übereinstimmenden Titer, so konnte ich diesen bei anderen Proben zu Grunde legen. Aber auch diese Abänderung führte nicht zum Ziel, weil die so errechneten Titer zu verschieden waren.

Bestimmung des Volums des Rückstandes im Kolben. Bei Gelegenheit vor-

stehender Arbeiten fiel es mir auf, dass in der Litteratur nirgends das Volum des beim Aufschliessen von Knochenmehl nach den vorigen Methoden verbleibenden Rückstandes berücksichtigt wird. Ich habe deshalb mehrfach den ganzen Rückstand auf einem Filter mit gypshaltigem Wasser einige Male ausgewaschen, getrocknet, dann so viel wie möglich vom Filter geschabt und dessen Volum im Pyknometer bestimmt. Dasselbe betrug bei 5 g Knochenmehl etwa 1,5 cc, einerlei, ob mit Schwefelsäure allein oder im Gemisch mit Salpetersäure aufgeschlossen war. Demgemäss setze ich 1,5 cc Wasser mehr zu und habe gleich eine entsprechende Marke am Halse des Zersetzungskolbens angebracht.

4. Reduction der Eisenoxydsalze durch Zink behufs Titrirung mit Chamäleon. Um mich über die Fehlerquellen und die Grösse der Differenzen zu informiren, löste ich eine grössere Menge Blumendraht, dessen Gewicht, nach Fresenius mit 0,996 multiplizirt, als reines Eisen angenommen wurde, in verdünnter Schwefelsäure auf und oxydirte mit Brom, das dann durch Abdampfen entfernt wurde. Aliquote Theile dieser Lösung wurden zur Reduction genommen; dieselbe geschah stets in einem Kolben mit Stopfen und zweimal gebogenem Glasrohr, das zur Abhaltung der Luft in Wasser tauchte. Der Titer der Chamäleonlösung war auf Oxalsäure gestellt und auf Eisen umgerechnet und auch direct aus Eisendraht erhalten. Als Resultat aus einer grossen Anzahl Bestimmungen fand ich, dass auf 250 cc Flüssigkeit der Eisengehalt nicht über 0,15 g betragen darf, dass hierauf nicht weniger wie 20 g Zink und 30 bis 50 cc concentrirter Schwefelsäure zuzusetzen sind, und dass vor Allem nach Schluss der Reduction, nicht früher wie nach 5 bis 6 Stunden, unter Luftabschluss gekocht werden muss. Nur wenn diese Bedingungen innegehalten sind, ist die Titrirung mit Chamäleon genau, andernfalls können ganz erhebliche Fehler gemacht, es kann sogar fast die doppelte Menge gefunden werden.

Elektrochemie.

Vorrichtung zum Erhitzen von Tiegeln mittels eines elektrischen Lichtbogens von A. Ch. Gerard und E. A. G. Street (D.R.P. No. 78 237). Der Tiegel v (Fig. 32) ist in der Mitte des Ofens mittels