

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1896. Heft 20.

Ein neuer Exsiccator-Aufsatz.

Von

O. Reitmair.

Der Zweck, den Luftwechsel im Exsiccator zu ermöglichen und die eindringende Luft einigermaassen zu trocknen, wird von den gebräuchlichen Exsiccator-Aufsätzen ganz gut erreicht, doch zeigt der Julius'sche Glasperlenaufsatzen den Übelstand, dem Luftwechsel einen zu grossen Widerstand entgegenzusetzen, wodurch bei Dosen-Exsiccatooren häufig der Deckel etwas emporgehoben wird, was ein Verschieben oder gar Herabfallen derselben bewirken kann. Der Mantelröhren-Aufsatz von Schrötter hat die unangenehme Eigenschaft, dass darin die Schwefelsäure häufig zu hoch emporgeschleudert wird und in den Exsiccator hineintropft weshalb der Aufsatzen ein Sicherheitsröhrenchen, unten angehängt trägt, um die verspritzte Schwefelsäure aufzufangen. Ich habe nun an der hiesigen Versuchsstation gemeinsam mit H. Jordan eine Gefässanordnung ausprobirt, welche diese Übelstände nicht zeigt, und nach meiner Zeichnung wurde schliesslich in der Glasbläserei von Paul Haack in Wien (IX, Mariannengasse 2) ein Exsiccator-Aufsatz hergestellt, der seit vorigem Jahre an der k. k. landw. chem. Versuchsstation in Wien allgemein in Gebrauch ist und sich sehr gut bewährt.

Der Apparat besteht aus zwei birnförmigen Gefässen, in deren jedem ein nach unten

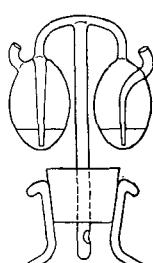


Fig. 185.

verjüngtes Glasröhrenchen eingeschmolzen ist. Das (nahe dem unteren zugeschmolzenen Ende mit einer seitlichen Öffnung versehene) Glasrohr, welches in den Gummistopfen des Exsiccators eingepasst, die Verbindung mit der Aussenluft herstellen soll, trägt die beiden Glasbirnen und communizirt mit beiden. Jede Birne wird für den Gebrauch mit einer geringen Menge concentrirter Schwefelsäure beschickt. Das in der ersten Birne befindliche, in die conc. Schwefelsäure ein-tauchende Glasröhrenchen gestattet der erwärmenen Luft den Austritt, und durch das Röhren-

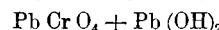
chen des zweiten Gefässes ist beim Erkalten der Exsiccatorluft der Aussenluft das Einströmen gestattet. Beistehende Zeichnung gibt den einfachen Apparat; die Füllung und Reinigung desselben erfolgt sehr bequem, und ist nur zu beachten, dass zur Beschickung recht wenig Schwefelsäure verwendet wird.

Zur Untersuchung von Chromgelb und Chromroth.

Von

H. Amsel.

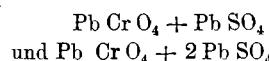
Bei der Untersuchung von Chromgelb = neutralem Bleichromat, $PbCrO_4$, bez. Chromroth = basischem Bleichromat



wird es sich in erster Linie darum handeln neben chromsaurem Blei einen eventuellen Gehalt an Schwerspath, Gyps, Kreide und Baryum-carbonat, in zweiter Linie den an schwefelsaurem Blei festzustellen und quantitativ zu bestimmen. Gerade in neuerer Zeit kommen sehr helle, farbenprächtige Nüancen in den Handel, die nach meinen Untersuchungen bis zu 65 Proc. schwefelsaures Blei enthielten, und die Industrie behauptet, dass ein reines Bleichromat ohne Bleisulfat in diesem hellen, schönen Farbenton nicht zu erzielen ist, was ich schliesslich hier nicht weiter untersuchen will.

Nach Liebig¹⁾ stellt man Chromgelb aus dem Bleisulfat, das in grossen Mengen aus den Kattundruckereien zu erhalten ist, dar, indem man dasselbe mit einer warmen Lösung von gelbem Kaliumchromat behandelt; je nachdem nun grössere oder geringere Mengen des Bleisulfates in Chromat übergeführt werden, sollen mehr oder weniger hellgelbe Farben entstehen.

Thatsache ist denn nun auch, dass nach Habich²⁾ zwei Doppelverbindungen von Chromat mit Sulfat existiren, welche den Formeln



¹⁾ Wagner: Chem. Technologie, 1886 S. 138.

²⁾ Das. S. 139.

entsprechen. Die erstere derselben bildet sich, wenn eine Lösung von Kalumbichromat mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt und mit der Bleilösung gefällt wird; die zweite Verbindung entsteht, wenn der Schwefelsäurezusatz etwa um das Doppelte erhöht wird. Die letztere zeigt das Aufquellen im feuchten Zustande nicht, wie die erste Verbindung, sondern bildet nach dem Trocknen eine feurige, fast schwefelgelbe Farbe von feurigem Bruch.

Der Formel $PbCrO_4 + PbSO_4$ entsprechen nachstehende Werthe:

| | | | | |
|--------------------|-----|---|-----|--|
| $PbCrO_4 + PbSO_4$ | $=$ | $\frac{2PbO}{CrO_3} = \frac{626}{SO_3}$ | $=$ | $\frac{446}{100} = \frac{71,2}{16,0} = \frac{51,6 \text{ Proc. } PbCrO_4}{48,3 \text{ Proc. } PbSO_4}$ |
| | | | | $\frac{80}{12,7} = \frac{626}{99,9}$ |

während die Formel $PbCrO_4 + 2PbSO_4$

| | | | | |
|---------------------|-----|--|-----|--|
| $PbCrO_4 + 2PbSO_4$ | $=$ | $\frac{3PbO}{CrO_3} = \frac{929}{2SO_3}$ | $=$ | $\frac{669}{100} = \frac{72,01}{10,76} = \frac{34,76 \text{ Proc. } PbCrO_4}{65,23 \text{ Proc. } PbSO_4}$ |
| | | | | $\frac{160}{17,22} = \frac{929}{99,99}$ |

gar 65,23 Proc. $PbSO_4$ neben 34,76 Proc. $PbCrO_4$ verlangt.

Da nun Bleichromat sowohl, wie Bleisulfat verhältnissmässig schwer löslich sind, so ist eine Nachweisung dieser neben Schwerspath und Gyps nicht ganz so einfach, was noch mehr erschwert werden kann, wenn diese Farben ausserdem einen Zusatz von kohlensaurem Kalk = Kreide bez. kohlensaurem Baryt = Witherit, die sich qualitativ allerdings sehr leicht zu erkennen geben, erfahren haben.

So sind denn auch zur Untersuchung dieser Farbkörper verschiedene Wege eingeschlagen und empfohlen worden; nach E. Duvillier (Dingl. 209, 315) bringt man 1 Th. des zu prüfenden chromsauren Bleioxydes in einem hinreichend grossen Kochglase mit 2 bis 3 Th. Salpetersäure von 1,420 spec. G., 1 bis 2 Th. destillirtem Wasser und $\frac{1}{4}$ Th. Alkohol zusammen und erwärmt die Mischung gelinde. Die Reaction, welche eintritt, bestehend in der Oxydation des Alkohols durch Chromsäure, ist sehr lebhaft; sobald dieselbe beginnt, muss man die zum Erhitzen dienende Flamme sehr verkleinern; wenn sie nachgelassen hat, erhitzt man, bis die salpetrigen Dämpfe verschwunden sind. Man hat nun in dem Glase eine violette Flüssigkeit, welche salpetersaures Bleioxyd und salpetersaures Chromoxyd enthält, und einen weissen Niederschlag von salpetersaurem Bleioxyd, welches auch schwefelsaures Bleioxyd enthalten kann. Man fügt der Mischung Wasser hinzu und erhitzt sie zum Kochen; wenn kein schwefelsaures Bleioxyd enthalten, löst sich alles auf, im entgegengesetzten Falle bleibt dieses Salz ungelöst

übrig. Verdampft man die Mischung zur Trockne, um die Salpetersäure u. dgl. zu vertreiben, indem man nicht zu stark erhitzt, um eine Zersetzung des salpetersauren Chromoxydes zu verhüten, und nimmt man nachher den Rückstand mit Wasser auf, so erhält man unmittelbar das schwefelsaure Bleioxyd, vorausgesetzt natürlich, dass kein Schwerspath vorhanden war.

Aber auch abgesehen davon, dass diese Methode nur dann Anwendung finden kann, wenn es sich darum handelt, Bleisulfat bei Abwesenheit von Schwerspath nachzuweisen,

| | | | | |
|--------------------|-----|---|-----|---------------------------------------|
| $PbCrO_4 + PbSO_4$ | $=$ | $\frac{2PbO}{CrO_3} = \frac{626}{SO_3}$ | $=$ | $\frac{446}{626} = \frac{71,2}{99,9}$ |
|--------------------|-----|---|-----|---------------------------------------|

so ist dieselbe auch deshalb schon nicht besonders geeignet, als kleinere Mengen, 15 bis 20 Proc., Bleisulfat auf diese Weise sehr leicht von der Salpetersäure in Lösung gehalten werden.

Julius Löwe (Pol. Notizbl. 1873, 369) empfiehlt hingegen, das fein zertheilte Chromgelb mit einer mässig starken, kalten Auflösung von unterschwefliger Natron zu schütteln, wodurch alles schwefelsaure Blei leicht in Lösung geht, während das chromsaure Blei von diesem nicht aufgenommen wird; aus ersterer lässt sich dann das Blei durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium leicht ausfällen und nach den bekannten analytischen Methoden in schwefelsaures Blei zur Wägung überführen.

G. C. Wittstein (Dingl. 210, 280) gibt nun eine Anleitung zur Untersuchung von chromsaurem Blei, die sowohl bei Anwesenheit von Bleisulfat, als auch von schwefelsaurem Baryt, Gyps und Kreide Anwendung finden kann. Zu diesem Zweck kocht er in einer Porzellanschale 1 g der Farbe mit 2 g krystallisirter Soda und 50 g Wasser unter Umrühren und zeitweiligem Ersetzen des verdunsteten Wassers eine halbe Stunde lang, filtrirt, sammelt den Absatz im Filter, wäscht ihn vollständig aus, spült ihn in die Schale zurück, löst ihn mit Unterstützung sehr mässiger Wärme in Essigsäure, fällt aus der vom etwa noch vorhandenen, schwefelsauren Baryt (erster schwefelsaurer Baryt) getrennten Lösung das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff, sammelt das entstandene Schwefelblei auf einem tarirten Filter, trocknet es bei 100°, wägt es und berechnet daraus das ihm entsprechende Bleioxyd. Hierauf fällt

man durch verdünnte Schwefelsäure den Baryt und nach Abscheidung des schwefelsauren Baryts den Kalk durch oxalsaures Ammoniak, während man in der von dem vereinigten Bleioxyd-, Baryt- und Kalkniederschlage getrennten, alkalischen Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure durch Baryumchlorid und hierauf die Chromsäure durch Abstumpfen mit Ammoniak bez. unter nochmaligem Hinzufügen von etwas Baryumchlorid ausfällt.

Bei meinen wiederholten Versuchen, nach dieser Methode zu arbeiten, habe ich fast immer die Schwierigkeit wahrgenommen, dass der beim Behandeln mit Soda hinterbleibende Rückstand trotz genauerer Befolgung der angegebenen Vorschrift stets noch bleichromathaltig befunden wurde, sodass der nach dem Lösen mit Essigsäure hinterbleibende Rückstand von Baryumsulfat nach dem Glühen auch nie rein weiss, sondern gelb gefärbt erschien; andererseits wurden auf diese Weise in einem thatsächlich schwerspathfreien Präparate je nach dem Procentgehalt an Bleichromat ein mehr oder weniger erheblicher, in Essigsäure nicht löslicher Rückstand erhalten, der bei weiterer Untersuchung sich dann auch als ein Gemenge von Bleichromat und wasserfreiem Bleioxyd erweisen konnte. Aber auch die Trennung der Schwefel- und Chromsäure konnte nach obenstehender Methode zu befriedigenden Resultaten nicht führen, da in der Regel der Chromsäuregehalt zu niedrig befunden wurde.

Um nun zahlenmässig meine vorstehenden Ausführungen durch einige Beispiele festzulegen, habe ich mir ein Gemenge von je einem Theile gefällt und bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Bleichromats, Bleisulfats und Baryumsulfats mit je einem Theile Leucin (kryst. Gyps) und Kreide dargestellt und mehrfache Untersuchungen vorgenommen.

Aus 0,969 g vorstehender Chromgelbmischung wurden nach der oben beschriebenen Methode alsdann nachstehende Resultate erhalten:

| | |
|--------------------------------------|------------|
| I. Schwefelsaurer Baryt | 0,207 g |
| II. - - - | Spur |
| III. - - - | 0,467 |
| Chromsaurer Baryt | 0,140 |
| Schwefelsaures Bleioxyd | 0,351 |
| Calciumoxyd | 0,177 |
| ausserdem in besonderen Bestimmungen | |
| Kohlensäure | 8,87 Proc. |
| Wasser | 3,98 - |

Rechnen wir diese procentisch um, indem wir den ganzen ersten schwefelsauren Baryt als Schwerspath, die Chromsäure aus dem Baryumchromat mit Bleioxyd als Bleichromat, den Rest des Bleioxys mit Schwefel-

säure aus dem III. schwefelsauren Baryt als Bleisulfat, den Rest der Schwefelsäure mit Calciumoxyd als Calciumsulfat und den Rest des Calciumoxyds mit der in einer besonders bestimmten Probe gefundenen Menge Kohlensäure als Calciumcarbonat-Kreide in Rechnung stellen; außerdem ist das durch Glühen der Substanz erhaltene Wasser mit dem Calciumsulfat zu vereinigen und als krystallisirter Gyps, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{aq}$ anzuführen. Es sei gleich bemerkt, dass bei richtigem Analysengange der nach der Vereinigung mit Schwefelsäure restirende Kalk mit der besonders gefundenen Kohlensäure sich zu kohlensaurem Kalk ergänzen muss; bei unrichtigen Resultaten wird entweder Kohlensäure oder Ätzkalk im Überschuss erscheinen. Wir erhalten alsdann nach dieser Betrachtung:

| | Gefunden | Berechnet |
|-------------------------------|----------|-----------|
| Schwerspath, Ba SO_4 | 21,36 | 20 |
| Bleichromat, PbCrO_4 | 17,86 | 20 |
| Bleisulfat, Pb SO_4 | 19,56 | 20 |
| Gyps, Ca SO_4 | 19,35 | 15,82 |
| Kreide Ca CO_3 | 18,31 | 20 |
| Wasser | 3,98 | 4,18 |
| | 100,42 | 100,00 |

Ausserdem ist zu bemerken, dass noch 0,8 Proc. Kohlensäure vorhanden waren, welche nicht mehr an Kalk gebunden werden konnten.

Da nun schon bei einem Gehalt von nur 20 Proc. Bleichromat Differenzen von 1,6 Proc. entstanden, so lag ja natürlich der Gedanke nahe, dass etwa bei höher procentischer Zusammensetzung der Verlust an Bleichromat sich noch mehr bemerkbar machen würde. Thatsächlich ist dieses auch der Fall, und will ich noch die Analysen von 3 verschiedenen Proben Chromgelb anführen, welche sämmtlich schwerspathfrei waren, während nach dieser Methode als I. schwefelsaurer Baryt = Schwerspath bis zu 51,3 Proc. gefunden wurden; auch möge man sich die Mühe nicht verdriessen lassen, diese Resultate mit den weiter unten angegebenen einer Vergleichung zu unterziehen.

| Chromgelb No. 801 | in Stücken von Schulz | Chromgelb I. Qual. | Chromgelb II. Qual. |
|---------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | in Pulver von Schulz | in Pulver von Schulz |
| Schwerspath ³⁾ | 51,3 | 44,4 | 4,3 |
| Bleichromat | 47,4 | 6,39 | 4,32 |
| Bleisulfat | 0 | 4,75 | 3,9 |
| Gyps, Ca SO_4 | 0 | 33,35 | 66,64 |
| Wasser | 0 | 10,01 | 17,5 |
| | 98,7 | 98,90 | 96,66 |

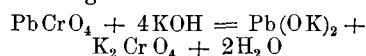
³⁾ d. h. also der nach dem Aufschliessen mit Soda hinterbleibende, in Essigsäure unlösliche Rückstand; die weitere qualitative Untersuchung ergab, dass derselbe weder Baryum noch Schwefelsäure enthielt, sondern nur aus Blei und Chromsäure bestand.

Hierzu sei mir gestattet, gleich noch zu bemerken, dass, wie ich weiter unten zeigen werde, Chromgelb No. 801 nur aus Bleichromat, Chromgelb I und Chromgelb II nur aus Bleichromat und wasserhaltigem Gyps bestand. Würde man sich nun tatsächlich dieser Untersuchungsmethode bedienen, so würde man sich der Gefahr aussetzen müssen, ein reines, nur aus neutralem Bleichromat bestehendes Chromgelb als mit etwa 50 Proc. Schwerspath verfälscht zu be- anstanden.

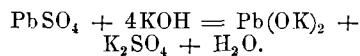
Wenn der erfahrene Analytiker auch sofort erkennen wird, dass der in vorstehenden Fällen erhaltene schwefelsaure Baryt bez. Schwerspath tatsächlich wenigstens kein reiner Schwerspath ist, so muss es doch interessiren, eine andere Methode zu erfahren, um auf jeden Fall und mit Leichtigkeit auch von einem weniger geübten Chemiker feststellen zu lassen, ob die zu untersuchende Probe Schwerspath enthält oder als schwer- spathfrei bezeichnet werden kann.

Aus diesem Grunde habe ich verschiedene Versuche angestellt und schliesslich gefunden, dass Kalilauge ein geeignetes Lösungsmittel für Bleisalze ist; kocht man Bleichromat nur wenige Minuten mit einer hinreichenden Menge Kalilauge, so werden alle Bleisalze unter Bildung von Alkaliplumbit gelöst, Schwerspath dagegen nicht angegriffen.

Die Reaction verläuft gemäss nachstehender Gleichung:



und



Demgemäss lasse ich denn die Untersuchung in der Weise ausführen, dass etwa 0,5 g⁴⁾ (genau abgewogen) Farbe in einem Becherglase mit 10 bis 15 cc 10 prozentiger Kalilauge geschüttelt und schliesslich nach Hinzufügung von 10 cc Wasser 5 bis 10 Minuten lang auf freiem Feuer gekocht werden. Hierdurch gehen sämtliche Bleiverbindungen und auch der schwefelsaure Kalk in Lösung, nur das etwa darin erhaltene Baryumsulfat und Calciumcarbonat bleiben ungelöst zurück. Ohne indess die alkalische Lösung zu filtriren, versetze ich mit conc.

⁴⁾ Man kann auch 1 g Substanz und dann 25 cc Kalilauge nehmen, doch finde ich, dass die Resultate bei Anwendung von nur 0,5 g noch genauer werden; müssen doch schliesslich in dem Chromgelb II. Qual. in Pulver von Schulz bei Anwendung von 1 g Substanz als III. Schwerspath 1,144 g und als Ätzkalk 0,274 g gewogen werden, so dass im letzteren Falle schon ein mehrstündigtes Glühen über dem Gebläse erforderlich ist, um wirklich auch die letzten Reste von Kohlensäure zu entfernen.

Salz- oder Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction, wodurch das Alkaliplumbit in lösliches Bleichlorid bez. Bleinitrat und Kaliumchlorid bez. Kaliumnitrat verwandelt und auch etwa vorhandener kohlensaurer Kalk gelöst wird, kochte nochmals auf, filtrire und wasche mit heissem Wasser den auf dem Filter befindlichen Schwerspath gut aus, der dann getrocknet, geäugt und gewogen werden kann und der nach diesem Untersuchungsgange immer völlig blei- bez. bleichromatfrei befunden werden konnte.

Das salz- bez. salpetersaure Filtrat wird mit kohlensaurem Natron neutralisiert, wodurch Blei und Kalk als Carbonate gefällt werden, während Schwefelsäure und Chromsäure als Alkalosalze in Lösung bleiben; zur vollständigen Oxydation fügt man noch etwas Bromwasser hinzu, erwärmt auf einem mässig kochenden Wasserbade so lange, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Brom riecht und filtrirt die zurückbleibenden Oxyde von dem in Lösung befindlichen Natriumchromat und Natriumsulfat ab.

Die Bestimmung des Chroms erfolgt nun nach der von Classen⁵⁾ angegebenen und von mir etwas modifizierten Weise als Chromoxyd, indem man die mit Chlorwasserstoffsaure angesäuerte Lösung in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft, um das noch vorhandene Brom vollständig auszutreiben. (Ein Theil des Broms wird vom überschüssigen Natriumcarbonat zurückgehalten und erst nach dem Ansäuern wieder freigemacht; es ist daher unbedingt nötig, erst zur Trockne zu dampfen, bevor man zur Reduction schreitet.) Den so erhaltenen Rückstand löst man in etwa 30 cc Wasser auf, gibt noch einige Tropfen Salzsäure hinzu und fügt schliesslich 5 cc Alkohol hinzu, um die Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren. Nachdem die Reduction beendet, d. h. nachdem die Flüssigkeit nicht mehr nach Alkohol riecht, fügt man Ammoniak im Überschuss hinzu und erwärmt noch etwa 10 bis 15 Minuten auf dem Wasserbade; es empfiehlt sich, in der Regel auch noch etwas Wasser hinzuzufügen, da durch das wegen der Reduction nötige längere Erwärmen die Flüssigkeit leicht zu concentrirt wird. Der Niederschlag entsteht nicht sofort, sondern erfolgt erst, wenigstens deutlich wahrnehmbar, nach einiger Zeit. Es hat dies wohl darin seinen Grund, dass einmal der entstehende Niederschlag von Chromoxyd im Überschuss von Ammoniak löslich ist und dass andererseits der anfangs sehr fein ver-

⁵⁾ Classen, Handbuch der quantitativen Analyse.

theilte Niederschlag sich erst durch längeres Erwärmten zu einer blaugrünen Masse zusammenballt und daher besser wahrgenommen wird. Derselbe wird abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel geglättet und gewogen; aus der erhaltenen Menge Chromoxyd, Cr_2O_3 , lässt sich dann leicht der Gehalt an Chromsäure, CrO_3 , berechnen.

Das ammoniakalische Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und alsdann die etwa vorhandene Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt und nach der bekannten analytischen Methode weiter bestimmt. Bemerken möchte ich hierbei, dass ich die Ausfällung der Schwefelsäure mit 5 procentiger kalter Chlorbaryumlösung in der Weise ausführe, dass ich die Schwefelsäure enthaltende salzsäure Lösung zum lebhaften Sieden erhitze und nun tropfenweise aus einer Pipette die Chlorbaryumlösung hinzufüge; bei Innehaltung dieser Vorschrift ist es möglich, den schwefelsauren Baryt sofort abfiltriren zu können, ohne ein trübes Durchfiltriren befürchten zu müssen.

Die auf dem Filter zurückgebliebenen Carbonate von Kalk und Blei bez. Bleisuperoxyd werden in Salzsäure unter Chlorgasentwicklung gelöst und Blei und Kalk nach den bekannten analytischen Methoden ermittelt. Die Fällung von Blei mit Schwefelwasserstoff muss entweder in ganz schwach salzsaurer oder noch besser in essigsaurer Lösung vorgenommen werden, da sonst leicht nicht alles Blei gefällt wird; auch empfiehlt es sich gerade nicht, das Blei als Sulfid zu wägen, sondern der umständlichere Weg als Bleisulfat ist auch hier der weitaus genaueste, ganz abgesehen davon, dass auf diese Weise in dem Filtrat vom Bleisulfat auch eine Prüfung auf Zink vorgenommen werden kann, das in essigsaurer Lösung natürlich mit Schwefelwasserstoff ebenfalls gefällt worden ist. Man kann das Fällen mit Schwefelwasserstoff auch vollständig umgehen, vorausgesetzt, dass die Lösung kein Zink neben Kalk enthält und genügend Brom hinzugesetzt war, so dass alles Bleicarbonat in Bleisuperoxyd übergeführt worden ist.

Man behandelt dann den schwarzen Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, worin Kalk leicht löslich, Bleisuperoxyd aber vollständig unlöslich ist, und bestimmt

das unlösliche Bleisuperoxyd als Bleisulfat durch Auflösen in Salzsäure und Eindampfen der salzsäuren Lösung mit Schwefelsäure oder aber titrimetrisch, indem man das Filter mit dem Bleisuperoxyd in eine Porzellschale legt, mit verdünnter Salpetersäure (etwa 10 cc) übergiesst und nun 20 cc (bei Anwendung von 1 g Substanz 30 cc) $\frac{1}{5}$ N.-Oxalsäure hinzufügt und zum Sieden erhitzt. Nun geht alles Blei unter Oxydation eines Theils der Oxalsäure zu Kohlensäure als Bleinitrat in Lösung, und die nicht verbrauchte Oxalsäure wird mit $\frac{1}{5}$ N.-Chamäleonlösung zurücktitriert.

Von der Differenz entspricht 1 cc $\frac{1}{5}$ N.-Chamäleonlösung genau 20,7 mg Blei bez. 22,3 mg Bleioxoxyd.

Auf diese Weise wurden zunächst in der selbst angefertigten Mischung in mehrfacher Analyse nachstehende Werthe ermittelt:

| | I. aus 0,92 g | II. aus 0,497 g |
|---------------------------------------|------------------|--------------------|
| Unlösliches (Schwerspath) | 0,182 | 0,098 |
| Chromoxyd (Cr_2O_3) | 0,044 | 0,024 |
| Baryumsulfat (für Schwefelsäure) | 0,400 | 0,212 |
| Bleisulfat | 0,358 | 0,191 |
| Calciumoxyd | 0,166 | 0,0896 |

ausserdem in besonderen Bestimmungen

8,87 Proc. Kohlensäure und
3,89 - Wasser

Oder wenn wir diese Zahlen nun ähnlich procentisch umrechnen, wie oben bei der Wittstein'schen Methode, so erhalten wir Resultate, welche mit der berechneten Menge sehr wohl übereinstimmen:

| | I. bei Anwendung von 1 g Substanz | II. bei Anwendung von 0,5 g | Berechnet |
|-------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------|
| Schwerspath, BaSO_4 | 19,78 | 19,91 | 20 |
| Bleichromat, PbCrO_4 | 20,16 | 19,70 | 20 |
| Bleisulfat, PbSO_4 | 20,13 | 19,91 | 20 |
| Gyps, CaSO_4 | 16,33 | 16,32 | 15,82 |
| Kreide, CaCO_3 | 20,16 | 20,19 | 20 |
| Wasser | 3,89 | 3,89 | 4,18 |
| | 100,45 | 99,92 | |

Auch in den schwerspathsfreien 3 Proben, in denen nach der Wittstein'schen Methode bis zu 51,3 Proc. Schwerspath ermittelt wurden, liessen sich ohne Schwierigkeit nach meiner Methode stets annähernd übereinstimmende Resultate erzielen; des besseren Vergleichs wegen gebe ich die nach der W.'schen Methode erhaltenen Zahlen hier nochmals mit den meinigen an:

| | Chromgelb No. 801 | | Chromgelb I. Qualität in Stücken von Schulz | | Chromgelb II. Qualität in Pulver von Schulz | |
|-------------------------------------|-------------------|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|
| | nach Amsel | nach Wittstein | nach Amsel | nach Wittstein | nach Amsel | nach Wittstein |
| Unlösliches (Schwerspath) | 0 | 51,3 | 0 | 44,4 | 0 | 4,3 |
| Bleichromat | 100,2 | 47,4 | 51,78 | 6,39 | 15,11 | 4,32 |
| Bleisulfat | 0 | 0 | 0 | 4,75 | 0 | 3,9 |
| Gyps, CaSO_4 | 0 | 0 | 38,00 | 33,35 | 67,72 | 66,64 |
| Wasser | 0 | 0 | 10,01 | 10,01 | 17,5 | 17,5 |
| | 100,2 | 98,7 | 99,79 | 98,90 | 100,33 | 96,56 |

Wenn nun auch die Ausführung nach meiner Methode thatssächlich etwas zeitraubender und umständlicher ist, so kann andererseits doch schliesslich nur die Zuverlässigkeit bez. der erhaltenen Resultate den Ausschlag geben.

Gelingt es nach meiner Methode, wie ich glaube bewiesen zu haben, kleinere oder auch grössere Mengen Schwerspath mit Leichtigkeit und absolut sicher quantitativ zu ermitteln, und muss andererseits die Wittstein'sche Methode auch bei reinen Proben zu ganz falschen Schlüssen führen (50 Proc. Schwerspath bei thatssächlich schwerspathfreien Proben), so dürfte es immerhin als ein Fortschritt zu betrachten sein, wenn wir in der vorstehend beschriebenen Methode einen sicheren Weg geführt werden. Es ist ja natürlich nicht ausgeschlossen, dass wir, wenn nur erst einmal die Aufmerksamkeit auf dieses Gebiet der Untersuchungen gelenkt ist, event. auch zu einfacheren Wegen unsere Zuflucht nehmen können, aber niemals auf Kosten der Zuverlässigkeit. Bemerkt sei gleich noch, dass durch Vergrösserung der Soda menge günstigere Resultate sich nicht erzielen liessen.

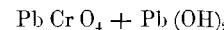
Zum Schluss führe ich noch einige Untersuchungsresultate verschiedener Chromgelbs an, die nach der von mir angeführten Methode untersucht worden sind:

| | No. 779 | No. 800 | No. 801 | No. 804 | No. 806 | No. x ⁶⁾ | No. x y ⁷⁾ |
|----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------------------|--------------------------|
| Schwerspath. | — | — | — | — | — | 24,86 | 50,3 |
| Bleichromat. | 58,6 | 75,8 | 100,1 | 61,6 | 25,9 | 74,9 | 50,51 |
| Bleisulfat . . | 41,4 | 24,4 | — | — | — | — | — |
| Calciumsulfat | — | — | — | 28 | 57 | — | — |
| Wasser . . . | — | — | — | 10,1 | 16,9 | — | — |

Ganz dieselben Vorgänge werden nöthig sein, wenn wir statt eines Chromgelbs ein Chromroth — ein basisches Bleichromat — zu untersuchen haben.

Um wenigstens ein Beispiel hierfür anzuführen, habe ich ein Chromroth von J. D. Flügger, Kiel sowohl nach der Wittstein'schen Methode, als auch nach der oben auseinandergesetzten untersucht, deren Analysenresultate ich hier folgen lasse. Alles Nähere ist aus der Zusammenstellung leicht ersichtlich; selbstverständlich muss die gefundene Menge Chromsäure bez. Chromoxyd nicht auf neutrales Bleichromat, $Pb Cr O_4$, sondern auf das basische Salz $Pb Cr O_4 + Pb(OH)_2$ umgerechnet werden. Ausserdem dürfte das

technische Product wohl nicht immer genau der Formel



entsprechen, sondern, wie auch vielleicht schon aus der folgenden Analyse 101,2 Proc. ersichtlich ist, leicht einen geringen Überschuss von $Pb Cr O_4$ ergeben.

| | Chromroth Flügger nach Wittstein | Amsel |
|-----------------------------|--|-----------------|
| Unlösliches (Schwerspath) | 43,7 Proc. | 0 |
| Schwefelsäure, SO_3 | 1,56 | 1,6 |
| Chromsäure, CrO_3 | 3,23 | $Cr_2 O_3$ 12,9 |
| Bleioxyd | 46,42 | 79 |
| | oder zusammengezogen nach Wittstein Amsel | |
| Unlösliches | 43,7 Proc. | 0 |
| Bleisulfat | 5,95 | 6,1 |
| Basisch chromsaur. Bleioxyd | 18,21 | 95,1 |
| Bleihydroxyd | 29,18 | 0 |
| | 97,04 | 101,2 |

Schliesslich möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass der vorgeschriebene, etwas langwierige, aber auch unter allen Umständen zuverlässigste Weg wohl nur dann betreten zu werden braucht, wenn thatssächlich kein reines Präparat vorliegt, was durch eine vorherige qualitative Prüfung natürlich festzustellen ist. Kreide und Gyps lassen sich sehr leicht nach der bekannten analytischen Methode nachweisen; ein Schwerspathgehalt ist leicht an dem weissen Rückstand zu erkennen, der durch Kochen einer kleinen Probe mit Kalilauge hinterbleibt, und der durch eine Flammenreaction noch weiter bestätigt werden kann. Auch auf schwefelsaures Blei lässt sich bei Abwesenheit von Gyps leicht nach Wittstein's Methode qualitativ prüfen, da, wenn auch vielleicht nicht alles Bleisulfat, so aber doch der grösste Theil desselben mit Soda umgesetzt wird.

Auch glaube ich, dass die Praxis sich wohl damit begnügen kann, ein Chromgelb bez. Chromroth, in welchem durch qualitative Reactionen das Fehlen von Schwerspath, Gyps, Kreide, Bleisulfat u. s. w. ermittelt worden ist und nur das Vorhandensein von Blei und Chromsäure bestätigt worden ist, auch ohne eine quantitative Bestimmung von Blei und Chrom als technisch rein zu bezeichnen; ja ich glaube auch sogar, dass in einem bleisulfathaltigen Präparat, wenn einmal wegen des Bleisulfates eine Beanstandung nicht vorgenommen werden soll, die quantitative Ermittlung desselben im Allgemeinen für die Praxis wohl unterbleiben kann.

Kiel, Untersuchungsamt des
Deutschen Maler-Bundes.

⁶⁾ Mischung von 75 Proc. No. 801 und 25 Proc. Schwerspath

⁷⁾ Mischung von 50 Proc. No. 801 und 50 Proc. Schwerspath.