Anhang.

A. Quantitative Übungen.[1])

1. Bestimmung des Kristallwassers im Gips, Kupfervitriol, Baryumchlorid, Manganochlorid, gelbem Blutlaugensalz, Bittersalz. Man wäge ca. 20 g der lufttrocknen Kristalle in einem gewogenen Porzellantiegel von 6 cm oberem Durchmesser ab und erhitze, indem man den Tiegel mit aufgelegtem Deckel etwa 3 cm über eine 2 cm hohe Bunsenflamme stellt, bis zur Gewichtskonstanz (ungefähr $^1/_2$ Stunde). Bei Kupfervitriol und Bittersalz steigere man zuletzt die Temperatur etwas, doch darf der Boden des Tiegels nicht rotglühend werden. — Bei Kristallsoda, Glaubersalz (beide in ganz frischen Kristallen), Natriumacetat erhitze man ohne Deckel längere Zeit vorsichtig auf dem Wasserbade oder Sandbade und dann erst auf freiem Feuer mit dem Deckel wie vorher.

Anm. Aus dem Gewichtsverlust der Substanz ist zu berechnen, wieviel Molekel Kristallwasser auf eine Molekel des wasserfreien Salzes kommen, und schließlich ist der aus den Versuchszahlen berechnete Wassergehalt mit dem aus der Formel berechneten theoretischen Wert in Prozenten zu vergleichen und so der Versuchsfehler festzustellen.

Beispiel: Tiegel und Gips wog	55,70 g
Tiegel allein wog	35,49 g
Nach dem Glühen wog Tiegel + gebranntem Gips .	51,45 g
Daher ungebrannter Gips ($CaSO_4 \cdot xH_2O$) . . .	20,21 g
gebrannter Gips ($CaSO_4$)	15,96 g
Glühverlust (H_2O)	4,25 g

Aus der Proportion: $\frac{CaSO_4}{xH_2O} = \frac{136}{x \cdot 18} = \frac{15,96}{4,65}$

berechnet sich $x = 2,01$; der Gips hat also zwei Molekel Kristallwasser.

Aus der Formel $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ berechnen sich 20,93 % H_2O
Der Versuch ergab 21,03 % „
Versuchsfehler + 0,1 %

2. Stelle in derselben Weise, wie bei der Kristallsoda, durch Glühen im Porzellantiegel folgende Salze dar: Aus **Natrium-** und **Kaliumbikarbonat** die normalen Salze, aus **Natriumphosphat** (in frischen Kristallen) und dem lufttrocknen gefällten **Magnesiumammoniumphosphat** (siehe S. 56) die Pyrophosphate, aus

[1]) Zu den folgenden Arbeiten, die z. T. neben den qualitativ-analytischen Übungen von den Schülern angestellt werden, benutze man eine Wage, die bei 200 g Belastung noch 1 cg anzeigt, am besten mit dg-Reiter; daher ist meist mit Substanzmengen von 10—30 g zu arbeiten.

dem primären **Kaliumphosphat** und dem **Phosphorsalz** die Metaphosphate. — Für die beiden letzteren Versuche benutze man einen Platintiegel.

3. Wieviel Prozent **gebrannten Kalk** erhält man durch Glühen von Marmor? Man glühe 10—12 g Marmor in erbsengroßen Stücken in einem Platintiegel im Hempelschen oder Rößlerschen Gasofen $^1/_2$ bis eine Stunde lang.

4. Wieviel **Kochsalz** erhält man aus Kristallsoda? Man löse etwa 25 g der frischen Kristalle in einem $^1/_4$ l-Kolben, setze allmählich Salzsäure bis zur sauren Reaktion hinzu, erhitze zum Kochen, bringe die Lösung schließlich in einer gewogenen Porzellanschale (8 cm Durchmesser) auf dem Wasserbade zur Trockne und wäge die Schale mit dem Rückstand. — Ebenso bestimme man, wieviel Nitrat man aus Kristallsoda, wieviel Chlorid man aus essigsaurem Natrium erhält. — Sehr gut eignet sich als Ausgangspunkt reines Kalium- und Natriumbikarbonat. — Benutze dasselbe Verfahren zur Bestimmung des Gehalts von Natron- und Kalilauge und des Ammoniaks, indem diese mit Salzsäure oder Salpetersäure neutralisiert werden, ferner der Salzsäure, die mit Ammoniak zu versetzen ist. — Stelle ebenso die Nitrate von Baryum aus Baryumkarbonat, von Blei aus dem Metall und dem Oxyd, von Silber aus dem Metall dar, indem diese in etwas mehr als der berechneten Menge Salpetersäure gelöst werden; ferner Sublimat und Kupferchlorid aus den Metallen und Königswasser, Calciumacetat aus Marmor und Essigsäure.

Anm. Beim Auflösen des Marmors in Essigsäure bleibt häufig ein beträchtlicher Rückstand von Calcium-Magnesiumkarbonat (Dolomit) oder von Silikaten, die auf gewogenem Filter abfiltriert, und deren Gewicht, nachdem es durch Wägen mit dem getrockneten Filter bestimmt ist, von dem des angewandten Marmors abzuziehen ist.

5. Oxydation von Zinn, Kupfer, Zink und Eisen. Man übergieße etwa 10 g der Metalle in einem Erlenmeyerkolben von 250 ccm Inhalt mit der berechneten Menge Salpetersäure (sp. Gew. 1,2), bringe den ganzen Inhalt nach beendeter Reaktion in eine gewogene Porzellanschale von ca. 10 cm Durchmesser, verdampfe darin zuerst auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitze dann im Abzuge vorsichtig auf dem Sandbade oder auf dem Gasofen, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen. Nach dem Abkühlen wird die Schale mit den Oxyden gewogen. — Unter Berücksichtigung ihrer Wertigkeit ist das Atomgewicht der Metalle bezogen auf $O = 16$ zu berechnen.

6. Reduktion des Kupferoxyds durch Wasserstoff. Statt des gewöhnlich gebrauchten Roseschen Tiegels nimmt man besser ein kurzes 20 cm langes und innen 8 mm weites Rohr von schwer

schmelzbarem Glase, wiegt dasselbe ohne und mit dem geglühten Kupferoxyd (etwa 8 g), das sich zwischen zwei Asbestpfropfen befindet, und leitet dann das durch Silbernitrat gewaschene und durch Schwefelsäure getrocknete Wasserstoffgas darüber während das Rohr unter dem Kupferoxyd durch einen Flachbrenner erhitzt wird. Noch instruktiver ist es, wenn man das gebildete Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohre auffängt, da man dann zugleich die Zusammensetzung des Wassers erhält. — In derselben Weise reduziere man Eisenoxyd, Nickeloxydul, Cuprooxyd.

7. Fällung von Chlorsilber. Man löse etwa 6 g Kochsalz oder reines Steinsalz in einem 15 cm hohen Becherglase in 200 ccm Wasser, füge einige Tropfen Salpetersäure hinzu, erwärme zum Sieden und setze dann unter Umrühren etwas mehr als die berechnete Menge Silbernitrat hinzu, die man vorher in einem Becherglase in 100 ccm heißem Wasser gelöst hatte. Man lasse absitzen, überzeuge sich durch einen Tropfen Silbernitrat von der Vollständigkeit der Fällung, filtriere dann durch ein gewogenes Filter von 15 cm Durchmesser, wasche gut aus (Probe?), lasse den Niederschlag erst im Trichter bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei 100° (auf dem Filter in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade) bis zur Gewichtskonstanz trocknen und wäge den Niederschlag mit dem Filter. Aus dem so bestimmten Gewicht des Chlorsilbers berechne man den Chlorgehalt des Steinsalzes und vergleiche diesen Wert mit dem theoretischen.

Anm. Wenn man aus dem Filtrat und den Waschwässern durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das überschüssige Silber als Sulfid ausfällt und die von diesem abfiltrierte Lösung eindampft, erhält man schließlich den ganzen Natriumgehalt des Steinsalzes als Natriumnitrat.

Ebenso bestimme man Chlor, Brom und Jod in Chlor-, Brom- und Jodkalium oder in anderen Chloriden und Bromiden, z. B. in selbst dargestelltem Kupferchlorid, Eisenchlorür, Baryumchlorid, Manganochlorid, Sublimat. Ferner bestimme man auch das Silber in Legierungen und Erzen durch Fällen der heißen salpetersauren Lösung mit heißer Salzsäure.

Anm. Eine größere Menge (20—30 g) des so angesammelten reinen Chlorsilbers benutze man zur quantitativen Darstellung von Silbernitrat. Man bringe es in einen gewogenen Porzellantiegel, erhitze es darin bis grade zum Schmelzen, wäge es genau, gieße ein wenig verdünnte Salzsäure darauf und stelle eine kleine Stange Zink hinein. Nach mehrstündiger Einwirkung nimmt man das Zink heraus, gießt das Zinkchlorid von dem reduzierten Silber ab, wäscht dieses durch Dekantieren mit sehr verdünnter Salzsäure, zuletzt mit dest. Wasser vollständig aus, bringt das sich leicht vom Tiegel lösende Silber in einen Kolben und verfährt wie bei 4. Bleibt bei dem Auflösen in Salpetersäure ein Rückstand (Chlorsilber), so ist dieses auf einem gewogenen Filter abzufiltrieren und seine Menge von der des ursprünglichen Chlorsilbers abzuziehen.

7a. Fällung von Metallen. In die Lösungen von Silbernitrat, Kupfersulfat oder -chlorid, Bleinitrat oder -acetat, Zinnsalz, die 6—10 g der Metalle enthalten, wird eine Stange Zink (ca. 20 g) mit ein paar Tropfen Salzsäure gebracht. Nach einigen Tagen wird nach Entfernung des überschüssigen Zinks das ausgefällte Metall auf ein gewogenes Filter gebracht, mit sehr verdünnter Salzsäure (prüfe das Waschwasser mit Ammoniak und Schwefelammonium auf Zink), zuletzt mit Alkohol gewaschen und schnell getrocknet und gewogen.

8. Fällung von Baryumsulfat aus Sulfaten. Etwa 15—20 g der Sulfate werden in Wasser gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und zum Kochen erhitzt. Dann wird nur wenig mehr als die berechnete Menge Baryumchlorid in einem Becherglase in heißem Wasser gelöst und diese Lösung langsam an einem Glasstabe in die erste heiße Lösung hineingegossen. Man lasse den Niederschlag sich setzen, dekantiere, gieße wieder heißes Wasser auf und bringe den Niederschlag auf ein gewogenes, dichtes Filter, wo er mit heißem Wasser völlig ausgewaschen wird, bis das Filtrat nicht mehr mit Silbernitrat reagiert. Trocknen und Wägen geschieht wie bei 7. — Ebenso fälle man Baryum aus gelösten Baryumverbindungen mit der entsprechenden Menge heißer verdünnter Schwefelsäure.

9. Fällung von Bleisulfat. 12—15 g Bleinitrat oder -acetat werden in 200 ccm Wasser gelöst, und nach und nach ein gleiches Volumen verdünnter Schwefelsäure (1 Volumen Schwefelsäure und 6 Volumen Wasser) unter gutem Umrühren in der Kälte hinzugegossen. Man läßt absitzen, dekantiert, bringt den Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht mit einer einprozentigen Schwefelsäure und zuletzt mit einer Mischung von 3 Vol. Wasser und 1 Vol. Alkohol (96 %) bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure, trocknet und wägt wie beim Chlorsilber. — Ebenso stelle man Bleisulfat her aus metallischem Blei oder einer Bleilegierung, indem man diese zuerst in der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure löst.

10. Fällung von Ammoniummagnesiumphosphat. 15 g Bittersalz werden in 300 ccm Wasser gelöst und etwas Salmiaklösung und Ammoniak hinzugegeben. Entsteht durch Ammoniak ein Niederschlag, so wird dieser durch mehr Salmiak wieder gelöst. Dann wird in der Kälte unter Umrühren (dabei die Wände nicht berühren!) allmählich etwas mehr als die berechnete Menge Natriumphosphat ($Na_2HPO_4 \cdot 12HO$) hinzugegeben, das man vorher in 100 ccm Wasser unter Zusatz von 50 ccm Ammoniak gelöst hatte. Nach 24 stündigem Stehen bringt man den Nieder-

schlag auf ein gewogenes Filter, wäscht mit verdünntem Ammoniak (1 Vol. 10 %iges Ammoniak auf 4 Vol. Wasser) vollständig aus und trocknet bei gewöhnlicher Temperatur. Der lufttrockene Niederschlag hat die Zusammensetzung $MgAmPO_4 \cdot 6H_2O$ (siehe S. 53, 2). — Umgekehrt fällt man aus einem löslichen Phosphat (z. B. $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, KH_2PO_4 oder $NaAmHPO_4 \cdot 4H_2O$) durch Zusatz von Magnesiumsalz in geringem Überschuß bei Gegenwart von Salmiak und Ammoniak die gesamte Phosphorsäure aus. Man benutzt zur Fällung eine Lösung, die in 100 ccm 10 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (oder 12 g Bittersalz), 20 g Salmiak und 40 ccm 10 %iges Ammoniak enthält, und verfährt im übrigen wie vorher.

11. Darstellung der Karbonate von Calcium, Baryum, Strontium. Die salzsauren oder salpetersauren Lösungen von Calcium (Baryum und Strontium) werden mit Ammoniak neutralisiert, dann mit einer Mischung von Ammoniak und Ammoniumkarbonat versetzt, so lange noch ein Niederschlag erfolgt; nach längerem Stehen an einem warmen Orte wird der Niederschlag auf ein gewogenes Filter gebracht, mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen und an der Luft, zuletzt bei 100° getrocknet.

12. Darstellung von Calciumoxalat. Die Lösung des Kalksalzes (z. B. einer gewogenen Menge Kalkspat in Salzsäure) wird mit Ammoniak neutralisiert, zum Sieden erhitzt und mit einer heißen Lösung von Ammoniumoxalat ($Am_2C_2O_4 \cdot H_2O$) versetzt, solange noch ein Niederschlag erfolgt; nach 24 Stunden dekantiert man, gießt wieder heißes Wasser auf und sammelt den Niederschlag auf gewogenem Filter; er zeigt so nach vollständigem Auswaschen und Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $CaC_2O_4 \cdot H_2O$.

13. Darstellung von Cuprooxyd. 30 g Kupfervitriol werden in 300 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 10 g Stärkezucker (oder Invertzucker) versetzt und zur heißen Mischung unter Umrühren eine heiße Lösung von 20 g Natriumhydroxyd gegeben. Es bildet sich erst ein grüner, dann gelber Niederschlag (CuOH), der bei weiterem Erhitzen in das rote Cuprooxyd übergeht. Dieses wird nach dem Absetzen dekantiert, auf ein gewogenes Filter gebracht, mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

14. Darstellung der Sulfide von Quecksilber, Silber und Cadmium. 20 g Sublimat, in 300 ccm warmem Wasser gelöst, werden mit mehr als der berechneten Menge von farblosem Ammoniumhydrosulfid einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert. Der sich schnell absetzende Niederschlag wird auf ein gewogenes Filter gebracht, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. —

Cadmium- und Silbersalze werden erst mit Ammoniak im Überschuß und dann in der Kälte mit farblosem Schwefelammonium versetzt; sonst wie vorher.

In ähnlicher Weise lassen sich noch eine Menge Darstellungen angeben, bei welchen die quantitativen Verhältnisse leicht beobachtet werden können, z. B. Bleijodid aus Bleiacetat und Jodkalium, Bleichromat aus Bleiacetat oder -nitrat und Kaliumdichromat, Silberphosphat aus Silbernitrat und sekundärem Natriumphosphat ($6\ AgNO_3$ und $3\ Na_2HPO_4 \cdot 12\ aq$), Silber- und Quecksilberoxyd durch Fällung der neutralen Salze mit kohlensäurefreier Kalilauge (letztere Fällung ist nicht ganz vollständig). Auch leichtere Trennungsaufgaben sind auszuführen, z. B.: Wieviel Bleisuperoxid erhält man aus ca. 30 g Mennige mit Salpetersäure und wieviel Bleinitrat beim Eindampfen des Filtrats? Wieviel Zinndioxyd und Bleinitrat erhält man aus Weichlot und wieviel Chlorsilber und Kupferoxyd (oder Kupfer) aus Werksilber? Wieviel Calciumoxalat und Magnesiumammoniumphosphat erhält man aus Dolomit, wieviel SiO_2 und NaCl aus Wasserglas?

15. Litergewicht des Sauerstoffs. Ein schwer schmelzbares Glühröhrchen von 15 cm Länge und 10 mm äußerem Durchmesser wird mit einem kleinen Pfropfen Asbest genau gewogen (a); dann bringt man ungefähr 1,3 g Kaliumchlorat und weiter oben den Asbestpfropfen in das Röhrchen und wiegt wieder genau (b). Darauf wird das Röhrchen in einen Halter eingespannt und durch einen engen Schlauch mit einem engen Gasentwicklungsrohr verbunden, das in einer pneumatischen Wanne unter ein Meßrohr von 400 ccm oder einen umgekehrten $^1/_2$ l-Mischzylinder taucht. Wenn nach dem vorsichtigen Erhitzen des Kaliumchlorats kein Sauerstoff mehr entweicht, wird das Gasentwicklungsrohr aus dem Wasser genommen, das Volumen des Sauerstoffs, seine Temperatur, der Barometerstand, die Höhe der absperrenden Wassersäule, die Tension des Wasserdampfs verzeichnet und daraus sein Volumen bei 0^0 und 760 mm berechnet (V_0). Zuletzt wägt man das Glühröhrchen (c); dann ist b—c das Gewicht dieses Volumens, woraus das Litergewicht berechnet wird. — Sehr gut läßt sich der Versuch mit der Darstellung größerer Mengen Sauerstoff verbinden Man vermische ca. 30 g $KClO_3$ mit 8 g trocknem Braunstein, schütte das Gemisch in einen Rundkolben von 100 ccm Inhalt, bringe in dessen Hals einen losen Asbestpfropfen, versehe ihn mit einem kurzen weiten Ableitungsrohr und leite das beim Erhitzen auf einem Drahtnetz sich entwickelnde Gas durch einen weiten Schlauch in einen großen ca. 10 l fassenden, eingeteilten Gasbehälter. Ist die Gasentwicklung zu stark, so ist die Flamme auf kurze Zeit zu entfernen. Die

Differenz der Gewichte des Kolbens vor und nach dem Erhitzen gibt das Gewicht des gemessenen Sauerstoffs an.

Anm. Bei Anwendung geringerer Mengen von Kaliumchlorat (0,3 g), die auf der chemischen Wage genau abzuwiegen sind, erhält man mit einem Nitrometer von 100 ccm Inhalt schneller genaue Resultate.

16. Wieviel ccm Wasserstoff erhält man mit bestimmten Mengen Magnesium, Zink, Aluminium, Eisen. Man bringt die nötige Menge verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in einen Erlenmeyer-Kolben von 100 ccm, der mit einem Gummistöpsel und Gasableitungsrohr versehen ist. Am inneren Ende des letzteren ist ein Platindraht angeschmolzen, so daß man die Metalle daran aufhängen und bei einer bestimmten Neigung in die Säure fallen lassen kann. Findet die Reaktion unter beträchtlicher Erwärmung statt, so muß zuletzt ein Ausgleich der Temperaturen im Zersetzungs- und Meßgefäß möglich sein. Dies ist leicht, wenn das Gas oben in die Meßröhre (Nitrometer, Meßglocke) eintritt; wenn es von unten aufsteigt, so kann man auf das Ende des Einleitungsrohres einen Schlauch oder eine Glasröhre befestigen, deren Mündungen zum Schluß in das Gasvolumen tauchen und die vor dem Ablesen entfernt werden. Hat man eine Meßröhre von 400 ccm, so nehme man nicht mehr als 0,4 g Magnesium, 0,3 Aluminium, 1,1 g Zink, 0,9 g Eisen. Von Magnesiumband, dünnem Eisen-, Aluminium- und Zinkdraht kann man ein größeres Stück auswägen, seine Länge bestimmen und für jeden Versuch ein entsprechend langes Stück nehmen. — Calciummetall, Natriumamalgam, Eisenpulver, Zinkstaub, Calciumcarbid (für Acetylen) werden mittels einer kleinen Papierdüte oder eines Glaseimerchens aufgehängt.

16a. Um **Kohlendioxyd** (aus Karbonaten mit Säuren) volumetrisch zu bestimmen, kann man sich desselben Verfahrens bedienen, nur muß man das Gas von oben in eine mit Niveaugefäß versehene Meßflasche einleiten, nachdem auf das Sperrwasser eine Schicht Paraffinöl gebracht ist.

Anm. Leichter bestimmt man die Menge des entweichenden CO_2 durch den Gewichtsverlust des Entwicklungsapparates. Das gewogene Karbonat wird in einen breiten Erlenmeyer-Kolben von 150 ccm gebracht, durch einen ca. 50 ccm Säure fassenden Tropftrichter die Säure allmählich hinzugetropft und das entweichende CO_2 durch ein schräg aufwärts gerichtetes Chlorcalciumrohr getrocknet. Zuletzt wird die Flüssigkeit in dem Kolben durch eine ganz kleine Flamme bis nahe zum Sieden erwärmt und etwas Luft durch den Apparat gesaugt. — In demselben Apparat kann man den Gehalt einer Braunsteinprobe bestimmen. Man bringt in den trockenen Kolben den fein gepulverten genau abgewogenen Braunstein (ungefähr 5 g) und dazu 8 g Oxalsäure; dann füllt man den Trichter mit 50 ccm einer 15%igen Schwefelsäure, bestimmt das Gewicht des Apparates und läßt die Säure langsam auf das Gemenge tropfen.[1])

[1]) Das in der 13. Auflage angegebene Verfahren bedingt einen geringen Verlust an CO_2.

17. Der Sauerstoffgehalt der Luft läßt sich am einfachsten mit dem Nitrometer bestimmen. Man versetze eine Lösung von Pyrogallussäure (1 : 3) mit dem 6 fachen Vol. einer konz. Kalilauge (1 : 1), lasse diese Mischung langsam in das abgemessene Luftvolumen tropfen und verdränge zuletzt die Lauge durch dest. Wasser. — Ebenso messe man den Sauerstoff in elektrolytisch entwickeltem Knallgas, im technischen Sauerstoff, in der Wasserluft, in der Atemluft, nachdem zuvor nötigenfalls das Kohlendioxyd durch ein paar Tropfen Kalilauge beseitigt ist.

18. Kohlendioxyd in Gasgemischen wird ebenfalls im Nitrometer durch Absorption mit konz. Kalilauge bestimmt. Wieviel Kohlendioxyd und -monoxyd ist in dem Gasgemisch, welches beim Erwärmen von kristallisierter Oxalsäure mit konz. Schwefelsäure erhalten wird?

19. Wieviel Stickoxyd erhält man aus einem Nitrat durch Reduktion mit Ferrochlorid und Salzsäure? Ein Erlenmeyer-Kolben von 150 ccm ist mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr versehen, das in eine mit 10 %iger ausgekochter Natronlauge gefüllte größere Glasschale taucht. In den Kolben werden durch den Tropftrichter ca. 70 ccm konz. stark salzsaure Ferrochloridlösung gebracht, dann bei geschlossenem Trichter zu lebhaftem Sieden erhitzt, so daß durch den Wasserdampf alle Luft aus dem Apparat ausgetrieben wird. Darauf werden durch den Trichter 10 ccm einer entsprechenden Nitratlösung (z. B. 4 g KNO_3 zu 100 ccm gelöst) zu dem Ferrochlorid fließen gelassen, zweimal mit je 5 ccm Salzsäure (1,12) nachgespült und bei geschlossenem Trichter so lange gekocht, als noch Blasen von NO in das schon vorher übergeschobene, ebenfalls mit Natronlauge gefüllte Meßrohr von 100 ccm aufsteigen. Ist das nicht mehr der Fall, so wird das Gasentwicklungsrohr aus der Natronlauge genommen, die Flamme entfernt, das Meßrohr in einen Zylinder mit reinem Wasser gebracht und das Volumen des Stickoxyds nebst Temperatur und Barometerstand nach einiger Zeit abgelesen.

20. Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer. Es ist empfehlenswert eine größere Birne von 100 ccm Inhalt zu wählen. Mit Chloroform (0,24 g) und Benzol (0,16 g), die auf der chemischen Wage genau abgewogen werden, erhält man in Wasserdampf leicht gut stimmende Resultate. Man kann sich kleine Glasröhrchen herrichten, die bis zu einer eingeritzten Marke eine bestimmte Menge dieser Flüssigkeiten fassen und die während der Vorbereitungen mit einem Korkstopfen verschlossen sind, nachher aber offen in die erhitzte Birne geworfen werden.

B. Maßanalyse.[1])

21. $^1/_2$ Normaloxalsäure. Es wird eine viertel Grammolekel von reiner kristallisierter Oxalsäure $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ in den Litermeßkolben gebracht, in ca. $^3/_4$ Liter dest. Wasser gelöst und nach dem Umschütteln die Lösung bis zur Marke aufgefüllt und wieder geschüttelt. — Es empfiehlt sich bei allen Säuren und Laugen mit $^1/_2$ N.- oder $^1/_{10}$ N.-Lösungen zu arbeiten.

22. $^1/_2$ Normalkalilauge. Etwa 35 g reines Kaliumhydroxyd, das gegen 15 % Wasser enthält, wird in einem Mischzylinder mit dest. Wasser zu 1 Liter gelöst, die Lösung mit 10 g frisch gelöschtem Kalk (aus gebranntem Marmor) mehrmals tüchtig geschüttelt und 24 Stunden zum Absitzen stehen gelassen. Die klare, wenig stärker als $^1/_2$ normale Lauge wird in einen $^1/_2$ Literkolben bis zur Marke abgegossen oder hineinfiltriert; davon werden mit einer Pipette 25 ccm in ein Becherglas zu verdünnter Lackmuslösung gebracht und mit der $^1/_2$ N.-Oxalsäure bis zur Rotfärbung titriert. Werden hierzu z. B. 26,13 ccm gebraucht, so müssen zu den zurückgebliebenen 475 ccm der Lauge noch $19 \cdot 1{,}13 = 21{,}47$ ccm dest. Wasser aus einer Bürette hinzugegeben werden, um nach dem Umschütteln eine $^1/_2$ N.-Kalilauge zu erhalten.

23. $^1/_2$ Normalammoniak und **$^1/_2$ Normalsäuren.** Man bestimme aus dem Prozentgehalt an NH_3, der nach dem spez. Gewicht in der Tabelle gefunden wird, die Menge Ammoniaklösung, die eine halbe Grammolekel NH_3 enthält, gebe etwas mehr als die berechnete Menge in einen Litermeßkolben, fülle mit dest. Wasser bis zur Marke auf und korrigiere durch Titrieren mit $^1/_2$ N.-Oxalsäure wie vorher. Genau ebenso verfahre man mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, indem man zur Korrektur mit $^1/_2$ Normalkalilauge oder $^1/_2$ N.-Ammoniak titriert.

Man benutzt die $^1/_2$ Normalsäuren zum Titrieren von Kali- und Natronlauge, von Ammoniak, von Kalk- und Barytwasser und den entsprechenden Karbonaten, auch von Wasserglas, Seife und von kristallisiertem Borax, der ebenso wie die wasserfreie Soda eine gute Kontrolle für die richtige Einstellung der Normalsäuren erlaubt. Mit den Normallaugen mißt man außer den oben erwähnten Säuren auch noch Ameisensäure, Essigsäure, Weinsäure; ebenso saures Kalium- und Natriumsulfat, saures Kalium-

---

[1]) Über die notwendige, aber doch kaum im Laboratoriumsunterricht vorzunehmende Prüfung der Meßgeräte vgl. u. a. J. Wagner, Allgemeine Fehlerquellen der Maßanalyse. Leipzig 1898.

oxalat, Weinstein u. a. Sind die zu untersuchenden Säuren und Laugen sehr konzentriert, so bringe man 5—10 ccm davon in einen 100—200 ccm Meßkolben, fülle bis zur Marke auf und nehme nach dem Umschütteln von der so verdünnten Lösung 10—25 ccm zu einer Untersuchung. Von Kalkwasser nehme man 100 ccm. Aus einigen neutralen Salzen $CuCl_2$, $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $HgCl_2$ kann die Säure durch H_2S freigemacht und nach dem Filtrieren des Sulfids durch N.-Lauge bestimmt werden. Bei anderen kann durch überschüssige titrierte Lauge oder Karbonat das Metall gefällt und der Überschuß mit N.-Säure zurücktitriert werden. Lehrreich ist es, bei umkehrbaren Prozessen (Wirkung von H_2S auf neutrales $ZnSO_4$, Bildung von Aethylacetat aus $C_2H_4O_2$ und Alkohol) den Verlauf der Reaktion durch Titrieren der freien Säuren zu verfolgen.

Von den vielen Indikatoren für Neutralisationsanalysen sollen nur folgende erwähnt werden:

Lackmus ist in allen Fällen zu gebrauchen. Entsteht bei der Reaktion Kohlensäure, so muß sie durch Kochen der Lösung entfernt werden. Zweckmäßig gibt man einen geringen Überschuß von N.-Säuren dazu, der darauf durch Normalkalilauge wieder zurückgemessen wird.

Phenolphthalein, eine schwache Säure, wird von Säuren entfärbt von einer Spur Alkali tief rot gefärbt; es darf bei Gegenwart von Ammoniak nicht gebraucht werden und verhält sich gegen Kohlensäure wie der Lackmusfarbstoff. Von der Vorratslösung, die 1 % Farbstoff in starkem Alkohol enthält, nehme man jedesmal einige Tropfen.

Methylorange, eine schwache Base, deren wäßrige Lösung (0,5 g im Liter) von Alkalien gelb, von Säuren rot gefärbt wird. Da Kohlensäure auf dasselbe nicht einwirkt, kann es direkt beim Titrieren von Soda und Pottasche benutzt werden.

24. $^1/_{10}$ N.-Kaliumpermanganat. Zwei Molekel $KMnO_4$ geben in wäßriger saurer Lösung unter Entfärbung leicht 5 Atome Sauerstoff an oxydierbare Substanzen ab (Gleichung!). Berechne die Menge $KMnO_4$, die zur Oxydation eines Grammatom Wasserstoff nötig ist, also einem Grammatom Cl, Br, J oder $^1/_2$ Grammatom O äquivalent ist. Da das Kaliumpermanganat in großer Reinheit zu Gebote steht, genügt es, von den lufttrocknen Kristallen ein Zehntel der berechneten Menge in einem Literkolben wie bei 21 (S. 59) zu lösen.

a) Reines Ferrosulfat oder Ferroammoniumsulfat (10—15 g genau gewogen) werden unter Zusatz von 5 ccm 30 %iger Schwefelsäure im $^1/_4$ Literkolben gelöst und davon nach dem Auf-

füllen und Umschütteln 10—20 ccm mit der Pipette in ein Becherglas zu 50 ccm dest. Wasser gegeben; nach Zusatz von 10 ccm 30 %iger Schwefelsäure wird mit der Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung titriert. — Berechne den Eisengehalt aus den Formeln der gegebenen Substanzen und aus den Versuchszahlen.

b) Dünner Eisendraht (von 0,2 mm Stärke) wird mit Filtrierpapier abgerieben, ca. 0,1 g auf der chemischen Wage genau gewogen (statt dessen auch eine gemessene Länge von 400—500 mm genommen), im Erlenmeyer-Kölbchen mit aufgelegtem Uhrglas unter Erwärmen in 10—20 ccm 30 %iger Schwefelsäure gelöst. Nach beendeter Lösung wird eine Federmesserspitze voll von Natriumbikarbonat hinzugefügt, die Lösung bedeckt erkalten gelassen und mit der Permanganatlösung titriert.

c) Oxalsäure (oder Oxalate). 20 ccm ihrer $^1/_{10}$ N.-Lösung werden in ein Becherglas zu 50 ccm Wasser gebracht, 10 ccm 30 %iger Schwefelsäure hinzugegeben und nach Erwärmen auf 50° die Permanganatlösung bis zur Rotfärbung hinzugetröpfelt. Die ersten Tropfen werden langsam entfärbt; umschütteln!

d) Kalium- oder Natriumnitrit. Man löst etwa 5 g derselben in einem $^1/_2$ Litermeßkolben, bringt 10 ccm davon in ein Becherglas zu 200 ccm Wasser mit 5 ccm 30 %iger Schwefelsäure und titriert mit dem Permanganat in der Kälte; zuletzt ist mehr Schwefelsäure zuzusetzen. Wieviel % der reinen Nitrite enthalten die Salze?

e) Wasserstoffsuperoxyd. Man nehme 10 ccm der 3 %igen käuflichen Lösung, verdünne in einem Meßkolben auf 100 ccm und nehme von dieser verdünnten Lösung 10 ccm zu einer Probe. Wieviel % H_2O_2 enthält die Lösung?

f) Spateisenstein. Etwa 6 g des feingepulverten Minerals werden in einem Erlenmeyer-Kolben wie bei b in 50 ccm 30 %iger Schwefelsäure gelöst; dann auf $^1/_2$ l verdünnen und von dieser Lösung 20 oder 25 ccm mit 10 ccm derselben Schwefelsäure zu einer Probe nehmen. Wieviel % Eisen enthält das Erz?

g) Brauneisenstein (6 g) wird in 50 ccm Salzsäure gelöst. Von der auf $^1/_2$ l verdünnten Lösung werden je 20 ccm mit überschüssigem Zinkstaub zu Ferrochlorid reduziert, nach dem Filtrieren und Auswaschen mit 10 ccm 30 %iger Schwefelsäure und, wie immer bei Gegenwart von Salzsäure, mit 5 ccm einer gesättigten Manganosulfatlösung versetzt und titriert. Wieviel % Eisen enthält das Erz?

h) Braunsteinprobe. Eine genau gewogene Menge feingepulverter Braunstein wird mit einer überschüssigen, gemessenen Lösung von Ferrosulfat von bekanntem Gehalt (siehe a) und mit Schwefelsäure versetzt und der Überschuß des Ferrosulfats mit n/10 Permanganat titriert. Wieviel % MnO_2 enthält das Erz?

25. 1/10 N.-Jodlösung. Man bringt 1/10 Grammatom = 12,697 g reines Jod in einen Literkolben, gibt 25 g Jodkalium und 800 ccm Wasser dazu, läßt gut verschlossen unter öfterem Umschütteln bis zur völligen Lösung stehen und füllt dann bis zur Marke auf. Mit dieser Lösung werden titriert:

a) SO_2, Na_2SO_3, $NaHSO_3$, As_2O_3, alle in alkalischer Lösung, indem bestimmte Mengen in einer Lösung von Natriumbikarbonat aufgelöst werden.

b) $SnCl_2$ in salzsaurer Lösung.

c) $Na_2S_2O_3$ Natriumthiosulfat am besten in neutraler Lösung.

Arsentrioxyd und auch reine Kristalle von Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ lassen sich gut zur Herstellung von N.-Lösungen verwenden. Wieviel Gramm der beiden Substanzen gehören zu 1 Liter 1/10 N.-Lösung?

26. 1/10 N.-Thiosulfatlösung. Sie wird nach wochenlangem Stehen zersetzt und muß mit Jodlösung berichtigt oder besser neu hergestellt werden. Man titriert mit ihr:

a) Jodtinktur und Jodkalium-Jodlösung,

besonders aber dasjenige Jod, das durch äquivalente Mengen von Chlor aus einer überschüssigen Jodkaliumlösung in Freiheit gesetzt wird, wodurch also auch ein Maß für das freie Chlor gegeben ist. Man benutzt eine Jodkaliumlösung, die ungefähr 35 g Jodkalium im Liter enthält. Je 20—30 ccm davon werden in ein Becherglas oder besser in eine Stöpselflasche gebracht, einige ccm Salzsäure (1,12) hinzugegeben und dazu die genau gemessenen Mengen folgender Substanzen (b—d);

b) Chlorwasser, je nach der Konzentration 5—25 ccm.

c) Chlorkalk; 10 g werden in einer Reibschale mit Wasser verrieben, in einen 1/2 Literkolben gespült und von der trüben bis zur Marke aufgefüllten Lösung 5—25 ccm genommen. Wieviel Prozent wirksames Chlor sind im Chlorkalk?

d) Kaliumpermanganat und Kaliumdichromat, je 20 ccm einer 1/10 N.-Lösung. Wieviel ccm der 1/10 N.-Thiosulfatlösung sind erforderlich, wenn der Titer genau ist?

e) Braunstein (ebenso andere Superoxyde). Etwa 0,2 g des feinen Pulvers werden in einem Kölbchen mit 20 ccm konz. Salzsäure übergossen und das beim Kochen entwickelte Chlor durch

ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr in eine Freseniussche Vorlage geleitet, die mit 30 ccm der Jodkaliumlösung gefüllt ist. Das Rohr tauche nicht in die Jodkaliumlösung ein!

f) Bestimmung des Jods im Kaliumjodid und in anderen Jodiden. 10 ccm einer bekannten, z. B. der unter a) erwähnten Jodkaliumlösung werden mit ca. 10 g Eisenchlorid wie bei e in einem Kölbchen erhitzt und das entstehende mit den Wasserdämpfen überdestillierende Jod (Gleichung?) in einer Freseniusschen Vorlage in 30—50 ccm Jodkaliumlösung aufgefangen und mit $n/_{10}$ Thiosulfat titriert. Bromide und Chloride werden bei gleicher Behandlung mit Eisenchlorid nicht zersetzt.

g) Schwefelwasserstoff. Bestimmte Mengen von Schwefelwasserstoffwasser werden zu überschüssiger $n/_{10}$ Jodlösung gebracht, der Rest der Jodlösung mit Thiosulfat zurücktitriert.

h) Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs nach L. W. Winkler. Man löst 40 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ zu 100 ccm und 8 g NaOH mit 2 g KJ zu 20 ccm. — Das zu untersuchende Wasser, z. B. mit reiner Luft geschütteltes, also mit Luft gesättigtes destilliertes Wasser wird in eine ca. 250 ccm fassende Flasche mit Glasstöpsel gebracht, so daß keine Luftblasen abgesperrt werden. Das Gewicht des Wassers wird durch Wägung der Flasche vor und nach der Füllung bestimmt. Dann läßt man durch eine Pipette 2 ccm der jodkaliumhaltigen Natronlauge und durch eine zweite Pipette 2 ccm der Manganlösung auf den Boden der Flasche fließen, verschließt diese vorsichtig, wendet sie mehrfach um, wartet bis sich der Niederschlag gesetzt hat, fügt dann in derselben Weise 3 ccm Salzsäure (1,18) hinzu und verschließt wiederum. Nach dem Umwenden löst sich der Niederschlag, und die gelbe jodhaltige Lösung wird mit $n/_{100}$ Thiosulfat (100 ccm $n/_{10}$ Lösung auf 1 l aufgefüllt) titriert. — Es entspricht 1 ccm $n/_{100}$ Thiosulfat 0,0558 ccm Sauerstoff i. N. — Gleichungen!

27. $^1/_{10}$ N.-Silbernitrat und $^1/_{10}$ N.-Chlornatrium. Man löse $^1/_{10}$ Grammolekel der reinen Salze in je einem Literkolben und fülle bis zur Marke auf. — Eine angemessene Menge der nötigenfalls verdünnten Lösungen der zu untersuchenden Chloride wird in ein Stöpselglas gebracht, mit Salpetersäure angesäuert und aus einer Bürette 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung hinzugesetzt. Hat sich nach heftigem Schütteln der zugestöpselten und auf dem Wasserbade erwärmten Flasche der Niederschlag zusammengeballt und die überstehende Flüssigkeit geklärt, so wird ein zweiter Kubikzentimeter der Silberlösung hinzugesetzt und damit fortgefahren, bis der nte Kubikzentimeter keinen Niederschlag

von Chlorsilber mehr hervorruft. — In derselben Weise werden in einer neuen Probe die Zehntel des (n—1) ten Kubikzentimeters bestimmt, nachdem die n—2 ccm mit einem Male zugegeben worden waren. — Löse etwa 3 g Werksilber oder eine Silbermünze in Salpetersäure, bringe von der auf 250 ccm verdünnten Lösung 20 ccm in die Stöpselflasche und setze wie vorher $^1/_{10}$ N.-Chlornatrium hinzu. — Schneller als die eben beschriebene Gay-Lussacsche Methode führt die Vollhardtsche Methode der Silberbestimmung zum Ziel, bei welcher das Silber aus salpetersaurer Lösung mit $^1/_{10}$ N.-Rhodanammonium ausgefällt wird unter Verwendung von Eisenalaun als Indikator.

Bei vielen Arbeiten im Schullaboratorium wird es schwer sein, eine genaue quantitative Kontrolle durchzuführen. Aber auch in solchen Fällen, z. B. bei Darstellungen von Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak, Chlor, Schwefeldioxyd, Soda (nach Leblanc und Solvay), ist es möglich, durch messende Versuche einen Überblick über die Ausbeute der Reaktion zu bekommen. Dies gilt auch von organischen Arbeiten, von denen folgende als geeignet erwähnt werden mögen:[1]) Alkoholbestimmung in Wein oder Bier, Darstellung von Athylalkohol aus Zucker oder Stärke, Essigäther, Essigsäure, Acetamid, Formaldehyd, Acetaldehyd, Jodoform, Ameisensäure, Amylacetat, Seife aus Palmöl, Oxalsäure aus Zucker oder Stärke mit Salpetersäure, rotes Blutlaugensalz aus dem gelben mit Hilfe der berechneten Mengen von Salzsäure und Kaliumpermanganat, Kaliumsulfocyanat, Harnstoff, Brombenzol, Sulfobenzol, Mono- und Dinitrobenzol, Pikrinsäure, Anilin, Cellulosedinitrat und -trinitrat, Phenolschmelze, Alizarinschmelze, Indigoküpe.

[1]) Vgl. Rüdorffs Grundriß der Chemie 16. Aufl. (II. Teil: organische Chemie.)