

Flüssigkeit haben wir also eigentlich nur 299,771 CC., und davon ist der dritte Theil 99,923. So viel hätten wir herauspipettiren müssen; wir haben aber 100 CC. herausgenommen, also 0,077 CC. zu viel. Man sieht, dass dies eine verschwindend kleine Grösse ist, die allerdings durch den Gang der Analyse dreimal genommen wird. Wollte man sich von diesem Fehler ganz frei machen, so müsste man von dem Niederschlag in das 300 CC. Glas abfiltriren und dasselbe dann anfüllen, oder die ganze Menge in ein beliebiges Glas filtriren, mit möglichst wenig destillirtem Wasser aussüssen, und dann das Ganze mit Silberlösung abmessen. Zur Probe wurden 3 mal 1,08 Gran von einem englischen Schilling abgewogen, in Salpetersäure gelöst, jedes Glas mit 100 CC. Zehent-Kochsalzlösung versetzt, dann mit kohlensaurem Natron kochend gefällt. Die erste Portion wurde ohne Filtration zu 150 CC. verdünnt und 50 CC. davon herausgenommen und mit Zehent-Silberlösung gemessen. Es wurden jedesmal 2,8 CC. davon gebraucht, im Ganzen also 8,4 CC. Zehent-Silberlösung. Diese von 100 abgezogen, geben 91,6 Procent = 916 Tausendtel Silber.

Die zweite Portion wurde ganz filtrirt, und dabei 8,4 CC. Silberlösung im Ganzen verbraucht. Das macht ebenfalls 916 Tausendtel Silber. Die dritte Portion wurde ebenfalls ganz filtrirt und gebrauchte 8,25 CC. Silberlösung. Das giebt 917,5 Tausendtel.

Sechstes Capitel.

Ammoniak, Kali, Natron, kohlensaures Ammoniak, kohlensaures Kali, kohlensaures Natron, kohlensaurer Kalk, kohlensaurer Baryt, Kohlensäure, Stickstoff etc., sämmtlich durch Silber zu bestimmen.

1 CC. Zehent-Silberlösung =  $\frac{1}{10000}$  Atom jedes der obengenannten Körper.

Die Leichtigkeit und Schärfe, mit welcher das Chlor unter Zuziehung des chromsauren Kalis bestimmt werden kann, erlaubt davon eine ausgedehnte Anwendung zu machen. Alle Verbindungen, welche in neutrale Chlorverbindungen verwandelt werden können, lassen sich auf diesem Wege mit grosser Schärfe analysiren. Indem man in einer neutralen Chlorverbindung das Chlor selbst bestimmt, hat man auch die Basis mit gleicher Schärfe bestimmt. Die Verwandlung der Oxyde und kohlensauren Salze in eine neutrale Chlorverbindung ist eine leichte und sichere Arbeit.

1) Reines Ammoniak wird mit Salzsäure schwach übersättigt, in einer Porzellanschale ohne zu kochen zur Trockne eingedampft, und bei etwa 200° C. unter Umrühren mit einem Pistill vollständig ausgetrocknet. Man setzt chromsaures Kali zu und bestimmt den Chlorgehalt durch Zehent-Silberlösung. Aus Ammoniakverbindungen wird es durch Destillation getrennt, in Salzsäure verdichtet und wie oben behandelt.

2) Stickstoffbestimmung. Man leitet das durch Einwirkung von Natron-Kalk auf stickstoffhaltige organische Körper entwickelte Ammoniak in verdünnte Salzsäure und verfährt wie bei Nr. 1. Diese Bestimmung ist ungleich schärfer als die alkalimetrische, welche gerade bei Ammoniak am wenigsten gut ist.

3) Kohlensaures Kali und Natron werden, wenn sie Chlor enthalten, erst allein mit chromsaurem Kali versetzt, und das Chlor bestimmt; dann werden sie mit Salzsäure, unter Vermeidung einer jeden Verspritzung durch Auflegen concaver Glasschalen, übersättigt, zur Trockne gebracht und in offener Schale ohne zu kochen eingedampft und getrocknet; dann das Chlor bestimmt.

4) Kochsalz und kohlensaures Natron in Mineralwässern können nach Nr. 3 zusammen bestimmt werden. Erst bestimmt man in dem eingedampften Mineralwasser das Chlor allein, dann nach Verwandlung des kohlensauren Natrons in Chlornatrium das Chlor von beiden. Durch Abzug erhält man das Chlor, welches dem kohlensauren Natron entspricht. Die CC. Zehent-Silberlösung mit 0,0053 multiplicirt, geben das kohlensaure Natron in Grammen.

5) Kohlensaures Ammoniak.

a. Das Ammoniak. Wie in Nr. 1 durch Verwandlung in Chlorammonium.

b. Die Kohlensäure. Man fällt mit Chlorbaryum und Ammoniak, wodurch man die Kohlensäure als neutralen kohlensauren Baryt erhält. Dieser wird mit heissem Wasser ausgewaschen, auf dem Filtrum mit einem Uhrglase bedeckt, mit reiner Salzsäure übergossen und in eine Porzellanschale einlaufen gelassen und nachgespült. Die salzsaure Barytlösung wird zur Trockne gebracht, in Wasser gelöst und mit neutralem chromsaurem Kali vollkommen gefällt, bis die überstehende Flüssigkeit schwach gelblich erscheint. Im Filtrat ist alles Chlor mit etwas chromsaurem Kali enthalten. Man bestimmt das Chlor durch Silberlösung.

6) Kohlensäure. Man leitet die entwickelte Kohlensäure in Chlorbaryum-Ammoniak oder Baryt-Kali, kocht das Gemenge, scheidet den kohlensauren Baryt ab, und bestimmt seinen Barytgehalt wie in Nr. 5 b, indem man in Chlorbaryum verwandelt, mit chromsaurem Kali fällt, filtrirt, auswäscht und im Filtrat das Chlor bestimmt.

7) Freie und gebundene Kohlensäure der Mineralwässer.

a. Man fällt eine Pipette voll Mineralwasser, 150 bis 200 CC., mit Chlorbaryum-Ammoniak oder Baryt-Kali, kocht und bestimmt den ge-

fällten kohlen-sauren Baryt wie in Nr. 5 b. Man erhält den ganzen Gehalt an Kohlensäure.

b. Man dampft dieselbe Menge des Mineralwassers zur Trockne ein, fällt mit Chlorbaryum allein, und bestimmt den gefällten kohlen-sauren Baryt wie in Nr. 5 b. Man erhält die gebundene Kohlensäure.

8) Kohlensaurer Kalk, Baryt und Strontian. Man löst in reiner Salzsäure auf, verdampft zur Trockne, löst, fällt vollständig mit chromsaurem Kali und einem kleinen Ueberschuss, filtrirt und bestimmt den Chlorgehalt im Filtrat.

9) Pflanzensaure Alkalien und Erden werden durch Glühen zerstört, die Kohle mit Salzsäure heiss behandelt, filtrirt, das Filtrat eingedampft und das Chlor in bekannter Weise bestimmt.

10) Chlorsaures Kali. Wenn es ein Chlormetall enthält, so kann dies allein vorher bestimmt werden. In jedem Falle werden die chlorsauren Salze durch Glühen in Chlormetalle verwandelt und dann das Chlor bestimmt. Wenn das Salz kein Chlor als Chlormetall, und keine oxydirende Chlorsauerstoff-Verbindung, durch Jodkalium und Stärke zu finden, enthielte, so könnte das Chlor nur als Chlorsäure oder Ueberchlorsäure vorhanden gewesen sein. Beide lassen sich durch anderweitige Reactionen unterscheiden, namentlich sind die überchlorsauren dadurch ausgezeichnet, dass sie mit Schwefelsäure oder Salzsäure keine gelbe Färbung hervorbringen.

11) Brom und Jod in Verbindung, bromsaure und jodsaure Salze.

Brom und Jodmetalle werden unter denselben Erscheinungen wie Chlormetalle zersetzt. Wegen der gelben Farbe des Jodsilbers ist hier die Erscheinung etwas weniger deutlich.

Brom- und Jodmetalle mit Salzsäure zur Trockenheit abgedampft, geben Chlormetalle mit einem äquivalenten Chlorgehalt, der sich leicht bestimmen lässt.

Bromsaure und jodsaure Salze geglüht, geben Brom- und Jodmetalle. Bromsaure und jodsaure Salze mit starker Salzsäure zur Trockenheit gebracht, geben Chlormetalle von äquivalentem Chlorgehalt.

12) Salpetersaure Salze, neutral und chlorfrei, mit starker Salzsäure zur Trockne eingedampft, geben Chlormetalle, deren Chlorgehalt bestimmt wird.

13) Alkaligehalt in Mineralien. Man schliesst das Pulver des Minerals mit irgend einem alkalifreien Stoffe auf, z. B. den von Smith angegebenen Gemengen auf 1 Thl. Mineralpulver, 1 Thl. Flussspath, 4 bis 5 Thle. gefälltem kohlen-sauren Kalk; oder: 5 bis 6 Thle. kohlen-saurem Kalk und  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Thle. Salmiak; oder 3 bis 4 Thle. kohlen-saurem Baryt und 2 Thle. Chlorbarium.

Die Zusätze des Flusspaths, Salmiaks und Chlorbariums dienen nur dazu, die Gemenge schmelzbarer zu machen. Die geschmolzenen

Massen werden mit verdünnter Salzsäure erwärmt und zur Trockne gebracht, in Wasser aufgenommen und ein etwaiger Gehalt an Bittererde durch Barytwasser gefällt, vollständig aufgelöst und filtrirt, um den Bittererde-Niederschlag zu entfernen, das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, filtrirt zur Trockne abgedampft und durch Glühen in einem bedeckten Platin- oder Porzellantiegel der Salmiak verflüchtigt. Man bestimmt nun das Gewicht des ganzen Restes von Chlormetall mit dem Tiegel oder nach vorher genommener Tara des Tiegels. Man löst in Wasser auf, setzt etwas chromsaures Kali und kohlensaures Natron zu und bestimmt das Chlor durch Silberlösung. Man hat nun zwei That- sachen, nämlich 1) das ganze Gewicht der Chlorverbindung, welche Chlorkalium oder Chlornatrium sein kann, oder ein Gemenge von bei- den, und 2) den Chlorgehalt derselben. Aus beiden lässt sich auf in- directem Wege der Gehalt an Kali und Natron berechnen.

Beide Angaben werden direct in Grammen erhalten. Es sei das Gewicht der beiden Chlormetalle =  $S$  (Summe); das Gewicht des Chlors =  $C$  (Chlor) und die unbekanntenen Grössen

$$\text{Chlorkalium} = x$$

$$\text{Chlornatrium} = y$$

So ist I.

$$x + y = S.$$

Das Chlorkalium enthält nach seiner Formel:

$$\frac{35,46}{74,57} \text{ seines Gewichtes Chlor,}$$

und dieser Bruch giebt ausgerechnet 0,47552; das Chlornatrium enthält nach seiner Formel  $\frac{35,46}{58,46}$  oder 0,60657 seines Gewichtes Chlor.

$x$  Chlorkalium enthalten also  $x \cdot 0,47552$  Chlor, und

$y$  Chlornatrium enthalten  $y \cdot 0,60657$  Chlor.

Beide Chlorgehalte sind aber gefunden und =  $C$ , es ist also

$$\text{II.} \quad x \cdot 0,47552 + y \cdot 0,60657 = C.$$

Setzen wir  $y$  aus der Gleichung I mit  $S - x$  in die Gleichung II, so ist

$$x \cdot 0,47522 + (S - x) 0,60657 = C, \text{ woraus}$$

$$x \cdot 0,47552 + S \cdot 0,60657 - x \cdot 0,60657 = C; \text{ ferner}$$

$$S \cdot 0,60657 - C = x (0,60657 - 0,47552)$$

$$x = \frac{S \cdot 0,60657 - C}{0,13105} = \text{Chlorkalium.}$$

Das Chlornatrium erhält man, wenn man von der Summe  $S$  das Chlorkalium abzieht. Da aber in den Mineralien kein Chlorkalium, sondern Kali enthalten ist, so muss dieses berechnet werden; und zwar ist

$$\text{Chlorkalium} \times 0,6317 = \text{Kali, und}$$

$$\text{Chlornatrium} \times 0,5303 = \text{Natron.}$$

Um die vorstehend beschriebenen Methoden durch den Versuch zu prüfen, wurden, statt vieler, die folgenden Analysen vorgenommen.

Von chemisch reinem, frisch getrocknetem kohlensauren Natron wurden 0,5 Gramme möglichst genau abgewogen und in ein Porzellanpfännchen gebracht; dasselbe mit destillirtem Wasser übergossen und reine Salzsäure zugesetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfand. Während des Zugießens der Salzsäure war das Pfännchen mit einem grossen Uhrglase bedeckt. Dieses wurde abgespritzt und das offene Pfännchen in einen heissen Raum gebracht, der vorzugsweise von oben erwärmt wurde. Nach einigen Stunden war die Flüssigkeit zu einem weissen Salze ausgetrocknet. Dasselbe wurde in destillirtem Wasser gelöst und zeigte sich dabei ganz neutral. Die Flüssigkeit wurde in ein 300 CC. Glas gespült, und zu 300 CC. verdünnt. Hiervon wurden 100 CC. mit der Pipette herausgenommen, mit chromsaurem Kali versetzt und dann mit Zehent-Silberlösung abgemessen. Es wurden gebraucht zur Erscheinung der röthlichen Farbe des chromsauren Silberoxydes

1) 31,5 CC.

2) 31,5 „

für die 300 CC. also 94,5 CC. Zehent-Silberlösung. Multipliciren wir diese Zahl mit 0,0053, so erhalten wir 0,50085 Grm. kohlensaures Natron statt 0,500 Grm.

Es enthält aber dieselbe Analyse gleichzeitig eine Bestimmung von

- 1) Kohlensäure,
- 2) Natron,
- 3) Chlor,
- 4) Chlornatrium,
- 5) kohlensaurem Natron,

und zwar Nr. 1 und 2, insofern das kohlensaure Natron als Bestandtheile Kohlensäure und Natron enthält, Nr. 3 insofern Chlor entsprechend dem Natrongehalt gebunden wurde und Nr. 4, insofern aus kohlensaurem Natron ein Aequivalent Kochsalz entstand. Berechnen wir nun diese vier Körper ihrem Atomgewichte nach auf 0,5 Grm. reines kohlensaures Natron, so haben wir:

	nach der Formel berechnet	durch die Analyse gefunden
Kohlensäure . . .	0,20755 Grm.	0,20790 Grm.
Natron . . . . .	0,29245 „	0,29295 „
Chlor . . . . .	0,3345 „	0,3350 „
Chlornatrium . . .	0,5515 „	0,5524 „

Auch könnte man die Kohlensäure als durch Verbrennung von Kohlenstoff entstanden ansehen, und es wäre alsdann

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff . . .	0,0566 Grm.	0,0567 Grm.

und es würde sich der Gedanke anbieten, in der Verbrennungsanalyse der organischen Stoffe die Kohlensäure zu binden, und nach Verwand-

lung der kohlensauren Verbindung in die entsprechende Chlorverbindung das Chlor zu bestimmen.

1 Grm. trockener kohlensaurer Baryt wurde in Salzsäure gelöst und zur Trockne gebracht, dann gelöst, mit reinem kohlensauren Natron gefällt, etwas chromsaures Kali zugesetzt und in eine 300 CC. Flasche filtrirt und gut ausgewaschen. Es wurden 100 CC. herausgesogen und mit Silberlösung gemessen. Es wurden gebraucht 34 CC., also im Ganzen 102 CC.; diese mit 0,009859 multiplicirt geben 1,005618 Grm. kohlensauren Baryt. Als Kohlensäurebestimmung betrachtet, haben wir in 1 Grm. kohlensaurem Baryt:

	berechnet	gefunden
Kohlensäure . . .	0,2231 Grm.	0,2244 Grm.

Hierdurch wäre die Anwendbarkeit der Methode und die Genauigkeit ihrer Resultate zur Genüge bewiesen. Die einzelnen Fälle, wo sie die ausgezeichnetsten Dienste leistet, sind sehr viele und ich behalte mir vor, durch spätere Untersuchungen diesen Gegenstand zu vervollständigen.

#### Siebentes Capitel.

### Quecksilberoxydul.

Namen.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Kochsalzlösg. = 1 P. Substanz.	1 CC. Kochsalzlösung ist gleich
121) Quecksilberoxydul	Hg <sub>2</sub> O	208,1	2,081 Grm.	0,02081 Grm.

Lösliche Quecksilberoxydulsalze werden durch eine Lösung von Chlornatrium zersetzt, indem sich Quecksilberchlorür als ein weisser unlöslicher Niederschlag ausscheidet. Da aber der Niederschlag sich nicht ballt, wie das Chlorsilber, so kann man das Ende der Operation nicht dadurch beurtheilen, dass sich kein Niederschlag mehr bildet. Man muss deshalb mit einem Ueberschuss von titrirter Kochsalzlösung fällen, filtriren und den Ueberschuss des Kochsalzes durch eine titrirte Silberlösung unter vorherigem Zusatz von neutralem chromsauren Kali bestimmen. Es ist demnach die ganze Operation eine Restanalyse mit Chlorbestimmung.

Das Quecksilberoxydulsalz, meistens salpetersaures, wird in Lösung