

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 ₂ 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

gebracht, zu welchem Zwecke man bei neutralen Salzen etwas reine Salpetersäure hinzufügen muss. Man bringt die klare Lösung unter die Kochsalzbürette und lässt bis zu einem Ueberschuss Kochsalz hinzu. Um dies zu erkennen, lässt man kurze Zeit absetzen und dann einige Tropfen Kochsalzlösung am Glase selbst herablaufen. Man kann leicht sehen, dass der Punkt der Fällung überschritten ist, aber nicht den Moment erkennen, worin er überschritten worden ist. Man filtrirt vom Quecksilberchlorür ab, und wäscht vollständig aus, wobei man jedesmal vollkommen ablaufen lässt, um die Flüssigkeit nicht zu sehr zu vermehren. Das Filtrat ist nun von der zugesetzten Salpetersäure sauer. Man fügt neutrales chromsaures Kali hinzu, wodurch sogleich die rothe Farbe des sauren Salzes erzeugt wird. Man giebt tropfenweise eine Lösung von chlorfreiem kohlen sauren Natron hinzu, bis die Farbe ins Canariengelbe übergeht. Die Flüssigkeit wird unter die Silberbürette gebracht und einige Tropfen daraus hinzugelassen. Entsteht ein blutrother Fleck, so ist die Mischung neutral oder schwach alkalisch. Die Färbung durch die ersten Tropfen der Silberlösung muss aber auch wieder verschwinden, weil man sonst nicht sicher ist, einen Ueberschuss von Kochsalz angewendet zu haben. Bildet sich kein rother Fleck, so ist die Flüssigkeit noch sauer, und man hat noch etwas kohlen saures Natron hinzuzufügen. Es wird jetzt Silberlösung hinzugelassen, bis die rothe Farbe des chromsauren Silberoxydes nicht mehr verschwindet. Man zieht die verbrauchten CC. Silberlösung von den zur Fällung angewendeten CC. Kochsalzlösung ab, und berechnet den Rest auf Quecksilberoxydul.

Zur Prüfung der Methode wurde von einem spiessig krystallisirten salpetersauren Quecksilberoxydul 0,5 Grm. abgewogen, in destillirtem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst und mit Zehent-Kochsalzlösung gefällt. Als davon 20 CC. zugegeben waren, erschien in der überstehenden Flüssigkeit keine Trübung mehr. Es wurde filtrirt, das Filtrat mit chromsaurem Kali versetzt und mit chlorfreiem kohlen sauren Natron schwach übersättigt, dann mit Zehent-Silberlösung die Reactionserscheinung hervorgebracht. Es wurde genau 1 CC. davon verbraucht. Es sind also 19 CC. Kochsalzlösung gefällt worden. 19mal 0,02081 giebt 0,39539 Grm. Quecksilberoxydul = 79,078 Proc.

Zur Controlirung des Quecksilbergehaltes wurde 1 Grm. desselben Salzes in einem vorher tarirten Porzellantiegel mit der Weingeistflamme erhitzt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickelten. Der Tiegel wurde mit einem kleinen Uhrglase bedeckt gehalten. Man erkennt den Punkt der vollständigen Zersetzung sehr scharf, wenn auf dem anfänglich gelb gewordenen Salze in der Mitte die letzte Spur gelb verschwindet, und der schwarzen Farbe des erhitzten Quecksilberoxydes Platz macht. Es ist dies die einfachste Bestimmungsmethode und zugleich auch jene, deren sich Marignac bei Untersuchung dieser Salze (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 72, S. 61) bedient hat. Es legt sich ein

ganz schwacher Anflug von Quecksilbersalz an das Uhrglas, welcher nach vorherigem Erhitzen, Tariren und Abwischen zu 0,002 Grm. Quecksilberoxyd bestimmt wurde. Das übrig gebliebene Quecksilberoxyd wog 0,822 Grm. = 82,2 Proc.

Berechnet man die 79,078 Proc. Quecksilberoxydul nach dem Verhältniss 208 : 216 auf Oxyd, so erhält man 82,1 Proc. Quecksilberoxyd, also mit obiger Analyse sehr genau stimmend.

Von einem anderen salpetersauren Quecksilberoxydul, welches in festen Krystallen angeschossen war, wurde 1 Grm. nach der Methode auf Quecksilberoxydul bestimmt, und ebensoviel durch Erhitzen auf Oxyd behandelt. Letzteres hinterliess in zwei Proben

1) 0,737,

2) 0,738 Grm. Quecksilberoxyd.

Das gelöste Gramm erhielt 36,8 CC. Kochsalzlösung, und dagegen 2,6 CC. Silberlösung. Es sind also 34,2 CC. Kochsalzlösung das Maass des Quecksilberoxyduls. Diese berechnen sich auf 0,7117 Grm. = 71,17 Proc. Quecksilberoxydul. Und diese zu Oxyd berechnet geben 73,9 Grm. Quecksilberoxyd, welches ebenfalls genau mit dem Erhitzungsversuch übereinstimmt.

Bei dieser Gelegenheit mögen einige andere Versuche, das Quecksilberoxydul maassanalytisch zu bestimmen, erwähnt werden. Durch Fällung mit Salzsäure kann man das Quecksilberoxydul als Quecksilberchlorür von allen Oxyden der Metalle trennen, ausser von Silber, welches bei diesen Versuchen nicht stört, da das Chlorsilber in wässriger Lösung durch diejenigen Körper nicht zersetzt wird, welche als Oxydationsmittel hier angewendet werden können. Wenn es gelänge, das Quecksilberchlorür in Chlorid zu verwandeln, so würde dies einer Oxydation des Oxyduls in Oxyd ganz gleich stehen.

Fällt man das Quecksilberoxydul als Chlorür und wäscht dieses aus, oder trennt man die Flüssigkeit durch mehrmaliges Abgiessen, so lassen sich die Oxydationsmittel bei dem mit Salzsäure versetzten Chlorür anwenden.

Chamäleon wird anfangs ziemlich rasch entfärbt, und die Erscheinung ist ganz deutlich. Die Flüssigkeit wird immer klarer wegen Bildung von gelöstem Quecksilberchlorid. Gegen Ende der Operation, wo das meiste Chlorür schon verschwunden ist, bestehen Trübung und rosenrothe Färbung des Chamäleons gleichzeitig, offenbar weil ein unlöslicher Körper, wie das Quecksilberchlorür, nur allmählig auf das Chamäleon wirken kann. Das Abwarten der Wirkung ist misslich wegen der freiwilligen Entfärbung, die verdünntes Chamäleon immer erleidet. Obgleich wir hier zwei Erscheinungen haben, welche das Ende der Operation anzeigen sollen, nämlich das Verschwinden der Trübung und die rothe Farbe, so bleibt dennoch eine kleine Unsicherheit in der Beurtheilung zurück. Gleichwohl ist Chamäleon noch das beste Bestimmungsmittel von den noch zu erwähnenden.

Jodlösung wird anfänglich von dem mit Salzsäure versetzten Quecksilberchlorür rasch entfärbt. Sogar wenn man Stärke zugesetzt hat, geht die blaue Farbe der Jodstärke in weiss über. Gegen Ende bildet sich Quecksilberjodid, welches mit rother Farbe auftritt.

Das Verschwinden der blauen Farbe der Jodstärke durch Umschütteln geht gegen Ende zu langsam vor sich, um als Anzeige brauchbar zu sein. Das Auftreten von Quecksilberjodid als Pulver macht das Beobachten des Verschwindens des Niederschlages unmöglich. Setzt man Jodkalium zu, so löst sich zwar das Quecksilberjodid auf, allein es setzt sich dann auch der Rest des Chlorürs in gelbes Quecksilberjodür um. Die Enderscheinung ist ganz unbefriedigend.

Und endlich chloresaures Kali lässt weit früher den Geruch der Chlorochlorsäure (Euchlorin) wahrnehmen, ehe der Niederschlag verschwunden ist, ja er vermindert sich gar nicht sichtbar. Es ist deshalb dieses Oxydationsmittel durchaus nicht zu gebrauchen. Es kann demnach das Quecksilberoxydul bis jetzt noch nicht durch eine Oxydationsanalyse bestimmt werden.

Achstes Capitel.

Quecksilberoxyd.

a) Mit Kochsalzlösung.

Die Bestimmung des Quecksilberoxyds durch eine titrirte Kochsalzlösung ist ebenfalls von Liebig angegeben worden.

Wenn man möglichst neutrale Lösungen von Quecksilberoxyd mit phosphorsaurem Natron versetzt, so entsteht sogleich ein weisser flockiger Niederschlag von phosphorsaurem Quecksilberoxyd, der beim Stehen in der Flüssigkeit rasch krystallinisch wird. Sublimatlösung hingegen lässt sich mit den phosphorsauren Alkalien mischen, ohne dass eine solche Trübung entsteht.

Fügt man zu der Mischung der erstgenannten Salze, ehe der Niederschlag krystallinisch geworden ist, eine Kochsalzlösung hinzu, so setzt sich das entstandene phosphorsaure Quecksilberoxyd mit dem Chlornatrium in Sublimat und phosphorsaures Natron um, der entstandene Niederschlag verschwindet und die Flüssigkeit wird klar und hell. Es gründet sich hierauf das Verfahren von Liebig, das Quecksilberoxyd in der salpetersauren Lösung mit ziemlicher Genauigkeit zu bestimmen. Ein Atom Quecksilberoxyd bedarf zu seiner Wiederauflösung 1 Atom Chlornatrium, und wenn man die Menge des zugesetzten Chlornatriums kennt, so weiss man damit den Gehalt der Lösung an Quecksilberoxyd. Die zu untersuchende Lösung darf natürlich kein Chlor, Brom oder Jod