

verbraucht worden. Das gesättigte Natron betrug demnach 27,5 CC. = 0,4675 reinem Ammoniak = 23,375 Proc.

Zum Gegenversuch wurden 2 Grm. desselben kohlensauren Ammoniaks mit 30 CC. Probesäure gekocht und nachher noch 2,6 CC. Natron erfordert. Es sind demnach 27,4 CC. Säure gesättigt worden = 0,4658 Grm. = 23,29 Proc. Ammoniak.

Zehntes Capitel.

Alkalische Erden.

Zur maassanalytischen Bestimmung der alkalischen Erden, so wie der Metalloxyde im reinen und kohlensauren Zustande eignet sich die Kleesäure nicht, weil sie mit diesen Körpern unlösliche Verbindungen bildet, welche die noch ungelösten Bestandtheile umhüllen und ihre fernere Zersetzung verhindern. Es musste demnach eine andere Säure gewählt werden, welche frei von diesem Fehler ist. Als eine solche bot sich mir die Salpetersäure dar, und die damit gemachten Versuche und Bestimmungen zeigten eine solche Schärfe, dass man auch füglich diese Säure als alkalimetrisches Mittel hätte anwenden können. Die Salpetersäure wirkt in der Verdünnung von 1 Atom aufs Litre sehr stark auf Lackmuspigment, und sie ist selbst beim Kochen in dieser Verdünnung nicht flüchtig, abgesehen davon, dass sie durch die Versuche selbst noch weit mehr verdünnt wird und vor der Erhitzung immer schon ein grosser Theil derselben gesättigt ist. Die Salpetersäure hat gegen die Kleesäure den Nachtheil, dass sie nicht sogleich durch eine einfache Lösung eine titrirte Flüssigkeit giebt, sondern dass erst der Titre durch einen Versuch bestimmt werden muss. Dagegen hat sie vor der Schwefelsäure und Salzsäure den Vorzug, dass sie mit allen Oxyden neutrale lösliche Salze giebt. Aus diesem Grunde eignet sie sich ganz besonders zur Bestimmung der Kohlensäure im gebundenen und freien Zustande. Die Salpetersäure muss vorher titirt werden, entweder ihr Werth festgestellt zu einem basischen Oxyde, oder sie muss auf eine bestimmte Stärke, beispielsweise unsere Normalstärke, gestellt werden.

Richtigstellung der Salpetersäure.

Man nimmt reine chlorfreie Salpetersäure, welche durch Rectification der rohen Säure des Handels von 1,4 — 1,45 specif. Gewicht, nachdem die chlorhaltigen Theile vorweg abgenommen sind, erhalten worden ist, und verdünnt sie in einem Kolben mit destillirtem Wasser, bis sie farblos ist. Alsdann erhitzt man die Flüssigkeit im Kolben, wodurch sie sich noch einmal gelb färbt, bringt sie zum Kochen und lässt sie eine Zeit lang fortkochen, bis alles Stickoxydgas und Untersalpetersäure verflüchtigt ist. Man behält nun nach dem Erkalten eine farb-

und geruchlose chemisch reine Salpetersäure übrig, welche keine andere Oxydationsstufen des Stickstoffs enthält. Sie lässt sich mit Jodkalium ohne alle Färbung mischen. Aus dieser Salpetersäure wird die titrirte dargestellt. Um zu zeigen, wie dies geschieht, nehme ich gleich einen concreten Fall.

5 CC. Salpetersäure wurden mit einer Pipette herausgezogen und in eine passende Kochflasche gebracht, dann Lackmustinctur hinzugesetzt. Es wurde nun das Probenatron aus der bis Null gefüllten Bürette zulaufen gelassen, bis der letzte Tropfen tief violett färbte. Es waren 43,6 CC. Probenatron verbraucht worden. Obige 5 CC. Salpetersäure müssen demnach zu 43,6 CC. Volum verdünnt werden. Berechne ich dies auf 1 Litre, so finde ich, dass 114,7 CC. Salpetersäure zu einem Litre verdünnt werden müssen. Es wurden 114,7 CC. Salpetersäure mit Pipetten ausgezogen, erst 100 CC., dann mit einer anderen Pipette 14,7 CC., diese in eine Litreflasche gebracht und bis an den Strich mit destillirtem Wasser nachgefüllt. Von dem Gemenge wurden 10 CC. herausgenommen und mit Probenatron geprüft: es fand sich das Gemenge richtig bis auf einige Tropfen.

Da aber die Salpetersäure nach dem Natron, dieses nach der Klee-säure gestellt war, so hatte man sich schon zu weit von dem Ausgangspunkte entfernt, um der absolutesten Schärfe sicher zu sein, und ich hielt es für sicherer, hier eine neue Urprüfung eintreten zu lassen, welche zugleich als Titre für alle Analysen mit reinen und kohlen-sauren Erden dienen konnte. Als Grundlage für die Salpetersäure habe ich den kohlen-sauren Baryt genommen. Er lässt sich leicht chemisch rein darstellen und leicht wasserleer abwägen, was bei geglühtem kohlen-saurem Natron weniger der Fall ist, und hat ein hohes Atomgewicht, was die Sicherheit der Abwägung wesentlich begünstigt.

Vollkommen eisen-, kalk- und strontianfreies Chlorbaryum wird in destillirtem Wasser aufgelöst und mit kohlen-saurem Ammoniak unter Zusatz von ätzendem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wird so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, als das Waschwasser noch mit Silberlösung eine Trübung giebt. Der Niederschlag wird auf Filtrirpapier mit einem Hornspatel ausgestochen, trochiscirt, getrocknet und die trockenen Klumpen in einer Porzellanschale zerrieben und stark erhitzt, bis ein hineingehaltener kalter Spatel sich nicht mehr mit weissem Staube belegt. Man füllt das heisse Pulver in ein vorher heiss gemachtes und mit einer Glasröhre ausgesogenes Glas ein.

Von diesem kohlen-sauren Baryt wurden 3 Grm. genau abgewogen und dazu in einer Kochflasche mit der Pipette, so lange noch Aufbrausen stattfand, Salpetersäure zugegeben. Es waren 35 CC. Salpetersäure verwendet worden. Das Glas wurde, mit einem Glastrichter bedeckt, auf eine Spirituslampe gesetzt und so lange erwärmt, bis die letzten Spuren von kohlen-saurem Baryt unter Aufbrausen sich gelöst hatten. Es wurde stark geschüttelt und die Kohlensäure aus dem Glase

herausgesogen. Dieses Glas wurde nun unter die mit Probenatron gefüllte Quetschhahnbürette gebracht und vorsichtig bis zum Blauwerden abtitrirt. Es waren 4,8 CC. verbraucht worden. Von den angewendeten 35 CC. Salpetersäure waren also 30,2 CC. gesättigt worden. Ein zweiter Versuch gab ganz genau dasselbe Resultat. Nehmen wir das Atomgewicht des kohlensauren Baryts zu 98,59, welches 1 Litre Normalsäure entsprechen soll, so stellen die 30,2 CC. Salpetersäure (nach der Proportion $1000 : 98,59 = 30,2 : x$) 2,9774 Grm. kohlensauren Baryt statt 3 Grm. vor. Dieses Resultat, welches sich rückwärts auf die Kleesäure gründet, ist schon der Wahrheit so nahe, dass man sich damit beruhigen könnte und darin eine Garantie für die Methode besäße, die bei zwei Uebertragungen nur einen so kleinen Fehler machte; allein wir haben in dem gemachten Versuche selbst ein Mittel, die Schärfe auf noch einen höheren Grad zu treiben.

Wenn nämlich 3 Grm. kohlensaurer Baryt 30,2 CC. Salpetersäure sättigen, so würde 1 Atom $= 98,59$ Grm. 992,5 CC. Salpetersäure sättigen. Das Atom sollte aber nach unserem System 1000 CC. sättigen, es wäre also die Salpetersäure nach diesem Verhältniss zu verdünnen. Zu 992,5 CC. Salpetersäure müssen 7,5 CC. destillirtes Wasser zugefügt werden. Diese Menge wurde aus einer Pipette hinzugelassen, alles tüchtig durch Schütteln gemischt und nun ein neuer Versuch gemacht.

3 Grm. kohlensaurer Baryt mit 35 CC. der neuen Salpetersäure versetzt, erwärmt bis zur Lösung und dann mit Lackmustinctur und Natron, welches sich der Salpetersäure ganz gleich zeigte, blau titrirt, erforderten 4,5 CC. Natron, so dass 30,5 CC. Salpetersäure verbraucht waren.

Berechnen wir nun diese 30,5 CC. Salpetersäure nach der Voraussetzung von 1 Atom aufs Litre (nach dem Ansatz $1000 \text{ CC.} : 98,59 \text{ Grm.} = 30,5 \text{ CC.} : x \text{ Grm.}$), so erhalten wir 3,00699 Grm. kohlensauren Baryt statt 3 Grm., was der vorausbekannten Wahrheit so nahe kommt, dass ich durch keine neue Correction zur Hülfe zu kommen wage.

Es stehen demnach hier zwei verschiedene Wege der Anwendung der Salpetersäure offen. 1) Man bestimmt die Anzahl CC. Salpetersäure, welche eine bestimmte, vorher gewogene Menge kohlensauren Baryts sättigen und wendet dies Resultat auf alle späteren Analysen an, indem man sich eine Correctionstabelle für die Salpetersäure macht. (In dem obigen Falle waren für 992,5 CC. Salpetersäure immer 1000 zu rechnen, wenn 1 CC. $\frac{1}{1000}$ Atom eines jeden Körpers darstellen soll. Man macht diese Berechnung für die neun ganzen Zahlen der ersten Dekade.) Oder 2) man corrigirt die Salpetersäure in der Wirklichkeit, indem man berechnet, wie viel Wasser noch zuzusetzen sei, wenn sie der Bedingung, 1 Atom Säure im Litre zu haben, oder mit 1 Litre 1 Atom kohlensauren Baryt zu sättigen, entsprechen soll.

Der erste Weg ist sehr genau, macht aber für jede Menge verbrauchter Säure eine Berechnung nothwendig; der zweite Weg ist an-

fänglich etwas mühsamer, weil das genaue Stellen der Säure schwierig ist, er erspart aber später die Berechnungen. Da man nun immer ein Natron hat, welches der Kleesäure äquivalent ist, und man jedenfalls ein solches haben muss, welches der Salpetersäure äquivalent ist, indem die Correction nur für die zum Sättigen verbrauchten CC. Salpetersäure stattfindet, also nach Abzug der CC. Natron, so ist das richtige Stellen der Salpetersäure vorzuziehen.

Die nach dem kohlensauen Baryt corrigirte Salpetersäure zeigte sich nun ganz gleichwerthig mit dem Probenatron, welches selbst nach der Kleesäure gestellt war. Es sind also hier doppelte Garantien für die Richtigkeit der Basis gegeben.

Elftes Capitel.

B a r y t.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
14) Baryum	Ba	68,59	6,859 Grm.	0,06859 Grm.
15) Baryt	BaO	76,59	7,659	0,07659
16) Barythydrat . .	BaO + HO	85,59	8,559	0,08559]
17) Barytkrystalle	BaO + 9 HO	157,59	15,759	0,15759
18) Kohlens. Baryt	BaO + CO ₂	98,59	9,859	0,09859
19) Chlorbaryum .	BaCl	104,05	10,405	0,10405
20) Salpeters. Baryt	BaO + NO ₃	130,59	13,059	0,13059

Wie in dem vorigen Capitel gezeigt worden ist, hat die Probesalpetersäure eine Stärke erhalten, welche entweder nach kohlensaurem Baryt gemessen ist oder welche direct dem kohlensauren Baryt nach dem Grundsatz des Atoms auf ein Litre gleich ist. Es ist einleuchtend, dass man den kohlensauren Baryt selbst, so wie den reinen Baryt und alle Verbindungen, die in normaler Weise kohlensauren Baryt geben können, mit dieser Säure wird titriren können. Es versteht sich von selbst, dass keine anderen Stoffe, welche in derselben Art wirken können, dabei sein dürfen. Dies liegt aber auch ausserhalb der Titrimethode, denn sie ersetzt eigentlich die Wägung, aber nicht die Analyse. Sind keine andere störende Stoffe vorhanden, so wägt man den zu bestimmenden Stoff aus einer Menge indifferenter Stoffe heraus, ohne