

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.	Atom- gewicht.	Abzuwägen- de Menge für 1 CC. Norm.- Säure=1 Prc. Substanz.	1 CC. Nor- malsäure 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 kohlensauen Baryt nach dem Grundsatz des Atoms auf ein Litre gleich ist. Es ist einleuchtend, dass man den kohlensauen Baryt selbst, so wie den reinen Baryt und alle Verbindungen, die in normaler Weise kohlensauen 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

ihn isolirt zu haben. Sind aber störende Stoffe vorhanden, so müssen diese durch analytische Operationen entfernt werden oder es wird ein falsches Resultat erhalten.

Aetzbaryt.

Der Baryt in Gestalt einer wässerigen Lösung, Barytwasser, lässt sich mit Leichtigkeit sowohl mit Kleesäure als mit Salpetersäure bestimmen.

Man bestimmt das specif. Gewicht des Barytwassers und zieht mit der Pipette eine gewisse Anzahl CC. heraus, welche mit dem specif. Gewicht multiplicirt das absolute Gewicht des genommenen Barytwassers geben. Auch kann man auf der Wage eine beliebige Anzahl Gramme abwägen. Z. B. 25 CC. Barytwasser bei 20° R. gesättigt, wogen 25,77 Grm. Das specif. Gewicht ist also $\frac{25,77}{25} = 1,031$.

Man lässt diese Menge Barytwasser oder eine beliebige andere in eine Flasche laufen, setzt Lackmustinctur hinzu und lässt nun so lange Probesäure hinzulaufen, bis die Flüssigkeit plötzlich aus Blau in Roth übergeht. Da hierbei keine Kohlensäure vorhanden sein kann, so ist der Farbenwechsel augenblicklich und sehr scharf. Wendet man Kleesäure an, so entsteht ein dicker Niederschlag von kleeurem Baryt, der aber die Erkennung der Farbe nicht hindert. Das Gemenge ist trüb blau, bis es plötzlich trüb rosenroth wird.

Wendet man Probesalpetersäure an, so bleibt das Gemenge ganz klar; es bilden sich nur einige gefärbte Flocken, welche ein Lack des Farbestoffs mit Baryt sind und die Erscheinung durchaus nicht stören.

Analysen.

1) 25 CC. des genannten Barytwassers, worin noch Krystalle schwammen, erforderten zur Sättigung in vier Versuchen 9,25 CC. und 9,3 CC. Kleesäure, ferner 9,2 und 9,25 CC. Probesalpetersäure, im Mittel 9,25 CC. Säure.

Das Atomgewicht des Barythydrats ist 85,59, also ist 1 CC. Probesäure = 0,08559 Grm. Barythydrat; die 9,25 CC. sind also 9,25mal 0,08559 = 0,7917 Grm. Barythydrat; diese sind in 25,77 Grm. Barytwasser enthalten, betragen folglich 3,07 Proc.

2) 25 CC. eines bei 10° R. gesättigten Barytwassers erforderten in drei Versuchen 6,2, 6 und 6,1 CC. Säure. Da ich versäumt hatte, das specif. Gewicht zu nehmen, so kann ich die Berechnung nicht nachholen. Man ersieht aber, dass die Stärke annähernd $\frac{2}{3}$ von dem obigen Barytwasser sein wird.

3) 2 Grm. trockener Barytkrystalle wurden in Wasser gelöst und mit Probesalpetersäure hellroth titirt, nachdem vorher etwas Lackmustinctur zugesetzt war. Der Uebergang war sehr deutlich. Es wurden 12,7 CC. Salpetersäure verbraucht. Nehmen wir die Formel der Baryt-

krystalle $\text{BaO} + 9\text{HO}$, so ist das Atomgewicht 157,59, und 1 CC. Probesäure ist 0,15759 Grm. Barytkrystalle. Obige 12,7 CC. sind also $= 12,7 \times 0,15759 = 2,0013$ Grm. Barytkrystalle statt 2 Grm.

Eine Wiederholung mit derselben Menge gab genau wieder 12,7 CC. Probesäure.

4) 3 Grm. Barytkrystalle erforderten in zwei Versuchen 19,3 CC. Probesalpetersäure. Dies entspricht nach der angenommenen Formel 3,04148 Grm. Barytkrystallen statt 3 Grm.

Berechnet man den Gehalt an wasserleerem Baryt, indem man die 19,3 CC. mit 0,07659 ($= \frac{1}{1000}$ des Atomgewichts des Baryts) multiplicirt, so erhält man 1,47818 Grm. Baryt in 3 Grm. Krystallen $= 49,272$ Proc. Die Formel verlangt 48,6. Der Versuch 3) giebt, auf reinen Baryt berechnet, 48,63 Proc.

Diese Uebereinstimmung der Resultate unter sich und mit der Berechnung bestätigen die Richtigkeit der Formel mit 9 At. Wasser, welche durch einige Versuche zweifelhaft war, indem Rose und Noad 10 At. Wasser annahmen. Die Krystalle des Baryts sind aber plattenförmig und schliessen leicht Mutterlauge ein. Die Formel mit 10 At. Wasser verlangt 54 Proc. Wasser, während Noad nur 53,06 und Rose 53,34 Proc. erhalten hatte.

Die Möglichkeit der Bestimmung des kohlensauren Baryts ist bereits oben dargethan worden, und da die Salpetersäure danach gestellt ist, diese Stärke auch genau mit der Normalkleesäure übereinstimmt, so ist einleuchtend, dass diese Analyse keine Zweifel übrig lässt.

Um sogleich eine Anwendung dieser Methode zu versuchen, wurde sehr schön krystallisirter natürlicher kohlensaurer Baryt (Witherit) fein gerieben, genau abgewogen, mit Probesalpetersäure versetzt und nach der Auflösung die noch freie Salpetersäure mit Probenatron abgemessen.

1 Grm. Witherit erhielt 12 CC. Salpetersäure, worin es sich unter Erwärmen leicht und vollständig löste; dagegen 1,75 CC. Probenatron lässt 10,25 Probesäure $= 1,0105$ statt 1 Grm. Auf stark blau titirt, waren 1,8 CC. Natron zugegeben worden $= 10,2$ CC. Säure $= 1,0056$ statt 1 Grm.

2 Grm. Witherit erhielten 22 CC. Probesalpetersäure, dagegen 1,4 CC. Probenatron $= 20,6$ CC. Probesäure. In vier Repetitionen wurden jedesmal 20,6 CC. Probesäure erhalten $= 2,0309$ statt 2 Grm. Witherit.

2 Grm. Witherit erhielten 22 CC. Probesäure, dagegen 1,5 CC. Probenatron. In vier Repetitionen wurden jedesmal 20,5 CC. Probesäure verbraucht $= 2,02109$ statt 2 Grm. Witherit.

Alle diese Analysen hatten einen kleinen Ueberschuss gegeben. Der Witherit enthält gewöhnlich etwas kohlensauren Kalk, welcher ein kleineres Atomgewicht hat und deshalb diesen Ueberschuss erklärt.

Ein zweiter Versuch gab ganz genau dasselbe Resultat. Es ist demnach auch hier ein kleiner Gehalt von kohlensaurem Kalk zu vermuthen.

Da sich nun der kohlensaure Baryt mit Leichtigkeit quantitativ bestimmen lässt, so kann man die Analyse der Barytsalze auf diesen Körper zurückführen, indem man die löslichen Barytsalze mit kohlensaurem Ammoniak fällt, den Niederschlag auswäscht, mit einer bestimmten Menge Probesalpetersäure versetzt, die in jedem Falle ein Ueberschuss ist, durch Kochen löst und die Kohlensäure verjagt und dann mit Natron rückwärts titirt.

Man erfährt alsdann die Anzahl CC. Probesäure, welche von dem kohlensauen Baryt gesättigt wurden, und durch Berechnung die Menge des zu untersuchenden Barytsalzes.

Um diese Methode zu prüfen, wurden

1) 2 Grm. fein gepulverter und heiss getrockneter chlorfreier salpetersaurer Baryt, genau abgewogen, in destillirtem Wasser heiss gelöst und mit kohlensaurem Ammoniak unter Zusatz von ätzendem gefällt, das Gemenge stark erhitzt und auf ein Filtrum gebracht. Der Niederschlag wurde ausgesüsst, bis das ablaufende Wasser rothes Lackmuspapier nicht mehr bläute, dann ablaufen gelassen. Das ganze Filtrum wurde mit Vermeidung von jedem Verluste in eine Kochflasche gebracht, mit Lackmustinctur versetzt und nun Probesalpetersäure hinzulaufen gelassen. Die rasch roth werdende Flüssigkeit wurde wieder durch Umschütteln blau, bis ein Ueberschuss von Salpetersäure zugegeben war. Durch Erhitzen klärte sich die Flüssigkeit auf, in welcher nur die Stücke des Filtrums herumschwammen. Nachdem alle Kohlensäure durch Schütteln und Saugen entfernt war, wurde die Flüssigkeit mit Probenatron blau titirt. Bei jedem Tropfen fällt ein Niederschlag von Aetzbaryt örtlich nieder, der sich aber durch Umschütteln in der sauren Flüssigkeit rasch wieder löst, bis plötzlich die Farbe aus roth in blau übergeht. Es waren im vorliegenden Falle 8,6 CC. Probenatron verbraucht worden, welche, von den 24 CC. Säure abgezogen, 15,4 CC. verbrauchter Salpetersäure übrig lassen. Diese multiplicirt mit dem tausendsten Theile des Atomgewichts des salpetersauren Baryts ($= 0,13059$), geben **2,011** Grm. salpetersauren Baryt statt 2 Grm.

2) Wiederholung mit 2 Grm. salpetersauren Baryts. Da nur 15,4 CC. Salpetersäure verbraucht waren, so wurden 16 CC. davon hinzugegeben und im Uebrigen wie in 1) behandelt. Es waren 0,7 CC. Natron verbraucht worden. Es sind demnach 15,3 CC. Salpetersäure gesättigt worden. Diese mit 0,13059 multiplicirt, geben **1,998** Grm. salpetersauren Baryt statt 2 Grm.

3) 3 Grm. salpetersaurer Baryt, ebenso behandelt. 25 CC. Salpetersäure, 2 CC. Natron bis zur hellblauen Farbe, macht 23 CC. verbrauchter Säure. Diese mit 0,13059 multiplicirt, geben **3,00357** Grm. salpetersauren Baryt statt 3 Grm.

Derselbe Versuch noch einmal mit denselben Gewichten wiederholt, gab ganz genau dasselbe Resultat.

4) 3 Grm. lufttrockenes krystallisirtes Chlorbaryum wurden in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und behandelt wie oben.

In zwei Repetitionen wurden erhalten:

Probesalpetersäure	26,2	27	CC.
Probenatron	1,8	2,5	„
Verbrauchte Salpetersäure .	24,4	24,5	CC.
Mittel	24,45 CC.		

Das Atomgewicht des zweifach gewässerten Chlorbaryums zu 122,05 gerechnet, giebt 2,98412 Grm. Chlorbaryum statt 3 Grm.

Ein anderer Versuch gab 2,989 statt 3 Grm.

5) 5 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum = 40,3 CC. Probesäure = 4,9186 Grm. statt 5 Grm. (schlecht).

6) 2 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum = 16,3 CC. Probesäure = 1,9894 Grm. statt 2 Grm.

Es zeigte sich, dass das Chlorbaryum im krystallisirten Zustande wegen der plattenförmigen Gestalt seiner Krystalle sehr schwer mit dem richtigen Wassergehalte zu erlangen ist, indem es sehr leicht kleine Mengen Mutterlauge einschliesst. Das vollständige Austrocknen des Chlorbaryums ist ebenfalls eine unsichere Operation, indem die Temperatur, wobei das letzte Wasser fortgeht, sehr nahe an diejenige gränzt, wobei das Chlorbaryum bei Luftzutritt oxydirt und zersetzt wird. Glüht man Chlorbaryum im Platintiegel, so löst es sich nicht mehr klar auf, reagirt stark alkalisch und beim Durchströmen von kohlensaurem Gase lässt es kohlensauren Baryt fallen.

Ich versuchte deshalb das Chlorbaryum in einer Porzellanschale bei starker Hitze, aber ohne zu glühen, zu entwässern. Die auf einer Wage abtarirte Schale verlor selbst nach stundenlanger Erhitzung immer an Gewicht. Als dies nicht mehr merkbar der Fall war, wurden zwei Proben von 2 Grm. jede genau abgewogen und nach der beschriebenen Methode bestimmt. Sie titrirten sich zu 1,944 und 1,9336 Grm. statt 2 Grm., welches ein zu bedeutendes Manco und in einem Rückhalte von Wasser zu suchen ist. ••

Eine Portion dieses Salzes wurde in einem Porzellantiegel noch stärker erhitzt, jedoch immer noch nicht zum Glühen. Zwei Proben, zu 2 Grm. jede, titrirten sich beide zu 1,9648 Grm. statt 2 Grm. Es ist also hier wiederum eine Zunahme eingetreten, jedoch immer noch nicht das Gewicht so annähernd in den Milligrammen erhalten worden, als ich bei anderen Versuchen gewohnt war. Ich schliesse daraus, dass das Chlorbaryum weder im krystallisirten noch im wasserleeren Zustande als Grundlage der Salpetersäurestellung anzunehmen ist, weil man des richtigen Wassergehaltes oder Verlustes nicht sicher sein kann. Es bleiben also nur zwei Salze übrig, welche sich dazu eignen, nämlich der kohlensaure und salpetersaure Baryt. Der kohlensaure Baryt, auf den ich oben auch die Stärke der Salpetersäure zurückgeführt habe, bietet

den Vortheil, dass er bereits rein ist und nicht erst durch Fällung und Auswaschung hergestellt werden muss.

Der salpetersaure Baryt ist ein sehr leicht wasserleer herzustellendes und abzuwägendes Salz, welches insbesondere bei der Schwefelsäuretitrirung den Vortheil hat, in abgewogener Menge sogleich einen bestimmten Gehalt an löslicher Baryterde zu geben. Der kohlen saure Baryt liesse sich auch dazu verwenden, müsste aber jedesmal gelöst werden. Auch zieht er während des Wägens leichter Wasser an als der salpetersaure Baryt.

Leider ist der salpetersaure Baryt so schwer löslich, dass man daraus keine titrirte Lösung von unserer Normalstärke darstellen kann. Es würden danach 130,59 Grm. zu 1 Litre zu lösen sein, also etwa 1 Thl. Salz in 8 Thln. Wasser, während es, nach Gay-Lussac, bei 15° C. 12,5 Thle. gebraucht. Es würde demnach eine mit den Atomgewichten stimmende Lösung dieses Salzes nur $\frac{1}{2}$ Atom oder 65,295 Grm. auf 1 Litre enthalten dürfen.

Zwölftes Capitel.

Strontian.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Norm.-Säure=1 Prc. Substanz.	1 CC. Normalsäure ist gleich
21) Strontium . . .	Sr	43,67	4,367 Grm.	0,04367 Grm.
22) Strontian . . .	SrO	51,67	5,167	0,05167
23) Kohlensaurer Strontian . . .	$\text{SrO} + \text{CO}_2$	73,67	7,367	0,07367
24) Chlorstrontium	SrCl	79,13	7,913	0,07913
25) Salpetersaurer Strontian . . .	$\text{SrO} + \text{NO}_3$	105,67	10,567	0,10567

Da der Strontian genau dasselbe Verhalten zeigt, wie der Baryt, so konnte die Menge der Versuche hier übergangen werden.

2 Grm. schön krystallisirten Strontianits von Drensteinfurt erhielten 30,1 CC. Normalsalpetersäure und 1,8 CC. Normalnatron. Dies macht 28,3 CC. Normalsalpetersäure. Diese mit 0,07367 multiplicirt, geben 2,0848 Grm. kohlen sauren Strontians statt 2 Grm.