

an der Stelle, wo die Chromlösung hineinfällt, und die Flüssigkeit nimmt sogar eine gelbliche Farbe an. Plötzlich und erst nach einiger Zeit überläuft die ganze Flüssigkeit blau. Giebt man nun eine verdünnte Zinnchlorürlösung hinzu, so findet man, dass oft erst 10 bis 12 Tropfen zur Entfärbung hinreichen, dass man also den richtigen Punkt um diese Grösse überschritten hatte. Vergleicht man die Zahlen mit den nach der Jodanalyse erhaltenen Resultaten, so giebt die Chromanalyse immer weniger. Eine vorherige Verdünnung der schwefligen Säure übt auf die Resultate den wichtigsten Einfluss aus.

10 CC. schweflige Säure ohne Verdünnung mit Zehend-Normal-Jodlösung titirt, erforderten 10,7 CC. derselben.

10 CC. derselben schwefligen Säure, vorher mit ausgekochtem Wasser verdünnt, forderten 11,3 CC.

10 CC. derselben schwefligen Säure, mit Chromlösung behandelt, gebrauchten einmal 10,6, einmal 11,6 CC.

Dieselbe Menge, vorher mit Wasser verdünnt, gebrauchte 4,4, dann 4,6 und einmal 5,9 CC.

Diese grossen Schwankungen zeigen, dass die Bestimmungsmethode nicht zuverlässig ist.

Ein Versuch, die Operation umzukehren und die schweflige Säure sogleich im Ueberschuss von chromsaurem Kali gehen zu lassen und diesen mit Zinnchlorür zu bestimmen, gab ebenfalls keine übereinstimmende Resultate, insofern schon oben nachgewiesen wurde, dass bei der Umkehrung der Operationen an sich schon verschiedene Zahlen gewonnen werden. Die beste Bestimmungsmethode der schwefligen Säure bleibt bis jetzt die mit Jodlösung.

Zweiunddreissigstes Capitel.

Q u e c k s i l b e r.

Substanz.	Formel.	Atomgewicht.	Abzuwägende Menge für 1 CC. Chromlösung = 1 P. Substanz.	1 CC. Chromlösung ist gleich
87) 1 At. Quecksilber aus Chlorid, Oxyd	Hg	100,05	1,0005 Grm.	0,010005 Gr.
88) 2 At. Quecksilber aus Chlorür, Oxydul	2 Hg	200,10	2,001	0,02001
89) 1 At. Sublimat	HgCl	135,51	1,355	0,013551
90) 1 At. Calomel	Hg ₂ Cl	235,56	2,355	0,023556

Die Bestimmung des Quecksilbers durch Reduction mit Zinnchlorür ist eine gewichtsanalytische Operation von grosser Schärfe. Bei der von Streng angegebenen Methode wird das nicht vom Quecksilbersalz zersetzte Zinnchlorür durch Chromlösung bestimmt. Man löst die quecksilberhaltige Substanz in Salzsäure auf, setzt überschüssiges Zinnchlorür aus einer Bürette hinzu, erwärmt so lange, bis das Quecksilber sich zu Metall reducirt und fest zusammengeballt hat, was noch unter der Siedhitze stattfindet, giesst von dem metallischen Quecksilber ab, spült einigemal mit ausgekochtem Wasser nach und bestimmt das überschüssige Zinnchlorür in bekannter Art mit Chromlösung. Da man den Titre der Zinnchlorürlösung eben bestimmt hat, so berechnet man, wie viel die ganze Menge des angewendeten Zinnchlorürs verbraucht haben würde, zieht davon das wirklich auf den Rest verbrauchte Quantum ab und berechnet das davon Uebrigbleibende auf die gesuchte Substanz.

Es macht nothwendig einen grossen Unterschied in der Berechnung, ob das Quecksilber in einer dem Oxyd oder Chlorid oder in einer dem Oxydul oder Chlorür entsprechenden Verbindung vorhanden sei. Das Chlorid giebt an das Zinnsalz 1 Atom Chlor, das Chlorür nur $\frac{1}{2}$ Atom Chlor ab. Ueber diesen Umstand kann man niemals im Unklaren sein, weil sich durch Zusatz von Salzsäure sogleich entscheiden lässt, ob das Quecksilber als Oxydul vorhanden sei oder nicht. Man muss es nur beachten. Die mit Zinnchlorür gemachten Analysen von Sublimat zeigten anhaltend zu wenig Quecksilber im Resultat. So erhielt ich statt 0,5 Grm. Sublimat 0,488 Grm.; statt 1 Grm. nur 0,9719 Grm. und so längere Zeit. Den Grund dieses Verhaltens fand ich zum grossen Theil darin, dass der Niederschlag noch Quecksilberchlorür enthalten kann, während in der verdünnten, darüber stehenden Flüssigkeit noch Zinnchlorür befindlich ist. Es ist alsdann zu wenig Zinnchlorür zerstört worden, und man gebraucht nachher mehr Chromlösung, als dem richtig verlaufenen Prozesse entsprochen hätte.

Auf 1 Grm. in Salzsäure gelösten Sublimats wurden 20 CC. Zinnchlorür gegeben, welche ihrem Titre nach gleich 74,8 CC. Chromlösung waren. Nach längerer Einwirkung in der Wärme war das Metall ziemlich zusammengegangen. Es wurde abgegossen und es fand sich noch Zinnchlorür in der Flüssigkeit, welches durch 11 CC. Chromlösung gemessen wurde. Auf den Rückstand wurden noch einmal 5 CC. Zinnchlorür mit Salzsäure (= 18,7 CC. Chromlösung) gegeben und nach längerer Einwirkung wurden nur 10 CC. Chromlösung dagegen verbraucht. Die dem Zinnchlorür entsprechende Chromlösung betrug also im Ganzen 93,5 CC. und die dagegen verbrauchte Chromlösung 21 CC. Es sind also 72,5 CC. Chromlösung das Maass des Sublimats. Diese mit 0,013551 multiplicirt, geben 0,982447 Grm. Sublimat statt 1,000 Grm., also auch hier noch ein kleines Manco. Da es also darauf ankam, die Bildung von Quecksilberchlorür möglichst zu vermeiden, so drehte ich die Operationen um.

25 CC. Zinnchlorür (Titre: 5 CC. = 19 CC. Chromlösung) wurden mit Salzsäure versetzt und in einem mit Kohlensäure gefüllten Gefässe erhitzt, dann 1 Grm. Sublimat hineingeworfen und bis zum Zusammengehen des Metalls zu Tröpfchen erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Zinnchlorür mit Chromlösung gemessen und davon 21,5 CC. gebraucht. Es sind also $95 - 21,5$ oder 73,5 CC. Chromlösung das Maass des vom Sublimat zerstörten Zinnchlorürs. Diese Zahl giebt 0,996 Grm. Sublimat statt 1,000 Grm.

Derselbe Versuch wiederholt mit 1 Grm. Sublimat, gab dagegen 21,7 CC. Chromlösung. Es sind also 73,3 CC. Chromlösung das Maass des Sublimats. Diese Zahl giebt 0,99329 Grm. statt 1 Grm.

In gleicher Art wird auch das sublimirte und fein gepulverte Quecksilberchlorür (Calomel) schwierig zersetzt.

2 Grm. desselben wurden mit Salzsäure und 25 CC. Zinnchlorür (= 95 CC. Chromlösung) lange gekocht, während ein Strom kohlen-saures Gas durch die Kochflasche ging. Nach dem Abgiessen der Flüssigkeit wurde das darin noch enthaltene Zinnchlorür mit 26,4 CC. Chromlösung bestimmt. Es waren also erst 68,6 CC. Chromlösung zu berechnen, welche nur 1,6159 Grm. Calomel geben, also einen Defect lassen.

Es wurde deshalb der Rest noch einmal mit 5 CC. Zinnchlorür (= 19 CC. Chromlösung) gekocht, wodurch er zu Tropfen zusammen-ging. Es wurden nur 7,6 CC. Chromlösung gebraucht. Es ist dem-nach im Ganzen $95 + 19 - (26,4 + 7,6) = 80$ CC. Chromlösung gleich dem durch das Calomel zersetzten Zinnchlorür zu setzen, und dies berechnet sich, wenn man mit dem 10000sten Theils eines Atoms Quecksilberchlorür multiplicirt, zu 1,884 Grm. statt 2 Grm., welches natürlich weniger befriedigt. Bei einem anderen Versuche erhielt ich statt 1 Grm. nur 0,875 Grm.

Man ersieht aus diesen Versuchen, dass man sich einem richtigern Resultate mehr nähert, wenn man die Zersetzung nicht auf einmal, sondern in mehreren Operationen vornimmt, bis die letzte Menge zugefügten Zinnchlorürs nach dem Erkalten keine merkbar kleinere Menge Chromlösung zersetzt, als im frischen Zustande. Wenn das Quecksilber zu einer dichten am Boden des Gefässes fest liegenden Masse zusammengegangen ist, so kann man die Bestimmung des überschüssigen Zinnchlorürs, auch ohne davon abzugliessen, vornehmen.

Es versteht sich, dass keine salpetersauren Verbindungen dieser Operation unterzogen werden können. Hat man salpetersaures Quecksilberoxydul zu bestimmen, so fällt man das Oxydul mit Salzsäure, wäscht aus und verfährt wie oben.

Liegt salpetersaures Quecksilberoxyd vor, so zerstört man es durch Kochen mit Salzsäure und starkes Einkochen und verfährt in gleicher Weise.