

gen. Diefs kann zunächst in zweierlei Ursachen begründet sein, entweder weil mit steigender Temperatur auch der Molecularzug zwischen Wasser und Salz wächst (was indess nicht wahrscheinlich ist), oder weil in höherer Temperatur die Verschiebbarkeit der Wassertheile (die Fluidität des Wassers) zunimmt, wonach selbst ein verminderter Molecularzug eine raschere Diffusion erzeugen könnte. Nur messende Versuche können hierüber entscheiden; einstweilen fehlt noch jeder Anhaltspunkt. Sollte es sich zeigen, daß die Diffusionscoefficienten, die in den vorliegenden Versuchen für die Temperatur von 6° C. im Mittel bestimmt sind, in höheren und niederen Temperaturen ungeändert bleiben, so würde man in der That hieraus schliessen dürfen, daß die Temperatur nur den Grad der Verschiebbarkeit, aber nicht den Molecularzug zwischen Salz und Wasser abändert. Zunächst sind nur Zahlen gewonnen, die für die Temperatur von 6° C. Gültigkeit besitzen, und welche daher für eben diese Temperatur den Grad der Diffusibilität der betreffenden Salze bezeichnen. Vielleicht ist aber zugleich der Weg angebahnt, auf welchem das Verhältniß der zwischen Wasser und Salz bestehenden Zugkräfte ermittelt werden kann.

München, im April 1856.

Ammoniak, Kohlensäure, kohlensaure Alkalien und Erden, Stickstoff, chlorsaure, jodsaure, bromsaure Salze, salpetersaure Salze, pflanzensaure Salze, sämtlich durch Silber maßanalytisch zu bestimmen;

von Dr. *Mohr*.

Als ich die neue Methode, das Chlor mit Silber unter Zuziehung von chromsaurem Kali zu bestimmen (diese An-

nalen XCVII, 335) bekannt machte, hatte ich dieselbe in den beigebrachten Analysen nur auf reine Chlorverbindungen angewandt und dachte entfernt nicht an die ausgedehnte Anwendung, welche diese Methode bei den verschiedenartigsten Stoffen zuläßt. Ich beeile mich, eine Reihe von analytischen Gängen bekannt zu machen, welche jedem Chemiker von Nutzen sein kann. Der zu Grunde liegende Gedanke ist der, daß alle Körper, welche sich leicht und ohne Verlust in eine äquivalente Chlorverbindung verwandeln lassen, am schärfsten durch Silber und am leichtesten und schärfsten zugleich durch Silber und chromsaures Kali bestimmen lassen. Berzelius war ein großer Verehrer des Chlorsilbers als Resultates einer Zersetzung, und wandte bei seinen Atomgewichtsbestimmungen am liebsten die Fällung mit Silber an. Das Atomgewicht des Silbers ist am genauesten von allen Körpern bekannt und das Chlorsilber hat eine constante Zusammensetzung und reißt niemals andere Stoffe mit nieder. Wir kommen nun auf die einzelnen Anwendungen.

1) *Ammoniak* wird mit Salzsäure schwach übersättigt, in einem Sandbade oder Trockenschranke ohne Siedehitze zur Trockne eingedampft und mit chromsaurem Kali versetzt, durch Silber das Chlor bestimmt.

2) *Stickstoffbestimmung*. — Wenn der Stickstoff nach Varrentrapp und Will als Ammoniak durch Glühen mit Natron-Kalkhydrat entwickelt wird, so fängt man das Ammoniak mit Salzsäure auf und verfährt im Uebrigen wie in Nr. 1. Das Wägen des Salmiaks würde viel unsicherer sein, theils weil eine Wägung in einem so großen Gefäße als zum Eindampfen nothwendig ist, nicht auf einer kleinen Wage geschehen kann, dann aber auch, weil die Austrocknung des Salmiaks schwerer ist, als seine Entsäuerung.

3) *Kohlensäure*. — Man läßt sie durch Chlorbaryum-Ammoniak absorbiren, kocht das Gemenge, filtrirt und süßt

aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr auf Silber und rothes Lackmuspapier wirkt. Man löst den kohlensauren Baryt auf dem Filtrum in verdünnter Salzsäure, indem man mit einem Uhrglase bedeckt, wäscht das Filtrum vollkommen aus und verdampft die durchgelaufene, in einer Porcellanschale aufgefangene Flüssigkeit zur Trockne. Man löst in destillirtem Wasser auf, fällt mit reinem kohlensaurem Natron, zuletzt mit etwas chromsaurem Kali, bis die klare Flüssigkeit gelb erscheint. Man wäscht vollständig aus und bestimmt im Filtrat das Chlor durch Silber.

4) *Kohlensaure Alkalien.* — Uebersättigen mit Salzsäure, Eintrocknen und Bestimmen des Chlors.

5) Bestimmung von Kochsalz und kohlensaurem Natron in Mineralwassern.

Man bestimmt das Chlor in dem salinischen Wasser direct mit chromsaurem Kali und Silberlösung. Man übersättigt eine gleichgroße Menge Mineralwasser, nachdem man durch Kochen die Erden gefällt und filtrirt hat, mit Salzsäure, dampft zur Trockne ein, löst auf und bestimmt das Chlor in bekannter Art.

6) Kalkspath, Witherit, Strontianit werden in neutrale Chlorverbindungen verwandelt, mit kohlensaurem Natron gefällt, ausgewaschen, das Filtrat mit chromsaurem Kali und Silber gemessen.

7) Kohlensaures Ammoniak :

1) das Ammoniak wie in Nr. 1 ;

2) die Kohlensäure wie in Nr. 3.

8) Freie und gebundene Kohlensäure in Mineralwassern.

a. Man kocht das Mineralwasser ab, filtrirt und fällt mit Chlorbaryum. Der kohlensaure Baryt giebt als Chlorbaryum und nachher als Chlornatrium die an Natron gebundene Kohlensäure; oder einfacher, man dampft das gekochte Mineralwasser mit Salzsäure zur Trockne und bestimmt den

Chlorgehalt, nachdem man in einer gleich grossen Menge den bereits vorhandenen direct bestimmt hat.

b. Man fällt ein gleiches Volum Mineralwasser mit Chlorbaryum-Ammoniak; der kohlensaure Baryt giebt die ganze Kohlensäure.

Die Kohlensäure a von b abgezogen giebt die freie Kohlensäure.

9) Pflanzensaure Alkalien und Erden werden durch Glühen zerstört, die Kohle mit Salzsäure ausgezogen, das Filtrat eingedampft und das Chlor bestimmt. Es giebt genau den Gehalt an Basis an.

10) Chlorsaures Kali, wenn es frei von Chlorkalium ist, was allein bestimmt werden kann, wird durch Glühen oder blofses Erhitzen mit reinem Pyrolusit in Chlorkalium verwandelt und das Chlor bestimmt.

11) Ueberchlorsaures Kali in gleicher Art. Welches von beiden Salzen vorhanden ist giebt eine Reaction mit Schwefelsäure.

12) Neutrale salpetersaure Salze werden durch Einkochen mit überschüssiger Salzsäure in Chlormetalle verwandelt. Vorhandene Chlormetalle können allein vorher bestimmt werden.

Es dürfen keine Säuren vorhanden sein, welche durch Salzsäure ausgetrieben werden können. Allerdings mufs die Anwendung zu dieser Bestimmung mit grosser Vorsicht geschehen.

Aufserdem mögen noch eine grosse Menge von Fällen in diese Analyse hineingezogen werden.

Die Frage, ob diese Methode richtige Resultate giebt, fällt mit jener zusammen, ob sich eine Verbindung in eine äquivalente Menge Chlorverbindung verwandeln lasse, da die Anwendung der Methode auf Bestimmung von Chlor feststeht.

Dampft man kohlensaures Natron mit Salzsäure zur Trockne ab, so muß eine äquivalente Menge Chlornatrium entstehen, und die Bestimmung des Chlors ist eben so sicher eine Bestimmung des Natrons, als es die alkalimetrische mit Säuren ist.

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

0,5 Grm. chemisch reines, frisch erhitztes kohlensaures Natron wurden genau abgewogen und mit aller Vorsicht in Chlornatrium verwandelt, die Eindampfung geschah in einem heißen Raume von oben, die aufgelöste Salzmasse war ganz neutral. Die Flüssigkeit wurde in ein 300 CC. Glas gespült, bis an die Marke angefüllt und umgeschüttelt. Von dieser Flüssigkeit wurden 100 CC. mit einer Pipette herausgenommen und der Chlorgehalt mit Silber und chromsaurem Kali bestimmt. Es wurden auf 100 CC. Flüssigkeit

1) 31,5 CC. Zehent-Silberlösung

2) 31,5 „ „ „

gebraucht; für die ganze Menge also 94,5 CC.

Diese Zahl mit dem Zehntausendsten eines Atomgewichts multiplicirt giebt die entsprechende Verbindung in Grammen. Für kohlensaures Natron (1 At. = 53) ist dies 0,0053, und $0,0053 \times 94,5$ giebt 0,50085 Grm. kohlensaures Natron.

Es enthält aber diese Analyse gleichzeitig eine Bestimmung von Kohlensäure, Natron, Chlor und Chlornatrium, und zwar Kohlensäure und Natron als Bestandtheile des untersuchten Stoffes, Chlor, insofern Chlor von dem Natrium des kohlensauren Natrons gebunden wird, Chlornatrium, insofern dieses Salz erzeugt wurde. Multipliciren wir demnach 94,5 der Reihe nach mit 0,0022 (Kohlensäure), 0,0031 (Natron), 0,003546 (Chlor), 0,005846 (Chlornatrium), so haben wir folgende Resultate :

	Nach der Formel berechnet	Gefunden
Kohlensäure	0,2075	0,2079
Natron	0,29245	0,29295
Chlor	0,3345	0,3350
Chlornatrium	0,5515	0,5524

und betrachten wir die Kohlensäure als aus Verbrennung von Kohlenstoff entstanden, so haben wir durch Multiplikation mit 0,0006 :

	Nach der Formel	Gefunden
Kohlenstoff	0,0566	0,0567.

Es liegt demnach auch der Gedanke nahe, die in der Verbrennungsanalyse erhaltene Kohlensäure auf diesem Wege zu bestimmen.

1 Grm. trockener kohlensaurer Baryt wurde in Salzsäure gelöst zur Trockne gebracht, scharf erhitzt, dann gelöst, mit chromsaurem Kali zersetzt und in eine 300 CC. Flasche filtrirt. 100 CC. dieser Flüssigkeit erforderten 34 CC. Zehent-Silberlösung; also die ganze Menge 102 CC.; und wir haben :

	Angewendet	Gefunden
Kohlensaurer Baryt	1 Grm.	1,005618 Grm.
Kohlensäure	0,2231 „	0,2244 „

Untersuchung einiger rhomboëdrischen Karbonspathen; von Dr. Ettling *).

Die drei ersten Mineralien, deren Zusammensetzung ich in Nachfolgendem mittheile, hatte ich durch Vermittelung des Herrn Prof. v. Liebig von Herrn Prof. Breithaupt in Freiberg, das letzte von Herrn Prof. v. Klipstein erhalten.

*) Die obigen Analysen hatte der nun verstorbene Prof. Ettling selbst noch zusammengestellt, ihre Veröffentlichung aber verschoben, da er eine umfassendere Untersuchung beabsichtigte, wie die naturhistorischen Kennzeichen dieser gemischten Spathen von der Zusammensetzung abhängen.