

Man verwendet zweckmässig eine Uranlösung, von welcher ein Cubikcentimeter 2 mg Phosphorsäure entspricht, und stellt auf eine Phosphorsäurelösung von bekanntem Gehalt, indem man auch hierbei die oben angegebenen Bedingungen genau einhält und die Lösung auf etwa 100° C. erhitzt.

Die von Malot nach dieser Methode erhaltenen Resultate zeigten stets eine Uebereinstimmung von $\frac{1}{10}$ cc oder $\frac{1}{5}$ mg Phosphorsäure. Da die Methode bei diesen genauen Resultaten sehr rasch ausführbar ist, zieht der Verfasser dieselbe sowohl der bisher gebräuchlichen Tüpfelmethode mit Ferrocyankalium, als auch der directen Wägung der pyrophosphorsäuren Magnesia entschieden vor.

Ueber die Trennung der Arsensäure und der Phosphorsäure vom Quecksilber, sowie die Bestimmung der Salpetersäure, des Chlors und des Natriums neben Quecksilber und Phosphorsäure oder Arsensäure liegt eine Arbeit von Konrad Haack¹⁾ vor.

1. Zur Trennung der Arsensäure vom Quecksilber, welches als Oxydsalz vorhanden ist, löst man die Substanz in wenig Salzsäure, übersättigt die Lösung mit Ammoniak und fügt zu dem hierbei entstehenden weissen Niederschlage tropfenweise so lange eine klare, nicht zu verdünnte Cyankaliumlösung, bis sich der weisse Niederschlag wieder vollständig gelöst hat. Die Lösung versetzt man zunächst mit so viel Ammoniak, dass dessen Menge ein Viertel des ganzen Flüssigkeitsvolumens beträgt und alsdann mit eben so viel absolutem Alkohol. Man fällt nun in bekannter Weise die Arsensäure mit Magnesiummischung und aus dem schwach angesäuerten und verdünnten²⁾ Filtrate das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff.

Ist das Quecksilber in Form von Oxydsalz vorhanden, so löst man die Substanz in wenig Salpetersäure, fügt etwas Salzsäure und einige Körnchen chloresäures Kali hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade, bis man eine klare, nicht mehr nach Chlor riechende Flüssigkeit erhält. Alsdann verfährt man genau wie zuvor angegeben.

Der Verfasser hatte vor Anwendung dieser Trennungsmethode versucht, nach H. Rose's³⁾ Vorschrift das Quecksilber aus der salzsauren

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Verlag von Mayer & Müller, Berlin; vom Verfasser eingesandt.

²⁾ Nach den Erfahrungen des Verfassers scheidet sich aus verdünnten Quecksilberlösungen schneller schwarzes Schwefelquecksilber ab, und bilden sich weniger leicht die bekannten weissen Doppelverbindungen.

³⁾ Poggendorff's Annalen **110**, 529; R. Fresenius, Quant. Analyse, 6. Aufl., **1**, 325.

Lösung der Substanz als Quecksilberchlorür mittelst phosphoriger Säure zu fällen. Es gelang jedoch hierbei nie genaue Resultate zu erhalten, da die Ausfällung des Quecksilbers unter den von Rose angegebenen Bedingungen selbst nach mehrtägigem Stehen unvollständig blieb.

2. Die Trennung der Phosphorsäure vom Quecksilber kann gleichfalls nach der oben beschriebenen Methode vorgenommen werden. Nach derselben ergeben sich eben so genaue Resultate, wie nach der gebräuchlichen Schwefelwasserstoffmethode.

3. Die Bestimmung der Salpetersäure neben Quecksilber und Arsensäure, beziehungsweise Phosphorsäure, ist auf die Thatsache gegründet, dass eine Lösung von Barythydrat die salpetersauren Salze der Metalle vollständig zersetzt.

Die feste Substanz wird ungefähr eine Viertelstunde lang mit einer Lösung von überschüssigem reinem Barythydrat gekocht. Hierauf wird heiss filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis sich in dem Waschwasser kein Baryt mehr nachweisen lässt. Das Filtrat enthält die Salpetersäure als salpetersauren Baryt und ausserdem Barythydrat. In das Filtrat leitet man, um es von dem Barythydrat zu befreien, Kohlensäure, bis die alkalische Reaction verschwunden ist. Dann kocht man eine halbe Stunde, um die freie Kohlensäure zu verjagen, filtrirt heiss und wäscht mit heissem Wasser aus. Dieses zweite Filtrat, welches also nur salpetersauren Baryt enthält, wird stark verdünnt und in der Siedehitze mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Aus dem Gewicht des gefällten schwefelsauren Baryts lässt sich die vorhandene Salpetersäure leicht berechnen.

Ist in der Salpetersäure enthaltenden Substanz ausser Quecksilber und Arsensäure, beziehungsweise Phosphorsäure, auch noch ein Alkalimetall vorhanden, so kann man nach dieser Methode nur dann den Gehalt an Salpetersäure bestimmen, wenn das vorhandene Alkali nicht hinreicht, um alle Salpetersäure in salpetersaures Alkali überzuführen, und wenn die Menge des Alkalis selbst schon bekannt ist. An Baryt wird nämlich nur derjenige Theil Salpetersäure gebunden, welchen das Alkali nicht mehr zu binden vermag. Die mit dem Alkali vereinigte Salpetersäure wird also nicht bestimmt, sondern kann nur berechnet werden.

4. Zur Bestimmung des Chlors neben Quecksilber und Arsensäure, beziehungsweise Phosphorsäure, kocht man die feste Substanz eine Viertelstunde lang mit überschüssiger Barytlösung und filtrirt. Der

ausgewaschene Niederschlag enthält kein Chlor, das Filtrat kein Quecksilber.¹⁾ In dem Filtrate bestimmt man nach dem Ansäuern mit Salpetersäure in bekannter Weise das Chlor als Chlorsilber.

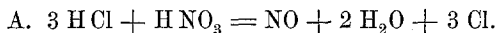
5. Zur Bestimmung des Natriums neben Quecksilber und Phosphorsäure versetzt man die salzsaure oder salpetersaure Lösung der Substanz mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction und kocht eine Viertelstunde lang. Man filtrirt alsdann und wäscht auf Barytreaction aus. In den Niederschlag gehen über das Quecksilber und die Phosphorsäure. Die Lösung enthält alles Natrium, das überschüssige Barythydrat und Barytsalze. Nachdem man aus dem angesäuerten Filtrate in der Siedehitze den Baryt mit Schwefelsäure gefällt und den entstandenen Niederschlag abfiltrirt hat, wird das Filtrat zunächst in einer Platinschale eingeengt und hierauf in einem gewogenen Tiegel vollständig zur Trockne gebracht. Aus dem Gewicht des geglühten Rückstandes, welcher aus schwefelsaurem Natron besteht, ergibt sich der Natriumgehalt der Substanz.

6. Die Bestimmung des Natriums neben Quecksilber und Arsensäure führt man in der Weise aus, dass man die Substanz mit festem Chlorammonium in einem gewogenen Porzellantiegel gelinde und bis zu constantem Gewicht erhitzt. Der verbleibende Rückstand ist als Chlornatrium in Rechnung zu bringen.

Die von dem Verfasser mitgetheilten Beleganalysen sind sehr zufriedenstellend.

Zur Bestimmung der Nitrate und Chlorate auf jodometrischem Wege haben L. L. de Koninck und Ed. Nihoul²⁾ eine neue Methode vorgeschlagen. Dieselbe gründet sich auf die bekannte Zersetzung der Nitrate, welche bei der Behandlung derselben mit überschüssiger Salzsäure und Verdampfen der erhaltenen Lösung erfolgt.

Wirkt Salzsäure auf Nitrate oder richtiger auf die in erster Linie sich bildende Salpetersäure ein, so ergibt sich als hauptsächlichstes Reactionproduct Chlor.



¹⁾ Eine Lösung, in welcher Chlor durch salpetersaures Silberoxyd gefällt werden soll, darf bekanntlich kein Quecksilber enthalten, weil das Chlorsilber in Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd etwas löslich ist, und weil ferner Chlorsilber beim Ausfällen etwas Quecksilber mit niederreißt.

²⁾ Zeitschrift f. angew. Chemie 1890, S. 477; eingesandt von L. L. de Koninck.